



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

RADICALES ESTABLES EN MATERIALES FUNCIONALES SINTETIZADOS A
PARTIR DE LIGANTES POLIDENTADOS DONADORES DE NITRÓGENO Y
LANTÁNIDOS (III).

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. LUIS TELLO DE MENESES VEGA

TUTORA: DRA. MARTHA ELENA SOSA TORRES
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. JUNIO 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**RADICALES ESTABLES EN MATERIALES FUNCIONALES
SINTETIZADOS A PARTIR DE LIGANTES POLIDENTADOS
DONADORES DE NITRÓGENO Y LANTÁNIDOS (III).**

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. LUIS TELLO DE MENESES VEGA



Ciudad de México, Junio 2017.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DRA. NORÁH YOLANDA BARBA BEHRENS

VOCAL: DR. RONAN MARIE LE LAGADEC

VOCAL: DR. HERBERT HÖPFL BACHNER

VOCAL: DRA. MARÍA DEL ROCÍO REDÓN DE LA FUENTE

SECRETARIO: DR. BRAULIO VÍCTOR RODRÍGUEZ MOLINA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 212, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y NUCLEAR. EN LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

DRA. MARTHA ELENA SOSA TORRES

SUSTENTANTE:

Q. LUIS TELLO DE MENESES VEGA

“La vida no es fácil para ninguno de nosotros. Pero... ¡qué importa! Hay que perseverar y, sobre todo, tener confianza en uno mismo. Hay que sentirse dotado para realizar alguna cosa y que esa cosa debe ser alcanzada, cueste lo que cueste”.

Marie Curie

Agradecimientos

A CONACYT por la beca 576631 otorgada para realizar los estudios de maestría.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por enseñarme a amarla.

A la Facultad de Química.

Al Posgrado en Ciencias Químicas.

A mi tutora la Doctora Martha Elena Sosa Torres, por permitirme trabajar en este proyecto y por su esfuerzo y dedicación.

A mi comité, conformado por la Dra. Noráh Y. Barba Behrens, el Dr. Ronan Marie Le Lagadec, el Dr. Herbert Höpfl Bachner, la Dra. Rocío Redón de la Fuente y el Dr. Braulio V. Rodríguez Molina por el tiempo que dedicaron a la revisión de este trabajo.

Al Dr. Alejandro Solano Peralta por su colaboración en el desarrollo de este proyecto y por la obtención de los espectros de EPR.

Al Dr. Juan Pablo Saucedo Vázquez por sus grandes enseñanzas.

Al Dr. Roberto Escudero por los estudios de susceptibilidad magnética a temperatura variable.

A la Dra. Brenda Ruíz por su colaboración en la obtención e interpretación de las mediciones magnéticas.

A la Dra. Beatriz Quiroz y a la Dra. Nuria Esturau por su colaboración en el desarrollo de este proyecto y por la obtención de los espectros de RMN.

Al Dr. David Díaz por su apoyo académico y por facilitarme el uso del difractor de rayos X y el fluorímetro.

Al M.C Víctor Fabián Ruiz por los estudios de difracción de rayos X en polvos y de luminiscencia.

A la Q. Marisela Gutiérrez Franco, a la M. en C. Nayeli López Balbiaux y al M. en I. Víctor Hugo Lemus Neri por su apoyo en los análisis realizados en la USAII.

A mi madre, por apoyarme y siempre estar a mi lado, por darme el mejor de los ejemplos con su perseverancia y voluntad, por darme todo el amor que necesité, por todo su esfuerzo que ha realizado para que tuviera siempre lo mejor.

A mis abuelitas Guadalupe Martínez y Manuela Victoria, que me han brindado todo lo necesario para llegar hasta donde estoy, siendo el soporte necesario para mi desarrollo.

A mi tía Leticia Vega, por enseñarme y aconsejarme, por ser como una madre.

A mi abuelito Saúl Tello de Meneses Pérez Trejo que aunque ya no esté en estos momentos siempre fue un padre y siempre velo por mis intereses.

A mis tíos Luis, Enrique y Arturo por ayudarme siempre en todo.

A mi padre Saúl por brindarme los recursos necesarios y apoyarme.

A Carlos Tello, gracias hermano por comprenderme, por enseñarme, por soportarme, te quiero mucho hermano porque sin ti no sería lo mismo.

A Cesar Augusto Rivera Roa, eres sin duda un amigo de verdad, gracias por tu amistad que para mí como un hermano.

A mis padrinos Marilú Roa y Cesar Rivera por el cariño y el cuidado que han brindado durante toda la vida.

A mis amigas Lizbeth Rodríguez y Malinali Sánchez que son verdaderas amigas, porque me conocen tal como soy, comprenden, acompañan en mis logros y fracasos. Tengo la dicha de poder decir que hay personas a mi lado maravillosas, las quiero amigas.

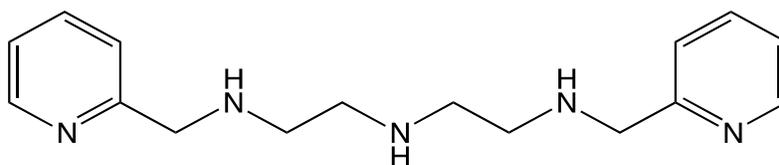
A mis amigos del laboratorio 212 Pedro David Sarmiento, Daniel Páez, Alfonso Rito, Brenda Ruíz, Juan Pablo León, Daniela Mendoza, Rodrigo Cortés y Marcos Varguez con quienes he compartido mis años de maestría con pobreza, alegrías y sonrisas.

A mis amigos que me proporcionaron todo Erika Cedillo, Rubí Navarro, Erika Armenta, Denise Monroy, Karen Carranza, Abraham Colín, Bernardo Mendoza, Julio González, Paulina Carmona, Martín Rangel, Anahí Vega y Carlos Díaz.

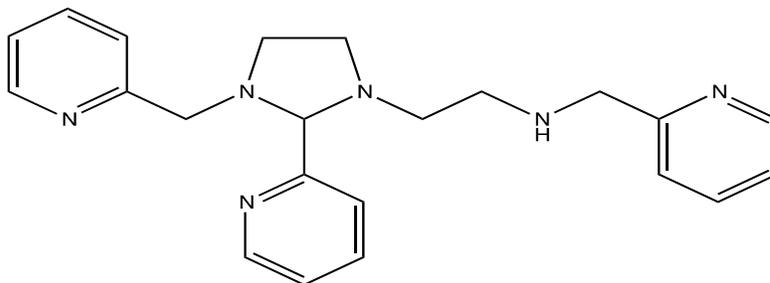
A mi hermana, Brenda Rodríguez, que llegó a iluminar y bendecir mi vida, ella es la única razón por la que sigo viviendo y juro solemnemente que la mantendré económicamente por el resto de mis días.

ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

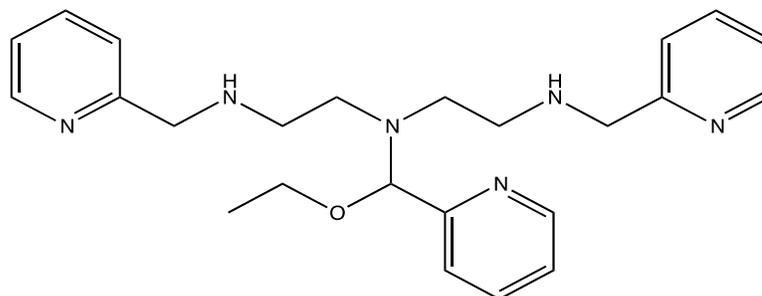
ϵ	Coeficiente de absortividad molar
λ	Longitud de onda
H	Campo magnético
μ_{ef}	Momento magnético efectivo
X	Susceptibilidad magnética
k	Constante de velocidad
C	Constante de Curie
Θ	Constante de Weiss
g	Factor espectroscópico o factor de desdoblamiento de Landé
M	Magnetización
T	Temperatura
DO	Deshidrogenación oxidante
IR	Infrarrojo
UV-Vis	Ultravioleta visible
RMN	Resonancia magnética nuclear
EPR	Resonancia Paramagnética electrónica
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMF	Dimetilformamida
EtOH	Etanol
ITS	Entrecruzamiento de sistemas (ITS)
LED	Diodo emisor de luz
OLED	Diodo orgánico de emisión de luz
SMM	Magnetos monomoleculares



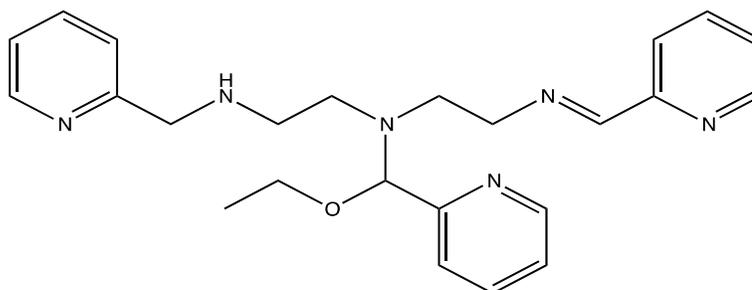
$L_1 = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}2,5,8\text{-triazanonano}$



$L_2 = 1\text{-}[3\text{-aza-}4(\text{piridil})\text{butil}]\text{-}2\text{-}(2\text{-piridil})\text{-}3\text{-}[(2\text{-piridil})\text{etil-imidazolidina}]$



$L_3 = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}5[\text{etoxi-}2''\text{-piridil}]\text{metil}]\text{-}2,5,8\text{-triazanonano}$



$L_4 = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}5[\text{etoxi-}2''\text{-piridil}]\text{metil}]\text{-}2,5,8\text{-triazanon-}1\text{-eno}$

INDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	2
2.1. Lantánidos	2
2.2. Características de los lantánidos	2
2.3. Contracción lantánida	3
2.4. Propiedades espectroscópicas de los lantánidos	3
2.5. Luminiscencia	4
2.6. Desactivación de la fluorescencia	5
2.7. Efecto antena	5
2.8. Propiedades magnéticas de los lantánidos	7
2.9. Magnetismo	9
2.10. Magnetismo en lantánidos	13
2.11. Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)	15
2.12. Fundamentos de la Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)	16
2.13. Hamiltoniano de espín	17
2.14. Teorema de Kramer	18
2.15. Espectroscopía de EPR en lantánidos	19
2.16. Compuestos de coordinación con iones lantánidos	21
2.17. Aplicación de los Lantánidos	24
2.18. Reacciones de deshidrogenación oxidante	26
3. HIPÓTESIS	32
4. OBJETIVOS	33
4.1. Objetivo General	33
4.2. Objetivos Particulares	33
5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	34
5.1. Técnicas Empleadas	34
5.1.1. Análisis Elemental	34
5.1.2. Espectroscopía de infrarrojo	34
5.1.3. Resonancia Paramagnética Electrónica	34
5.1.4. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C	34
5.1.5. Mediciones de la susceptibilidad magnética	35
5.1.6. Mediciones de luminiscencia	35
5.2. Reactivos	35
5.2.1. Disolventes	36
5.2.2. Sólidos	36
5.2.3. Gas	37
5.3. Síntesis y purificación de materias primas	37
5.3.1. Síntesis de triclorhidrato de 1,9-bis(2'piridil)-2,5,8-triazanonano ($\text{L}_1 \cdot 3 \text{HCl}$)	37
5.3.2. Síntesis del ligante 1-[3-aza-4-(2-piridil)butil]-2-(2-piridil)-3-[(2-piridil)metil]-imidazolidina (L_2)	38
5.4. Síntesis de compuestos de coordinación	38
5.4.1. Síntesis de los compuestos de coordinación: $[\text{Ln}(\text{L}_1)(\text{NO}_3)]^{2+}$ = Cation [1,9-bis(2'piridil)-2,5,8-triazanonano]nitratoLn(III) ($\text{Ln} = \text{Nd}(1), \text{Eu}(2), \text{Gd}(3), \text{Tb}(4), \text{Er}(5)$ y $\text{Lu}(6)$)	38

5.4.2.	<i>Síntesis de los compuestos de coordinación [Ln(L₄)₂]³⁺= Cation bis[1,9-bis(2'-piridil)-5[etoxi-2''-piridil)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno]Ln(III) (Ln = Gd(7), Eu(8), Tb(9) y Lu(10)) a 72 h</i>	39
5.4.3.	<i>Síntesis del compuesto de coordinación [ErL₄]³⁺= Cation [1,9-bis(2'-piridil)-5[etoxi-2''-piridil)metil]-2,5,8- triazanon-1-eno]erbio(III) (11) a 72 h</i>	40
5.4.4.	<i>Síntesis del compuesto de coordinación [EuL₄]³⁺= Cation [1,9-bis(2'-piridil)-5[etoxi-2''-piridil) metil]-2,5,8- triazanon-1-eno]europio(III) (12) a 48 h</i>	40
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
6.1.	CARACTERIZACIÓN DEL L₁·3 HCl	42
	• <i>Espectroscopía de Infrarrojo</i>	42
	• <i>Resonancia magnética nuclear de ¹H</i>	43
	• <i>Resonancia magnética nuclear de ¹³C</i>	44
	• <i>Espectro de absorción electrónica en la región UV-visible</i>	45
	• <i>Espectro electrónico de emisión</i>	46
6.2.	NUEVOS COMPUESTOS [Ln(L₁)(NO₃)₂]²⁺ (Ln³⁺= Nd, Eu, Gd, Tb, Er y Lu)	47
6.2.1.	CARACTERIZACIÓN DE [Nd(L₁)(NO₃)](Cl)₂ (1)	47
	• <i>Espectroscopía de Infrarrojo</i>	47
	• <i>Resonancia magnética nuclear de ¹H</i>	49
	• <i>Resonancia paramagnética electrónica</i>	51
6.2.2.	CARACTERIZACIÓN DE [Eu(L₁)(NO₃)](Cl)₂ (2)	53
	• <i>Espectroscopía de Infrarrojo</i>	54
	• <i>Resonancia magnética nuclear de ¹H</i>	56
	• <i>Resonancia magnética nuclear de ¹³C</i>	58
	• <i>Correlación heteronuclear simple cuanto (HSQC)</i>	59
	• <i>Resonancia paramagnética electrónica</i>	61
	• <i>Espectro de absorción electrónica en la región UV-visible</i>	62
	• <i>Espectro electrónico de emisión</i>	63
6.2.3.	CARACTERIZACIÓN DE [Gd(L₁)(NO₃)](Cl)₂ (3)	65
	• <i>Espectroscopía de Infrarrojo</i>	65
	• <i>Resonancia magnética nuclear de ¹H</i>	67
	• <i>Resonancia paramagnética electrónica</i>	69
6.2.4.	CARACTERIZACIÓN DE [Tb(L₁)(NO₃)](NO₃)₂ (4)	69
	• <i>Espectroscopía de Infrarrojo</i>	70
	• <i>Resonancia magnética nuclear de ¹H</i>	72
	• <i>Resonancia paramagnética electrónica</i>	74
	• <i>Ensayo de luminiscencia</i>	74
6.2.5.	CARACTERIZACIÓN DE [Er(L₁)(NO₃)](NO₃)₂ (5)	75
	• <i>Espectroscopía de Infrarrojo</i>	75
	• <i>Resonancia magnética nuclear de ¹H</i>	77
	• <i>Resonancia paramagnética electrónica</i>	79
6.2.6.	CARACTERIZACIÓN DE [Lu(L₁)(NO₃)](NO₃)₂ (6)	79
	• <i>Espectroscopía de Infrarrojo</i>	80
	• <i>Resonancia magnética nuclear de ¹H</i>	82
	• <i>Resonancia magnética nuclear de ¹³C</i>	83
6.3.	CARACTERIZACIÓN DE L₂	87
	• <i>Espectroscopía de Infrarrojo</i>	87
	• <i>Resonancia magnética nuclear de ¹H</i>	88

•	<i>Ensayo de luminiscencia</i>	90
6.4.	NUEVOS COMPUESTOS [LnL₄]³⁺ (Ln = Gd, Eu, Tb, Lu y Er)	91
6.4.1.	CARACTERIZACIÓN DE [Gd(L₄)₂](NO₃)(BPH₄)₂ (7)	91
•	<i>Espectroscopía de Infrarrojo</i>	91
•	<i>Resonancia magnética nuclear</i>	93
•	<i>Resonancia paramagnética electrónica</i>	97
•	<i>Estudio de las propiedades magnéticas del compuesto 7</i>	98
6.4.2.	CARACTERIZACIÓN DE [Eu(L₄)₂](NO₃)(BPH₄)₂ (8)	101
•	<i>Espectroscopía de Infrarrojo</i>	101
•	<i>Resonancia magnética nuclear</i>	103
•	<i>Resonancia paramagnética electrónica</i>	107
•	<i>Estudio de las propiedades magnéticas del compuesto 8</i>	108
6.4.3.	CARACTERIZACIÓN DE [Tb(L₄)₂](BPH₄)₃ (9)	111
•	<i>Espectroscopía de Infrarrojo</i>	111
•	<i>Resonancia magnética nuclear</i>	113
•	<i>Resonancia paramagnética electrónica</i>	117
•	<i>Estudio de las propiedades magnéticas del compuesto 9</i>	118
6.4.4.	CARACTERIZACIÓN DE [Lu(L₄)₂](NO₃)(BPH₄)₂ (10)	120
•	<i>Espectroscopía de Infrarrojo</i>	121
•	<i>Resonancia magnética nuclear</i>	122
•	<i>Resonancia paramagnética electrónica</i>	125
6.4.5.	CARACTERIZACIÓN DE [Er(L₄)](NO₃)(BPH₄)₂ (11)	126
•	<i>Espectroscopía de Infrarrojo</i>	126
•	<i>Resonancia magnética nuclear</i>	128
•	<i>Resonancia paramagnética electrónica</i>	131
6.4.6.	CARACTERIZACIÓN DE [Eu(L₄)](BPH₄)₂(NO₃) A 48 h (12)	132
•	<i>Espectroscopía de Infrarrojo</i>	132
•	<i>Resonancia paramagnética electrónica</i>	133
7.	CONCLUSIONES	139
8.	PERSPECTIVAS	142
9.	REFERENCIAS	143

1. RESUMEN

Se sintetizaron nuevos compuestos de coordinación con los ligantes poliamínicos: $L_1 = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}2,5,8\text{-triazanonano}$ y $L_2 = 1\text{-}[3\text{-aza-}4(\text{piridil})\text{butil}]\text{-}2\text{-}(2\text{-piridil})\text{-}3\text{-}[(2\text{-piridil})\text{etil-imidazolidina}]$ con los iones lantánidos trivalentes Nd, Eu, Gd, Tb, Er y Lu. Éstos se caracterizaron por análisis elemental, espectroscopía de IR-FT, resonancia magnética nuclear (RMN) y resonancia paramagnética electrónica (EPR). Se midió la susceptibilidad magnética a temperatura ambiental vs temperatura y la magnetización vs campo magnético para algunos de los compuestos y en otros casos, se midió su luminiscencia.

A partir de los resultados obtenidos se identificaron tres tipos distintos de compuestos. Los compuestos sintetizados a partir del ligante L_1 , que poseen colores muy pálidos y tienen un número de coordinación propuesto de 7. Los compuestos sintetizados con el ligante L_2 , presentan dos tipos diferentes de coordinación, el de Er que es un compuesto que presenta un número de coordinación de 6, y los sintetizados con Gd, Eu, Tb y Lu que son compuestos que poseen un número de coordinación propuesto de 12. Una característica importante de estos compuestos es que presentan colores muy intensos, lo que es poco común en compuestos de lantánidos.

De las tres series de los nuevos compuestos obtenidos, se puede notar que los colores son muy diferentes, se propone que los colores intensos se deben a dobles enlaces como resultado de una deshidrogenación oxidante. Cabe mencionar, que éstos son los primeros compuestos que presentan una reacción de deshidrogenación oxidante promovida por lantánidos, lo que abre una nueva área de investigación y aplicación porque en los últimos años las reacciones de deshidrogenación oxidante de alcoholes y aminas promovidas por metales han aumentado por su importancia tanto en sistemas biológicos, como químicos.

A partir de las propiedades magnéticas se observó que el compuesto de $[\text{Gd}(\text{L}_4)_2]^{3+}$ presenta un comportamiento metamagnético, el de $[\text{Eu}(\text{L}_4)_2]^{3+}$ muestra un ferromagnetismo con una histéresis con un campo coercitivo de 901 Gauss y el de $[\text{Tb}(\text{L}_4)_2]^{3+}$ tiene un comportamiento de superparamagneto. El compuesto $[\text{Eu}(\text{L}_1)(\text{NO}_3)]^{3+}$ presentó propiedades ópticas que se ven reflejadas en la capacidad de emitir con mayor intensidad en el visible, a comparación de la sal de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$.

CAPÍTULO I**2. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES****2.1. Lantánidos**

El primer lantánido descubierto fue el iterbio (Yb) por Carl Axel Arrhenius y anunciado en 1788 por Geijer. Éste fue extraído de las minas de Ytterby en Suecia, pueblo que se volvió famoso por ser cuna de varios descubrimientos de tierras raras. En 1794, Johan Gadolin aisló por primera vez una muestra de óxido de itrio. A partir de esto, varios de los lantánidos fueron aislados con diferentes grados de pureza como es el caso de; praseodimio, neodimio, cerio, lantano, terbio y erbio. En 1859, Kirchhoff y Bunsen introdujeron la espectroscopía como una forma de caracterización. Después de lo cual, fue posible descubrir los lantánidos restantes, además de aislar de forma pura los lantánidos ya conocidos [1, 2]. La separación entre lantánidos es complicada porque los lantánidos adoptan en general el estado de oxidación +3, y poseen características similares [3].

2.2. Características de los lantánidos

- Estabilizan distintos números de coordinación como 2, 3 ó 4 [4, 5, 6] aunque, los más comunes se encuentran entre 6 y 12 [3].
- La geometría de la esfera de coordinación es determinada principalmente por factores estéricos de los ligantes, más que por efectos de campo cristalino.
- Los electrones $4f$ en los iones Ln^{3+} están localizados antes de $5s$ y $5p$ (Figura 1), por lo que no participan directamente en el enlace [7, 8].
- Poseen desdoblamientos de campo cristalino pequeños alrededor de 10^2 cm^{-1} , mientras que los valores para el campo cristalino de los del bloque d están alrededor de 10^4 cm^{-1} . El desdoblamiento de campo cristalino en los orbitales f , se considera como una perturbación sobre los niveles de los iones libres. La pequeña contribución del campo cristalino provoca que las líneas de absorción $f-f$ en el espectro electrónico sean muy definidas en comparación con los del bloque d .
- Los lantánidos prefieren ligantes de carácter aniónico y átomos donadores de densidad electrónica, como por ejemplo flúor y oxígeno. No obstante, en los últimos años se ha visto que también son muy afines a nitrógeno y a azufre [9].
- Su química se ha estudiado extensivamente, especialmente en sus estados de oxidación (III), aunque existen algunas diferencias interesantes como: Ce, Pr y Tb que presentan estados de oxidación IV, y Sm, Eu, Yb y Tm que presentan estados de oxidación II [10].

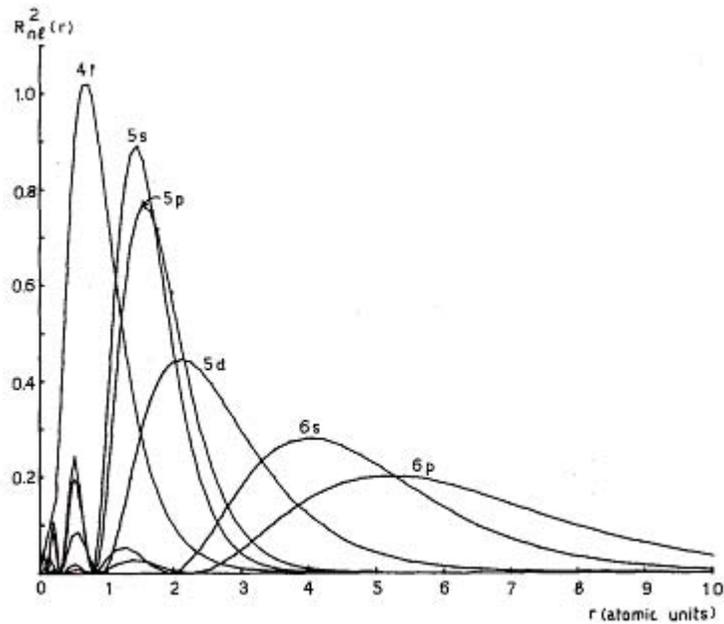


Figura 1. Densidad de carga radial en función del radio para los electrones 4f, 5s, 5p, 5d, 6s y 6p de Cel [8].

2.3. Contracción lantánida

La contracción de los lantánidos es la disminución del tamaño del radio iónico conforme aumenta el número atómico, esto fue uno de los primeros descubrimientos de los iones lantánidos y los primeros documentos que se refieren a la contracción lantánida datan de 1926. La contracción lantánida aumenta conforme se va dando el llenado en los orbitales *f*, ya que la carga nuclear efectiva es mayor y al ser poco apantallantes provocan que los electrones sean atraídos hacia el núcleo, ocasionando la disminución de los radios iónicos [11, 12, 13]. En la tabla 1 se muestran los radios iónicos de los iones lantánidos.

Tabla 1. Radios iónicos y configuración electrónica de los iones lantánidos

Elemento	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Configuración electrónica del ion Ln ³⁺	4f ¹	4f ²	4f ³	4f ⁴	4f ⁵	4f ⁶	4f ⁷	4f ⁸	4f ⁹	4f ¹⁰	4f ¹¹	4f ¹²	4f ¹³	4f ¹⁴
Radio (pm) del ion Ln ³⁺	102	99	98.3	97	95.8	94.7	93.8	92.3	91.2	90.1	89	88	86.8	86.1

2.4. Propiedades espectroscópicas de los lantánidos

Aunque se les conoce como tierras raras, su abundancia en la tierra es mayor a la de plata, oro y platino [14]. Las propiedades magnéticas y fotofísicas de los lantánidos son únicas y, tienen un gran potencial en el diagnóstico médico, las imágenes ópticas [15, 16] y un gran número de aplicaciones tecnológicas [17]. Las diversas aplicaciones que poseen

los lantánidos se deben a las propiedades espectroscópicas inusuales que van desde el espectro ultravioleta, el visible y hasta el infrarrojo. En la Figura 2, se muestra el diagrama de niveles energéticos para los orbitales 4f de los lantánidos en estado de oxidación III [18].

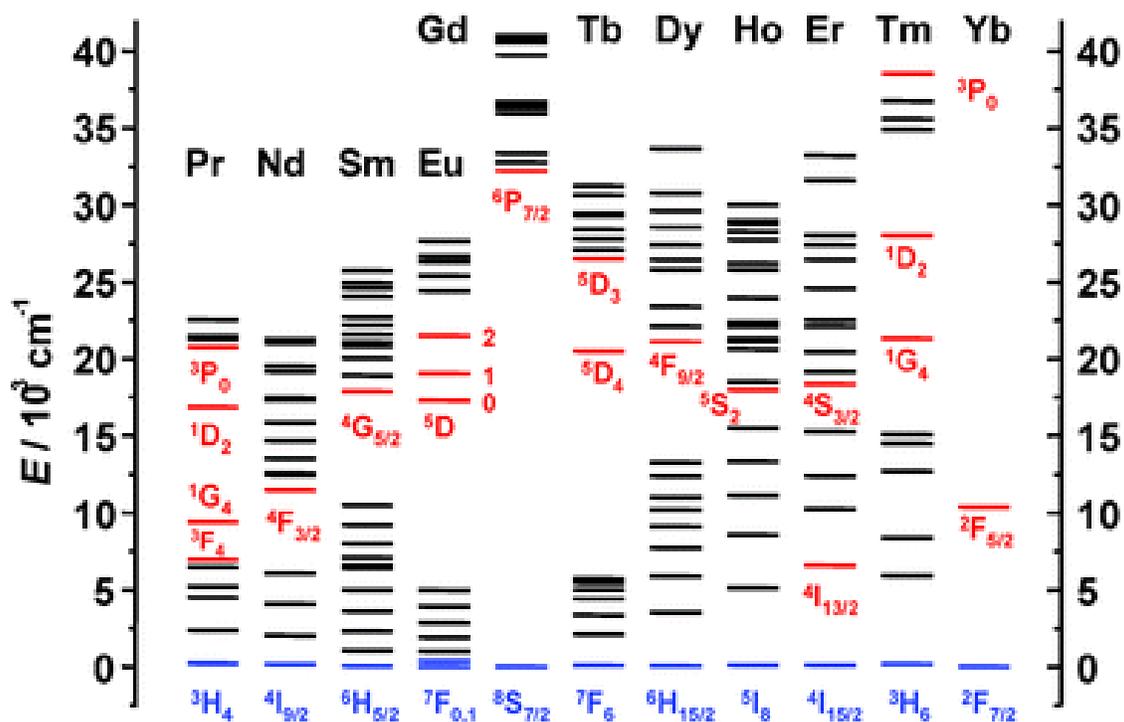


Figura 2. Diagrama parcial de energía de los iones lantánidos en estado de oxidación III que muestra el estado fundamental (azul) y los principales estados excitados luminiscentes (rojo) [17].

Los lantánidos poseen una densidad de carga relativamente positiva, por lo que se comportan como ácidos de Lewis duros. Son polarizantes y además tienen una fuerte naturaleza electrostática. El comportarse como ácidos de Lewis duros provoca que tengan preferencia hacia los ligandos que incorporan átomos que puedan actuar como bases duras de Lewis, es decir que tengan sitios donadores altamente electronegativos, por ejemplo F^- , HO^- , H_2O , NO_3^- y Cl^- [19].

2.5. Luminiscencia

La espectroscopía de fluorescencia es una técnica óptica altamente usada en mediciones analíticas y en investigación científica. La razón principal para el extensivo uso de la espectrofluorimetría es el alto nivel de sensibilidad. La fluorescencia es un fenómeno en el

que las moléculas absorben energía en forma de radiación electromagnética y al relajarse al estado basal emiten fotones. La luminiscencia está formalmente dividida en dos categorías: la fluorescencia y la fosforescencia. El tiempo de vida media de la fluorescencia es típicamente 10^{-9} s (nanosegundos), el tiempo de vida media es el tiempo promedio entre la excitación (absorción) y el retorno al estado fundamental (emisión), mientras que el proceso de fosforescencia es más lento, con un tiempo de vida media de 10^{-3} s (milisegundos) [20, 21].

2.6. Desactivación de la fluorescencia

Los lantánidos se caracterizan por tener estados excitados de larga duración que pueden ser desactivados por moléculas que posean vibraciones de alta frecuencia (tales como O-H, N-H y C-H), ésto porque pueden disipar la energía del estado excitado de los lantánidos [22]. La desactivación de la luminiscencia se da porque las moléculas en los estados electrónicos excitados se relajan por procesos no radiativos, donde la energía de excitación es disipada por procesos térmicos como relajación vibracional y desactivación colisional [20].

La desactivación se puede evitar usando ligantes que maximicen la protección del lantánido, esto se refiere a usar ligantes polidentados que llenen en su totalidad la primera esfera de coordinación (número de coordinación general octa y nona-valentes). Con esto se consigue impedir la inclusión de moléculas de disolvente que apaguen la fluorescencia [23].

2.7. Efecto antena

Los lantánidos trivalentes exhiben bandas de absorción y emisión en el espectro electrónico de la región electromagnética del visible y el ultravioleta que corresponden a transiciones $f-f$ que son prohibidas por la regla de selección de Laporte, pero permitidas por espín. Dichas bandas son bastante estrechas y específicas para cada lantánido, esto se debe a que los orbitales $4f$ son relativamente insensibles al desdoblamiento de campo cristalino. Estas transiciones tienen un bajo coeficiente de absorción molar, alrededor de $\epsilon < 1-10 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ocasionando que la excitación de los lantánidos sea ineficiente a menos que se utilicen láseres de alta potencia. Este problema fue solucionado coordinando el lantánido con cromóforos. Estos están definidos por ser ligantes orgánicos que contienen anillos aromáticos y anillos aromáticos con un heteroátomo, etc, que tienen

altos coeficientes de absorptividad molar alrededor de $\epsilon < 10^4\text{-}10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Por tanto, tienen una alta eficiencia de absorptividad que logran transferir al lantánido, promoviendo la sensibilización de emisión del Ln(III). Este proceso se le conoce como efecto antena (Figura 3) [24].

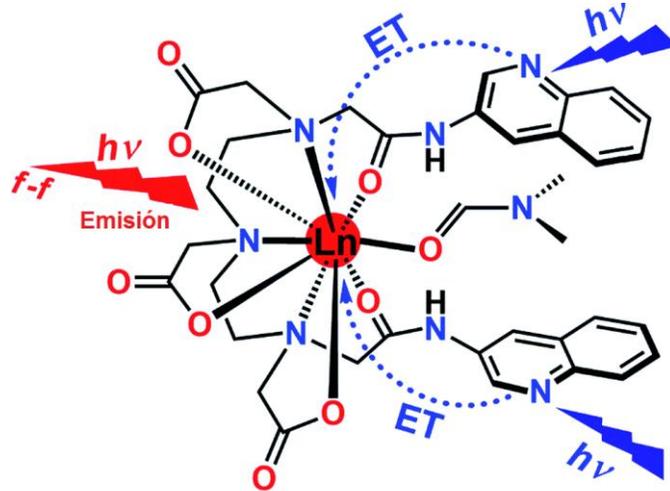


Figura 3. Representación del efecto antena (ET-Transferencia de energía) [25].

Esto se explica con el diagrama de Jablonski (Figura 4) en el que se esclarece cómo se da la transferencia de energía entre los sistemas. El primer paso consiste en la excitación del cromóforo que pasa del estado singulete basal S_0 , al estado singulete excitado S_1 . En este proceso puede ocurrir un decaimiento de relajación vibracional a un estado sigulete S_0 basal (lo que provocaría fluorescencia), o un fenómeno conocido como entrecruzamiento de sistemas (ITC), que es el cambio de multiplicidad del estado singulete excitado al estado triplete excitado T_1 . Dentro de este fenómeno se pueden llevar a cabo dos procesos: una relajación del estado T_1 al estado singulete basal, que provoca la fosforescencia, pero ésta es prohibida por espín ya que no se pueden modificar las orientaciones relativas de los espines de los electrones de un complejo. El otro proceso es una transferencia de energía al lantánido ocasionando una emisión luminiscente por el ion lantánido [26].

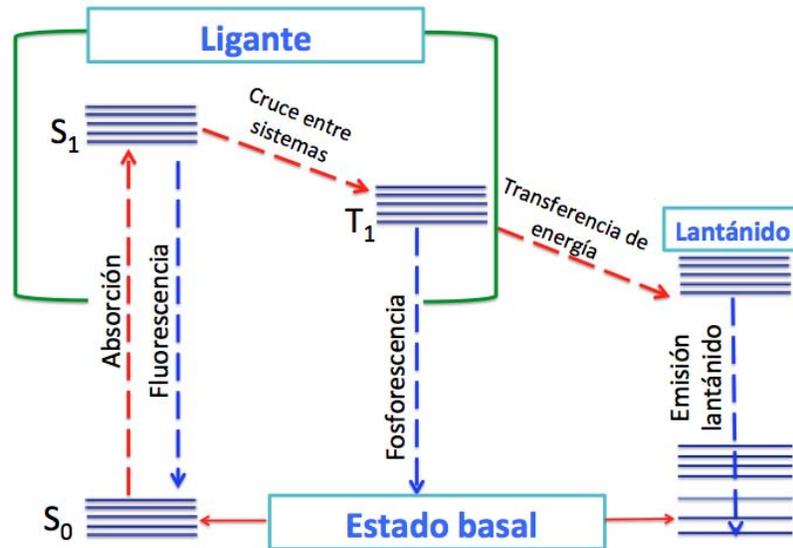


Figura 4. Diagrama de Jablonski [26].

Existen dos mecanismos propuestos para explicar el cruce entre sistemas. El primero es la transferencia de energía (Dexter) que implica un intercambio electrónico entre la antena y el aceptor (metal central) [27], donde la transferencia de energía se produce a través del traslape de los orbitales de la antena y del ion metálico, lo que requiere un contacto físico entre los dos componentes. El segundo es la transferencia de energía (Förster) que involucra una interacción coulombica que surge cuando el dipolo de la antena (en el estado excitado) induce un dipolo en el aceptor (centro metálico). Éste es un proceso a través del espacio por lo que no requiere contacto físico entre la antena y el ion lantánido [28].

2.8. Propiedades magnéticas de los lantánidos

Para poder entender el magnetismo de los compuestos de lantánidos se debe recordar que la configuración electrónica de los lantánidos es $[\text{Xe}]4f^n6s^2$ y $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^16s^2$, en donde los orbitales 4f son internos, por lo que no participan totalmente en la unión con el ligante y en los procesos redox. Las propiedades magnéticas de los lantánidos son únicas porque presentan contribuciones de espín-órbita. La contribución de momento angular de espín es igual en las tres direcciones del espacio, es decir isotrópico, y éste depende del campo magnético aplicado y el momento magnético generado. Por otro lado el momento angular orbital es diferente para cada lantánido y en principio, es diferente en cada una de las tres direcciones en el espacio, es decir es anisotrópico [7]. La magnitud de la anisotropía magnética está determinada por el acoplamiento espín-órbita que compite con las

interacciones electrostáticas del campo cristalino, como se observa en la Tabla 2 y en la Figura 5, en las que se muestran las repulsiones electrostáticas, el acoplamiento espín-orbita y el desdoblamiento del campo cristalino.

Tabla 2. Órdenes de magnitud del desdoblamiento de campo cristalino en relación con las energías de repulsión electrostáticas y el acoplamiento LS [7].

Grupo	Capa	Repulsiones electrostáticas (cm^{-1})	Acoplamiento LS (cm^{-1})	Campo cristalino (cm^{-1})
Fe	3d	10^5	10	10^3
Pd, Pt	4d,5d	10^4	10^2	10^4
Lantánidos	4f	10^5	10^3	10^2

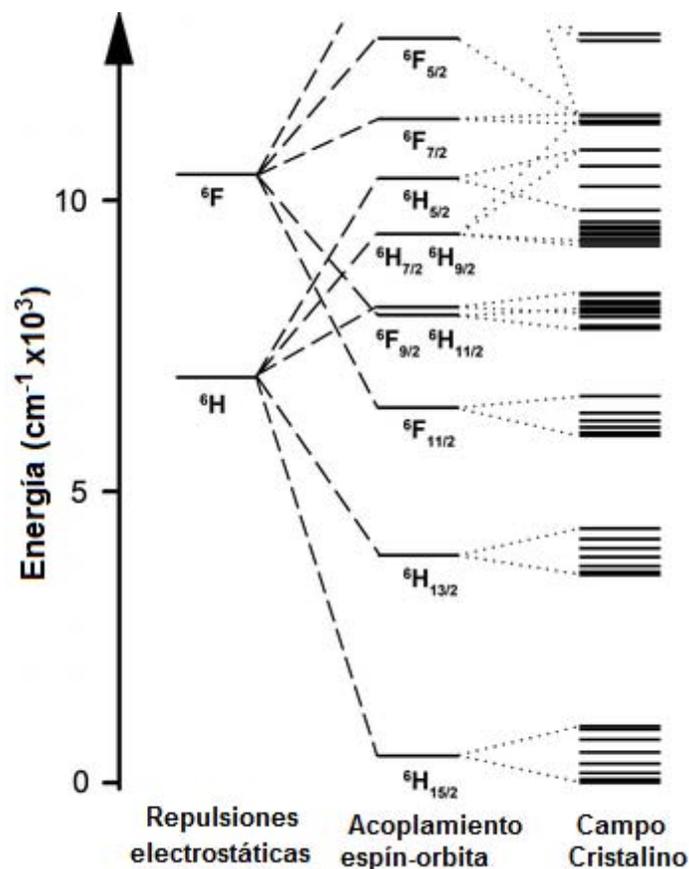


Figura 5. Estructura electrónica del ion Dy(III) con perturbaciones de repulsiones electrostáticas, acoplamiento espín-orbita y campo cristalino. La división del campo cristalino se construyó a partir del complejo $\text{Dy}[(\text{Me}_3\text{Si}_2\text{N})_3]$ [29].

Las propiedades magnéticas proporcionan información estructural y por eso han sido ampliamente utilizadas en lo que se puede describir como el inicio de los lantánidos moleculares [30]. Además, los compuestos del bloque *f* poseen una capacidad de retener la magnetización durante un tiempo prolongado en la ausencia de un campo magnético aplicado a bajas temperaturas, por eso son utilizados ampliamente como magnetos monomoleculares (SMM) [31].

Los magnetos monomoleculares fueron descubiertos por T. Lis en 1980 [32] y han recibido considerable atención en la química, física y en la ciencia de los materiales, esto debido a sus posibles aplicaciones como el almacenamiento de datos, la computación cuántica (que se basa en el uso de *qubits* en lugar de *bits*) y los dispositivos magneto electrónicos. Los SMM son moléculas que presentan una barrera de energía que impide que se dé la relajación magnética fácilmente, permitiendo conservar la orientación de magnetización después de la eliminación del campo aplicado [33, 34].

2.9. Magnetismo

Los primeros en descubrir el comportamiento magnético fueron los griegos antiguos y el primer invento con propiedades magnéticas fue la brújula de navegación creada por los chinos [35]. En 1845, Faraday descubrió que todas las sustancias tienen algún carácter magnético y se dividen en dos tipos: el diamagnetismo y el paramagnetismo. La diferencia radica en el comportamiento magnético de la sustancia al someterlo a un campo magnético externo [36].

Cuando se aplica un campo magnético externo H a una muestra, se genera un nuevo campo magnético aditivo dentro del material que se conoce como inducción magnética o densidad de flujo B , que es la suma del campo aplicado, y el campo externo que surge de la magnetización del material M . La magnetización se debe a la alineación de los momentos magnéticos atómicos a favor o en contra del campo magnético.

$$B = H + 4\pi M$$

En el caso más simple en el que la magnetización esté relacionada linealmente con el campo magnético se obtiene la susceptibilidad magnética χ de la siguiente manera [30, 37, 38].

$$\chi = \frac{M}{H}$$

La susceptibilidad magnética nos indica cuantitativamente la respuesta de un material magnético en presencia de un campo magnético aplicado, es decir, en qué punto la sustancia es susceptible de sufrir magnetización inducida [39, 40].

Cuando un material diamagnético es sometido a un campo magnético externo, las líneas de campo que pasan a través de éste son menores, por lo que las líneas de campo circundante son mayores, es decir $B < H$. En cambio, cuando se aplica un campo magnético externo a un material paramagnético ocurre lo contrario: las líneas de campo que pasan a través de él son mayores ocasionado que $B > H$ (Figura 6).

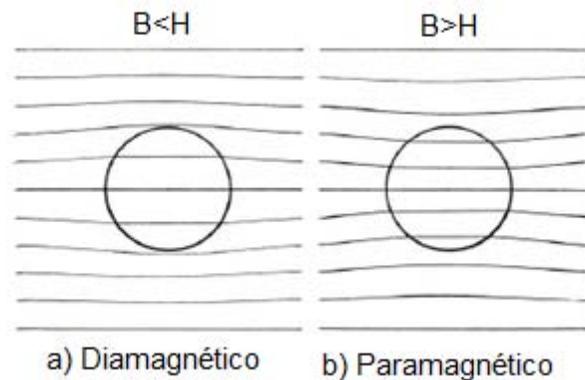


Figura 6. Comportamiento de un material sometido a un campo magnético externo a) diamagnético b) paramagnético [41].

Todos los sistemas, incluso si son paramagnéticos, presentan cierto grado de diamagnetismo que aporta una susceptibilidad magnética negativa muy débil, este valor se debe a que el campo magnético externo induce un momento magnético que se opone al campo magnético externo (antiparalelamente). Un material paramagnético tiene una susceptibilidad positiva, esto es porque un campo magnético externo induce la magnetización, provocando que se orienten a favor del campo aplicado (paralelamente) [37, 41, 40].

Los materiales que presentan electrones desapareados (tal es el caso de compuestos que presentan metales de transición o lantánidos) pueden ser descritos por una de las cuatro

clases principales del comportamiento magnético. Las cuatro clases de magnetismo son; paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo (Figura 7).

Paramagnetismo: En un material paramagnético, los momentos magnéticos se encuentran orientados al azar. Los momentos magnéticos son fácilmente alineados por un campo magnético aplicado, sin embargo éste es débil, por lo que al retirar el campo magnético se relaja de nuevo, produciendo una distribución aleatoria [42].

Ferromagnetismo: Se caracteriza por el alineamiento paralelo de los momentos magnéticos, ocasionando que exista un momento magnético neto.

Antiferromagnetismo: En el antiferromagnetismo existe un alineamiento antiparalelo de los momentos magnéticos, provocando que exista un momento magnético nulo si éstos tienen el mismo valor absoluto o se reduce si son distintos.

Ferrimagnetismo: El ferrimagnetismo es un tipo de antiferromagnetismo en el que existe un alineamiento antiparalelo de los momentos magnéticos, pero en este caso el alineamiento es desproporcional, por lo que existe un momento magnético pequeño [40, 30, 43].

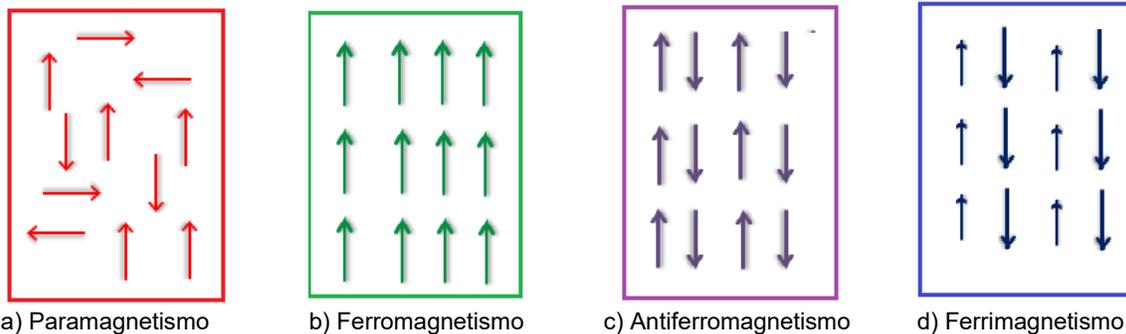


Figura 7. Orientaciones de los momentos magnéticos de las cuatro clases principales de magnetismo [30].

En 1895, Pierre Curie investigó la dependencia de la susceptibilidad magnética respecto a la temperatura (Figura 8) y descubrió que la susceptibilidad magnética es inversamente proporcional a la temperatura, esto se conoce como la ley de Curie. La ley nos indica que los materiales paramagnéticos se orientan a favor del campo magnético externo y, la susceptibilidad magnética se ve favorecida al disminuir la temperatura y desfavorecida al

elegir la temperatura. La ley no es válida para campos magnéticos muy fuertes a temperaturas muy bajas, en donde las discrepancias con la ley son grandes [44, 45, 30].

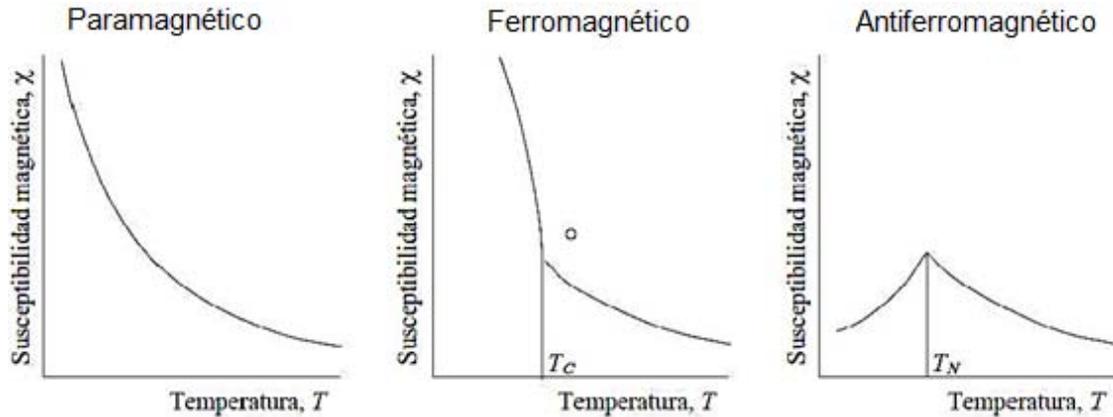


Figura 8. El gráfico de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para un sistema paramagnético (izquierda), ferromagnético (centro) y antiferromagnético (derecha) [46].

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T}$$

Las sustancias que tienen comportamientos ferromagnéticos y antiferromagnéticos no se ajustan a la ley de Curie, esto se debe a que exhiben efectos magnéticos cooperativos. En un material ferromagnético, al disminuir la temperatura hay un aumento evidente de la susceptibilidad magnética. Sin embargo, en un material antiferromagnético, se presenta un valor máximo de la susceptibilidad magnética, a partir del cual ésta comienza a disminuir conforme disminuye la temperatura. Por encima de su temperatura de Curie (ferromagnético) y Néel (antiferromagnético), ambos se comportan como paramagnéticos por las elevadas temperaturas, ya que la energía térmica es mayor que las interacciones magnéticas. Esto genera una nueva relación conocida como la ley de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T \pm \theta}$$

La constante de Weiss (θ) es proporcional a la fuerza de las interacciones magnéticas. La constante es positiva cuando las interacciones son ferromagnéticas y negativa cuando las interacciones son antiferromagnéticas (Figura 9) [30, 37, 40].

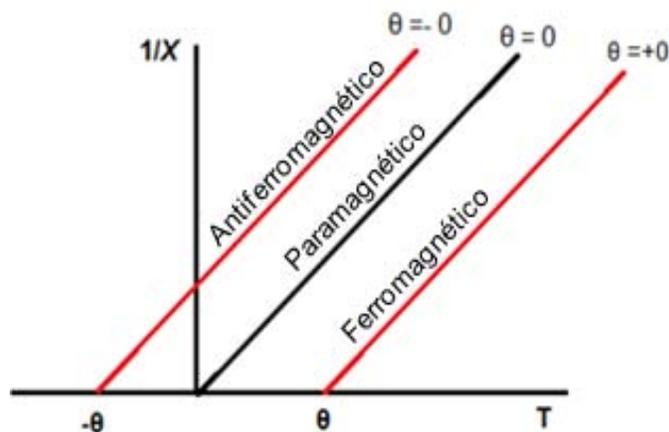


Figura 9. El gráfico del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para un sistema paramagnético ($\theta = 0$), ferromagnético ($\theta > 0$) y antiferromagnético ($\theta < 0$) [46].

2.10. Magnetismo en lantánidos

En el 2016, Ji-Min Zheng y Yan-Zhu Du sintetizaron, caracterizaron y estudiaron las propiedades magnéticas de una nueva serie de compuestos con la fórmula $[LnL_3]_n$, ($Ln = Pr, Eu, Dy, Tb, Ho, Yb$ y Er , $L =$ ácido *p*-metoxibenzoico). Todos los compuestos son isoestructurales y se cristalizan en un sistema monoclinico con un grupo espacial $P2_1/c$. En la Figura 10 se muestra el complejo con $Dy(III)$ en el que se observa el ambiente de coordinación que presentan los complejos.

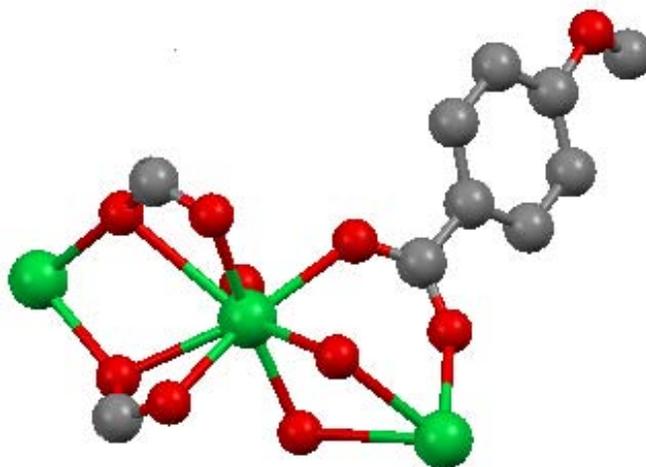


Figura 10. Estructura del compuesto de $Dy(III)$ en donde se muestra su ambiente de coordinación octacoordinado [47].

Los estudios magnéticos revelaron que los compuestos con Pr, Tb, Ho, Er y Yb tienen un comportamiento antiferromagnético con una constante de Weiss $-51.35, -14.76, -8.60, -10.09$ y -61.70 K, respectivamente. El compuesto con Dy presenta un comportamiento

ferromagnético con una constante de Weiss de 2.25 K. Al realizar los estudios de magnetización en función del campo magnético se encontró que el compuesto de Yb y Dy presentan una sigmoideal a 2 K que indica un comportamiento ferromagnético débil debido a una coercitividad indetectable (Figura 11) [47].

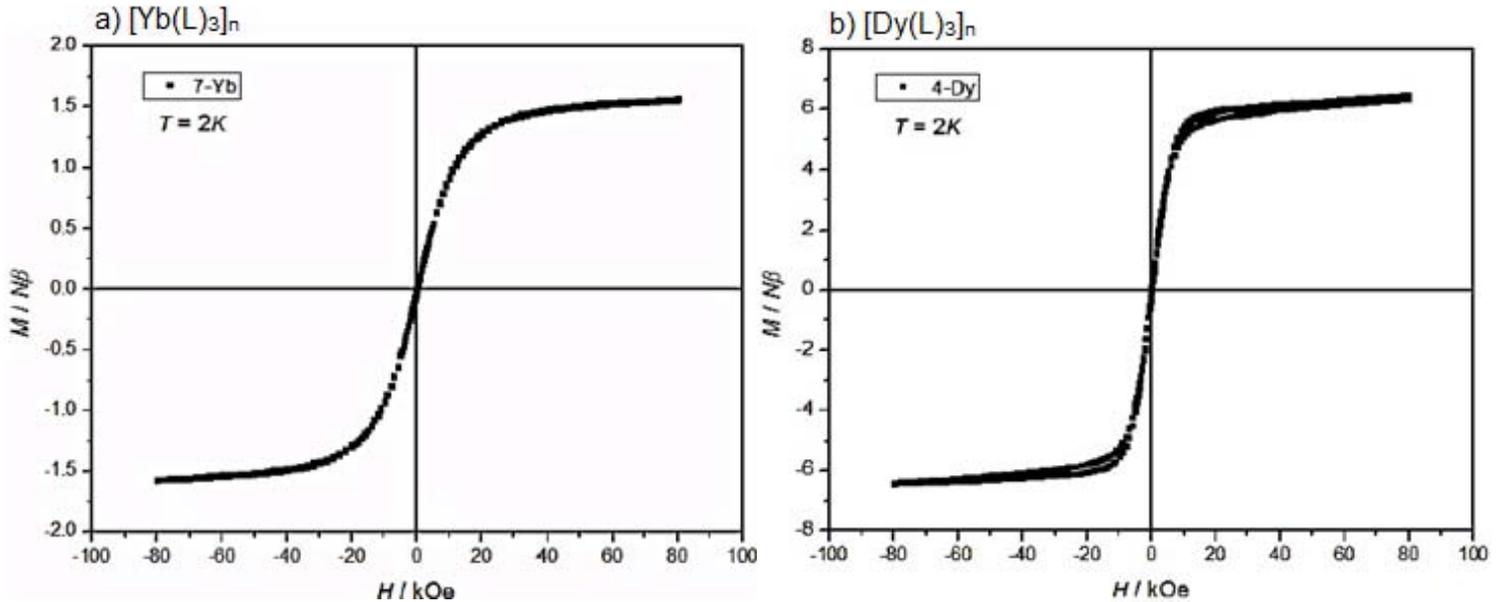


Figura 11. Magnetización en función del campo magnético aplicado a 2 K del complejo de a) $[Yb(L)_3]_n$ y b) $[Dy(L)_3]_n$ [47].

En 2001, Warner y colaboradores, sintetizaron, caracterizaron y estudiaron las propiedades magnéticas de nanopartículas de gadolinio. Las nanopartículas de Gd presentaron un comportamiento metamagnético. En un compuesto metamagnético, al aplicar un campo magnético externo, se rompe el ordenamiento antiferromagnético y se convierte en un ferromagnético. Warner y colaboradores observaron que se trataba de un comportamiento metamagnético porque al realizar los experimentos de la dependencia de la temperatura en función de la susceptibilidad magnética molar observaron que el sistema tiene un comportamiento antiferromagnético, ya que posee una constante de Weiss de -13.2 K. Al hacer los estudios de magnetización en función del campo magnético aplicado, se percibió la existencia de dos transiciones de fase que son inducidas por un campo magnético, con una pequeña histéresis cada una (Figura 12). Estas indican una remanencia que se debe a un comportamiento ferromagnético (con lo que pudieron concluir que el sistema se estaba comportando como un material metamagnético). Este tipo de sistemas se pueden utilizar como sensores magnéticos y dispositivos magnéticos multifuncionales, porque tienen la habilidad de cambiar sus propiedades magnéticas al aplicar un estímulo externo (campo magnético) [48].

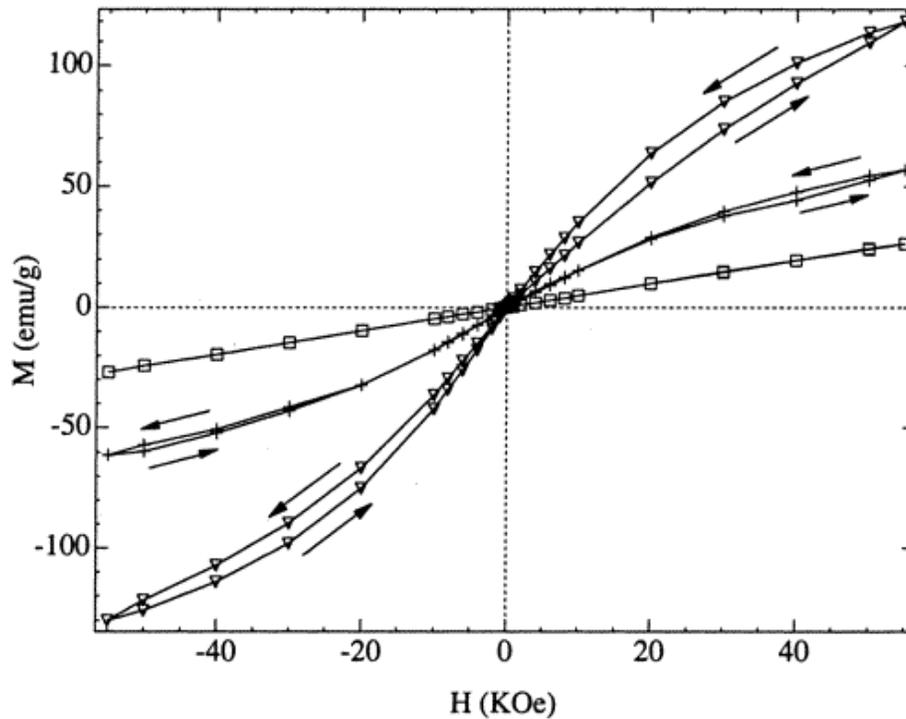


Figura 12. Grafica de magnetización en función del campo aplicado de NPs de Gd (Cuadrados 1000 K; Triángulos 5 K y cruces 2K) [48].

2.11. Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)

La resonancia paramagnética electrónica es una técnica espectroscópica que sirve para detectar y obtener información sobre compuestos que contienen especies paramagnéticas. Esta posee un gran número de aplicaciones en el estudio de compuestos que tienen metales de transición, radicales orgánicos e inorgánicos y metaloproteínas. También se ha usado para el análisis de las propiedades magnéticas de compuestos que poseen iones lantánidos. La técnica de EPR puede proporcionar información única sobre la estructura electrónica y geométrica, esto se debe principalmente a que los valores de g , acoplamiento hiperfino y los parámetros cuadrupolares nucleares están relacionados con el ambiente del centro paramagnético [49, 50, 51].

El uso de la técnica de EPR aplicada en lantánidos se ha usado mayoritariamente para identificar cierto tipo de impurezas, por ejemplo en capacitores cerámicos donde los lantánidos pueden ayudar a mejorar la resistencia eléctrica. También se usan para dopar fibras de vidrios que favorecen las propiedades magneto-ópticas y para su uso en las telecomunicaciones ópticas [52, 53]. La mayoría de los estudios de lantánidos se realizan

a temperatura de helio líquido porque los tiempos de relajación son muy cortos y no se pueden observar a temperatura ambiente a excepción del Gd^{3+} . Cabe resaltar que el Eu^{3+} no se puede observar por esta técnica debido a que su estado fundamental es muy cercano a los primeros estados excitados, por lo tanto no se ve favorecido el estado fundamental y no se cumple la condición de resonancia [39, 54].

2.12. Fundamentos de la Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)

La resonancia paramagnética electrónica (EPR) es una espectroscopía que consiste en inducir transiciones entre dos estados de espín ($m_s = \pm \frac{1}{2}$ para un electrón libre) de un sistema paramagnético. La muestra se irradia con radiaciones de microondas a una frecuencia fija (banda X \approx 9-10 GHz) y, el campo magnético se varía en busca de la condición de resonancia. Existen otros tipos de frecuencias usadas comúnmente: la banda L \approx 0.8-1.2 Hz, la banda S \approx 3.4-3.8 Hz, la banda K \approx 24 GHz, la banda Q \approx 34 GHz y la banda W \approx 94 GHz. Hay muchas ventajas de usar las altas o bajas frecuencias, pero todo dependerá del sistema paramagnético en estudio. No obstante, la banda X es la más utilizada porque ofrece una mejor intensidad, facilidad de uso y resultados con una buena resolución. La condición de resonancia se basa en que la diferencia de energía entre los dos estados de espín (proporcional a la fuerza del campo magnético) coincide con la energía del fotón incidente y la señal de EPR surge debido a la absorción de dichos fotones. Por tanto, la condición de resonancia está descrita por:

$$h\nu = g\beta HS_z$$

Donde, h es la constante de Planck, ν es la microfrecuencia, β es la constante de Bohr (que tiene un valor de 9.274096×10^{-21} erg·gauss⁻¹), H es el campo magnético, S_z es el operador de espín y g es factor de desdoblamiento o constante de Lánde (que depende del entorno en el que el electrón se encuentre y, para un electrón libre el valor de $g = 2.0023$). La Figura 13 representa los niveles de energía de los dos estados de espín electrónico α y β que corresponden a $m_s = + \frac{1}{2}$ y $- \frac{1}{2}$ respectivamente [55, 56, 57].

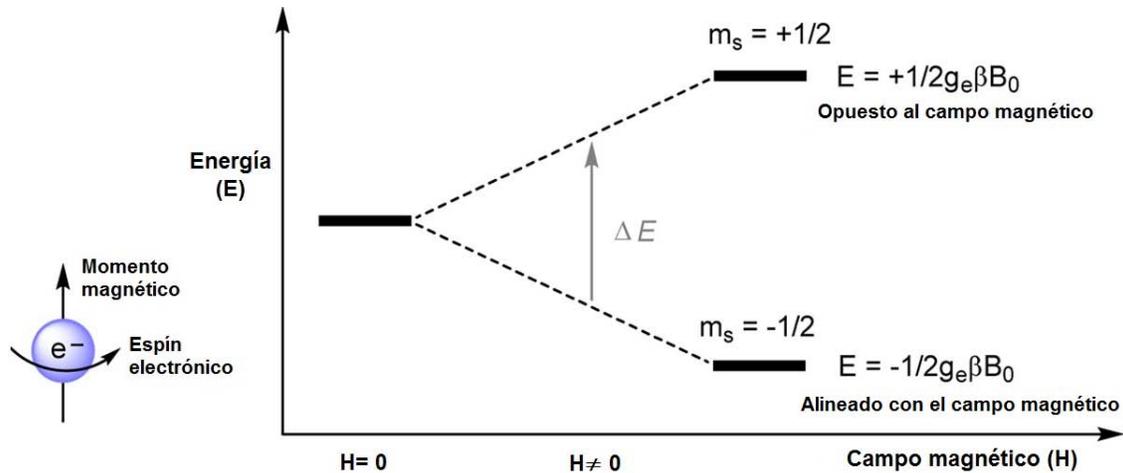


Figura 13. Representación del fenómeno de resonancia paramagnética electrónica [55].

Cabe mencionar que la espectroscopía de EPR es 1000 veces más sensible que la RMN (Resonancia Magnética Nuclear) a pesar de que estas técnicas espectroscópicas sean similares. En EPR se pueden realizar mediciones en disolución, polvos, monocristal y disolución congelada. Para realizar las mediciones en disolución es recomendado que no se usen disolventes con una constante dieléctrica alta (agua, alcoholes, etc.) porque estos llegan a absorber las microondas e interferir con el experimento [55, 58].

2.13. Hamiltoniano de espín

El Hamiltoniano de espín es la expresión más simple que considera todos los parámetros necesarios para una adecuada comprensión de las interacciones de los iones paramagnéticos con su entorno. El Hamiltoniano de espín es el siguiente [59]:

$$H_0 = H_{ZE} + H_{LS} + H_{HF} + H_{CF} + H_Q + H_{ZN}$$

$$H_0 = \mu_B S \cdot g \cdot H + S \cdot A \cdot I + S \cdot \phi \cdot S + I \cdot Q \cdot I - g_N \mu_N I \cdot H$$

Los términos descritos: H_{ZE} es el término de la interacción Zeeman electrónico que describe la interacción entre el espín electrónico y el campo magnético externo ; H_{HF} es el término hiperfino, que son las interacciones de los núcleos magnéticos de las especies paramagnéticas con el momento magnético de los electrones desapareados de la misma especie; H_{CF} es el término del campo cristalino que describe la interacción del campo cero (que se genera a partir de que hay más de un electrón desapareado en el sistema, provocando que un electrón sienta un campo eléctrico generado por los demás electrones

desapareados); H_{ZN} es el término de las interacciones Zeeman nucleares, que describe la interacción de un espín nuclear con el campo magnético externo; H_{LS} es el término de las interacciones magnéticas, relacionada con la interacción entre el momento angular orbital y el momento magnético de espín; H_Q es el término cuadrupolar, que describe los núcleos que tiene un espín nuclear $I \geq 1$ y un momento eléctrico. Los electrones desapareados interaccionan con el momento eléctrico y el magnético nuclear [51, 60, 57, 61].

La información que se obtiene con el Hamiltoniano de espín es muy valiosa porque el Hamiltoniano es susceptible a la geometría y la estructura electrónica de los centros paramagnéticos. La interacción Zeeman de los electrones proporciona información acerca de los estados electrónicos. El desdoblamiento del campo cero describe el acoplamiento entre los electrones en los sistemas donde S es mayor a $\frac{1}{2}$. El acoplamiento hiperfino provee información acerca de la distribución de densidad del espín y se puede usar para evaluar la distancia y orientación entre los electrones desapareados y los núcleos. Las interacciones Zeeman nucleares sirven para identificar los núcleos [51]. El estudio teórico de la resonancia paramagnética electrónica se basa principalmente en el Hamiltoniano de espín y se requiere conocerlo, ya que cada sistema tendrá su propio Hamiltoniano.

2.14. Teorema de Kramer

El teorema de Kramer resume las propiedades de sistemas multielectrónicos. Establece que cuando un ion tiene número impar de electrones, J sólo estará representado por valores $\pm J/2$, por lo tanto, la degeneración de cada nivel de energía del ion en un campo cristalino tiene que ser por lo menos de dos veces (doblemente degenerado). Esto es conocido como el doblete de Kramer. Por otro lado, para un sistema con número par de electrones J , este tendrá valores de números enteros. En este caso la degeneración electrónica puede ser eliminada por las interacciones del campo ligante, entonces solo existirán estados fundamentales singuletes que estarán separados energéticamente para poder sufrir una transición por las microondas del EPR, por lo que no se observará por EPR. Este fenómeno se conoce como silenciosos en EPR o EPR "silent". Algunos sistemas que son EPR silenciosos se pueden estudiar por EPR de alta frecuencia, sin embargo, para poder hacer esto, el equipo requiere aditamentos especiales ya que los estudios en altas frecuencias son poco comunes. Además, el uso de dicha técnica es muy costoso [62, 63, 64].

2.15. Espectroscopía de EPR en lantánidos

A pesar de la importancia de la espectroscopía de EPR para la elucidación de la estructura electrónica, existen muy pocos estudios de EPR sobre compuestos de lantánidos. La gran mayoría de estos estudios se han basado en obtener información acerca de la relajación lenta de la magnetización de estos sistemas [50].

Un ejemplo del estudio de sistemas con caracterización por EPR lo representa el estudio del grupo de Culea que sintetizó un vidrio de óxido dopado con Eu(II) con la siguiente fórmula $\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot [4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$ y, usaron la técnica de resonancia paramagnética electrónica para caracterizar la presencia del Eu(II) en dichos sistemas. El espectro de EPR del Eu(II) tiene señales que se conocen como el espectro “U”, el cual consta de absorciones de resonancia situadas en $g \approx 2$, 4 y 6. Además del espectro conocido como “U”, pueden existir resonancias localizadas en $g \approx 2.2-2.3$ y $g \approx 4.6-4.8$, que pueden indicar la presencia de iones con números de coordinación menores a seis. Los estudios de EPR de $\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot [4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$ se presentan en la Figura 14. Este espectro muestra absorciones de resonancia en $g \approx 2$, 2.24 y 4.6 características de Eu(II). Hay pocos estudios que se reporten con Eu(II) porque este tiene una baja estabilidad. Aun así, estos sistemas son de gran interés, ya que presentan propiedades luminiscentes con varias aplicaciones potenciales [65].

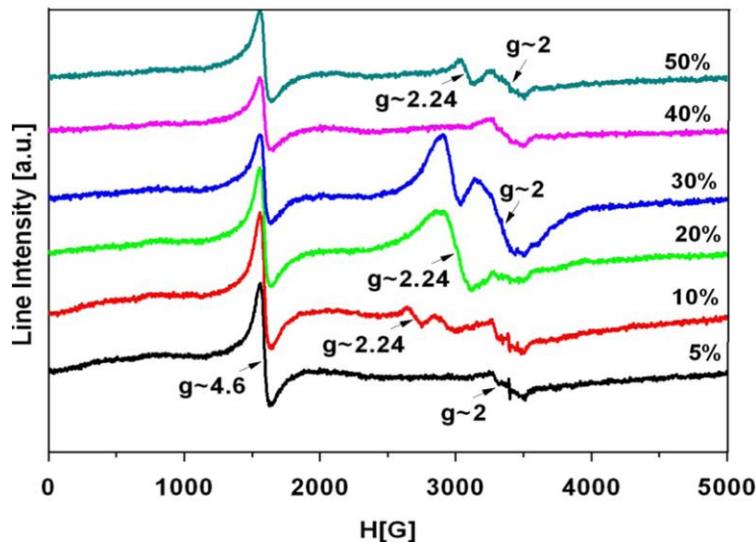


Figura 14. Espectro de EPR de $\text{XEu}_2\text{O}_3 (100\text{-X})[4\text{TeO}_2 \text{ PbO}_2]$ con $X= 5\text{-}10$ % mol de Eu_2O_3 [65].

Por otro lado, el grupo de Mortier realizó estudios de monocristales y nanocristales de β -PbF₂ dopados con fluoruro de erbio(III) y, con la técnica de EPR lograron comprobar que los iones Er³⁺ ocupan los mismos tipos de sitios en vitrocerámicos así como en monocristal de un sistema cristalino cúbico. Es importante mencionar que esta especie sólo es detectable a temperaturas por debajo de 30 K. Además Mortier descubrió que los espectros de EPR de vitrocerámicos G1 (0.4 % de ErF₃) y G2 (1.25 % de ErF₃) que se muestran en la Figura 15 estaban constituidos por dos señales y una señal muy intensa que se localiza en campos bajos. Al realizar estudios de variación de temperatura notaron que al aumentar la temperatura, la señal más ancha desaparece y las otras permanecen, por lo que concluyen que son de diferentes especies. Las señales finas son impurezas de Fe³⁺ situadas en $g_1= 2.03$ y $g_2= 4.28$ y, la señal más ancha con una $g \approx 6.7$ es la característica de un Er³⁺. El ensanchamiento no homogéneo de la señal demuestra que los iones Er³⁺ están distribuidos en diversos ambientes (como pasa en materiales como el vidrio). También proponen que ésto se debe a una interacción dipolar que ocurre entre iones Er³⁺. [66].

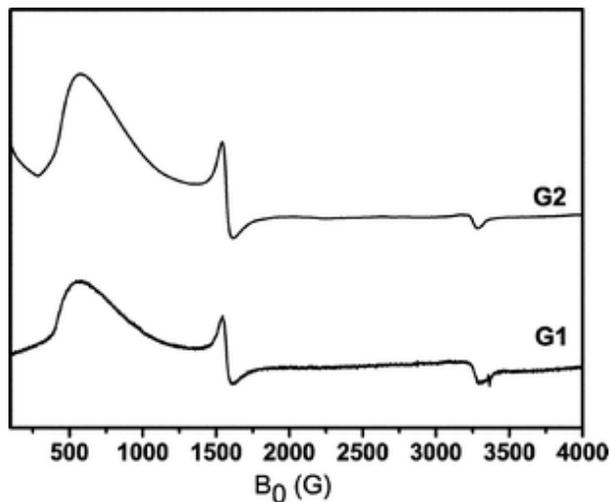


Figura 15. Espectros de EPR del β -PbF₂ dopados G1 con 0.4 % de ErF₃ y G2 con 1.25 % de ErF₃ obtenidos a 10 K con una frecuencia de 9.39 GHz [66].

Existen otros casos de estudios de lantánidos por EPR, como es el caso de los trabajos de B. Bojanowski y colaboradores, que realizaron estudios de ortovanadato con neodimio. Estos son de interés porque son birrefringentes y, además, pueden ser usados como sistemas de comunicación de fibras ópticas. Los autores centran su atención en describir su simetría local y las propiedades magnéticas, utilizando la espectroscopía de EPR. En la Figura 16 se muestran los espectros de EPR a diferentes temperaturas y, se observa

que conforme se aumenta la temperatura, la intensidad de las señales disminuye. Las señales de estos espectros son anchas, esto se debe a la superposición de los acoplamientos hiperfinos por la alta concentración de iones Nd^{3+} , ya que cuando los materiales están poco dopados con Nd^{3+} se muestra la estructura hiperfina de los isótopos. Con los espectros de EPR también se logró estimar la posición de las tres componentes de las señales, analizando las señales de EPR en función de los ángulos de rotación de los cristales y concluyendo que este centro magnético presenta una simetría axial [67].

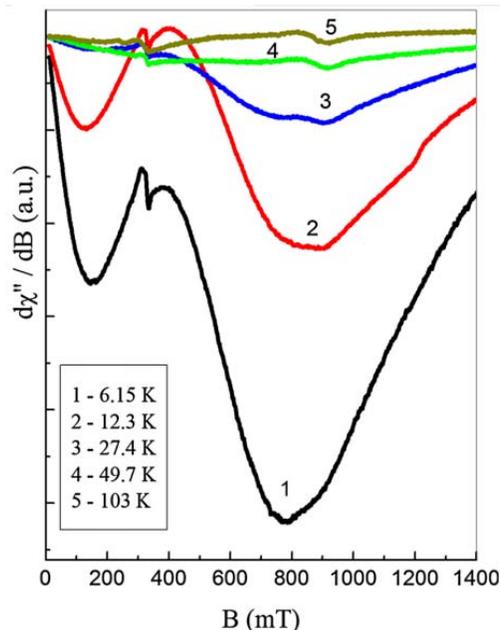


Figura 16. Espectro de EPR de ortovanadato de neodimio registrado a diferentes temperaturas, con una línea centrada en 340 mT [67].

2.16. Compuestos de coordinación con iones lantánidos

Los compuestos de coordinación con iones lantánidos han abierto un campo muy interesante debido a las propiedades magnéticas y ópticas que presentan y, son usados para diversas aplicaciones. En la literatura existe una gran variedad de compuestos de coordinación reportados con iones lantánidos en estado de oxidación (III) y ligantes diversos que pueden ser acíclicos, macrocíclicos, macrobicíclicos y macropolicíclicos [19]. Los iones lantánidos en estado de oxidación (III) tienen una gran afinidad por ligantes donadores de nitrógeno, lo que ha sido evidenciado por estudios termodinámicos y espectroscópicos de la formación de compuestos de lantánidos en estado de oxidación (III) con ligantes amínicos (etilendiamina, dietilentriamina y trietilentetramina) [68].

En el 2003, Ishikawa y colaboradores sintetizaron, caracterizaron y estudiaron las propiedades magnéticas de compuestos tipo double decker de lantánidos, utilizando los iones en estado de oxidación (III): Tb, Dy, Ho, Er, Tm y Yb, y el ligante ftalocianina (Pc). Una de las estructuras obtenidas, se presenta en la Figura 17. De los seis compuestos, solo: $[Pc_2Tb]$ y $[Pc_2Dy]$ mostraron dependencia de la susceptibilidad magnética con respecto a la temperatura, estos compuestos son los primeros compuestos de lantánidos que funcionan como magnetos monomoleculares (SMM). Uno de los resultados importantes fue que la relajación de magnetización fue lenta en intervalos de temperaturas más altas que los SMM de los metales de transiciones previamente estudiados en la literatura. Esto se debe a dos contribuciones: al momento orbital y, al momento de espín del ion lantánido [9].

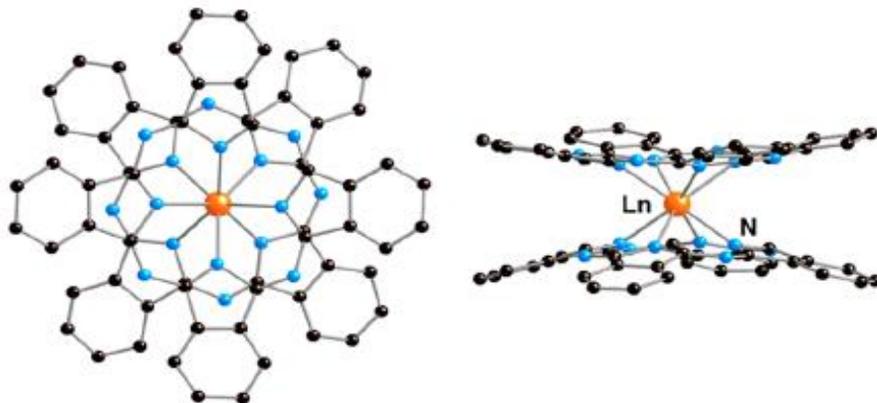


Figura 17. Estructura del complejo de coordinación $[Pc_2Ln]-(Ln^{3+}= Tb, Dy, Ho, Er, Tm \text{ y } Yb)$ [9].

En 2016, Min Chen y colaboradores, sintetizaron, caracterizaron y estudiaron las propiedades luminiscentes y magnéticas de cuatro nuevos polímeros de coordinación de fórmula general, $[Ln_3L_4(fen)_4(H_2O)_4](ClO_4) \cdot 2H_2O$, ($Ln^{3+}= Dy, Tb, Ho \text{ and } Er$, $L = 2,3$ -naftalendicarboxilato y $fen = 1,10$ -fenantrolina). Todos los compuestos son isoestructurales y cristalizan en un sistema tetragonal con un grupo espacial $P4/nnc$. En la Figura 18, se muestra el complejo con $Dy(III)$.

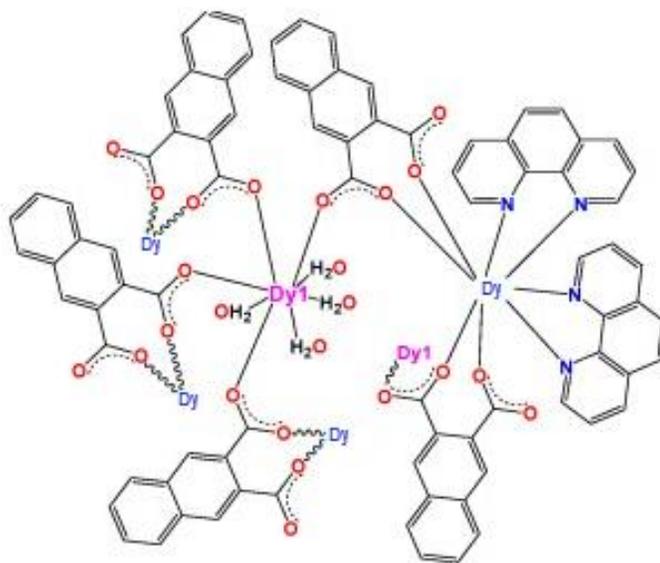


Figura 18. Estructura del compuesto $[Dy_3L_4(phen)_4(H_2O)_4](ClO_4)$ en donde se muestra su ambiente de coordinación [69].

Los compuestos con Dy(III) y Tb(III) fueron excitados con una $\lambda = 305$ nm y éstos muestran emisiones características en la región del visible. En la Figura 19-a, se muestra el espectro del complejo de Dy(III) el cual presenta dos señales en 467 y 630 nm que son asignadas a las transiciones de $^4F_{9/2}$ a $^6H_{15/2}$ y de $^4F_{9/2}$ a $^6H_{13/2}$, respectivamente. En la Figura 19-b, se observa el espectro de emisión del complejo de Tb(III), que presenta cuatro señales en 489, 545, 587 y 616 nm, que son asignados a las transiciones 5D_4 a 7F_J ($J = 6, 5, 4$ y 3). La emisión más intensa es la localizada en 545 nm que es responsable de la luminiscencia verde observada en este complejo. El complejo de Er(III) es excitado a 300 nm (rayos UV) y exhibe una emisión en el infrarrojo cercano en 1544 nm (Figura 19-c), esta señal es atribuida a una transición $^4I_{13/2}$ a $^4I_{15/2}$. Los estudios de las propiedades magnéticas mostraron que el complejo de Dy(III) exhibe una relajación magnética lenta, por lo que podría ser un posible magneto monomolecular [69].

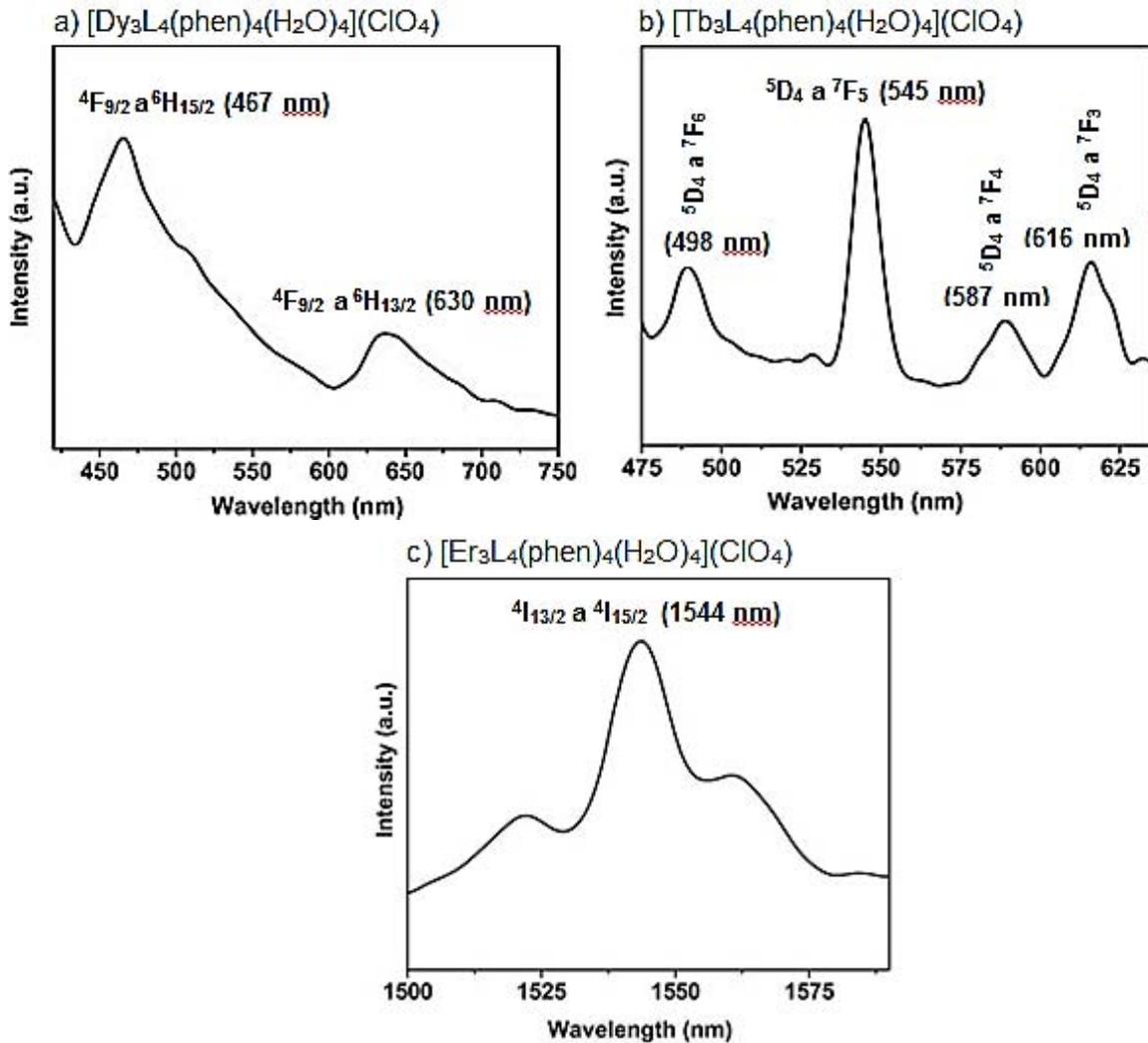


Figura 19. Espectros de emisión de los compuestos con a) Dy transiciones de $4\text{F}_{9/2}$ a $6\text{H}_{15/2}$ (467 nm) y $4\text{F}_{9/2}$ a $6\text{H}_{13/2}$ (630 nm); b) Tb transiciones de 5D_4 a 7F_J en donde $J = 6, 5, 4$ y 3 (489, 545, 587 y 616 nm respectivamente) y c) Er transición de $4\text{I}_{13/2}$ a $4\text{I}_{15/2}$ (1544 nm) [69].

2.17. Aplicación de los Lantánidos

Los lantánidos son muy versátiles porque se puede encontrar el mismo lantánido en aplicaciones muy diferentes. Por ejemplo, el lantano se utiliza para producir un alto índice de refracción en el vidrio, como sistemas de almacenamiento de hidrógeno, lentes de cámaras y catalizadores.

Los lantánidos muestran líneas de absorción muy intensas en la región visible y en la región UV-visible, mucho más intensas que las de los elementos de transición. Estas características, los hacen esenciales en aplicaciones ópticas, donde se requieren colores

intensos. Un ejemplo, es utilizarlos en la preparación de las pantallas OLED (diodo orgánico de emisión de luz). También se usan en láseres y como dopantes en amplificadores de fibras ópticas, por ejemplo, el erbio se introduce en los amplificadores como repetidores en las transmisiones de fibras ópticas terrestres y submarinas.

La adición de lantánidos a los aceros, mejora las propiedades físicas, mecánicas y químicas de los aceros. Algunos ejemplos son la tenacidad, la direccionalidad de las propiedades mecánicas, capacidad de soldadura, resistencia a corrosión acuosa y la resistencia a corrosión a alta temperatura de los aceros.

Otra aplicación de las tierras raras es su uso en la industria de pinturas y pigmentos como materiales de revestimiento para mejorar las características de durabilidad y rendimiento. Algunos pigmentos inorgánicos como cromo de plomo y dióxido de titanio se someten a un tratamiento para mejorar algunas propiedades como resistencia al calor, resistencia química, solidez a la luz y resistencia a la intemperie.

En la década de 1950 se utilizaban imanes de álnico (aleación formada de Co, Al y Ni) para mejorar la retención de las prótesis dentales. Estos eran muy grandes y las fuerzas de repulsión eran desfavorables fisiológica y mecánicamente, por lo que fueron sustituidos por imanes de Sm-Co, estos últimos son pequeños y encajan en la raíces de los dientes. Además, los imanes tienen polaridades opuestas a las prótesis por lo que se pueden sostener por atracción magnética.

En la Tabla 3 se observa que aproximadamente el 40% de 125 000 toneladas de lantánidos que se produjeron en el 2010 son usados para producir imanes y catalizadores. Las aplicaciones que más se buscan son las de imanes permanentes, baterías recargables y la fosforescencia.

Tabla 3. Aplicaciones de lantánidos más utilizadas

Aplicaciones	Porcentaje (%)
Imanes	25
Catalizadores	15
Baterías	14
Polvo de pulir	14
Metalúrgica	9
Auto-catálisis	7
Aditivos de vidrios	6
Fosforescencia	6
Otros	4

La aplicación más utilizada de los lantánidos es en la industria de los imanes porque este sector representa aproximadamente el 25 % de la demanda total. Los lantánidos tienen una alta demanda debido a su fuerza, resistencia al calor y la habilidad de mantener su magnetismo durante un periodo prolongado [19, 30, 7, 70].

2.18. Reacciones de deshidrogenación oxidante

Las transformaciones de los grupos funcionales son esenciales en la industria debido a sus propiedades químicas, biológicas y farmacéuticas. Sin embargo, estos procesos son usualmente no selectivos, implican altas temperaturas y tiempos de reacción muy largos. En la búsqueda por desarrollar nuevos procesos que tuvieran un menor impacto ambiental, bajos costos, que fueran selectivos y con condiciones menos severas, se aprovechó la deshidrogenación oxidante (DO) de aminas y alcoholes coordinados a distintos centros metálicos. Existen en la literatura una variedad de ligantes mono-bi- y multidentados con diferentes centros metálicos como Ni(II), Co(III), Os(II), Fe(III), Ru(II), Cu(II) y Zn(II) obteniendo los correspondientes compuestos carbonílicos y de imina [71, 72, 73, 74, 75].

La reacción de DO se basa en un proceso redox intramolecular entre el ligante y el centro metálico. En esta reacción existe la formación de dos productos, el compuesto con el ligante oxidado y el otro sin oxidar, pero en ambos productos el metal está reducido (Figura 20). En este tipo de reacciones se requiere la eliminación de dos electrones y dos protones durante el proceso de oxidación [76].

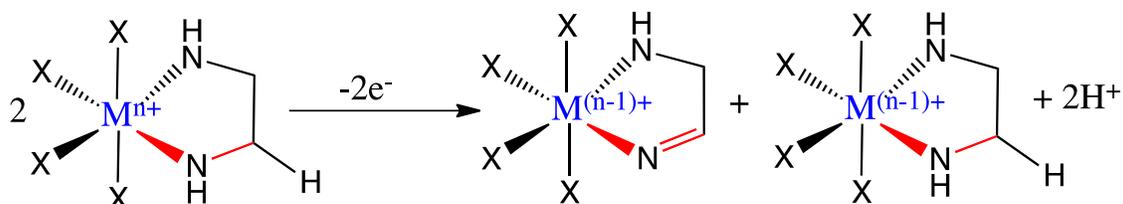


Figura 20. Vía general de desproporción observada en la reacción de deshidrogenación oxidativa [76].

Existen dos mecanismos posibles para la deshidrogenación oxidante:

- Transferencias monoeléctricas: Este ocurre por oxidaciones consecutivas de un electrón del ligante, junto con la eliminación de iones H^{+} , esto implica necesariamente radicales libres como especies intermediarias.
- Transferencias bielectrónicas: Esta transferencia involucra dos electrones del ligante al metal, que se puede llevar a cabo por transferencia de hidruros que involucra $2e^{-}$ y $2H^{+}$ simultáneos o por la eliminación de un ion H^{+} con una transferencia bielectrónica.

Los dos mecanismos son posibles y no existe un mecanismo exclusivo para este tipo de reacciones. Existen muchos mecanismos propuestos, uno de los primeros fue el de Goedeken y Busch que estudiaron la deshidrogenación oxidativa del $Fe(II)$ coordinado con macrociclos tetraaza. Ellos propusieron que el mecanismo de reacción se lleva a cabo por radicales libres (Figura 21). Cabe mencionar que la propuesta no cuenta con la evidencia suficiente para demostrar que el mecanismo ocurre por radicales libres [76].

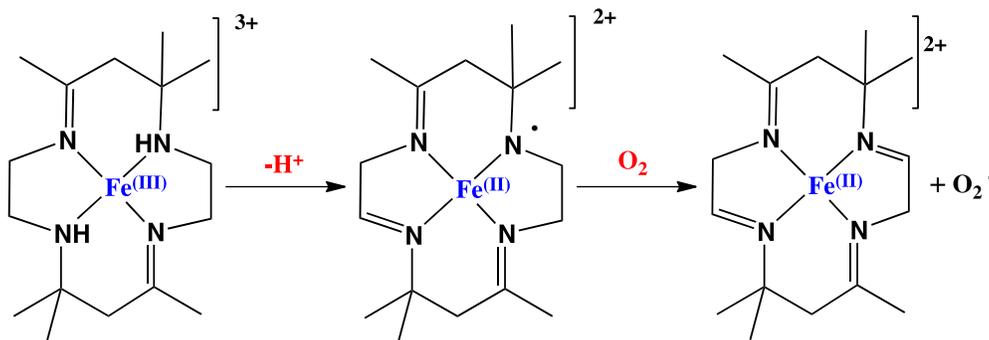


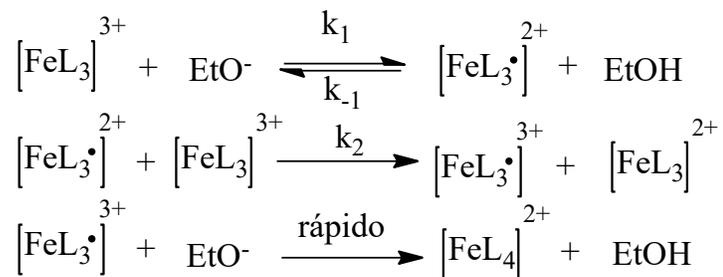
Figura 21. Mecanismo de reacción propuesto por Goedeken y Busch [76].

Para encontrar una mayor evidencia de que el mecanismo ocurre por radicales libres, Saucedo-Vázquez y Sosa-Torres [77] realizaron estudios cinéticos por espectroscopía de

absorción electrónica en la región del UV-visible bajo atmósfera de nitrógeno para la reacción de DO del ligante $L_2 = 1\text{-}[3\text{-aza-4(piridil)butil}]\text{-2-(2-piridil)-3-}[(2\text{-piridil)etil-imidazolidina}]$ coordinado con Fe(III). Ellos obtuvieron la siguiente ley de velocidad:

$$-\frac{d[\text{FeL}_3^{3+}]}{dt} = \kappa_{\text{EtO}^-} [\text{FeL}_3^{3+}] [\text{EtO}^-]$$

Con esto demostraron la dependencia de la rapidez de reacción con respecto al pH. Con lo que se logró plantear un mecanismo de reacción de tres pasos para la desprotonación, que incluye la formación de dos intermediarios radicales.



El primer paso es la desprotonación de una de las aminas coordinadas. Se produce un radical libre como intermediario que tiene un tiempo de vida corto. En el siguiente paso, el radical es oxidado por $[\text{FeL}_3]^{3+}$ para generar un segundo radical y el producto de desproporción. En el último paso, el segundo intermediario sufre una desprotonación y de esta manera forma el complejo $[\text{FeL}_4]^{2+}$.

Al proponer el mecanismo que involucra especies radicalarias, se quiso evidenciar la participación de los radicales en la DO, por lo que se siguió la reacción por resonancia paramagnética electrónica (EPR) y observaron a las 1.5 horas de iniciada la reacción, dos especies activas al EPR (Figura 22), una con $g = 4.2782$ que es debida a un Fe(III) de alto espín y otra señal con una $g = 2.0022$, $\Delta H = 22$ G que se debe a la presencia de un radical libre sobre un átomo de nitrógeno, que asocian a la especie $[\text{FeL}_3]^{2+}$.

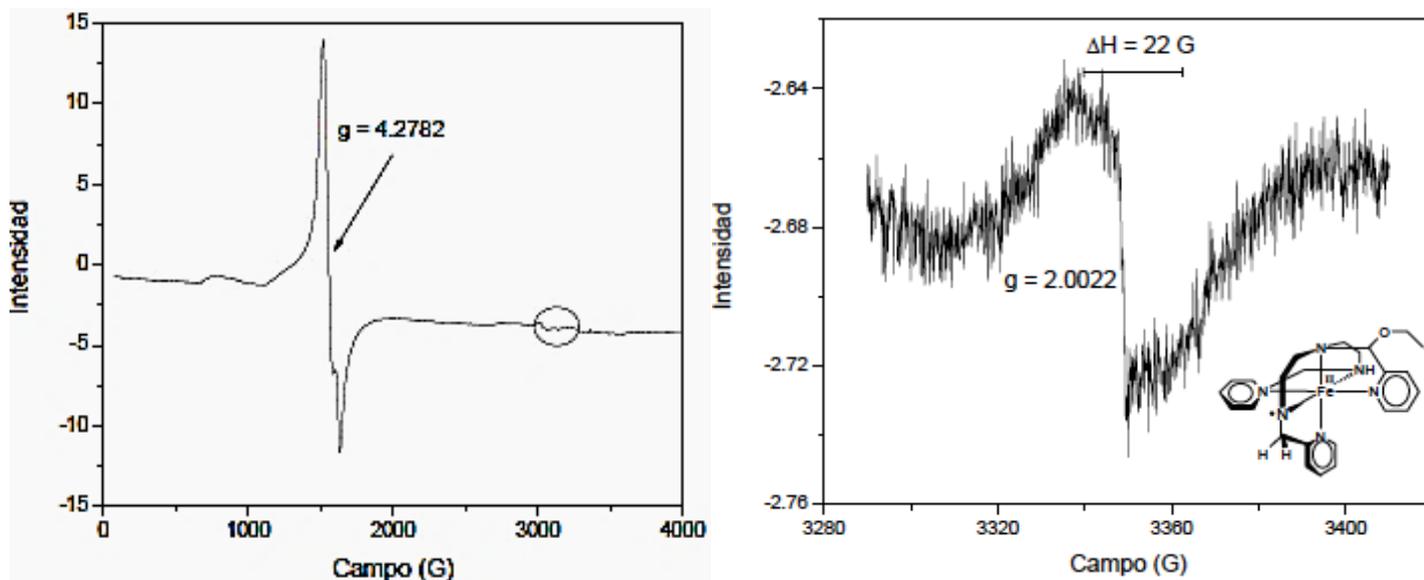


Figura 22. Espectros de EPR de una alícuota tomada de la reacción de deshidrogenación oxidativa del complejo $[\text{FeL}_3]^{3+}$ bajo atmósfera de N_2 . Condiciones: frecuencia 9.384824 GHz, P=20 mW, T=20 K [78].

Basándose en las evidencias experimentales que se obtuvieron, se planteó el siguiente mecanismo de reacción (Figura 23) para la reacción de deshidrogenación oxidante del complejo $[\text{FeL}_3]^{3+}$ [79, 80, 81].

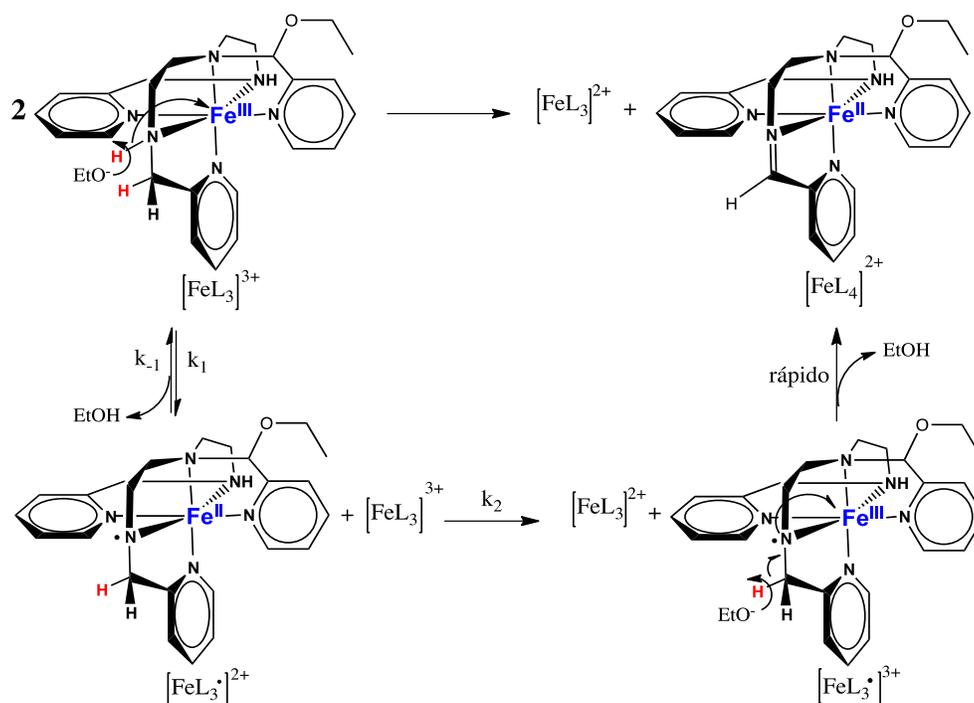
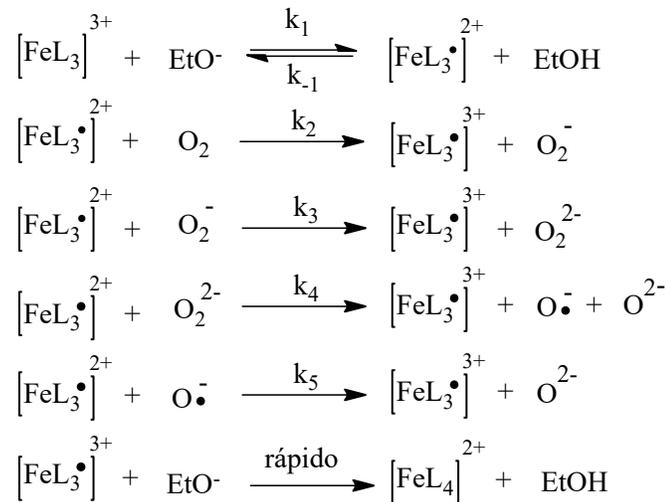


Figura 23. Mecanismo de reacción para la deshidrogenación oxidante de $[\text{FeL}_3]^{3+}$ bajo atmósfera de N_2 [78].

Las reacciones de deshidrogenación oxidante también se han realizado en presencia de agentes oxidantes externos. El oxígeno es el más utilizado en estas reacciones, pero no se ha indicado la función de éste en el mecanismo de reacción. En algunos sistemas biológicos se ha demostrado que las metalproteínas producen reducciones consecutivas de O₂ a través de transferencias electrónicas por un mecanismo de esfera interna. Sosa-Torres y Saucedo-Vázquez también realizaron estudios cinéticos sobre la influencia del oxígeno en reacciones de DO con el ligante L₂= 1-[3-aza-4(piridil)butil]-2-(2-piridil)-3-[(2-piridil)etil-imidazolidina coordinado con Fe(III). Obtuvieron la siguiente ley de velocidad experimental bajo atmósfera de oxígeno:

$$-\frac{d[FeL_3^{3+}]}{dt} = \kappa_{O_2}[FeL_3^{3+}][EtO^-][O_2]$$

A partir de esta ley de velocidad se plantea un mecanismo de reacción de seis pasos en el que el O₂ actúa como oxidante o aceptor final de electrones en la reacción y el mecanismo es el siguiente:



El primer paso, es la desprotonación de una de las aminas coordinadas, que produce un radical libre como intermediario. En el siguiente paso, el radical es oxidado por O₂ para generar el radical [FeL₃·]³⁺ y la especie O₂⁻. En los siguientes tres pasos, estas especies siguen oxidando moléculas de [FeL₃·]²⁺ por reacciones de transferencia electrónica de esfera externa. En el último paso, el segundo intermediario sufre una desprotonación y de esta manera forma el complejo [FeL₄]²⁺. Así, se llega a la conclusión de que el paso

determinante de la reacción es la reducción del O_2 a O_2^- , además de que sólo se obtiene el producto imínico. En presencia de O_2 , el mecanismo propuesto para la deshidrogenación oxidante es a través de transferencias electrónicas mono-electrónicas de esfera externa (Figura 24) [78, 81, 82, 80].

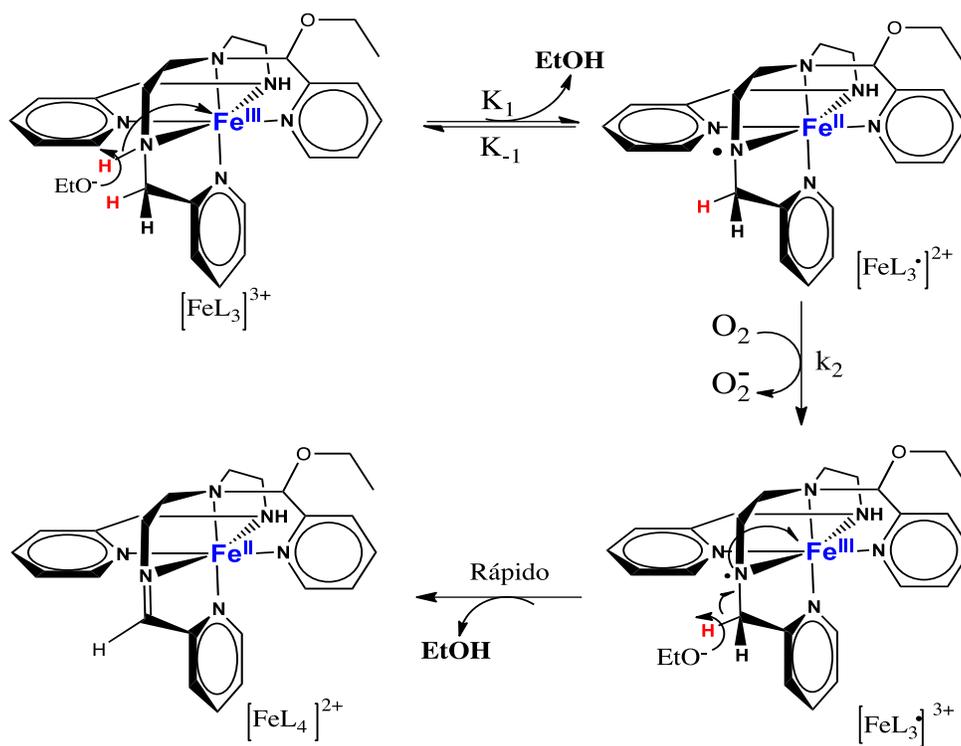


Figura 24. Mecanismo de reacción para la deshidrogenación oxidante de $[FeL_3]^{3+}$ bajo atmósfera de O_2 [80].

CAPÍTULO II**3. HIPÓTESIS**

El estado de oxidación más estable y común de un lantánido es +3, por lo que se cree que estos tienen la habilidad de estabilizar a los radicales libres que se formen durante la reacción de deshidrogenación oxidante. Esto permitirá proponer un mecanismo mediante el cual la reacción de deshidrogenación oxidante sea promovida por radicales libres.

CAPÍTULO III

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo General

- Sintetizar compuestos de coordinación a partir de iones lantánidos y ligantes donadores de nitrógeno con posibles aplicaciones en la luminiscencia y magnetoquímica.

4.2. Objetivos Particulares

- Sintetizar y caracterizar los compuestos de coordinación a partir de los iones lantánidos: Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} y Lu^{3+} con los ligantes 1,9-bis(2'piridil)-2,5,8-triazanonano (L_1) y 1-[3-aza-4-(2-piridil)butil]-2-(2-piridil)-3-[(2-piridil)metil]-imidazolidina (L_2). Determinar sus propiedades magnéticas como la susceptibilidad magnética a temperatura ambiental y a temperatura variable, así como por espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica.
- Caracterizar por IR, RMN y EPR, el tipo de producto preferencial de la reacción de deshidrogenación oxidante $[\text{LnL}_4]^{3+}$, con L_2 .
- Proponer un mecanismo de la reacción de deshidrogenación oxidante por medio de compuestos intermediarios y nuevos productos.
- Asignar el tipo de comportamiento magnético y luminiscente de los compuestos de coordinación con lantánidos obtenidos.

CAPÍTULO IV

5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.1. Técnicas Empleadas

5.1.1. Análisis Elemental

Los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno se determinaron en un equipo Analyzer Perkin Elmer CNHS/O serie II modelo 2400 usando un estándar de cistina, en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM.

5.1.2. Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} por reflectancia de ATR en un espectrofotómetro FT-IR modelo Spectrum 400 Perkin Elmer, en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM.

5.1.3. Resonancia Paramagnética Electrónica

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica se obtuvieron en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM, en un equipo Bruker Elexys E500 en el que se trabajó en banda-X (9.4 GHz) y 100 KHz. La temperatura se mantuvo constante con un crióstato de flujo continuo marca Oxford para las mediciones a 10-20 K y con un adaptador Dewar para nitrógeno líquido para las mediciones a 77 K.

5.1.4. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C

Los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y HSQC se obtuvieron en el Laboratorio Universitario de Resonancia Magnética Nuclear (LURMN) del Instituto de Química, en un equipo Bruker Ascend con intensidad de campo de 700 MHz equipado con una criosonda de tres canales enfriada por helio líquido. Todos los datos obtenidos se procesaron en el software *MestReNova*.

5.1.5. Mediciones de la susceptibilidad magnética

Se realizaron mediciones de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente por medio de una balanza de susceptibilidad magnética de Evans modelo Johnson-Matthey. El equipo fue calibrado utilizando el nitrato de hexadimetilsulfóxido de hierro(III). Los momentos magnéticos experimentales fueron calculados con la siguiente ecuación:

$$\mu_{ef} = 2.84 \sqrt{\chi^{cd} MT}$$

Los valores obtenidos se compararon con los esperados; de acuerdo a la ecuación:

$$\mu_{ef} = 2.84 \sqrt{J(J + 1)}$$

Además, se efectuaron mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura usando un magnetómetro MPMS (*Magnetic Properties Measurements System*) tipo SQUID marca Quantum Design del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, en un intervalo de 2 a 300 K.

Se obtuvo la magnetización en función del campo magnético, con el fin de obtener el campo coercitivo a diferentes temperaturas y un campo aplicado de 5 T.

5.1.6. Mediciones de luminiscencia

Cualitativamente los compuestos se excitaron con una lámpara de ultravioleta modelo UVGL-58 Mineralight en donde se pudo observar que los compuestos presentaron distintos colores mostrando luminiscencia.

Las mediciones de luminiscencia en estado sólido se realizaron en el espectrofluorómetro Horiba, modelo FluoroMax-4 con lámpara de arco de xenón en el intervalo entre 250 a 1000 nm.

5.2. Reactivos

A continuación se enlistan los reactivos que se utilizaron para la realización de este trabajo, así como las propiedades físicas y la apariencia que poseen.

5.2.1. Disolventes

Alcohol etílico absoluto, etanol anhidro ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$). Líquido incoloro, inflamable. PM = 46.07 g/mol, p.e = 78.3 °C ρ = 0.793 g/mL, Merck

Acetonitrilo (CH_3CN). Líquido incoloro, inflamable. PM= 41.05 g/mol, p.e = 82 °C, ρ = 0.8 g/mL, Sigma-Aldrich

Alcohol metílico (CH_3OH). Líquido incoloro, inflamable. PM= 32.04 g/mol, p.e.= 64.5 °C, ρ =0.79 g/mL, Merck

Agua desionizada (H_2O). Líquido incoloro. PM= 64.5 g/mol, p.e.= 100 °C, ρ = 1 g/mL, se obtiene a partir de un Desionizador Barnstead, easy pure rodi.

n-hexano (C_6H_{14}). Líquido incoloro, inflamable. PM= 86.18 g/mol, p.e.= 70 °C, ρ = 0.67 g/mL, Sigma-Aldrich

2-piridincarboxaldehído ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NCHO}$). Líquido incoloro. PM= 107.11 g/mol, p.e.= 181 °C, ρ = 1.12 g/mL, Sigma-Aldrich.

Dietilentriamina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$). Líquido amarillo. PM= 78.13 g/mol, p.e.= 207 °C, ρ = 0.95 g/mL, Sigma-Aldrich.

5.2.2. Sólidos

Hidróxido de litio (LiOH), sólido blanco, PM= 23.95 g/mol, Merck 98%, p.f = 450 °C.

Nitrato de europio(III) pentahidratado $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, sólido blancos, PM= 428.06 g/mol, Sigma-Aldrich.

Nitrato de gadolinio(III) hexahidratado $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, cristales blancos, PM= 451.36 g/mol, Sigma-Aldrich.

Nitrato de neodimio(III) hexahidratado $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, cristales morados, PM= 438.35 g/mol, Sigma-Aldrich.

Nitrato de erbio(III) pentahidratado $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, cristales rosas, PM= 443.35 g/mol, Sigma-Aldrich.

Nitrato de terbio(III) pentahidratado $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, sólido blanco, PM= 435.02 g/mol, Sigma-Aldrich.

Nitrato de lutecio(III) hidratado $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, sólido blanco, PM= 360.98 g/mol, Sigma-Aldrich.

5.2.3. Gas

Cloruro de hidrógeno (HCl). Gas comprimido incoloro, irritante. P.M. = 36.46 g/mol, p.e.= - 85 °C. Sigma-Aldrich.

5.3. Síntesis y purificación de materias primas

5.3.1. Síntesis de triclorhidrato de 1,9-bis(2'piridil)-2,5,8-triazanonano ($\text{L}_1 \cdot 3 \text{HCl}$)

La síntesis del ligante pentadentado $\text{L}_1 \cdot 3\text{HCl}$ se realizó de acuerdo a lo informado en la literatura [78, 79, 83, 84]. En un matraz bola se adicionan 100 mL de etanol anhidro, 20 mL de 2-piridincarboxaldehído (0.21 mol) y 11.3 mL de dietilentriamina (0.105 mol), la mezcla de reacción se calienta a 60 °C con agitación constante durante aproximadamente 4 h. El avance de la reacción se sigue por medio de placas cromatográficas en capa fina, usando una mezcla metanol: cloroformo: hexano 1:5:3 como eluyente para verificar la desaparición del aldehído. El producto de condensación se hidrogena durante 6 h con una presión de 40 psi de H_2 utilizando Pd/C al 10% como catalizador. La disolución obtenida, de color amarillo, se precipita burbujeando con $\text{HCl}_{(g)}$ y se obtienen hojuelas blancas con un rendimiento del 75 %. El análisis elemental encontrado fue de 48.56 %C, 6.8 %H y 17.55 %N que corresponde a la fórmula mínima $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_5\text{Cl}_3$. El análisis elemental calculado fue 48.70 %C, 6.64 %H y 17.70 %N.

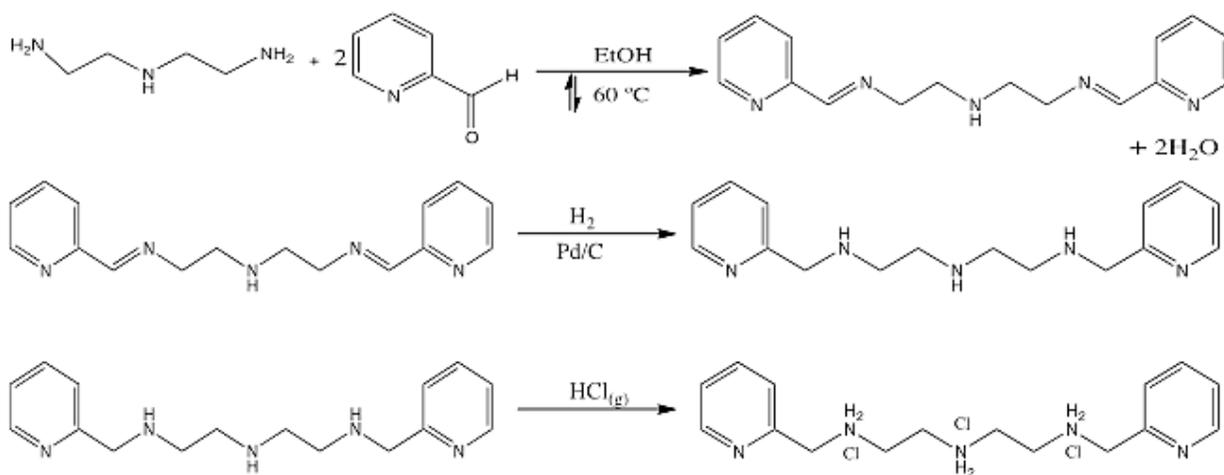


Figura 25. Síntesis del triclóridato de L_1

5.3.2. Síntesis del ligante 1-[3-aza-4-(2-piridil)butil]-2-(2-piridil)-3-[(2-piridil)metil]-imidazolidina (L_2)

El ligante hexadentado L_2 se sintetizó de acuerdo a lo informado en la literatura [75] [78] [83]. En un matraz bola se colocan 50 mL de etanol anhidro y se adicionan 448 mg del ligante $L_1 \cdot 3\text{HCl}$ (1.13 mmol) con 81.2 mg de LiOH (3.39 mmol). La mezcla de reacción se calienta a 55 °C con agitación constante hasta que se disuelven los sólidos. Posteriormente se agregan a la mezcla de reacción 107 μL de 2-piridincarboxaldehído (1.13 mmol) y se deja reaccionar a 60 °C con agitación constante durante 5 h. Al finalizar la reacción, se obtiene una disolución color ámbar que corresponde al ligante L_2 .

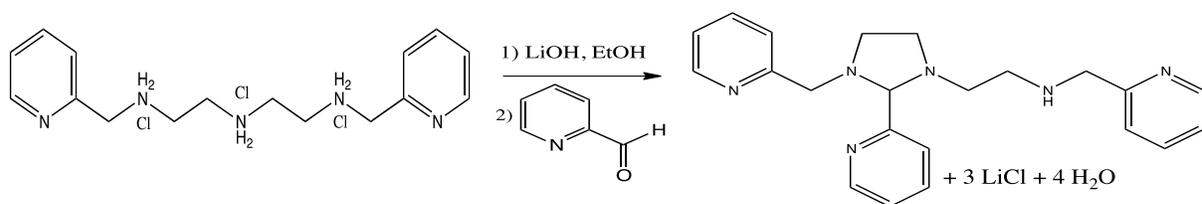


Figura 26. Síntesis del ligante hexadentado L_2

5.4. Síntesis de compuestos de coordinación

5.4.1. Síntesis de los compuestos de coordinación: $[\text{Ln}(\text{L}_1)(\text{NO}_3)]^{2+}$ = Catión [1,9-bis(2'piridil)-2,5,8-triazanonano]nitratoLn(III) (Ln = Nd(1), Eu(2), Gd(3), Tb(4), Er(5) y Lu(6))

Para la síntesis de los compuestos de coordinación con el ligante $L_1 \cdot 3\text{HCl}$, se pesan 448 mg (1.13 mmol) del ligante L_1 y 81.2 mg de LiOH (3.39 mmol), que se disuelven en 150 mL de etanol anhidro mediante calentamiento a 55 °C bajo agitación constante. Por otro

lado, en un vaso de precipitados se disuelven x g (1.13 mol) de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ en 20 mL de etanol. Esto se agrega a la mezcla de reacción gota a gota, bajo agitación. Ésta se calienta a reflujo, manteniendo la agitación, durante 48 h. Después se deja enfriar la mezcla de reacción y se recupera el sólido formado por filtración y se purifica con lavados de etanol (4x10 mL) y secado al vacío. Los compuestos recuperados tienen una apariencia microcristalina y poseen los colores típicos de los lantánidos que son colores muy tenues. En la tabla 4, se indica el rendimiento para cada compuesto así como los resultados de análisis elemental.

Tabla 4. Análisis elemental y rendimiento para los compuestos $[\text{LnL}_1]^{3+}$ (Ln = Nd, Eu, Gd, Tb, Er y Lu)

Compuesto	% C	% H	% N	Color del sólido	Rendimiento (%)
	Calc/ Exp	Calc/ Exp	Calc/ Exp		
$[\text{Nd}(\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5)(\text{NO}_3)](\text{Cl})_2$ (1)	34.16/33.56	4.12/3.32	14.93/15.20	Violeta	81
$[\text{Eu}(\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5)(\text{NO}_3)](\text{Cl})_2$ (2)	33.69/32.82	4.06/3.76	14.73/14.41	Blanco	86
$[\text{Gd}(\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5)(\text{NO}_3)](\text{Cl})_2$ (3)	33.38/32.82	4.02/3.17	14.60/14.29	Blanco	66
$[\text{Tb}(\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5)(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (4)	24.01/24.16	4.41/3.85	15.75/15.79	Blanco	40
$[\text{Er}(\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5)(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_9$ (5)	22.98/22.94	4.94/4.31	13.40/13.46	Rosa	58
$[\text{Lu}(\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5)(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$ (6)	29.73/29.28	3.56/2.61	17.33/16.56	Blanco	83

5.4.2. Síntesis de los compuestos de coordinación $[\text{Ln}(\text{L}_4)_2]^{3+}$ = Cation bis[1,9-bis(2'-piridil)-5[etoxi-2''-piridil)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno]Ln(III) (Ln = Gd(7), Eu(8), Tb(9) y Lu(10)) a 72 h

En 150 mL de etanol anhidro se disuelven 0.85 g (2.26 mmol) de ligante L_2 , se mantiene calentando a ebullición y en agitación constante. Por otra parte, se disuelven x g (1.13 mol) de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ en 20 mL de etanol. Esta última disolución se adiciona gota por gota a la mezcla de reacción. La mezcla se torna color café oscuro y dicha reacción se mantiene a reflujo por 72 h bajo agitación constante. Al término del tiempo de reacción se adicionan 0.77 g (2.26 mmol) de tetrafenilborato de sodio y se observa la formación de un precipitado que se recupera por filtración al vacío, éste sólido se lava con isopropanol (2x10 mL) y agua (5x20 mL) para remover las impurezas. Los compuestos obtenidos presentan colores muy intensos que van desde rojo hasta café intenso. El rendimiento para cada compuesto y los resultados de análisis elemental, se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Análisis elemental y rendimiento para los compuestos $[\text{Ln}(\text{L}_4)_2]^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb y Lu}$)

Compuesto	% C	% H	% N	Color	Rendimiento (%)
	Calc / Exp	Calc/ Exp	Calc/ Exp		
$[\text{Gd}(\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O})_2](\text{NO}_3)(\text{BPh}_4)_2$ (7)	72.34/72.35	5.86/5.53	9.45/9.41	Café	58
$[\text{Eu}(\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O})_2](\text{NO}_3)(\text{BPh}_4)_2$ (8)	68.17/68.03	5.96/5.49	10.77/9.40	Café	65
$[\text{Tb}(\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O})_2](\text{BPh}_4)_3$ (9)	73.77/73.37	6.19/5.70	8.60/8.99	Café	73
$[\text{Lu}(\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O})_2](\text{NO}_3)(\text{BPh}_4)_2$ (10)	70.90/69.42	5.95/5.42	8.96/9.32	Rojo	63

5.4.3. Síntesis del compuesto de coordinación $[\text{ErL}_4]^{3+}$ = Cation [1,9-bis(2'-piridil)-5[etoxi-2''-piridil)metil]-2,5,8- triazanon-1-eno]erbio(III) (11) a 72 h

En un matraz bola se adicionan 0.42 g (1.13 mmol) de ligante L_2 y 150 mL de etanol anhidro, se mantiene en agitación y calentando a ebullición. Por otro lado, se disuelven 0.50 g (1.13 mmol) de $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ en 20 mL de etanol, con agitación hasta que se disuelve la sal por completo. Esta última disolución se adiciona gota a gota a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se torna de color café oscuro. Éste sistema se mantiene a reflujo por 72 h bajo agitación constante. Finalizando el tiempo de reacción se adicionan 0.77 g (2.26 mmol) de tetrafenilborato de sodio y se observa la precipitación de un sólido que se recupera por filtración al vacío en frío y se lava abundantemente con isopropanol (2x10 mL) y agua (5x20 mL) para remover el excesos de tetrafenilborato de sodio y la sal de lantánido. El compuesto **11** presenta color café oscuro. El rendimiento para el compuesto es de 69 %. El análisis elemental encontrado fue 64.19 %C, 5.25 %H y 8.76 %N que corresponde a la fórmula mínima $[\text{Er}(\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O})](\text{NO}_3)(\text{BPh}_4)_2$. El análisis elemental calculado fue 64.14 %C, 5.23 %H y 8.31 %N.

5.4.4. Síntesis del compuesto de coordinación $[\text{EuL}_4]^{3+}$ = Cation [1,9-bis(2'-piridil)-5[etoxi-2''-piridil) metil]-2,5,8- triazanon-1-eno]europio(III) (12) a 48 h

La síntesis de este compuesto es similar a la técnica empleada para los compuestos de 72 h. En un matraz de bola se añaden 0.42 g (1.13 mmol) de ligante L_2 y 150 mL de etanol anhidro, se mantiene en ebullición y con agitación constante. En un vaso de precipitados se disuelven 0.48 g (1.13 mol) de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ en 20 mL de etanol. A la mezcla de reacción se le adiciona gota a gota la disolución de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ y se deja a reflujo por 48 h en agitación constante y calentando a ebullición. Terminado el tiempo de reacción se adicionan 0.77 g (2.26 mmol) de tetrafenilborato de sodio y se observa la

formación de un precipitado, el cual se filtra y se lava con isopropanol (4x10 mL). El compuesto **12** presenta color rojizo. El análisis elemental encontrado fue 67.20 %C, 5.57 %H y 7.90 %N que corresponde a la fórmula mínima $[\text{Eu}(\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O})](\text{BPh}_4)_2(\text{NO}_3)$. El análisis elemental calculado fue 67.95 %C, 5.55 %H y 7.71 %N.

CAPÍTULO V

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Caracterización del $L_1 \cdot 3 \text{HCl}$

El triclorhidrato de 1,9-bis(2'piridil)-2,5,8-triazanonano (L_1) se recristaliza en etanol al 96 % y se obtiene un sólido color blanco en forma de hojuelas que funden a 220-222 °C. El picdien es soluble en agua, DMSO, acetonitrilo y es parcialmente insoluble en etanol, metanol y acetona. Este fue caracterizado por las técnicas de IR y RMN de ^1H y ^{13}C . El ligante ya está informado en la literatura [75], pero para fines prácticos se muestra toda su caracterización ya que en la discusión se va a utilizar para la comparación con los compuestos obtenidos.

- **Espectroscopía de Infrarrojo**

En el espectro de IR, Figura 27, se observaron las señales características de las aminas protonadas en 2665, 2567, 2435 y 2385 cm^{-1} , metilos en 2985 y 2888 cm^{-1} , metilenos en 2941 y 2829 cm^{-1} y los anillos aromáticos de las piridinas en 1590, 1477, 1459, 1440 cm^{-1} de vibraciones que se encuentran en L_1 . Entre 2000 y 1716 cm^{-1} se observan los sobretonos característicos para un patrón de monosustitución. En la Tabla 6 se muestran las señales obtenidas.

Tabla 6. Frecuencias de las vibraciones del ligante $L_1 \cdot 3\text{HCl}$

Número de onda (cm^{-1})	Asignación
3061 y 3041	$\text{C-H}_{\text{v-arom}}$
2983 y 2896	C-H_{alif}
2938 y 2833	C-H_{CH_2}
2660, 2558, 2431 y 2386	N-H_2^+
1590, 1570, 1459 y 1440	$\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{N}_{\text{arom}}$
816 y 756	$\text{C-H}_{\delta\text{-arom}}$

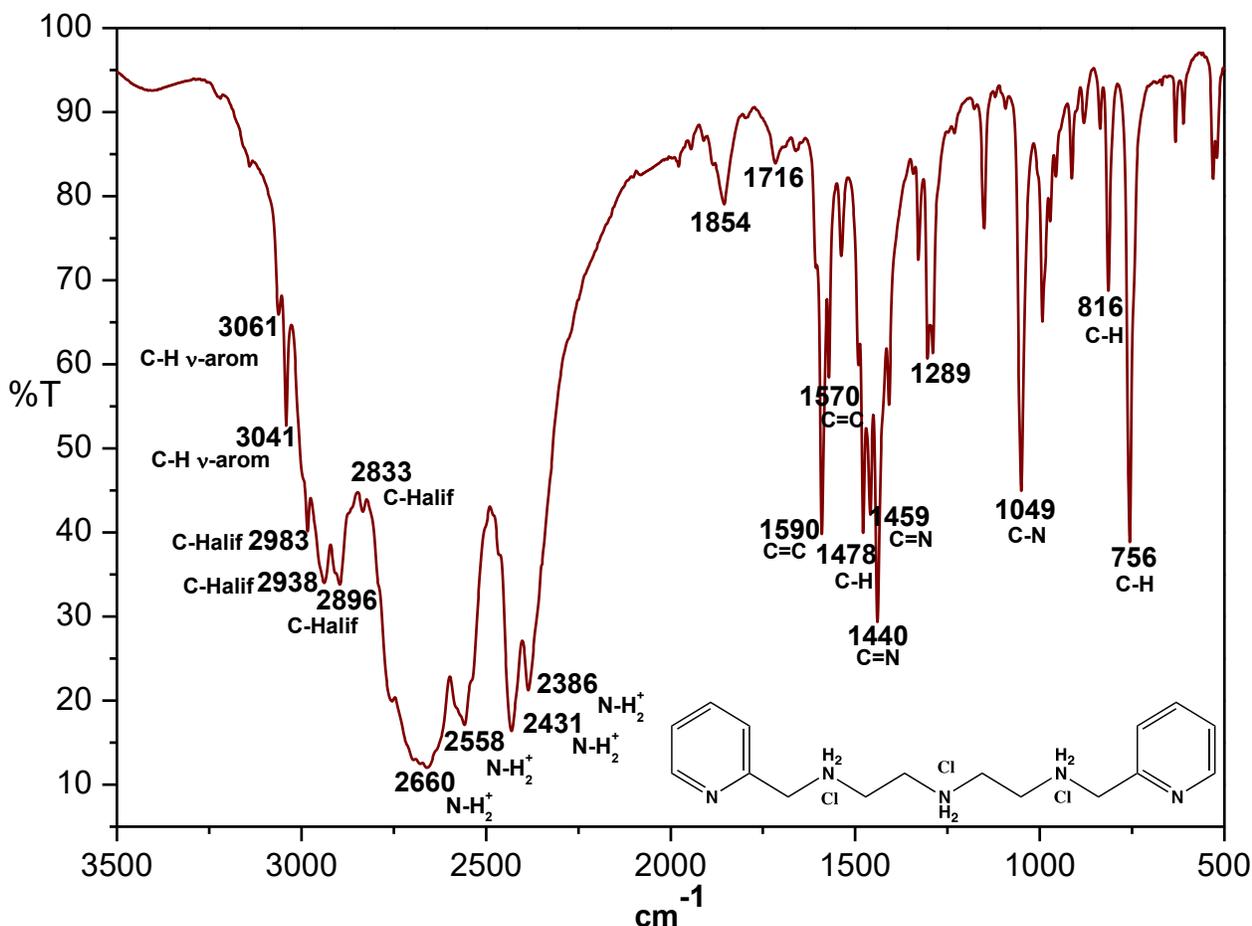


Figura 27. Espectro de IR por reflectancia de ATR para el ligante L₁·3HCl.

• Resonancia magnética nuclear de ¹H

El espectro de ¹H RMN a 700 MHz en agua deuterada nos permite identificar los diferentes tipos de protones presentes en el ligante L₁, con excepción de los protones amínicos los cuales se intercambian con el D₂O. En la Figura 29 se muestra el espectro de ¹H RMN para el ligante L₁ y en la Tabla 7 se observa la asignación de señales, las cuales coinciden con los trabajos previamente informados [78] [79] [83].

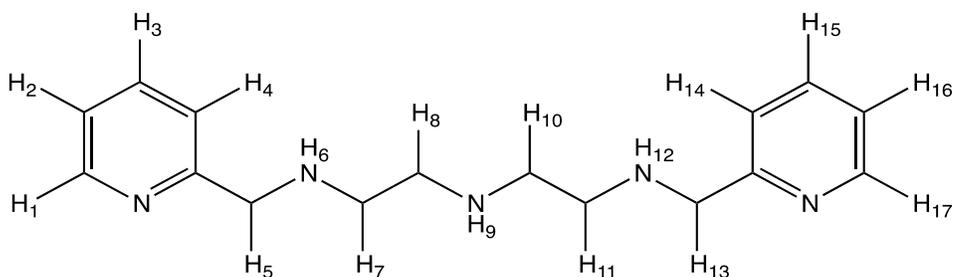


Figura 28. Protones del ligante L₁·3HCl, solo se muestran los protones no equivalentes.

Tabla 7. Señales asignadas en el espectro de RMN de ^1H para $\text{L}_1 \cdot 3\text{HCl}$

δ (ppm)	Asignación	Tipo de señal	Integración
8.53	H1 y H17	Multiplete	2
7.97	H3 Y H15	Multiplete	2
7.55	H4 Y H14	Multiplete	2
7.50	H2 Y H16	Multiplete	2
4.37	H5 Y H13	Singulete	4
3.44	H7, H8, H10 y H11	Multiplete	8

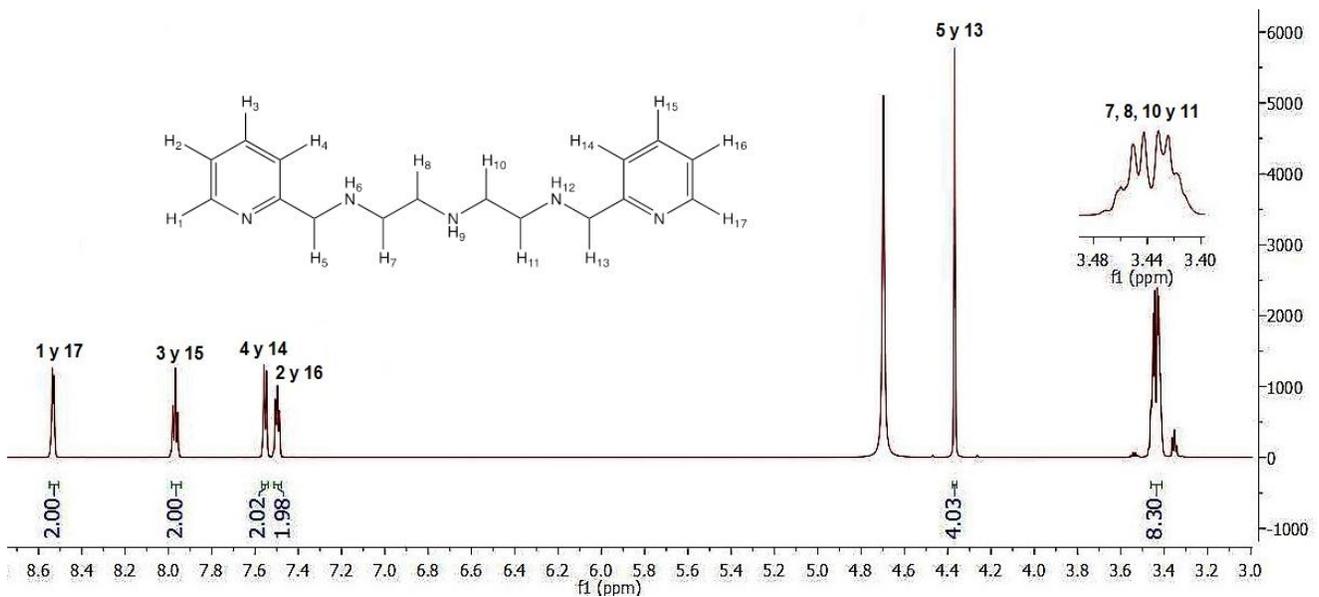


Figura 29. Espectro de ^1H RMN en 700 MHz del ligante $\text{L}_1 \cdot 3\text{HCl}$ en D_2O a 298 K.

• Resonancia magnética nuclear de ^{13}C

También se llevó a cabo el experimento de RMN ^{13}C a 700 MHz. En el espectro se observan 10 señales aunque en la literatura únicamente se reportan 8 debido a la simetría, esto se debe a que se usó un equipo de mayor frecuencia. En la siguiente tabla se muestran las señales asignadas para este espectro.

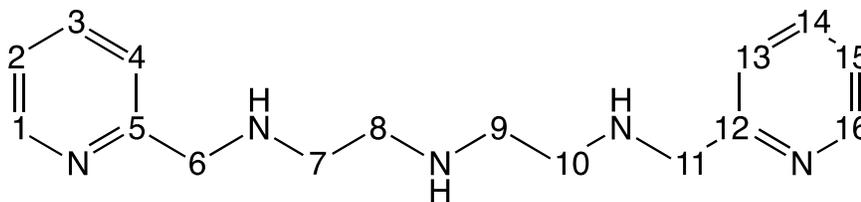


Figura 30. Carbonos del ligante $\text{L}_1 \cdot 3\text{HCl}$.

Tabla 9. Señales asignadas en el espectro de RMN de ^{13}C para el picdien

δ (ppm)	Asignación
151	C5 y C12
147.60	C16 y C1
140.42	C14 y C3
124.99	C15
124.86	C2
124.59	C13
124.47	C4
50.81	C6 y C11
44.26	C8 y C9
43.33	C7 y C10

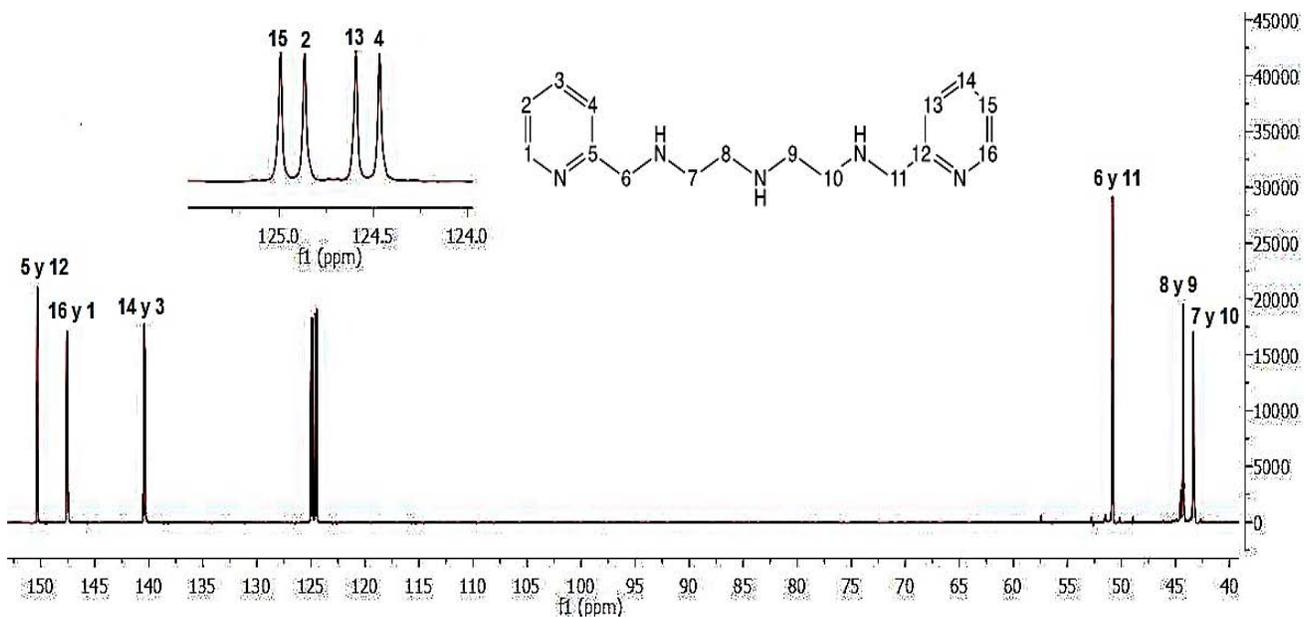


Figura 31. Espectro de ^{13}C RMN en 700 MHz del ligante $\text{L}_1 \cdot 3\text{HCl}$ en D_2O a 298 K.

- **Espectro de absorción electrónica en la región UV-visible**

En este trabajo se obtuvo el espectro de absorción del ligante $\text{L}_1 \cdot 3\text{HCl}$ en estado sólido en donde se observa que el máximo de absorción se encuentra en aproximadamente 260 nm, que corresponde a la transición del estado singulete basal S_0 al singulete excitado S_1 del cromóforo [85, 86].

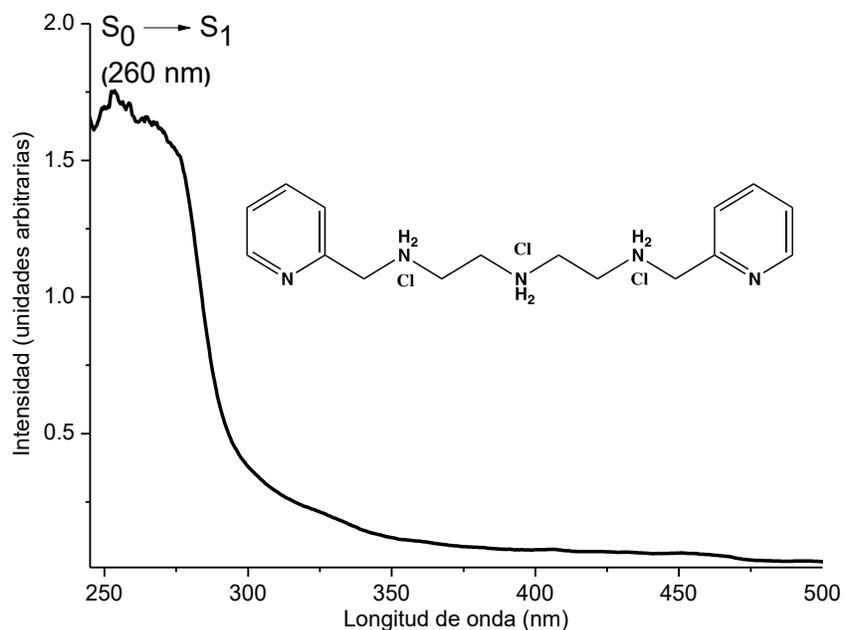


Figura 32. Espectro de absorción en estado sólido del ligante $L_1 \cdot 3HCl$ en, $\lambda_{m\acute{a}x} = 260$ nm

• **Espectro electr3nico de emisi3n**

Cualitativamente el ligante $L_1 \cdot 3HCl$ se excita con una l\amp;amp;ara de Ultravioleta-Visible con una $\lambda_{exc} = 254$ nm. En la Figura 33 se observa que el ligante al ser excitado luminisce un color azul.

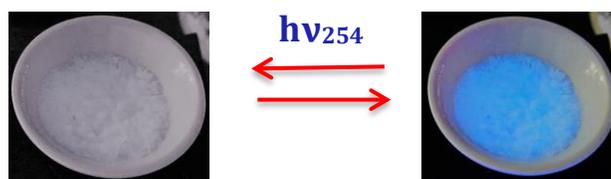


Figura 33. Emisi3n del ligante $L_1 \cdot 3HCl$ excitado con una $\lambda_{exc} = 254$ nm a temperatura ambiente.

Para obtener el espectro de emisi3n se necesita excitar en el m\&ax;imo de absorci3n (que en este caso es de 260 nm aproximadamente). El espectro de emisi3n del ligante $L_1 \cdot 3HCl$ a temperatura ambiente se muestra en la Figura 34 en el que se observa la transici3n de emisi3n del singulete excitado (S_1) al singulete basal (S_0) [85, 86].

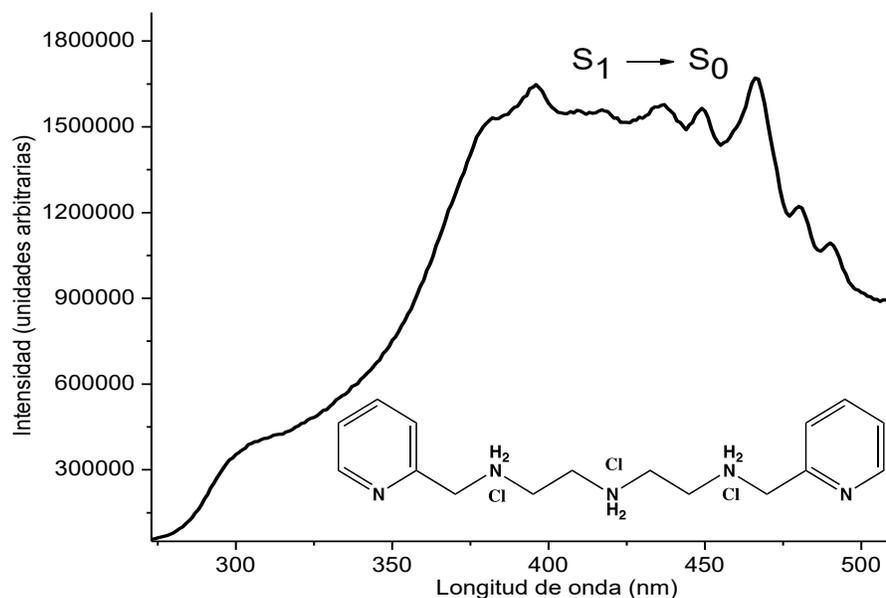


Figura 34. Espectro de emisión en estado sólido del ligante $L_1 \cdot 3HCl$ excitado con una $\lambda_{exc} = 260$ nm a temperatura ambiente.

6.2. Nuevos compuestos $[Ln(L_1)(NO_3)]^{2+}$ ($Ln^{3+} = Nd, Eu, Gd, Tb, Er$ y Lu)

Estos compuestos presentan una apariencia microcristalina y poseen coloraciones tenues que son características de compuestos de lantánidos, esto porque los colores se deben a las transiciones f-f que están prohibidas por Laporte pero permitidas por espín.

6.2.1. Caracterización de $[Nd(L_1)(NO_3)](Cl)_2$ (1)

La reacción entre el ligante L_1 y el nitrato de $Nd(III)$ forma un sólido color violeta que precipita del medio de reacción. Éste compuesto funde a 280 °C y se caracteriza por IR, RMN de 1H y EPR. El producto es parcialmente soluble en agua e insoluble en DMSO, DMF, acetona, etanol, metanol y acetonitrilo.

- **Espectroscopia de Infrarrojo**

A partir del espectro de IR del compuesto se observan unas señales en 3292 , 3226 y 3201 cm^{-1} que se asignan a los N-H coordinados. También se ven las señales debido a la parte alifática y amínica del ligante con modificaciones en la región de $2700-2300$ cm^{-1} , en donde se percibe que desaparecen las señales correspondientes a las aminas protonadas. Se observan señales muy intensas en 1488 y 1287 cm^{-1} que se asignan a nitratos coordinados, ya que la diferencia de energía entre las señales es de 201 cm^{-1} , esto indica que el nitrato está como ligante quelato [87]. En la Tabla 10 se muestra las señales más importantes asignadas para este compuesto.

Tabla 10. Señales características del espectro de IR del compuesto 1

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3292, 3226 y 3201	N-H
3066	C-H _{v-arom}
2948 y 2879	C-H _{alif}
2935, 2910 y 2860	C-H _{CH2}
1603, 1569, 1463 y 1445	C=C y C=N _{arom}
1488 y 1287	NO ₃
770 y 762	C-H _{δ-arom}

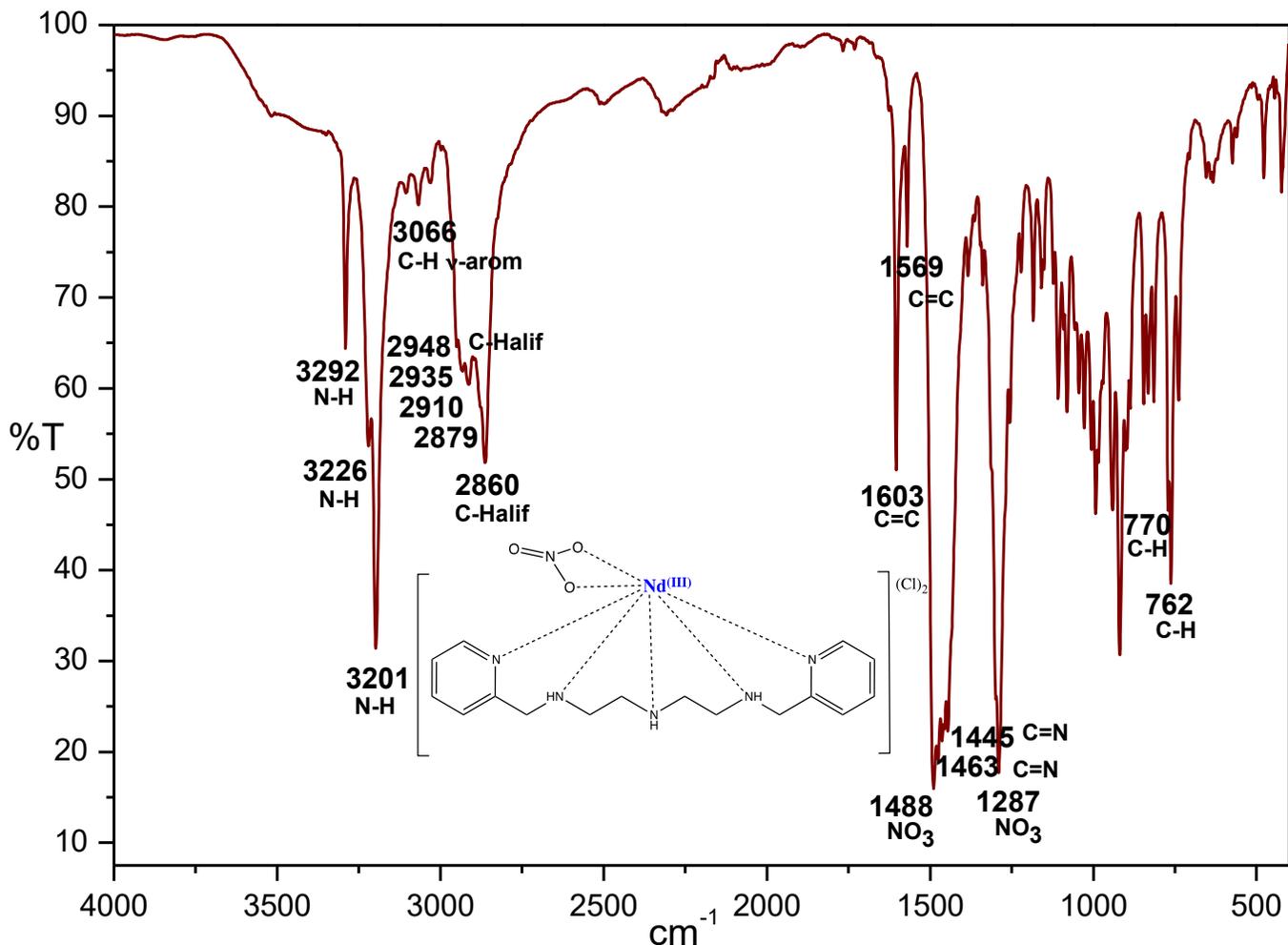


Figura 35. Espectro de IR de reflectancia de ATR del compuesto 1.

El análisis elemental obtenido coincide para una fórmula $[\text{Nd}(\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5)(\text{NO}_3)](\text{Cl})_2$. En el espectro de IR se puede observar que existen las señales de nitratos coordinados en 1488 y

en 1287 cm^{-1} cuya diferencia de 201 cm^{-1} es diagnóstica de un modo de coordinación bidentado [87]. En una prueba adicional se agrega AgNO_3 a una disolución de este compuesto, en donde se observa la precipitación de un sólido blanco, con lo que se confirma la presencia de cloruros en el compuesto ($\text{AgNO}_{3(\text{ac})} + \text{Cl}^-_{(\text{ac})} \longrightarrow \text{AgCl}_{(\text{s})} + \text{NO}_3^-_{(\text{ac})}$). Se cree que los cloruros están fuera de la esfera de coordinación, ya que si estuvieran coordinados no serían tan lábiles para ser desplazados fuera de la esfera de coordinación. La estructura propuesta de acuerdo con los resultados de las técnicas descritas, se muestra en la Figura 36.

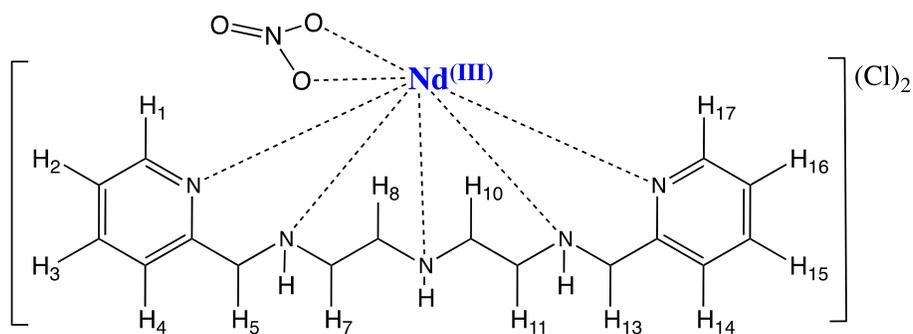


Figura 36. Estructura propuesta para el compuesto 1

- **Resonancia magnética nuclear de ^1H**

Los experimentos de RMN para este compuesto se llevan a cabo disolviendo 15 mg de la muestra en 1 mL de agua deuterada a temperatura ambiente. La asignación de las señales se muestra en la Tabla 11 y el espectro se puede observar en la Figura 37. El ensanchamiento y desplazamiento químico de las señales de los átomos de hidrógeno aromáticos a campo bajo es alrededor de $\delta = 6\text{ ppm}$, esto se explica por la interacción del ion metálico paramagnético de neodimio con el ligante que provoca la desprotección de los protones. La caracterización por RMN de protón confirma la estructura propuesta en la Figura 36, dado que se observan y se asignan algunos de los átomos de hidrógeno del ligante desplazados con respecto al ligante libre. La sección en verde del espectro fue desconvolucionada empleando el software *MestReNova*.

Tabla 11. Señales asignadas en el espectro de RMN de ^1H para el compuesto 1

δ (ppm)	Asignación	δ (ppm)	Asignación
17.31	Amina	7.83	H4 o H14
14.66	H1 o H17; H3 o H15	7.37	H1 o H17
14.02	H4 o H14	7.02	H3 o H15
12.10	Amina	4.03	H5 y H13
10.46	Amina	2.99	H7, H8, H10 y H11
8.63	H2 y H16		

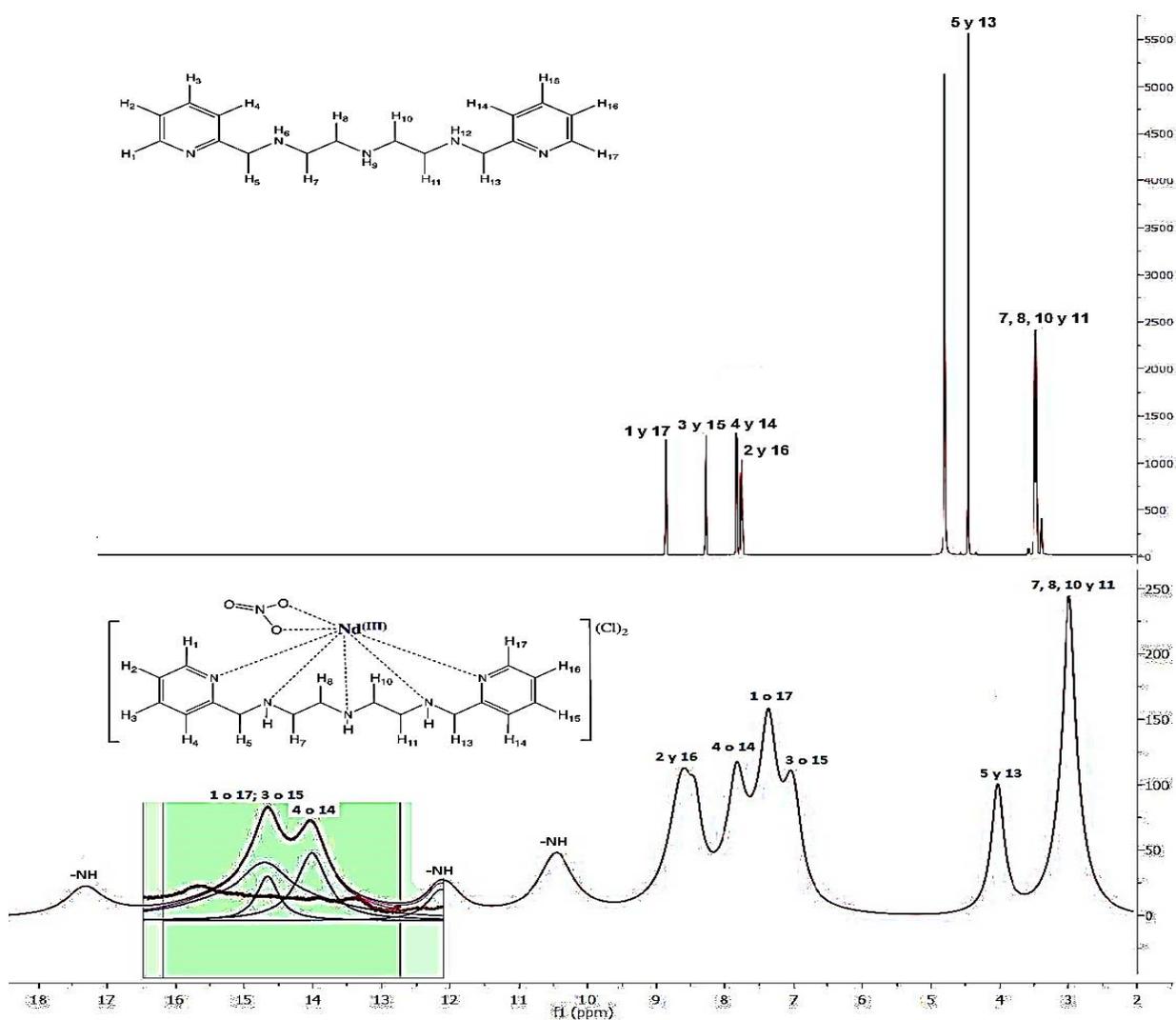


Figura 37. Espectro de ^1H RMN en 700 MHz del compuesto 1 en D_2O a 298 K. La sección en verde del espectro fue desconvolucionada empleando el software *MestReNova*.

En el espectro de ^1H RMN del compuesto **1** la señal que aparece en la región de $\delta < 3$ ppm es asignada a los átomos de hidrógeno de los metilenos que están entre los grupos NH. En la región $\delta = 3.5-5$ ppm aparece una señal que se asigna a los átomos de hidrógeno de los carbonos adyacentes a los anillos de piridina, y los átomos de hidrógeno más desprotegidos aparecen en $\delta = 6-17$ ppm, cuyas señales se asignan a los átomos de hidrógeno de las piridinas, además, se observan también las tres señales correspondientes a los átomos de hidrógeno de las aminas secundarias (NH).

- **Resonancia paramagnética electrónica**

Se obtiene el espectro de EPR de la muestra a una temperatura de 298 K, en banda-X con una frecuencia de 9.865357 GHz. El espectro que se obtiene para este compuesto va desde 0 hasta 9000 Gauss. En este espectro (Figura 38) aparecen señales a campos bajos ($g \approx 267.33$ y $g \approx 114.57$) muy asimétricas, anchas e intensas que poseen valores de g mayores a los de ion libre, lo que es una evidencia importante de que se está dando la formación del enlace metal-ligante. El espectro se divide en 3 secciones de 1000-3000 (Figura 39), de 3000-6000 (Figura 40) y 6000-9000 (Figura 41) Gauss. En estos hay aproximadamente 12, 8 y 8 señales respectivamente. Todas las señales que se observan en los espectros se atribuyen a la mezcla de varios isótopos con diferentes momentos nucleares. Los isótopos de neodimio 142, 144 y 146 tienen un espín nuclear $I=0$ (abundancia natural 79.5 %), mientras que los isótopos de neodimio 143 y 145 con espín nuclear $I= 7/2$ (abundancia natural de 12.2 % y 8.3 % respectivamente) generan un patrón hiperfino compuesto de 16 señales. En un espectro típico de Nd^{3+} se esperarían observar un patrón de 16 señales, sin embargo, debido a que en la muestra en estudio hay microcristales, estos se orientarán de manera diferente dependiendo de la dirección del campo magnético aplicado, generando así su propia respuesta en el espectro de EPR. Es por eso que se observan dichas señales. En la literatura se observan, que éstas señales son equivalentes a las que informa Prokhorov, quien estudió la dependencia a lo largo de las direcciones en X, Y y Z de un cristal de $\text{KNd}(\text{WO}_4)_2$ [88]. Algo inesperado fue el observar estas señales a temperatura ambiente, ya que solo el Gd^{3+} , el Tb^{4+} y el Eu^{2+} se pueden observar a temperatura ambiente. Lo que puede indicar que este tipo de sistemas poseen una relajación lenta provocada por el ligante al coordinarse con el Nd.

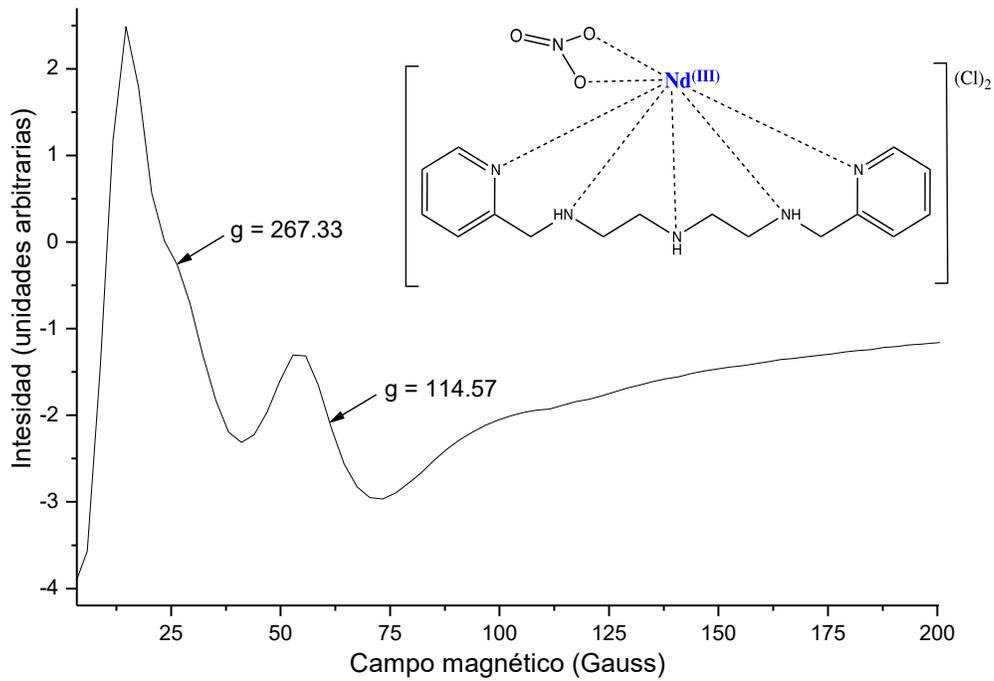


Figura 38. Espectro de EPR en polvo del compuesto **1** a 298 K de 0 a 200 Gauss.

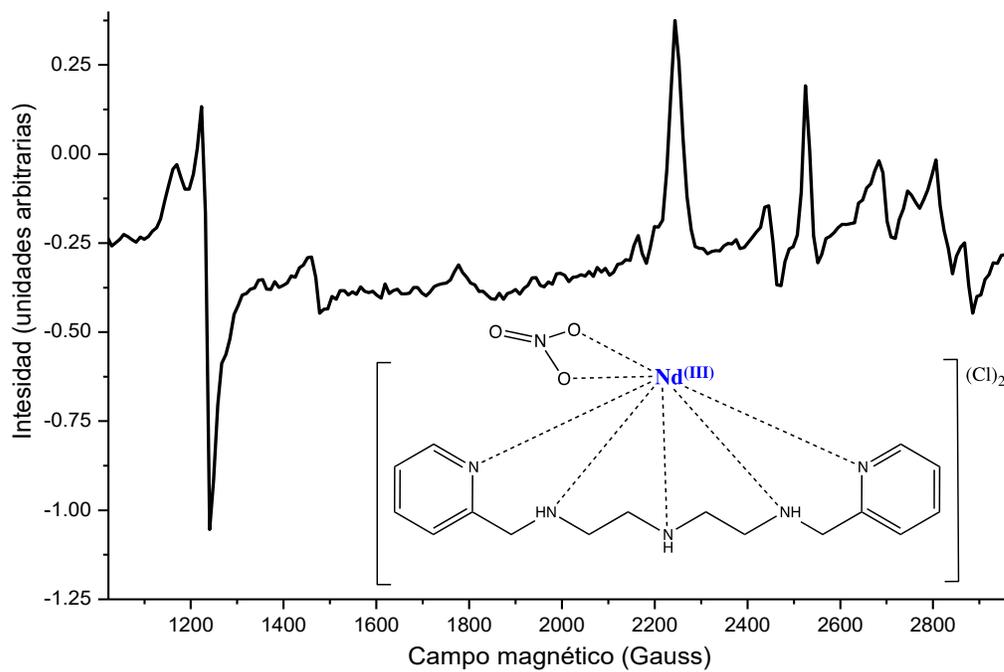


Figura 39. Espectro de EPR en polvo del compuesto **1** a 298 K de 1000 a 3000 Gauss.

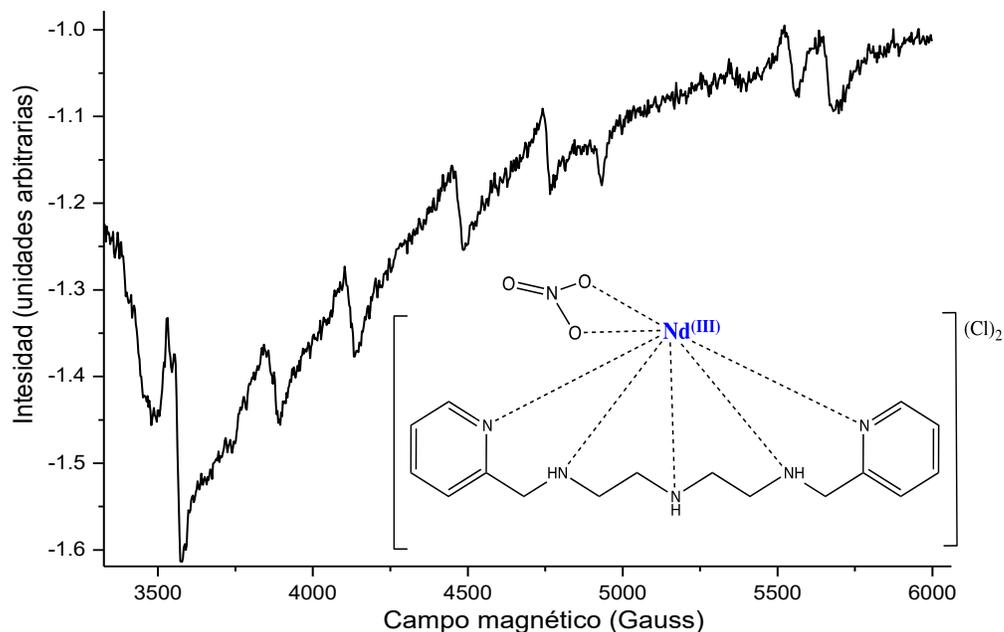


Figura 40. Espectro de EPR en polvo del compuesto 1 a 298 K de 3000 a 6000 Gauss.

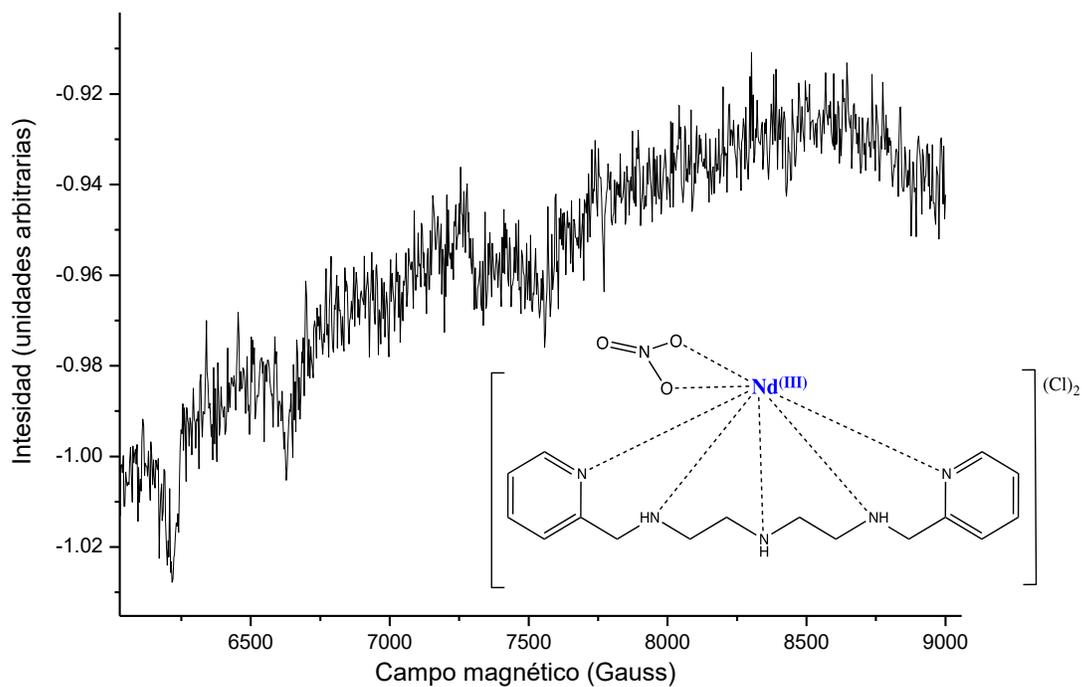


Figura 41. Espectro de EPR en polvo del compuesto 1 a 298 K de 6000 a 9000 Gauss.

6.2.2. Caracterización de [Eu(L₁)(NO₃)](Cl)₂ (2)

El producto obtenido de la reacción entre el ligante L₁ y el Eu(III) es un sólido color blanco que precipita directamente de la mezcla de reacción. Este compuesto posee una apariencia

cristalina, brillante y tiene un punto de descomposición de 180 °C. Se caracteriza por análisis elemental y espectroscopía de IR, EPR y RMN de ^1H , ^{13}C y HSQC. Además se llevan a cabo los estudios de luminiscencia obteniendo los espectros de absorción y emisión de dicho compuesto.

- **Espectroscopía de Infrarrojo**

El espectro de IR del compuesto **2**, mostrado en la Figura 46, presenta señales de intensidad media en 3291, 3221 y 3199 cm^{-1} (correspondientes a vibraciones de los N-H coordinados), señales en 2950 y 2882 cm^{-1} (para metilos), y otras en 2936, 2911 y 2863 cm^{-1} (características de metilenos). Las señales en 1604, 1571, 1464, 1456 y 1446 cm^{-1} se asignan a los anillos piridínicos, y el patrón de monosustitución se identifica en 771 y 762 cm^{-1} . En 1490 y 1290 cm^{-1} aparecen los nitratos coordinados que están actuando como ligante quelato bidentado porque la diferencia entre estas dos señales es de 200 cm^{-1} [87].

Tabla 12. Señales características del espectro de IR del compuesto **2**

Número de onda (cm^{-1})	Asignación
3291, 3221 y 3199	N-H
3067	C-H _{v-arom}
2950 y 2882	C-H _{alif}
2936, 2911 y 2863	C-H _{CH2}
1604, 1571, 1464, 1456 y 1446	C=C y C=N _{arom}
1490 y 1290	NO ₃
771 y 762	C-H _{δ-arom}

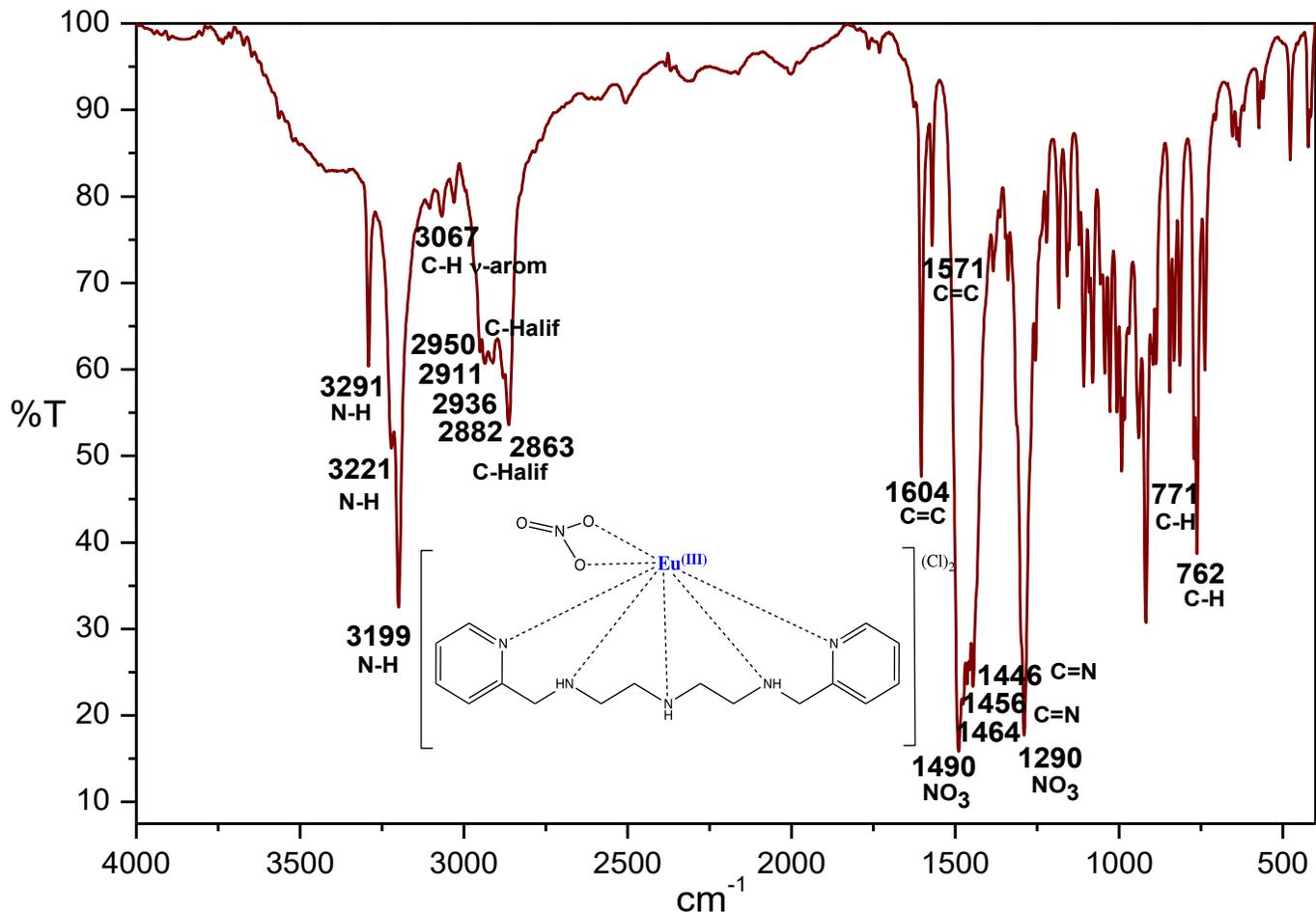


Figura 42. Espectro de IR por reflectancia de ATR para el compuesto 2.

El análisis elemental se ajusta para una fórmula [Eu(C₁₆H₂₃N₅)(NO₃)](Cl)₂, que mediante el espectro de IR se observa que el nitrato está coordinado bidentadamente [87]. Se cree que los cloruros se encuentran fuera de la esfera de coordinación porque al realizar la prueba de nitrato de plata se observa la formación de cloruro de plata, que es un sólido blanco insoluble ($\text{AgNO}_{3(\text{ac})} + \text{Cl}^{-}_{(\text{ac})} \longrightarrow \text{AgCl}_{(\text{s})} + \text{NO}_{3}^{-}_{(\text{ac})}$). Esto porque si estuvieran coordinados los cloruros estarían unidos fuertemente al ion lantánido por lo que no serían tan lábiles para ser desplazados fuera de la esfera de coordinación. En la Figura 43, se propone la estructura para el compuesto 2.

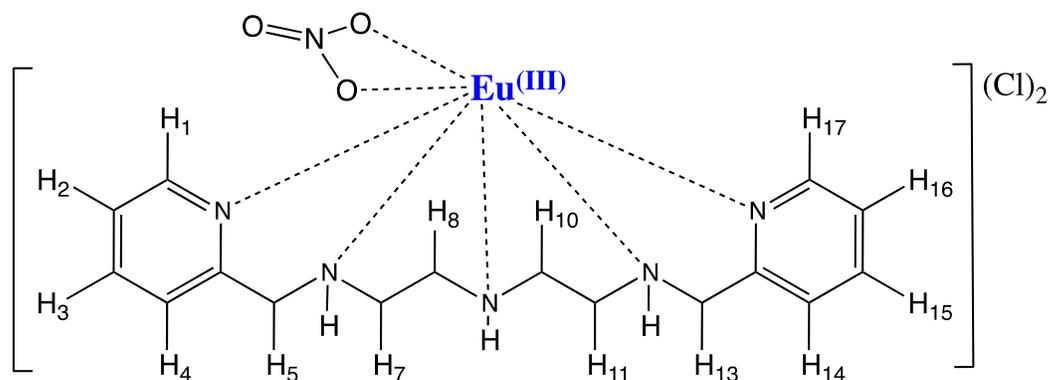


Figura 43. Estructura propuesta para el compuesto **2**.

- **Resonancia magnética nuclear de ^1H**

Las RMN de ^1H y ^{13}C , se llevan a cabo disolviendo 20 mg de muestra en 1 mL de agua deuterada a temperatura ambiente. Al comparar el espectro de RMN- ^1H (Figura 44) del compuesto de coordinación con el respectivo espectro del ligante libre, es posible observar modificaciones en los desplazamientos químicos y la aparición de nuevas señales (que pueden deberse a la pérdida de simetría por la formación del enlace de coordinación). En la Tabla 13 se muestran las señales asignadas para cada átomo de hidrógeno del compuesto **2**.

Tabla 13. Señales asignadas en el espectro de RMN de ^1H para el compuesto **2**

δ (ppm)	Asignación	Tipo de señal	Integración
16.39	Amina	Singulete	1H
14.02	Amina	Singulete	1H
8.37	H1 y H17	Doblete	2H
7.75	H3 y H15	Triplete	2H
7.34	H4 y H14	Doblete	2H
7.29	H2 y H16	Triplete	2H
6.52	Amina	Singulete	1H
4.10	H5 y H13	Singulete	4H
3.02	H8 y H10	Triplete	4H
2.09	H7 Y H11	Triplete	4H

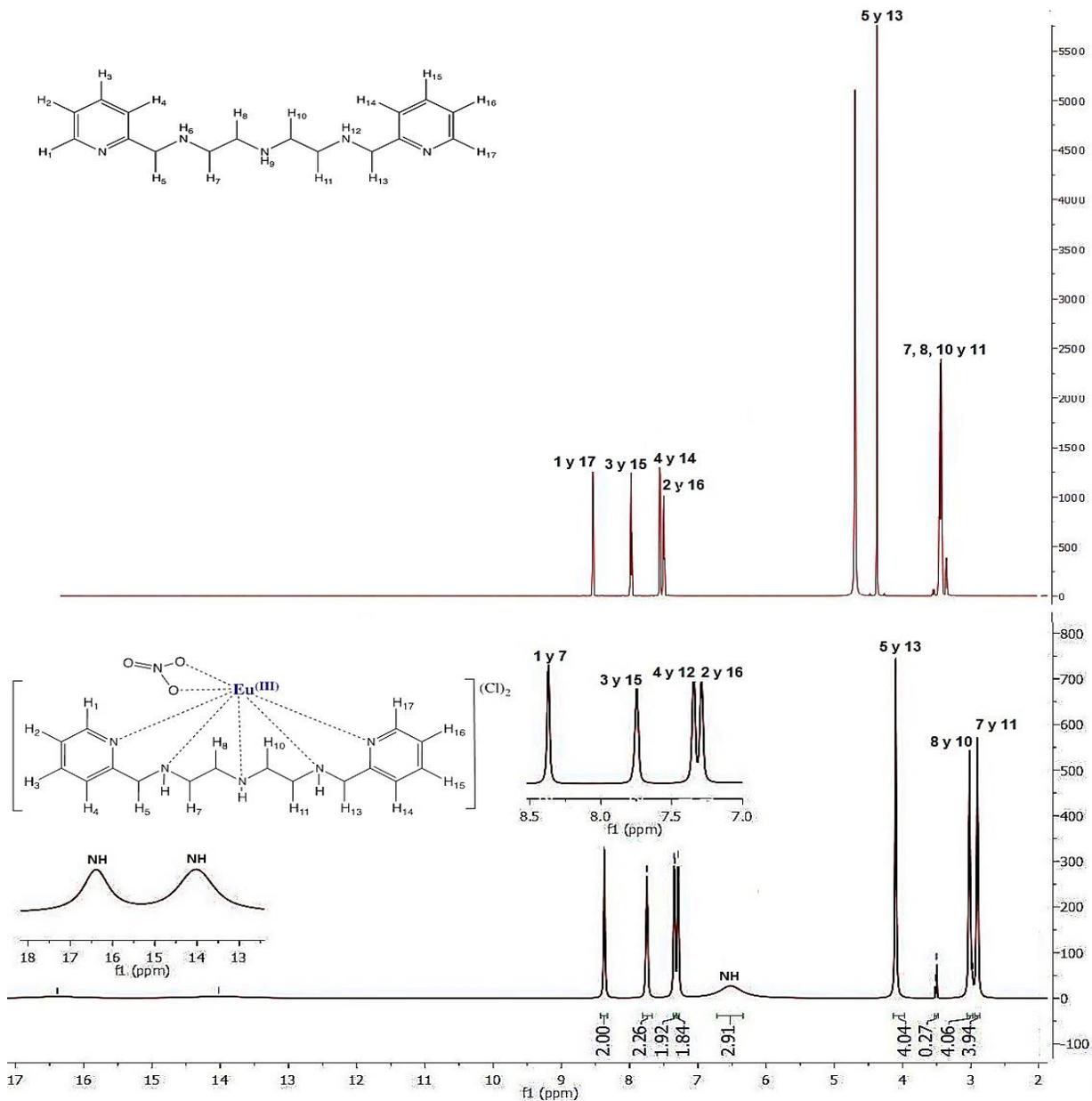


Figura 44. Espectro de ¹H RMN en 700 MHz del compuesto **2** en D₂O a 298 K.

Del espectro de ¹H RMN del compuesto **2** se pueden identificar los átomos de hidrógeno asignados a los anillos piridínicos en la región que comprende de 7 a 9 ppm. La señal que aparece en 4.10 ppm es asignada a los átomos de hidrógeno de los carbonos adyacentes a los anillos piridina, mientras que las señales exhibidas a 3.02 y 2.09 ppm corresponden a los hidrógenos que están entre los grupos NH. Es importante mencionar que estas dos últimas señales no son equivalentes como en el espectro del ligante libre, esto se debe a los cambios estructurales en el ligante que son inducidos por el enlace del centro metálico.

- **Resonancia magnética nuclear de ^{13}C**

En el espectro de RMN ^{13}C se encuentran las señales para los distintos carbonos presentes en la molécula propuesta en la Figura 43. En la tabla 14 se muestran las señales asignadas para el compuesto **2**, en el que se observa que el C16 y C1 no son equivalentes como en el espectro del ligante libre, esto porque al formar el compuesto de coordinación, el ambiente químico de los núcleos C16 y C1 es diferente y se logra la separación de estas señales. Las señales anchas que aparecen alrededor de 65-100 ppm se atribuyen a un compuesto de Eu^{2+} que se forma como un subproducto de la reacción.

Tabla 14. Señales asignadas en el espectro de RMN de ^{13}C para el compuesto **2**

δ (ppm)	Asignación
152.43	C5 y C12
148.97	C16
148.14	C1
138.39	C14 y C3
123.97	C15 y C2
123.74	C13 y C4
51.50	C6 y C11
45.80	C8 y C9
44.83	C7 y C10

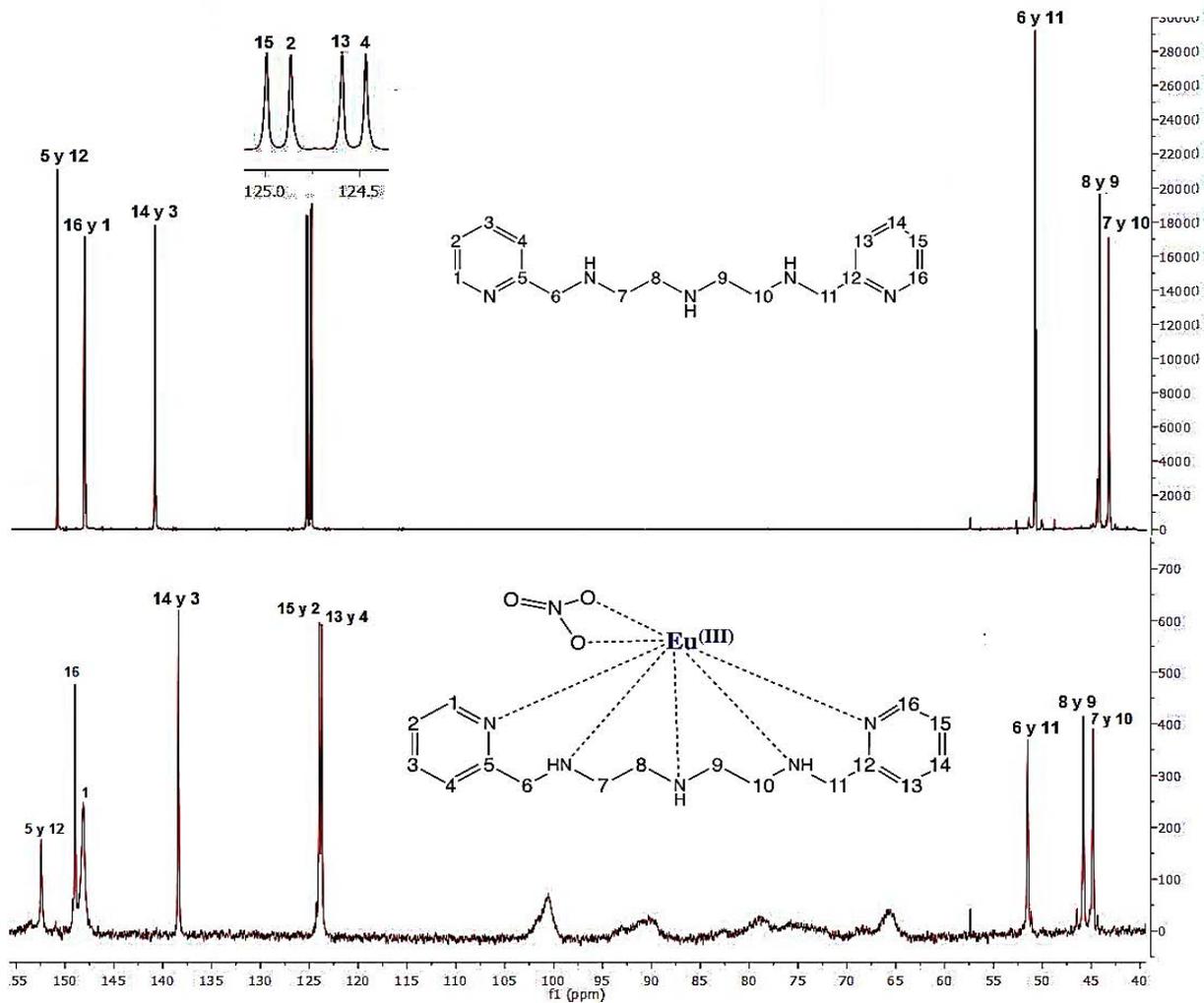


Figura 45. Espectro de ^{13}C RMN en 700 MHz del compuesto **2** en D_2O a 298 K.

- **Correlación heteronuclear simple cuanto (HSQC)**

El espectro de HSQC permite confirmar las señales del espectro de ^{13}C de acuerdo a la correlación con sus respectivos átomos de hidrógeno, simplificando de esta manera la asignación de las señales para este sistema. En la región de 40 a 60 ppm (Figura 46) se observa que hay tres señales de carbono en 44.32, 45.78 y 51.47 ppm, estas señales de carbono tienen acoplamiento con los átomos de hidrógeno que están en 2.90, 3.02 y 4.10 ppm respectivamente. Con esta información se puede asociar la señal de 44.32 ppm a C7 y C10, la señal de 45.78 ppm a C8 y C10 y la señal de 51.47 ppm se atribuye al C6 y C11. En la región de 120 a 150 ppm (Figura 47) aparecen las señales de los carbonos aromáticos con sus respectivos átomos de hidrógeno. La señal alrededor de 152 ppm se debe a los carbonos C5 y C12, los cuales, al ser cuaternarios, no tienen ningún átomo de hidrógeno, por ende no se

observa ningún acoplamiento con átomos de hidrógeno. En la Tabla 15 se observan las correlaciones entre las señales asignadas a los carbonos con sus respectivos protones.

Tabla 15. Señales asignadas en el espectro de RMN de HSQC para el compuesto **2**

^{13}C $-\delta$ (ppm)	^{13}C -Asignación	^1H $-\delta$ (ppm)	^1H -Asignación
148.62	C1 y C16	8.37	H1 y H17
138.03	C3 y C14	7.75	H3 y H15
123.81	C2 y C15	7.29	H2 y H16
123.68	C4 y C13	7.34	H4 y H14
51.47	C6 y C11	4.10	H5 y H13
45.78	C8 y C9	3.02	H8 y H9
44.32	C7 y C10	2.90	H7 y H11

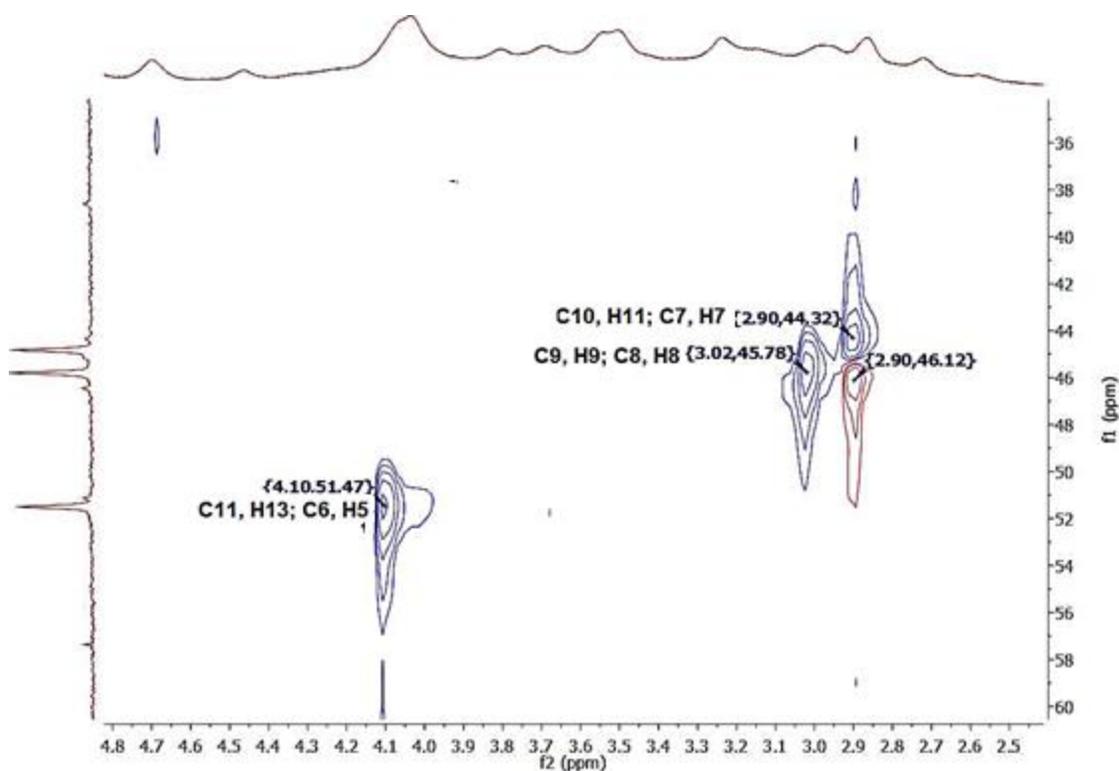


Figura 46. Espectro de HSQC RMN en 700 MHz del compuesto **2** en D_2O a 298 K.

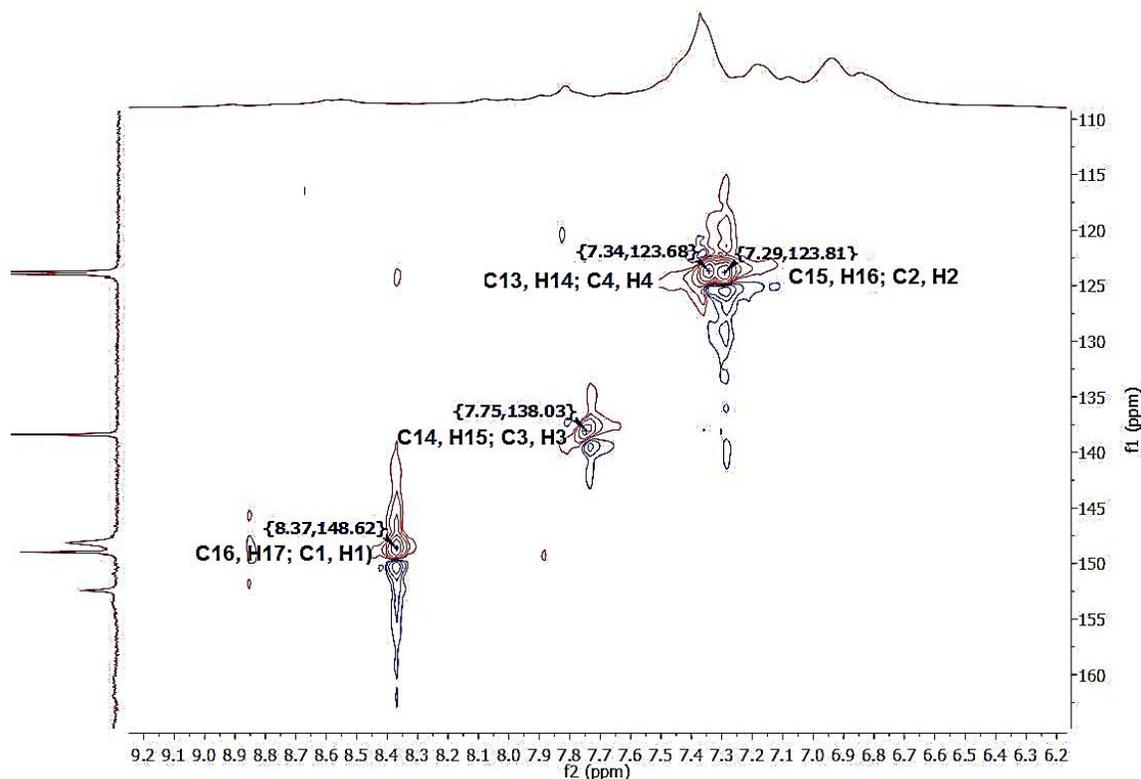


Figura 47. Espectro de HSQC RMN en 700 MHz del compuesto **2** en D₂O a 298 K.

Las RMN de protón, carbono y HSQC concuerdan con la estructura propuesta en la Figura 43. El desplazamiento químico que sufren las señales en los espectros del compuesto de Eu son relativamente pequeños en comparación con las que sufre el compuesto de neodimio ($\delta = 6$ ppm), ya que solo sufre un desplazamiento de alrededor de $\delta = -0.2$ ppm en protón y $\delta = -1.5$ ppm en carbono, en comparación con el ligante libre. Los desplazamientos son diferentes porque dependen del momento magnético del ion y de la interacción fuerte o débil metal-ligante.

- **Resonancia paramagnética electrónica**

El espectro de EPR (Figura 48) de la muestra se realizó a una temperatura de 77 K en banda-X. En este espectro aparecen señales a campos bajos ($g \approx 55.60$ y $g \approx 33.36$) que se asocian a la gran separación de campo 0 del estado basal del Eu^{2+} , que resulta de la mezcla del estado basal con funciones de onda de estados energéticos más altos [89]. También aparecen absorciones localizadas en $g \approx 5.78$, 3.42 y 2.70 conocidas como espectro “U” que son típicas de un Eu^{2+} [65]. Las señales que salen alrededor de $g \approx 2.49$ y 2.07 se asocian a la estructura hiperfina de los isótopos $^{151}\text{Eu}(\text{II})$ y $^{153}\text{Eu}(\text{II})$, que se caracterizan por tener un espín nuclear de

$l=5/2$. La presencia de Eu^{2+} se debe a la formación de un subproducto. Las condiciones utilizadas para registrar el espectro fueron: potencia de 5.10 mW y una frecuencia de 9.348146 GHz. Debido a la gran sensibilidad de la técnica de EPR se logra observar el Eu^{2+} . El Eu^{3+} no se observa por EPR porque el estado fundamental, 7F_0 no está degenerado. Tiene un $S=3$ que significa que es un EPR silencioso.

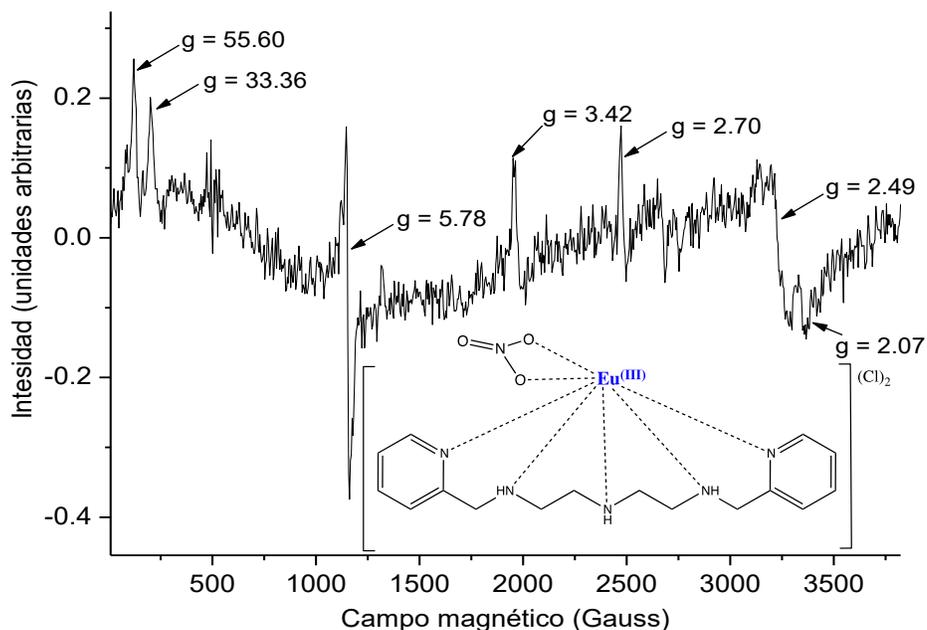


Figura 48. Espectro de EPR en polvo del compuesto **2** a 77 K.

- **Espectro de absorción electrónica en la región UV-visible**

El espectro electrónico de la muestra (Figura 49) presenta un máximo de absorción en 260 nm. Esta señal se debe a la transición del estado singulete basal (S_0) al estado singulete excitado (S_1) del ligante [85, 86], ya que no es posible observar las transiciones $4f \rightarrow 4f$, porque estas señales son muy débiles debido a que las transiciones están prohibidas por Laporte, pero permitidas por espín. Estas transiciones se logran observar por espectroscopía de emisión porque es tres órdenes de magnitud más sensible que la espectroscopía de absorción. Al conocer el máximo de absorción del complejo se debe excitar a dicha longitud de onda (260 nm), esto para observar si existe la transferencia de energía ligante-metal mejor conocido como efecto antena.

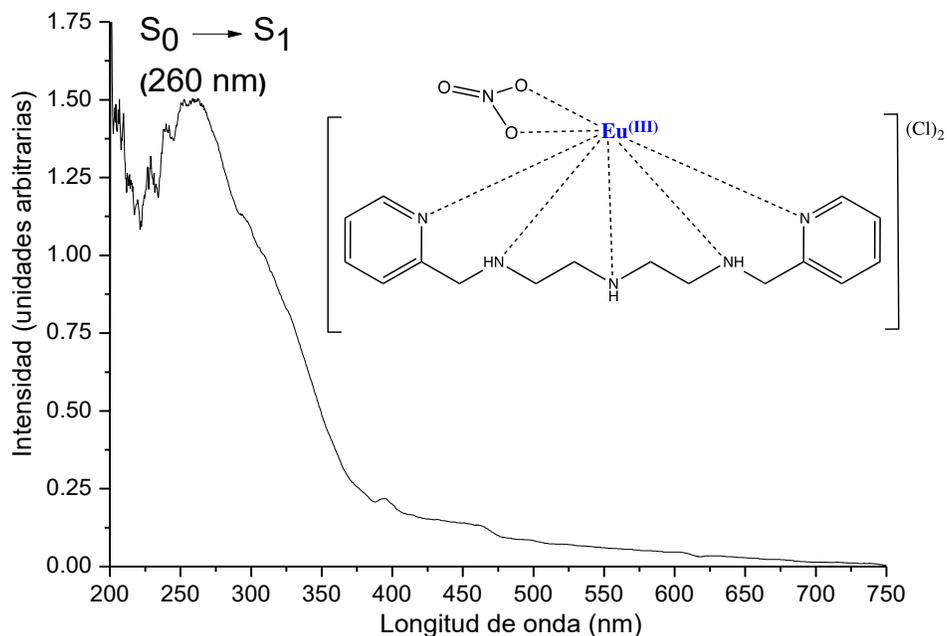


Figura 49. Espectro de absorción en estado sólido del compuesto **2**.

• **Espectro electrónico de emisión**

Se excita el compuesto con una lámpara de UV-Visible de 254 nm y se logra observar un cambio de color de blanco a rosa (Figura 50).

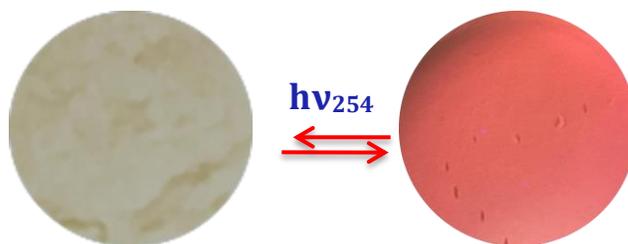


Figura 50. Emisión del compuesto **2** excitado con una $\lambda_{exc} = 254$ nm a temperatura ambiente.

De acuerdo a lo observado se decide medir el espectro de emisión (Figura 51) a temperatura ambiente excitando a 260 nm. En el espectro se muestran las transiciones características para el ion Eu^{3+} que se asocian a transiciones $4f \rightarrow 4f$. En la Figura 2 de los antecedentes (página 4) se observa el diagrama de niveles energéticos para las transiciones $4f$ de los lantánidos en estado de oxidación III. La luminiscencia mostrada por el compuesto **2** muestra una señal débil centrada en 578 nm, asociada a las transiciones ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$. De igual manera existe otra señal de mayor intensidad que se divide en 2 señales centrados en 587 y 591 nm asociados a la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. Las señales de mayor intensidad se dividen en 2 señales centrados en 611 y 617 nm, y que se asigna a la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Esta transición es conocida como

transición hipersensible porque la intensidad es influenciada por la simetría local del Eu^{3+} (que indica una baja simetría). También existe la presencia de una señal de baja intensidad en 648 nm que se asocia a la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$. La señal que se divide en 3 señales centradas en 682, 689 y 698 nm, asociadas a la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$. En la tabla 16 se muestran los valores asignados para cada transición.

Tabla 16. Transiciones del compuesto 2

Transiciones	Longitud de onda (nm)	Intensidad
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	578	Débil
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	587 y 591	Media
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	611 y 617	Fuerte
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	648	Débil
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	682, 689 y 698	Media

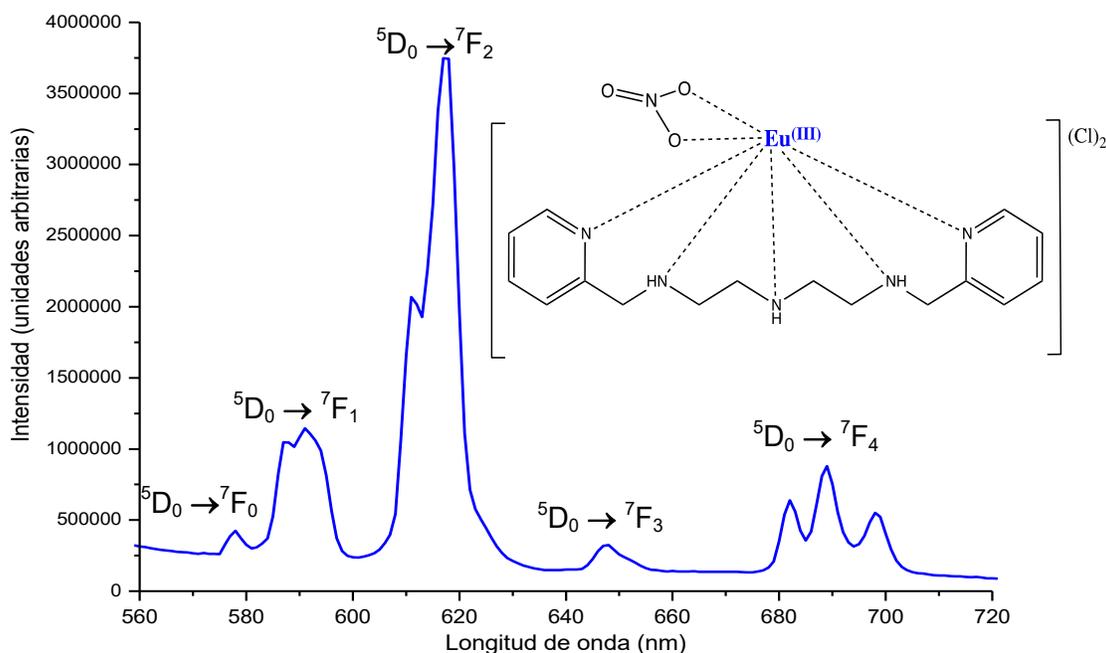


Figura 51. Espectro de emisión del compuesto 2 excitado 260 nm a temperatura ambiente.

La prueba de luminiscencia muestra que el compuesto luminisce en rojo cuando se aplica una radiación a $\lambda_{\text{exc}} = 260$ nm que es donde absorbe el ligante, indicando una transferencia de energía ligante-metal mejor conocido como efecto antena.

6.2.3. Caracterización de $[\text{Gd}(\text{L}_1)(\text{NO}_3)](\text{Cl})_2$ (**3**)

El producto de la reacción de L_1 y el $\text{Gd}(\text{III})$ es un sólido de color blanco que precipita del medio de reacción y el cual se lava con etanol (4x10 mL) para remover las impurezas de LiOH y del ligante que queda sin reaccionar. El compuesto se recupera por filtración al vacío y posee una apariencia cristalina con un punto de fusión de $260\text{ }^\circ\text{C}$. Se caracteriza por análisis elemental y por espectroscopía de IR, EPR y RMN de ^1H . La caracterización de RMN es compleja debido a que el Gd presenta una relajación relativamente lenta, lo que provoca que las señales sean anchas.

- **Espectroscopía de Infrarrojo**

El espectro de IR del compuesto muestra señales correspondientes a las vibraciones de las N-H coordinadas en 3291 , 3221 y 3198 cm^{-1} , metilos en 2950 y 2875 cm^{-1} , metilenos en 2934 , 2913 y 2863 cm^{-1} y los anillos aromáticos de las piridinas en 1604 , 1570 , 1476 , 1463 y 1446 cm^{-1} . Las señales en 1490 y 1290 cm^{-1} indican la presencia de nitratos coordinados de forma bidentada, ya que la diferencia de energía es de 200 cm^{-1} [87].

Tabla 17. Señales características del espectro de IR del compuesto **3**

Número de onda (cm^{-1})	Asignación
3291, 3221 y 3198	N-H
3067	C-H _{v-arom}
2950 y 2875	C-H _{alif}
2934, 2913 y 2863	C-H _{CH2}
1604, 1570, 1463 y 1446	C=C y C=N _{arom}
1490 y 1290	NO ₃
771 y 762	C-H _{δ-arom}

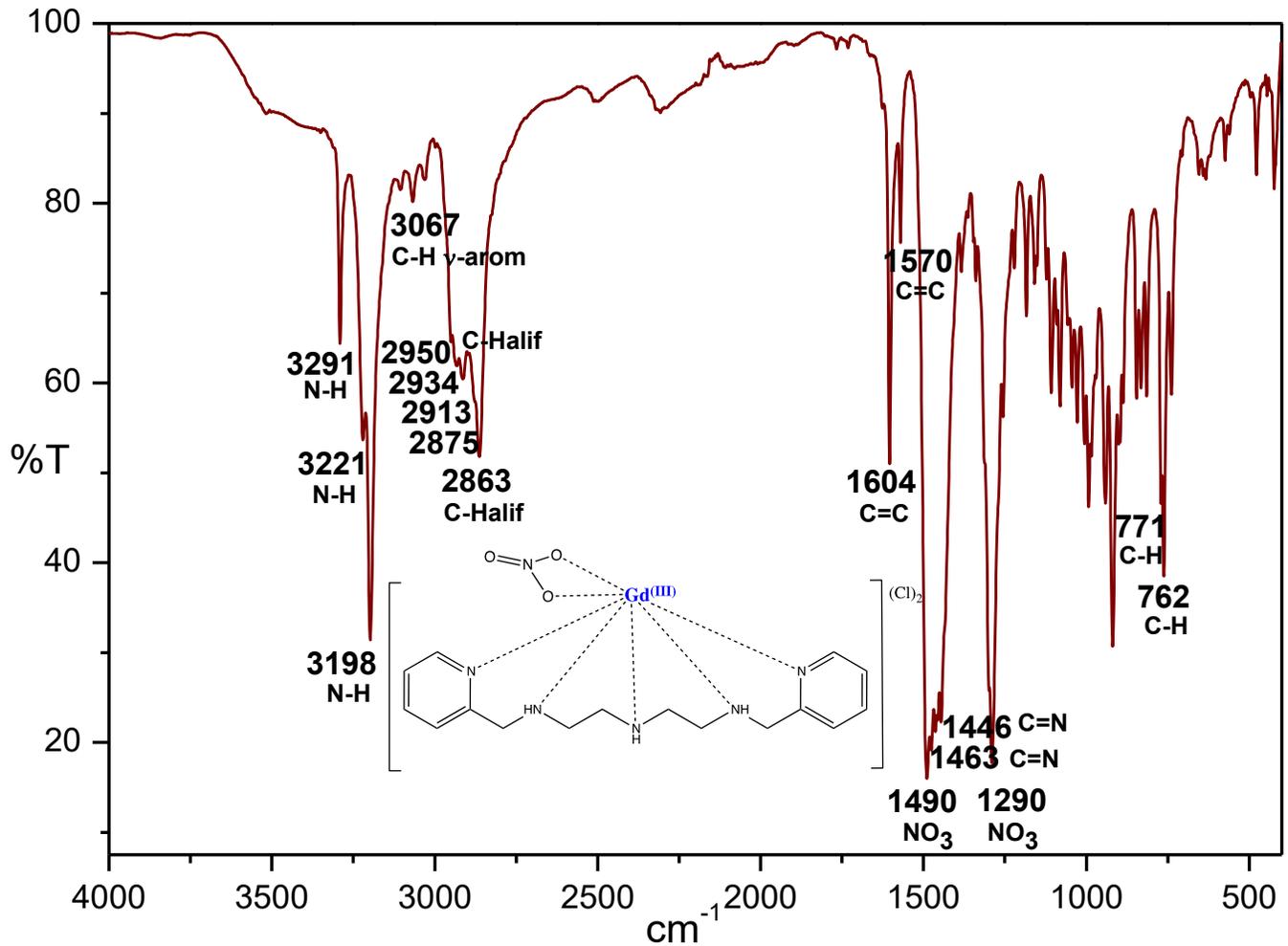


Figura 52. Espectro de IR por reflectancia de ATR para el compuesto **3**.

En la Figura 53 se propone la estructura para el compuesto **3**, el análisis elemental se ajusta para la fórmula $[\text{Gd}(\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5)(\text{NO}_3)](\text{Cl})_2$; por IR se propone que el nitrato está coordinado de forma bidentada. Se cree que los iones cloruro que se tienen en la fórmula se encuentran como contra iones, hecho que se corrobora mediante la prueba con nitrato de plata ($\text{AgNO}_{3(\text{ac})} + \text{Cl}^-_{(\text{ac})} \longrightarrow \text{AgCl}_{(\text{s})} + \text{NO}_3^-_{(\text{ac})}$), ya que si estuvieran coordinados no serían tan lábiles para ser desplazados fuera de la esfera de coordinación.

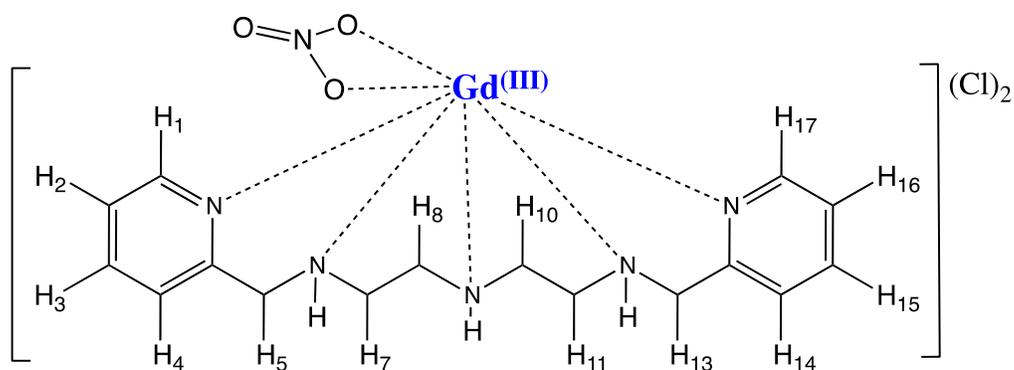


Figura 53. Estructura propuesta para el compuesto **3**.

- **Resonancia magnética nuclear de ^1H**

El espectro de RMN de ^1H se obtiene pesando 20 mg de muestra que se disuelve en 1 mL de DMSO deuterado y se calienta con una pistola de aire para disolver totalmente la muestra. El gadolinio, al tener un tiempo de relajación largo y una naturaleza paramagnética, provoca que las señales se ensanchen y que haya desplazamiento químico en las señales de los átomos de hidrógenos aromáticos de aproximadamente $\delta = 0.5$ ppm en el espectro de RMN de ^1H . Por esto no se definen todas las señales esperadas. Se aprecian algunas de las señales características del ligante que corroboran la presencia de este y además concuerda con la estructura propuesta en la Figura 53. En la Tabla 18 se muestra la asignación para los átomos de hidrógeno y el espectro de RMN se puede observar en la Figura 54. La sección en verde del espectro fue desconvolucionada empleando el software *MestReNova*.

Tabla 18. Señales asignadas en el espectro de RMN de ^1H para el compuesto **3**

δ (ppm)	Asignación
8.60	H1, H3, H15 y H17
7.81	H4 y H14
4.05	H5 y H13
2.41	H7, H8, H10 y H11

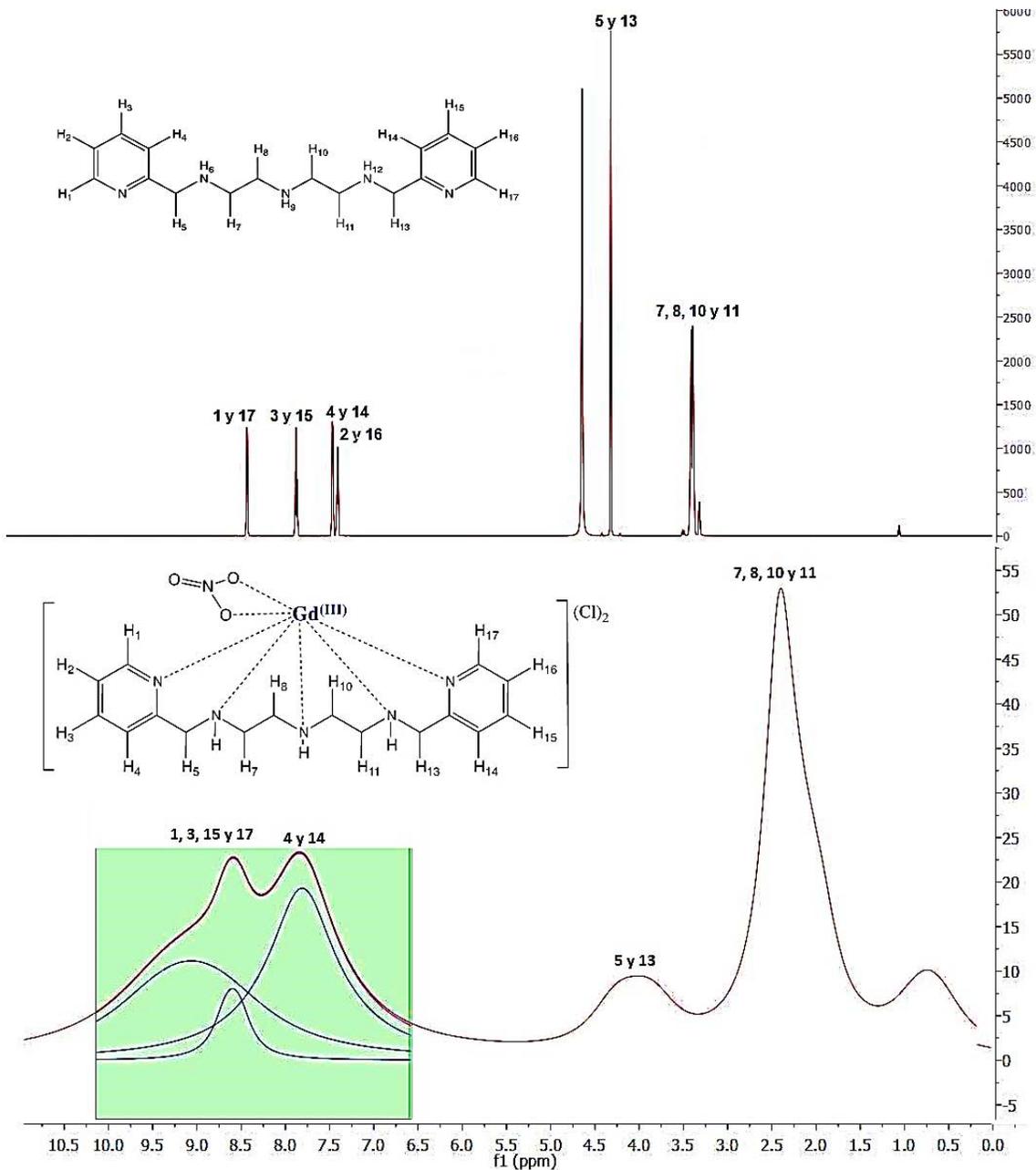


Figura 54. Espectro de ^1H RMN en 700 MHz del compuesto **3** en DMSO-D_6 a 298 K. La sección en verde del espectro fue desconvolucionada empleando el software *MestReNova*.

En el espectro se pueden asignar los núcleos de hidrógeno (H_7 , H_8 , H_{10} y H_{11}) que están entre los grupos NH , cuya señal se encuentra en 2.41 ppm. Las señales en la región de $\delta = 7$ -10 ppm corresponden a los átomos de hidrógeno de las piridinas y la señal que se aprecia alrededor de 4.05 ppm se asigna a los átomos de hidrógeno de los carbonos adyacentes a los anillos de piridina.

• **Espectroscopía de Infrarrojo**

Usando el espectro de IR (Figura 56) del producto se asignaron las señales más representativas como son las correspondientes a las vibraciones de N-H coordinadas en 3328, 3269 y 3246 cm^{-1} , las señales en 2959 y 2881 cm^{-1} para metilos, y otra en 2924 cm^{-1} asociada a metilenos. En 1601, 1567, 1465 y 1440 cm^{-1} se observan las señales características de los dobles enlaces C=N y C=C debido a los anillos de piridinas. Los nitratos están coordinados bidentadamente ya que la diferencia de energía entre las señales es de 191 cm^{-1} [87].

Tabla 19. Señales características del espectro de IR del compuesto 4

Número de onda (cm^{-1})	Asignación
3405	O-H
3328, 3269 y 3246	N-H
3061 y 3019	C-H _{v-arom}
2959 y 2881	C-H _{alif}
2924	C-H _{CH2}
1601, 1567, 1465 y 1440	C=C y C=N _{arom}
1485 y 1294	NO ₃
773 Y 738	C-H _{δ-arom}

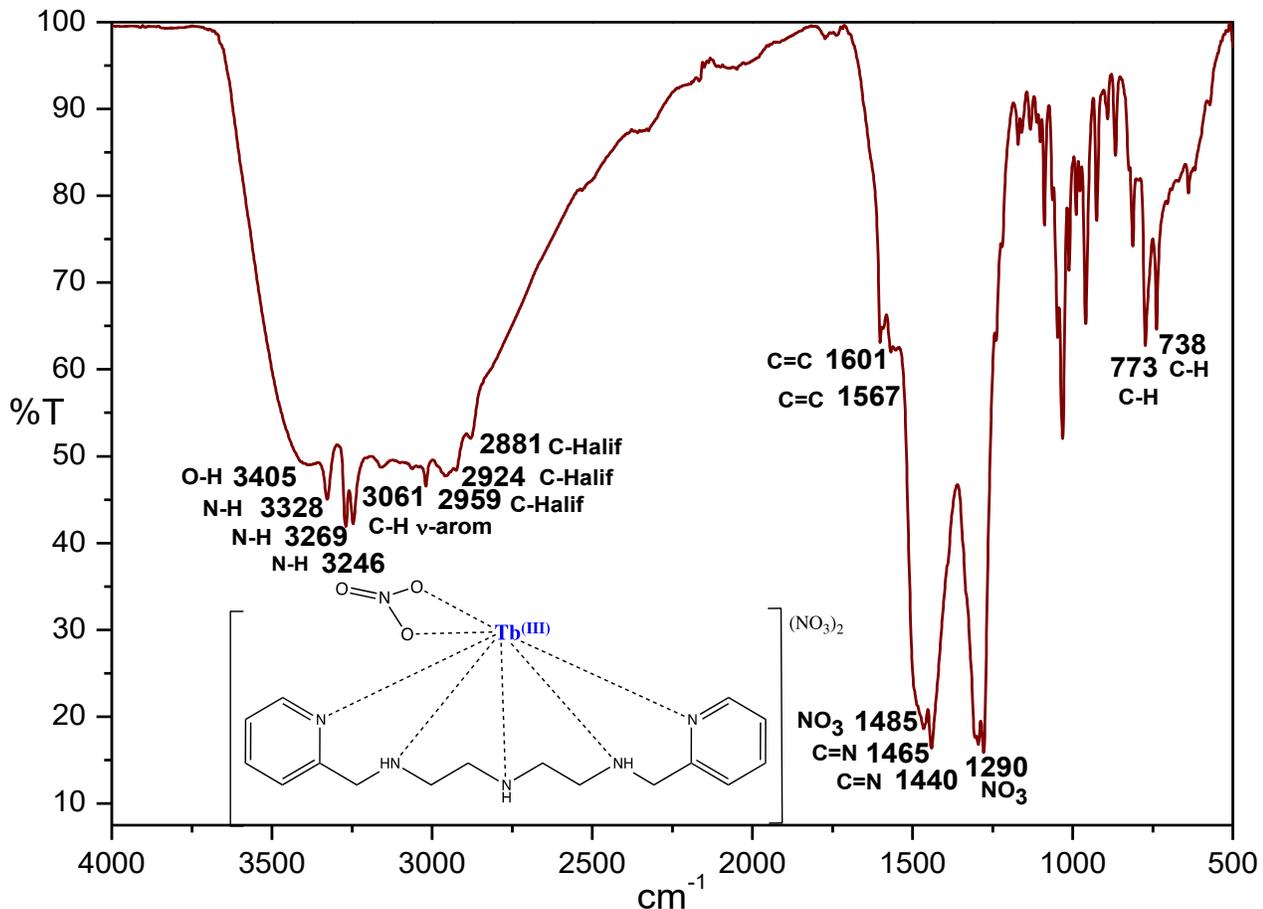


Figura 56. Espectro de IR por reflectancia de ATR para el compuesto 4.

El análisis elemental se ajusta para una fórmula $[Tb(C_{16}H_{23}N_5)(NO_3)](NO_3)_2$. Por medio del espectro de IR se observa que hay nitratos coordinados de forma bidentada y también se propone que éste compuesto está hidratado por la señal que aparece en 3405 cm^{-1} , debida a la vibración O-H. La estructura propuesta, a partir de estas técnicas realizadas, se muestra en la Figura 57.

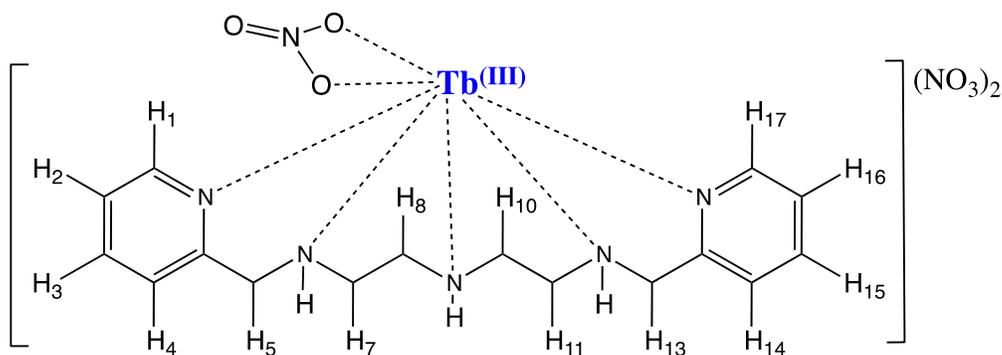


Figura 57. Estructura propuesta para el compuesto 4.

- **Resonancia magnética nuclear de ^1H**

La RMN de ^1H (Figura 58) se lleva a cabo disolviendo 15 mg de muestra en 1 mL de DMSO- d_6 a temperatura ambiente. En la Tabla 20 se muestran las señales asignadas para los átomos de hidrógenos más representativos del compuesto. Dichas señales concuerdan con la estructura propuesta en la Figura 57. Las señales se ensanchan y sufren un pequeño desplazamiento en comparación con el ligante libre.

Tabla 20. Señales asignadas en el espectro de RMN de ^1H para el compuesto **4**

δ (ppm)	Asignación
8.58	H1 y H17
7.81	H3 y H15
7.50	H4 y H14
7.31	H2 y H16
2.79	H7, H8, H10 y H11

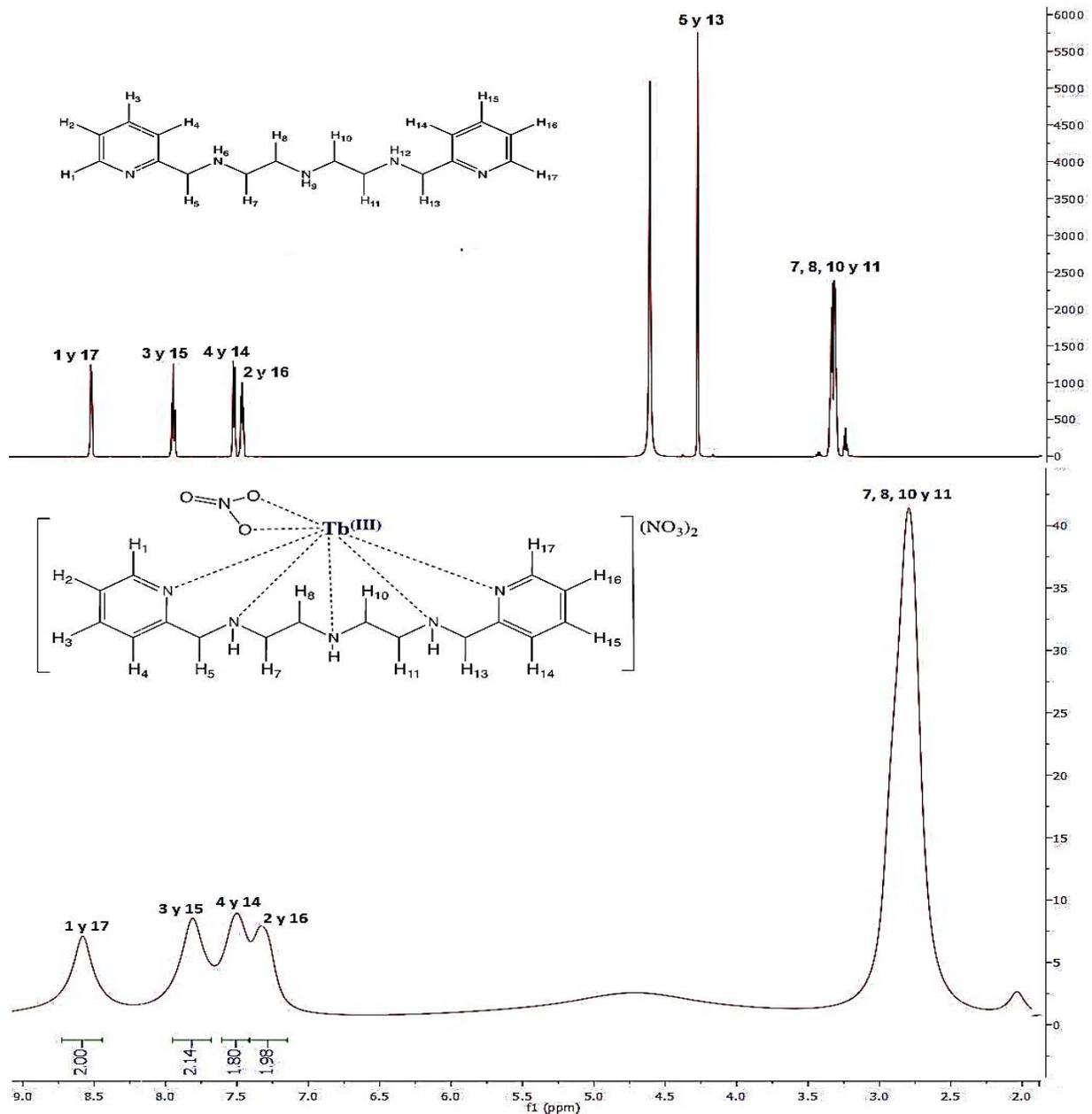
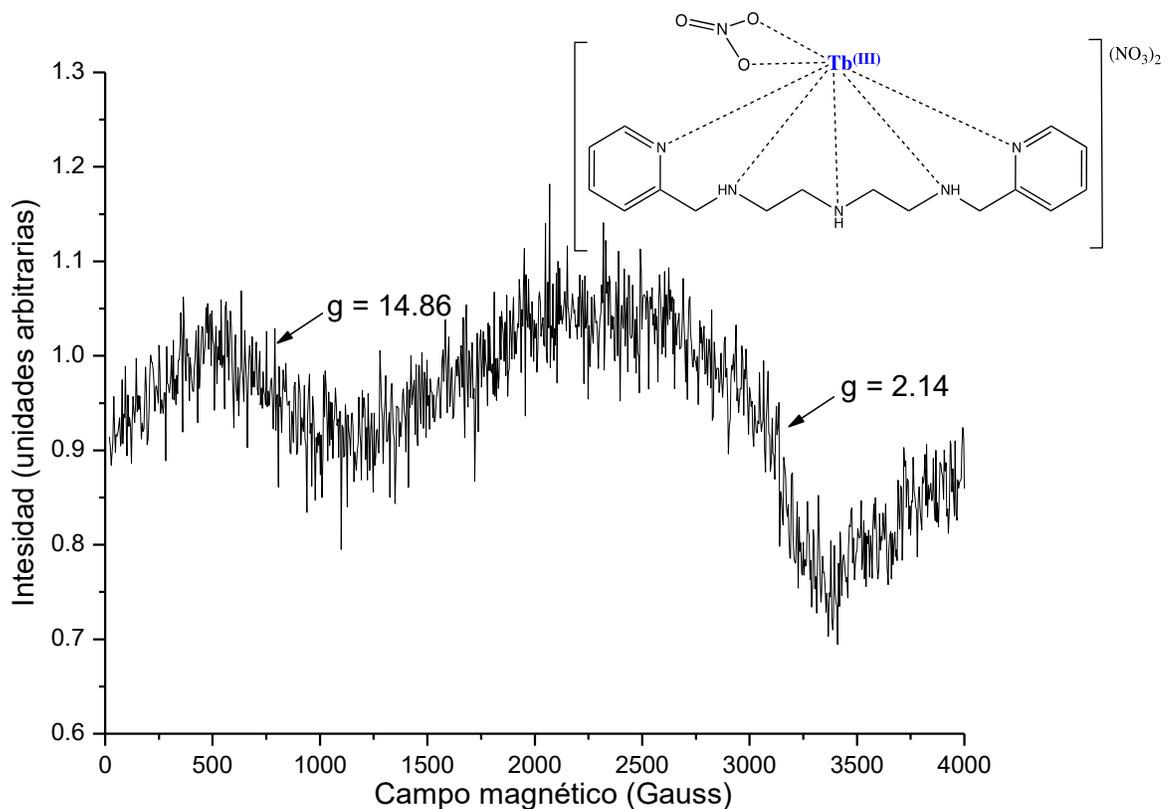


Figura 58. Espectro de ¹H RMN en 700 MHz del compuesto **4** DMSO-D₆ a 298 K.

En el espectro de ¹H RMN del compuesto **4** no se observa la señal correspondiente a los átomos de hidrógeno H5 y H13. La ausencia de la señal en el compuesto **4** podría atribuirse a la velocidad a la cual estos núcleos de hidrógeno se relajan una vez que han sido excitados, lo que hace difícil su detección.

- **Resonancia paramagnética electrónica**

El espectro obtenido de EPR de la muestra se realiza a una temperatura de 77 K en banda-X con una frecuencia de 9.351274 GHz y una potencia de 5.11 mW. En el espectro se observan unas señales poco intensas y muy anchas que se pueden asociar a Tb^{3+} , ya que se encuentran alrededor de los valores esperados para este lantánido ($g \approx 14.86$ y 2.14). Sin embargo, al ser muy anchas y poco intensas no se pueden calcular con exactitud los valores de g , por lo que se necesitarían hacer estudios a baja temperatura (helio líquido), para poder observar las señales con mayor precisión.



Figuran 59. Espectro de EPR en polvo del compuesto **4** a 77 K.

- **Ensayo de luminiscencia**

Se excita el compuesto con una lámpara de UV-Visible de 254 nm y se logra observar un cambio de color de blanco a verde. Esta prueba se realiza en disolución porque el compuesto en sólido tiende a hidratarse fácilmente.

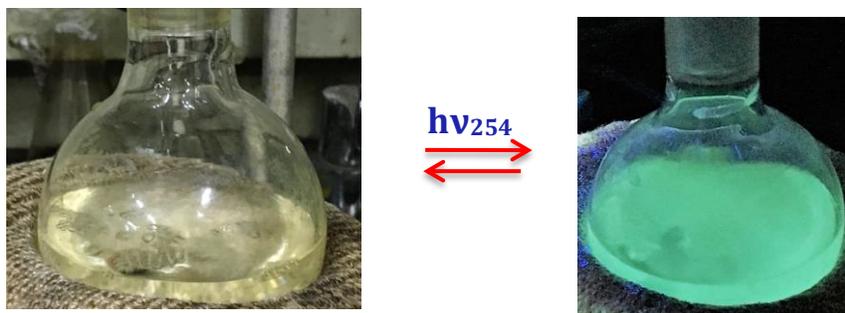


Figura 60. Emisión del compuesto **4** en disolución excitado con una $\lambda_{exc} = 254$ nm a temperatura ambiente.

6.2.5. Caracterización de $[Er(L_1)(NO_3)](NO_3)_2$ (**5**)

El sólido de color rosa que precipita del medio de reacción y que tiene una apariencia microcristalina es el producto formado entre el ligante L_1 y el nitrato de Er(III). Este compuesto se lava con etanol (4x10 mL) y, al filtrarlo al vacío siempre se realiza bajo atmósfera inerte, ya que tiende a hidratarse rápidamente. Este se caracteriza por análisis elemental y por espectroscopía de IR, EPR y RMN de 1H . El compuesto es únicamente soluble en DMSO y parcialmente soluble en agua.

- **Espectroscopía de Infrarrojo**

En el espectro de IR se hallaron las señales más representativas en 3217 cm^{-1} , que se asigna a la vibración de N-H coordinado. En 3054 cm^{-1} se encuentra la vibración del enlace C-H de fenilos, en 2985 cm^{-1} son las vibraciones asignadas al enlace C-H de metilos y metilenos. Entre 1590 y 1427 cm^{-1} se observan las señales características de las vibraciones de los dobles enlaces C=N y C=C debido a los anillos de piridinas. La diferencia de energía entre las señales de nitratos indica que se encuentra de forma bidentada (192 cm^{-1}) [87].

Tabla 21. Señales características del espectro de IR del compuesto **5**

Número de onda (cm^{-1})	Asignación
3335	O-H
3217	N-H
3054	C-H _{v-arom}
2985	C-H _{alif} y C-H _{CH2}
1590, 1579 y 1427	C=C y C=N _{arom}
1486 y 1294	NO ₃
1361	NO ₃ iónico
734 y 705	C-H _{δ-arom}

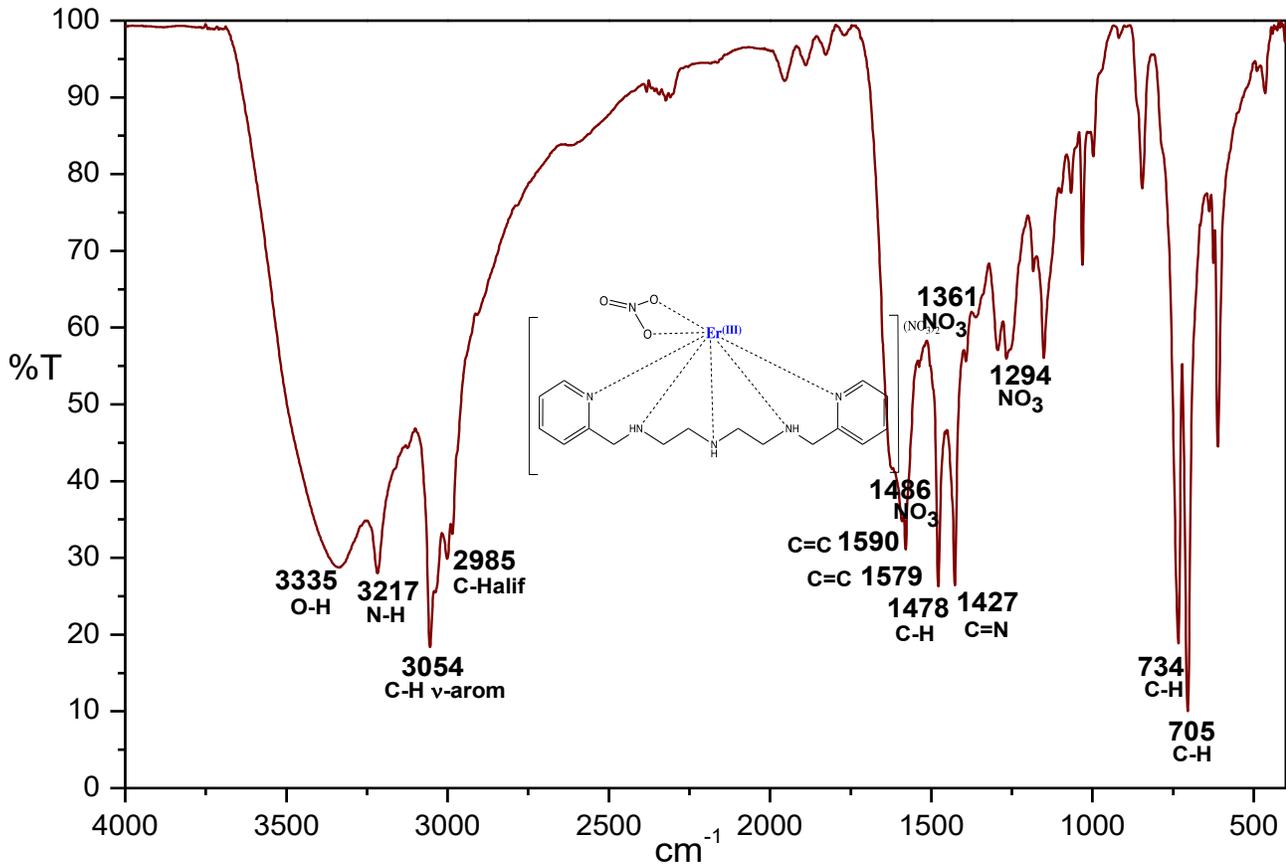


Figura 61. Espectro de IR por reflectancia de ATR para el compuesto 5.

En la Figura 62 se propone la estructura para este compuesto de Er(III). El análisis elemental se ajusta para la fórmula $[\text{Er}(\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5)(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$. Por IR se observa que se tienen nitratos de forma bidentada y nitratos iónicos [87], pero además se demuestra que este compuesto se hidrata, ya que se aprecia la señal de O-H en 3335 cm^{-1} .

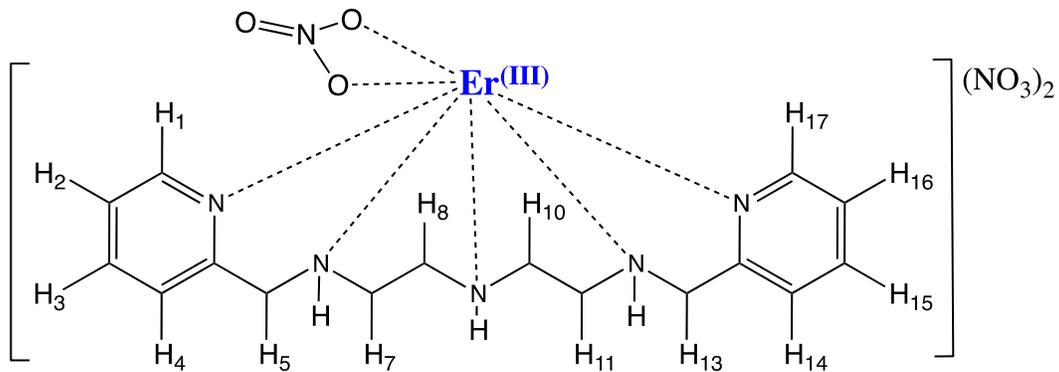


Figura 62. Estructura propuesta para el compuesto 5.

- **Resonancia magnética nuclear de ^1H**

El espectro de RMN de ^1H se obtiene pesando 15 mg de muestra que se disuelve en 1 mL de DMSO deuterado. Se aprecian las señales características del ligante un poco desplazadas y anchas lo que puede sugerir que el ligante está coordinado al metal y apoya la estructura propuesta en la Figura 62. Además se observan impurezas de ligante sin reaccionar en 8.52, 7.81, 7.48 y 7.32 ppm. En la Tabla 22 se muestra la asignación para los átomos de hidrógeno y el espectro de RMN se puede observar en la Figura 63.

Tabla 22. Señales asignadas en el espectro de RMN de ^1H para el compuesto **5**

δ (ppm)	Asignación	Integración
8.64	H1 y H17	2H
7.90	H3 y H15	2H
7.59	H4 y H14	2H
7.47	H2 y H16	2H
4.23	H5 y H13	4H
3.66	H7,H8, H10 y H11	8H

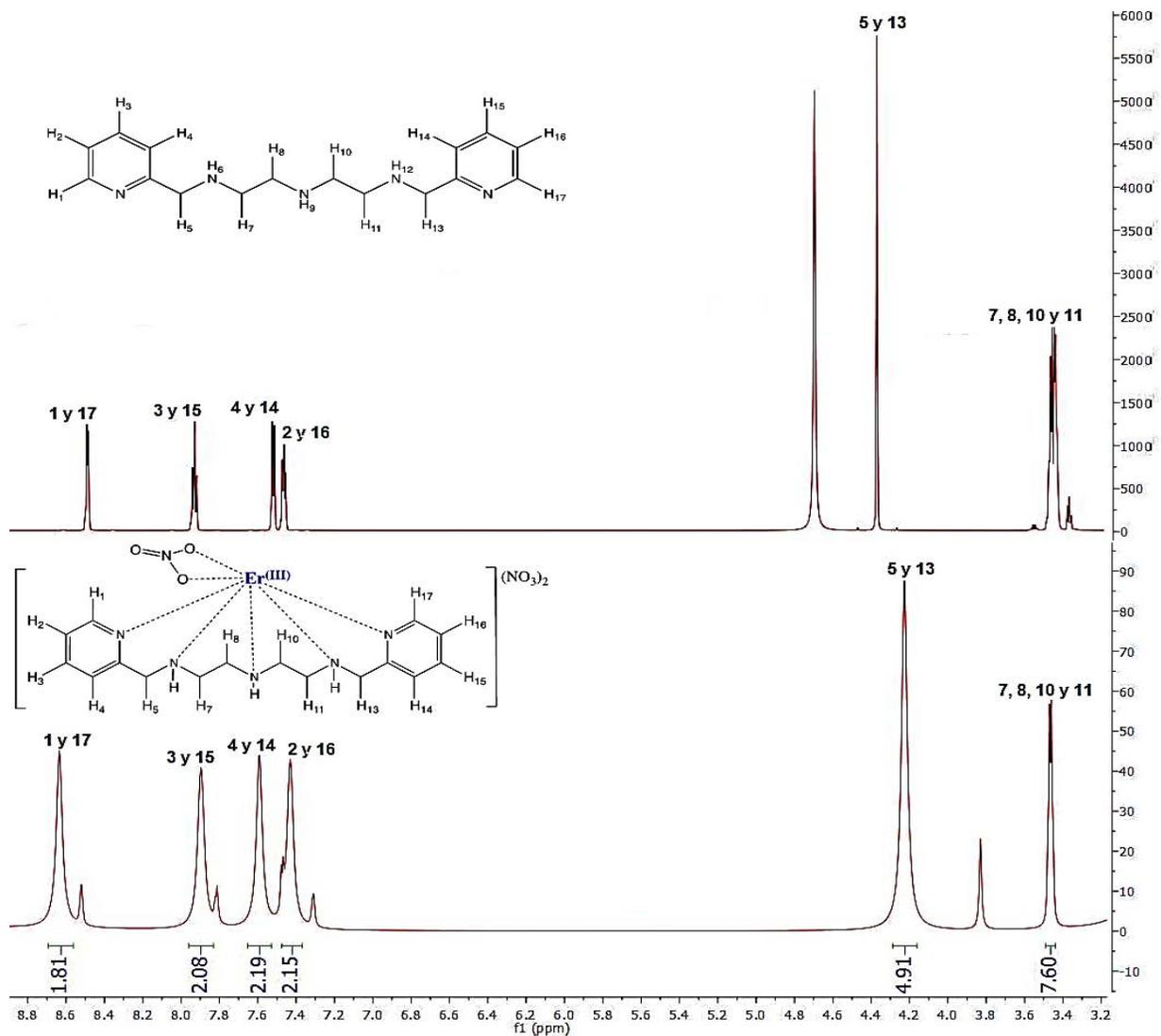


Figura 63. Espectro de ^1H RMN en 700 MHz del compuesto **5** en DMSO-D_6 a 298 K.

En el espectro de ^1H RMN se observan 4 señales en la región de aromáticos. Las señales integran para 2H cada una, la señal en 8.64 ppm es asignada a los átomos de hidrógeno H1 y H17, la señal en 7.90 ppm a los átomos de hidrógeno H3 y H16, la señal en 7.59 ppm a los átomos de hidrógeno H4 y H14 y por último la señal en 7.47 ppm se asigna a los átomos de hidrógeno H2 y H16. También se observa en la región de alifáticos dos señales en 4.23 y 3.66 ppm, las cuales integran para 4 y 8 H respectivamente. La primer señal se asigna a los átomos de hidrógeno H5 y H13, y la segunda se asigna a los átomos de hidrógenos H7, H8, H10 y H11.

• **Resonancia paramagnética electrónica**

En la Figura 64 se muestra el espectro del compuesto **5**, este se realiza a $T = 77\text{ K}$ y a una $\nu = 9.348122\text{ GHz}$ y $P = 5.098\text{ mW}$. Se presentan dos señales, la primera es una señal centrada en $g = 6.93$, que se asocia a Er(III) y tiene un ancho de señal de 643 Gauss aproximadamente. Se observa en la zona de $g = 2.25$ una señal que se debe también a Er(III) . Estas señales aparecen cuando existe un estado T_8 que surge del campo generado por un octaedro [90]. Sin embargo, se necesitan hacer más estudios para lograr observar con mayor precisión dichas señales y confirmar lo dicho anteriormente. Estas señales solo son detectables a temperaturas menores de 30 K, ya que el tiempo de relajación es corto [66]. Esto nos hace inferir que el sistema está provocando que el tiempo de relajación aumente

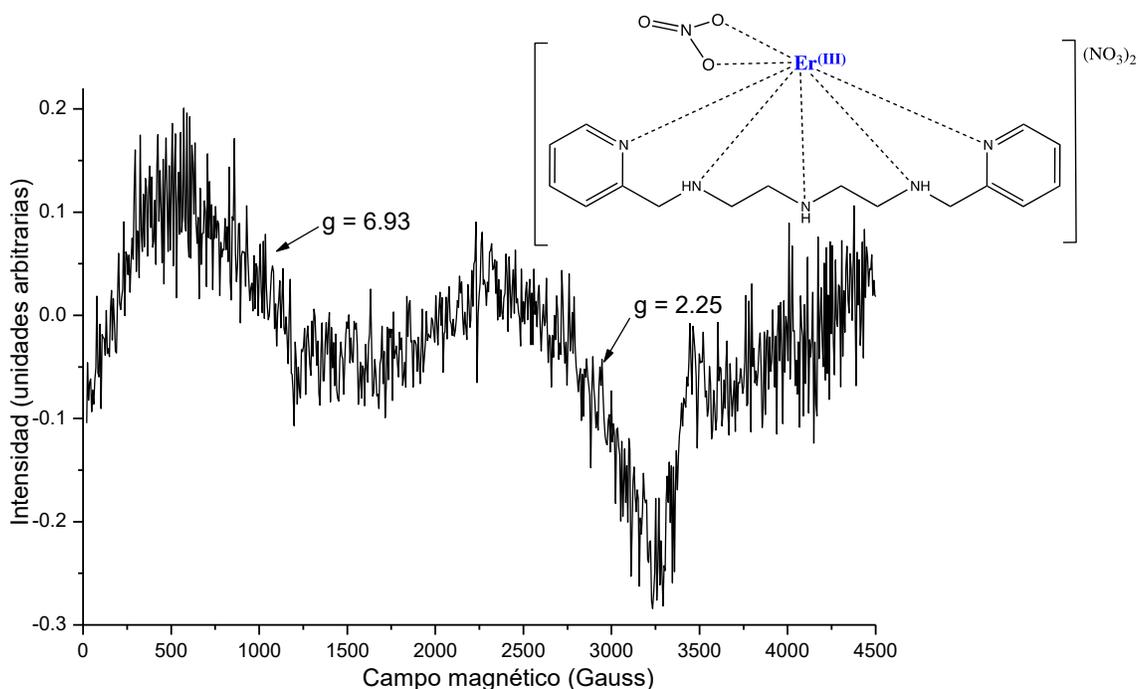


Figura 64. Espectro de EPR en polvo del compuesto **5** a 77 K.

6.2.6. Caracterización de $[\text{Lu}(\text{L}_1)(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$ (6**)**

El producto de la reacción entre L_1 y el nitrato de Lu(III) es un sólido de color blanco de apariencia cristalina que precipita en el medio de reacción al evaporar un poco de disolvente, este se lava con etanol ($4 \times 10\text{ mL}$) para poder remover las impurezas. El compuesto se recupera por filtración al vacío y se caracteriza por análisis elemental y por espectroscopía de IR y RMN de ^1H y ^{13}C .

• **Espectroscopía de Infrarrojo**

En la Tabla 23 se muestran los valores de las señales 3230 y 3194 cm^{-1} que son asignadas a la vibración de los grupos N-H coordinados, metilos en 2961 y 2881 cm^{-1} , metilenos en 2927 y 2908 cm^{-1} . Las señales en 1606, 1567, 1510 y 1453 cm^{-1} se asignan a los anillos aromáticos de las piridinas. En 1480 y 1276 cm^{-1} se encuentran las señales que se asignan a la presencia de nitratos coordinados y la diferencia entre ellas es de 204 cm^{-1} , lo que sugiere que están como ligante quelato, pero por otro lado también existe la presencia de nitratos iónicos por la señal en 1365 cm^{-1} [87].

Tabla 23. Señales características del espectro de IR del compuesto 6

Número de onda (cm^{-1})	Asignación
3226 y 3189	N-H
3066	C-H _{v-arom}
2961 y 2885	C-H _{alif}
2922 y 2908	C-H _{CH2}
1606, 1567, 1509 y 1452	C=C y C=N _{arom}
1480 y 1276	NO ₃ Coordinado
1363	NO ₃ iónico
811 y 784	C-H _{δ-arom}

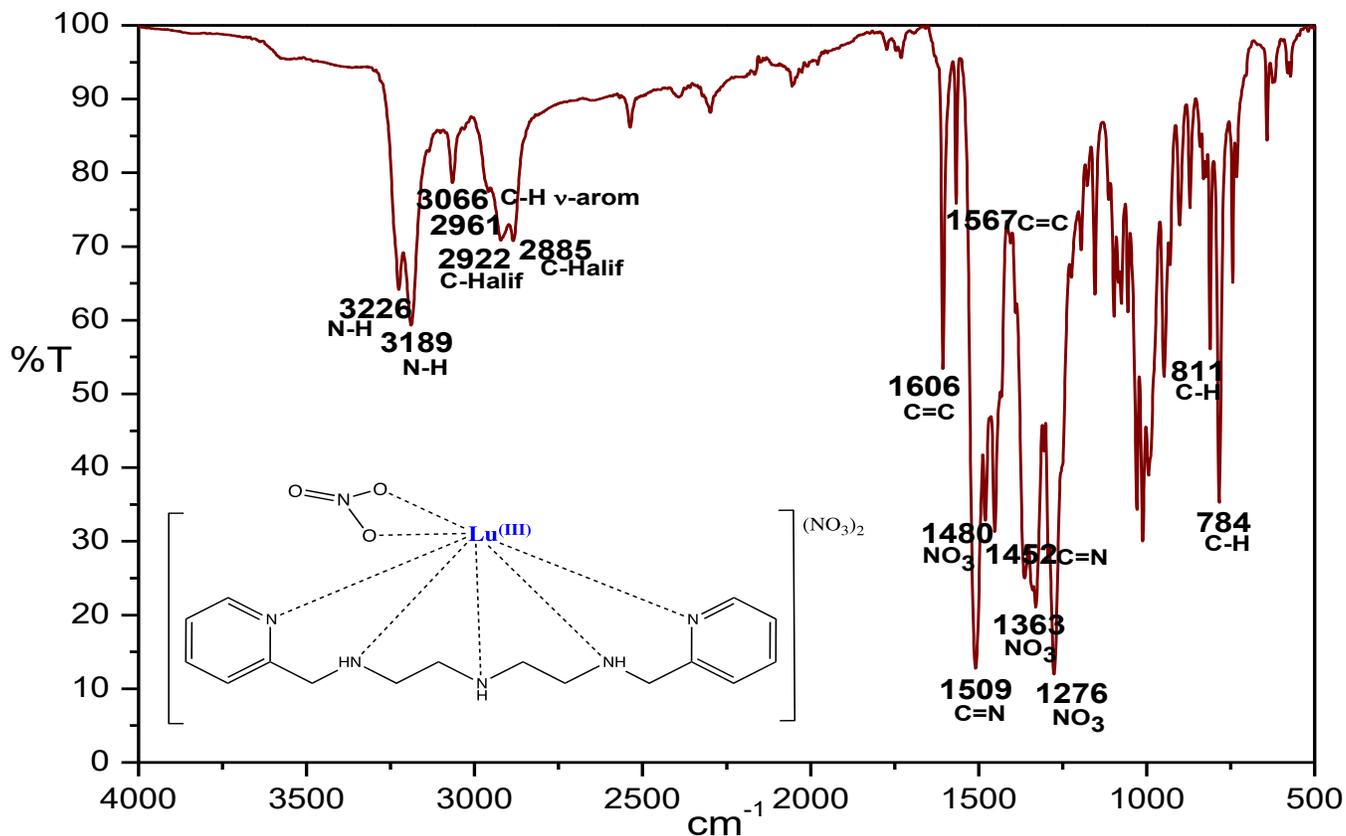


Figura 65. Espectro de IR por reflectancia de ATR para el compuesto **6**.

A partir de las técnicas de caracterización utilizadas se sugiere que la estructura propuesta en la Figura 66 es la más probable para el compuesto **6**, ya que el análisis elemental corresponde con la fórmula propuesta $[\text{Lu}(\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5)(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$ y por medio de espectroscopía de IR se observa la presencia de dos tipos de nitratos: nitrato coordinado de forma bidentada y nitratos iónicos.

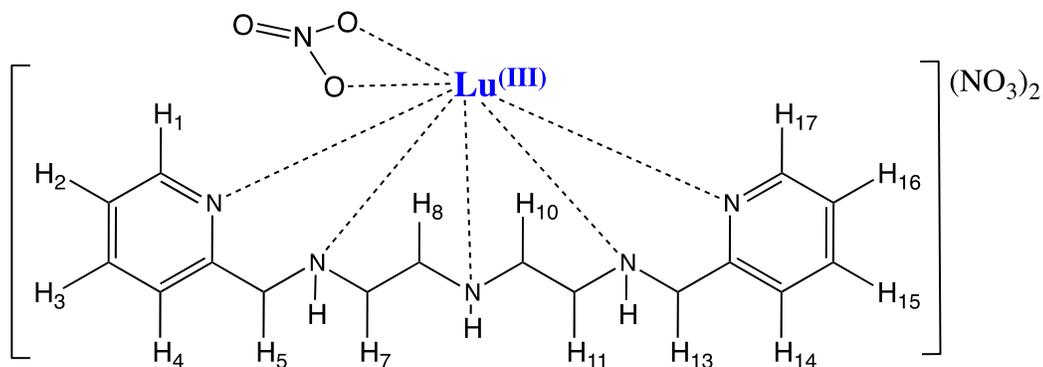


Figura 66. Estructura propuesta para el compuesto **6**.

- **Resonancia magnética nuclear de ^1H**

Para la obtención del espectro de ^1H y ^{13}C se disuelven 20 mg de compuesto en 1 mL de DMSO deuterado y se calienta con una pistola de aire hasta que se disuelve el sólido por completo. En la Tabla 24 se muestra la asignación de las señales obtenidas del espectro de RMN de ^1H del compuesto **6**. Las asignaciones se realizan en base con lo informado en la literatura para compuestos sintetizados con el mismo ligante [91].

Tabla 24. Señales asignadas en el espectro de RMN de ^1H para el compuesto **6**

δ (ppm)	Asignación	Integración
8.50	H1 o H17	1H
8.36	Amina	1H
8.04	H3 y H15	2H
7.76	Amina	1H
7.63	H4 y H14	2H
7.50	H2 y H16	2H
7.42	H1 o H17	1H
7.27	Amina	1H
4.28	H5 y H13	4H
2.91	H8 y H10	4H
2.77	H7 y H11	4H

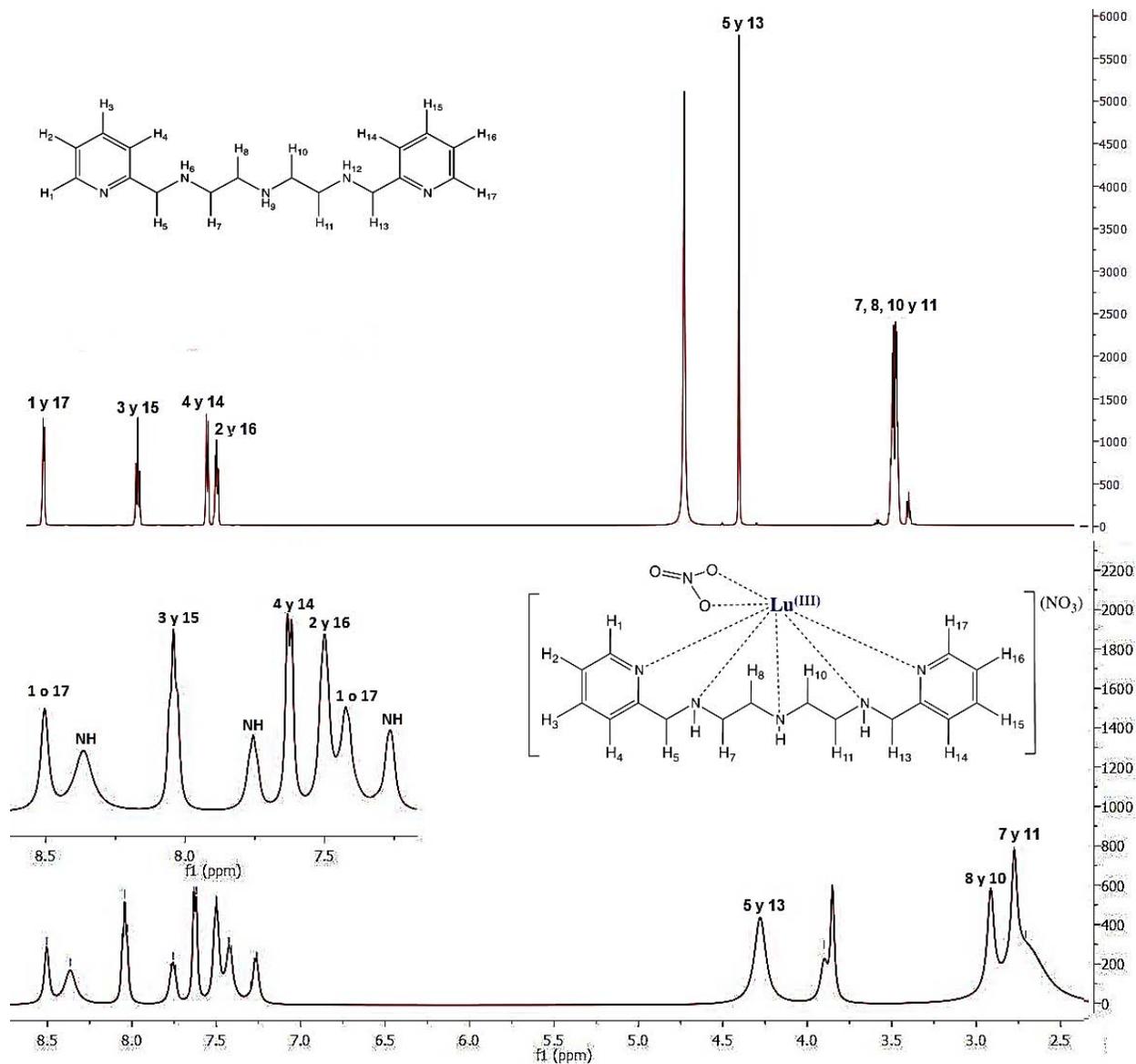


Figura 67. Espectro de ^1H RMN en 700 MHz del compuesto **6** en $\text{DMSO-}D_6$ a 298 K.

Comparando los espectros de ^1H RMN obtenidos para el ligante libre y el compuesto **6**, se observa que algunas de las señales no son equivalentes para el compuesto **6** como en el espectro de ligante libre, por lo que se sugiere un cambio en la estructura química del ligante por la formación del enlace de coordinación, ya que se observan desplazamientos químicos y la aparición de señales por la pérdida de simetría.

- **Resonancia magnética nuclear de ^{13}C**

En la RMN de ^{13}C se encuentran las señales esperadas para los distintos tipos de carbonos presentes en la molécula propuesta en la Figura 66. Se observa que algunos carbonos son

equivalentes lo que indica que tiene el mismo desplazamiento químico y por ende un ambiente químico similar. En la tabla 25 se muestran las señales asignadas para el compuesto **6**.

Tabla 25. Señales asignadas en el espectro de RMN de ^{13}C para el compuesto **6**

δ (ppm)	Asignación
159.87	C5 y C12
149.27	C1 y C16
140.13	C14
137.07	C3
124.03	C15
123.85	C2
122.56	C13
122.48	C4
54.46	C11
54.18	C6
49.55	C9
48.29	C8
47.17	C10
46.02	C7

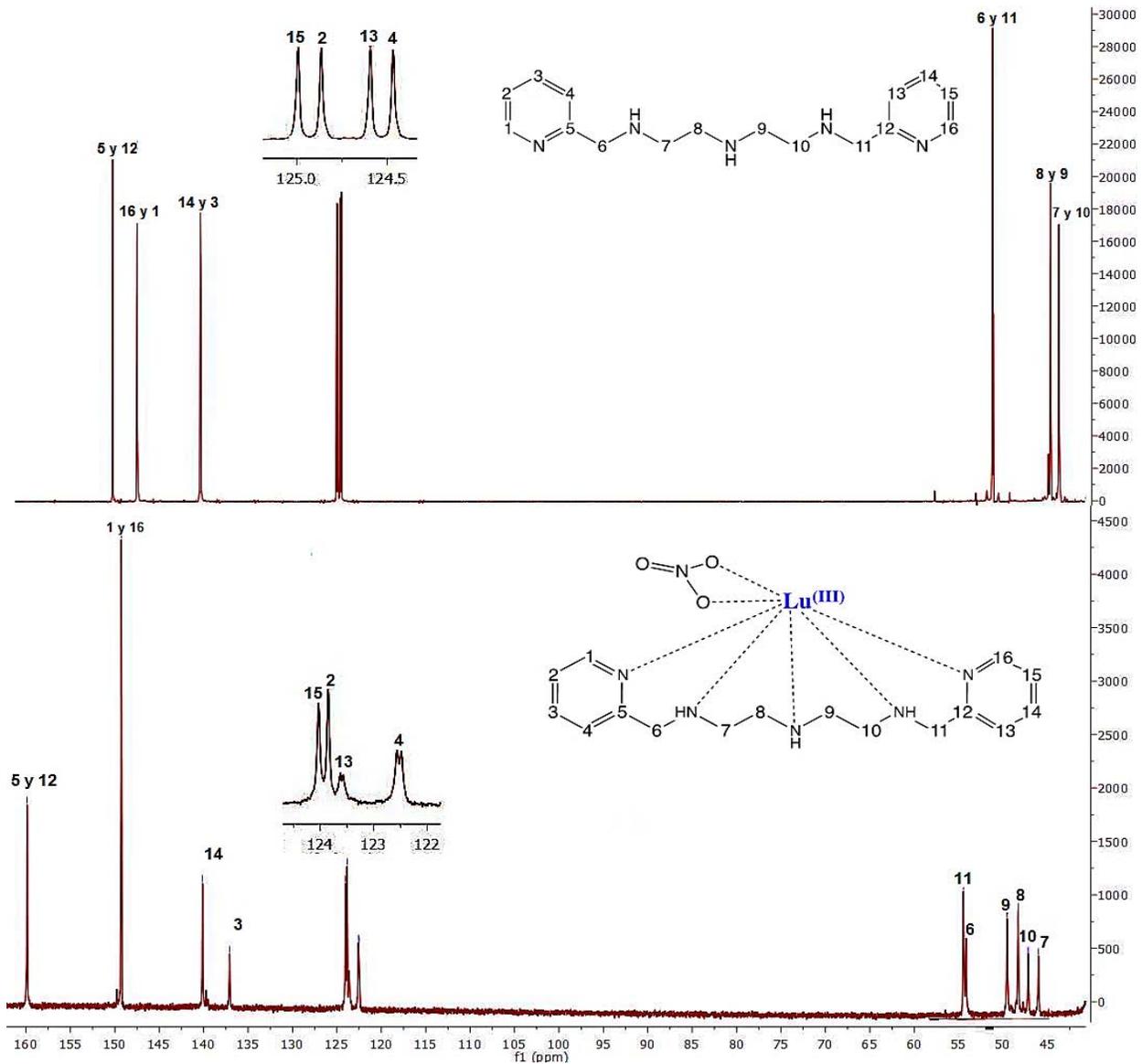


Figura 68. Espectro de ^{13}C RMN en 700 MHz del compuesto **6** en $\text{DMSO-}D_6$ a 298 K.

Por RMN de ^1H y ^{13}C se observan las señales correspondientes para los átomos de hidrógeno y carbono del ligante, una evidencia de que se forma el compuesto son los desplazamientos que sufren las señales y a través de esto se llega a la propuesta de la estructura de la Figura 66 como la más correcta para el compuesto **6**.

- **Recopilación de los compuestos sintetizados con L_1**

Esta serie de compuestos sintetizados anteriormente son isoestructurales porque poseen un número de coordinación igual a 7 que se debe a que está coordinado un ligante L_1 en las 5 posiciones de coordinación y tienen un grupo nitro coordinado de forma bidentada. En la tabla

26 se muestran las señales de IR correspondientes a nitratos coordinados de los compuestos $[\text{LnL}_1(\text{NO}_3)]^{2+}$. La estructura propuesta para esta serie de compuestos se muestra en la Figura 69.

Tabla 26. Señales de IR correspondientes a nitratos coordinados en los compuestos $[\text{LnL}_1(\text{NO}_3)]^{2+}$

Compuesto	V_1 (cm^{-1})	V_s (cm^{-1})	$\Delta(V_s - V_1)$ (cm^{-1})
$[\text{Nd}(\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5)(\text{NO}_3)](\text{Cl})_2$	1287	1488	201
$[\text{Eu}(\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5)(\text{NO}_3)](\text{Cl})_2$	1290	1490	200
$[\text{Gd}(\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5)(\text{NO}_3)](\text{Cl})_2$	1290	1490	200
$[\text{Tb}(\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5)(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$	1294	1485	191
$[\text{Er}(\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5)(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$	1294	1486	192
$[\text{Lu}(\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5)(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$	1276	1480	204

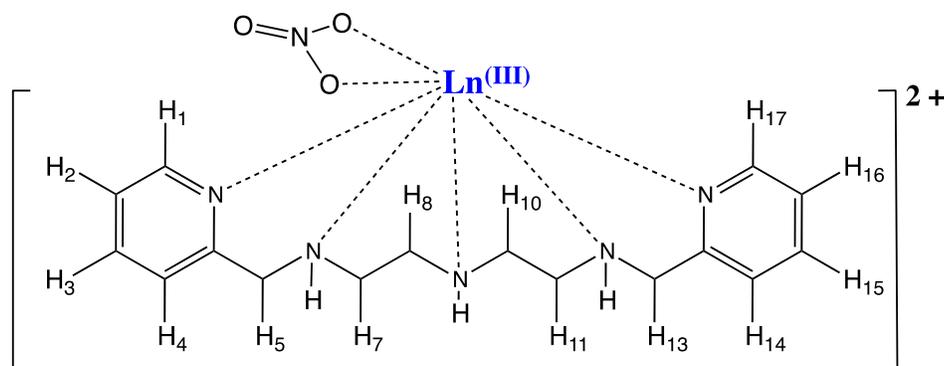


Figura 69. Estructura propuesta para la serie de compuestos con fórmula $[\text{LnL}_1(\text{NO}_3)]^{2+}$.

Los compuestos sintetizados con Nd(III), Tb(III) y Er(III) presentaron una relajación lenta que se observó por EPR, ya que nunca se han observado estos iones lantánidos por arriba de 30 K. Esta característica se debe a que el campo cristalino se está desdoblado más energéticamente, lo que provoca que el tiempo de relajación aumente [92, 93]. Esto se ha buscado para poder obtener magnetos moleculares, por lo que podemos inferir que dichos compuestos podrían ser magnetos moleculares. También los compuestos sintetizados con Eu(III) y Tb(III) presentan el efecto antena porque se aprecia la emisión del lantánido al excitar donde absorbe el ligante.

6.3. Caracterización de L₂

El ligante hexadentado es un líquido ámbar muy viscoso que es altamente higroscópico, de ahí su dificultad para su manipulación. Se intenta eliminar el exceso de disolvente llevando a sequedad la muestra en el rotavapor y después se seca en una estufa con vacío. El compuesto es altamente higroscópico, por lo que no se logra secar totalmente. El ligante se caracteriza por las técnicas de IR y RMN de ¹H. El ligante ya está informado en la literatura [75], pero para fines prácticos se muestra toda su caracterización, ya que en la discusión se utilizara para comparar con los compuestos obtenidos.

- **Espectroscopía de Infrarrojo**

En el espectro de IR se observan las señales características de vibración de L₂. En la Tabla 27 se presentan las señales más importantes, como son las vibraciones C-H para metilos y metilenos en 2957 y 2851 cm⁻¹ respectivamente. Los anillos aromáticos de las piridinas en 1634, 1597, 1573 y 1438 cm⁻¹.

Tabla 27. Frecuencias encontradas para las vibraciones del ligante L₂

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3369	N-H
3061	C-H _{v-arom}
2957	C-H _{alif}
2851	C-H _{CH2}
1634, 1597, 1573 y 1438	C=C y C=N _{arom}

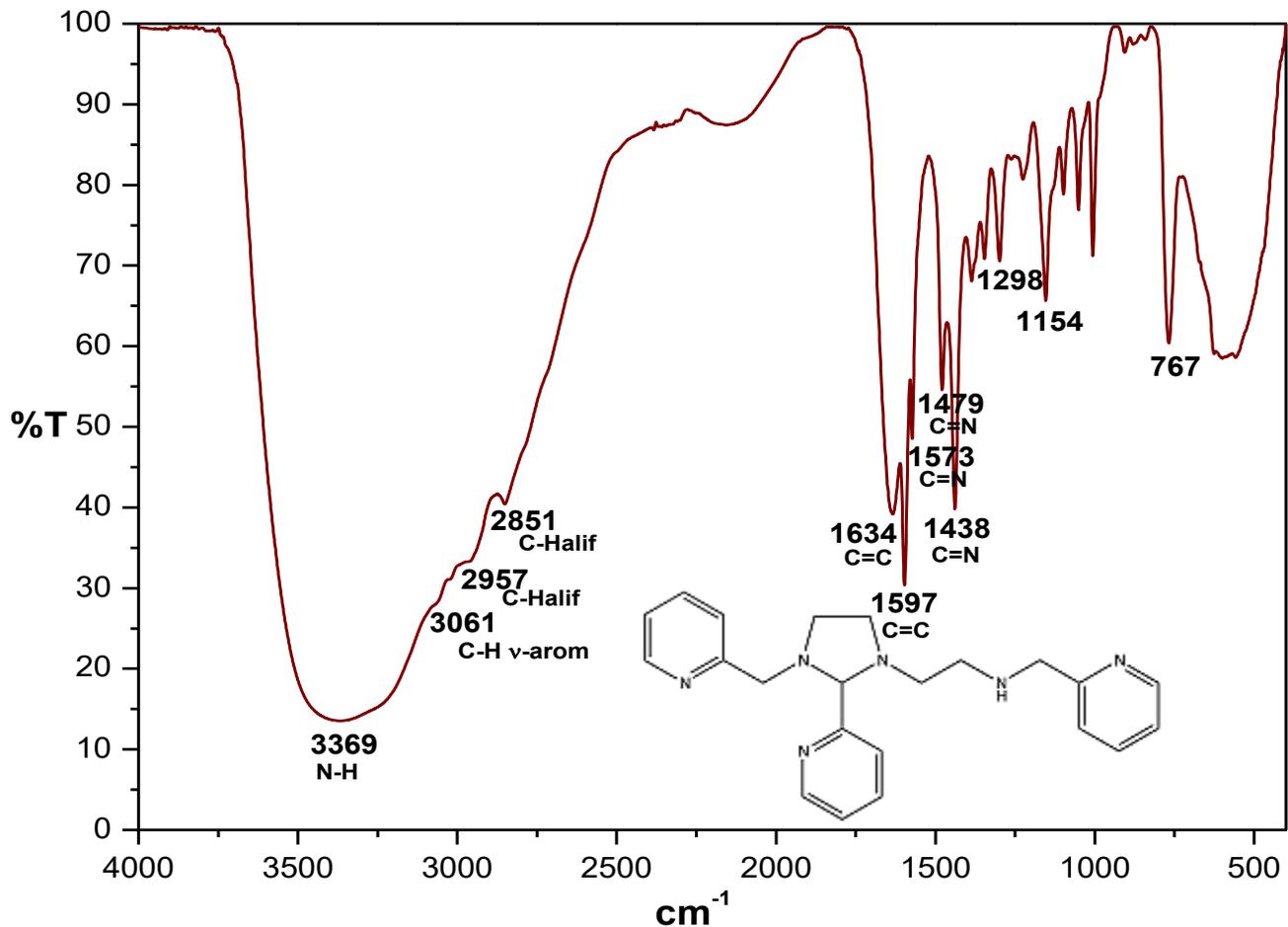


Figura 70. Espectro de IR por reflectancia de ATR para el ligante L₂.

• Resonancia magnética nuclear de ¹H

El espectro de RMN ¹H en acetona nos permite identificar los diferentes tipos de protones que se hallan en la molécula. En la Tabla 28 se muestran las señales asignadas para la Figura 71, en donde se muestra la estructura del ligante L₂ así como los diferentes protones que presenta. El espectro se observa en la Figura 72.

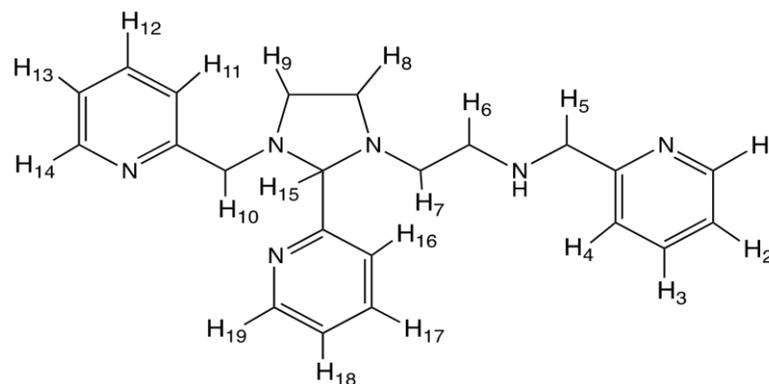


Figura 71. Protones del ligante L₂.

Tabla 28. Señales asignadas en el espectro de RMN de ^1H para L_2

δ (ppm)	Asignación	Tipo de señal	Integración
8.59	H19,H14 y H1	Multiplete	3H
7.82	H17	Multiplete	H
7.68	H12 y H3	Multiplete	2H
7.65	H16	Multiplete	1H
7.54	H11 y H4	Multiplete	2H
7.35	H18, H13 y H2	Multiplete	3H
4.34	H15	Singulete	1H
4.28	Amina-H	Singulete	1H
4.04	H10b	Singulete	1H
3.96	H5b	Singulete	1H
3.87	H5a	Singulete	1H
3.83	H10a	Singulete	1H
3.21	H6a,b	Multiplete	2H
3.16	H9a,b	Multiplete	2H
3.12	H8a,b	Multiplete	2H
3.06	H7a,b	Multiplete	2H

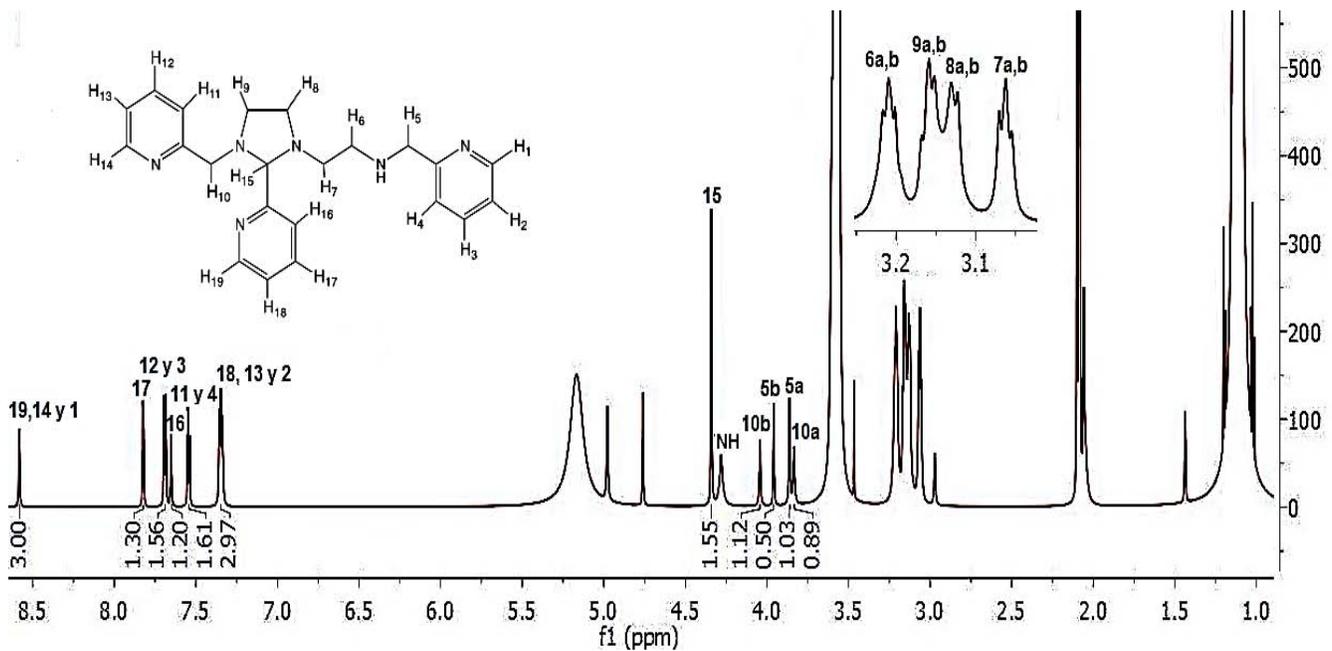


Figura 72. Espectro de ^1H RMN en 700 MHz del ligante L_2 en acetona deuterada a 298 K.

• **Ensayo de luminiscencia**

El ligante L_2 se excita con una lámpara de Ultravioleta-Visible con una $\lambda_{exc} = 254$ nm. En la Figura 38 se observa que el ligante al ser excitado luminisce de color verde, lo que hace inferir que los sistemas sintetizados con este ligante podrían presentar el efecto antena, ya que este ligante tiene la capacidad de absorber energía, por lo tanto podría transferir la energía absorbida al ion lantánido, favoreciendo posiblemente la luminiscencia.



Figura 73. Emisión del ligante L_2 excitado con una $\lambda_{exc} = 254$ nm a temperatura ambiente.

Se ha observado que cuando L_2 reacciona con Fe(III), este es lo suficientemente ácido para que ocurre la apertura del anillo de imidazolidina, formando de esta manera el ligante hexadentado $L_3 = 1,9$ -bis(2'-piridil)-5[etoxi-2''-piridil]metil]-2,5,8-triazanonano (Figura 74). Posteriormente se lleva a cabo la reacción de D.O en la que se da la oxidación del ligante (L_4) y la reducción del metal formando de esa manera el complejo $[FeL_4]^{2+}$ (Figura 75) [75].

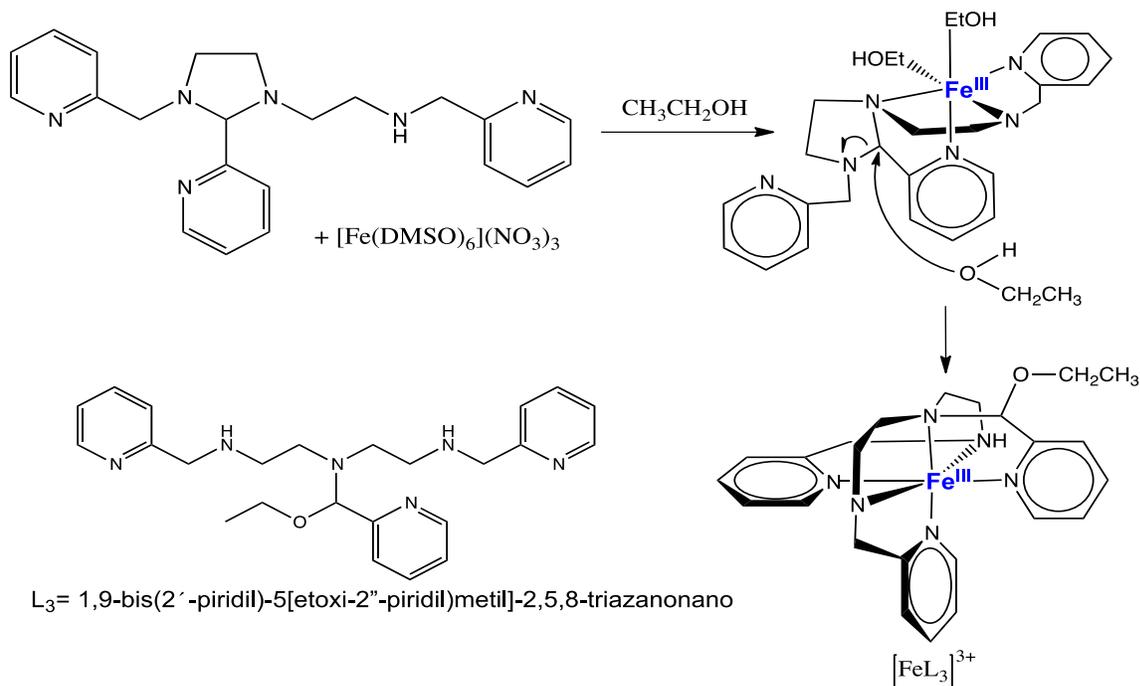


Figura 74. Apertura del anillo imidazolidina promovida por Fe(III) para formar el ligante L_3 .

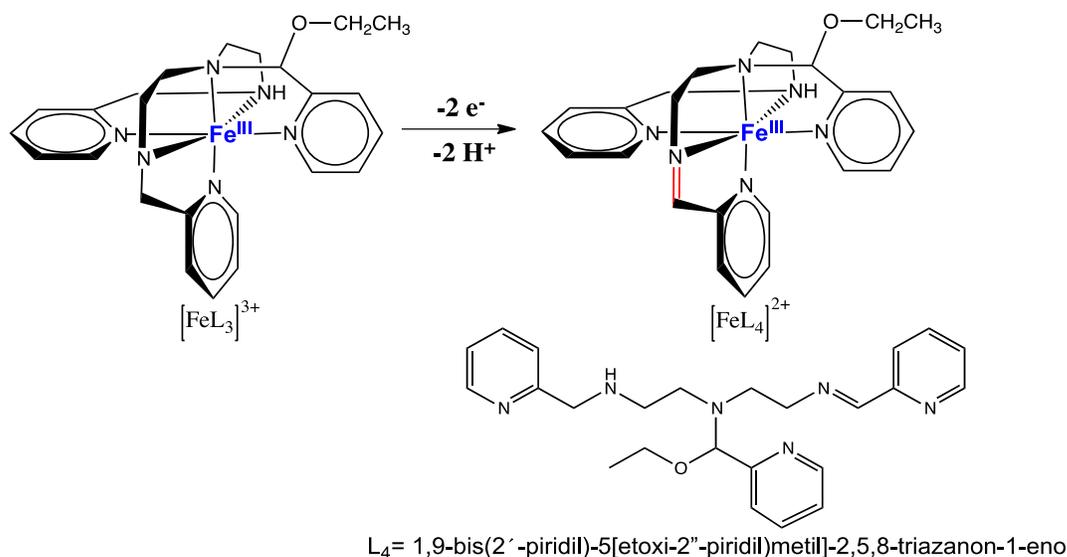


Figura 75. Reacción de deshidrogenación oxidante del complejo [FeL₄]²⁺.

6.4. Nuevos compuestos [LnL₄]³⁺ (Ln = Gd, Eu, Tb, Lu y Er)

Estos compuestos son obtenidos de la reacción entre L₂ y Ln(NO₃)₃ (Ln = Eu, Tb, Gd, Er y Lu). Los compuestos presentan colores muy intensos lo cual es inusual porque la mayoría de los compuestos de lantánidos poseen colores muy tenues como los sintetizados en la sección anterior. Esto sugiere que está ocurriendo otro tipo de reactividad en estos sistemas, ya que se ha visto en el grupo de trabajo [75, 77] que cuando se obtienen colores intensos con este ligante y algunos iones metálicos, se está llevando a cabo la formación de un doble enlace (y éstos compuestos dan colores intensos debido a que las transiciones están permitidas por Laporte y por espín).

6.4.1. Caracterización de [Gd(L₄)₂](NO₃)(BPh₄)₂ (7)

El producto obtenido de la reacción entre el ligante L₂ y el Gd(III) es un sólido color café que precipita al agregar NaPh₄B. Su recuperación se hace por medio de filtración al vacío y se lava con agua (5x20 mL) e isopropanol (2x10 mL). Este sólido se caracteriza por análisis elemental y por espectroscopía de IR, EPR y RMN de ¹H y ¹³C.

- **Espectroscopía de Infrarrojo**

En el espectro de IR se detectan las siguientes señales más representativas: En 3125 cm⁻¹ se encuentra la vibración del enlace N-H coordinado al metal; en 3054 cm⁻¹ vibraciones del enlace C-H de aromáticos; en 2999 y 2985 cm⁻¹ vibraciones simétricas y asimétricas del enlace C-H en metilos; en 1592,1580, 1569 y 1428 cm⁻¹ vibraciones de los dobles enlaces

C=C y C=N de los anillos piridinas. Estas mismas señales se asocian a los dobles enlaces de los fenilos del tetrafenilborato y en 733 y 703 cm^{-1} se encuentran dos señales correspondientes al patrón de monosustitución. Finalmente en 1362 cm^{-1} se encuentra la señal que se asigna a nitratos iónicos.

Tabla 29. Señales características del espectro de IR del compuesto 7

Número de onda (cm^{-1})	Asignación
3125	N-H
3054	C-H _{v-arom}
2999 y 2985	C-H _{alif}
2907 y 2856	C-H _{CH2}
1592,1580, 1569 y 1428	C=C y C=N _{arom}
1362	NO ₃ iónico
1151 y 850	C-O-C
733 y 703	C-H _{δ-arom}

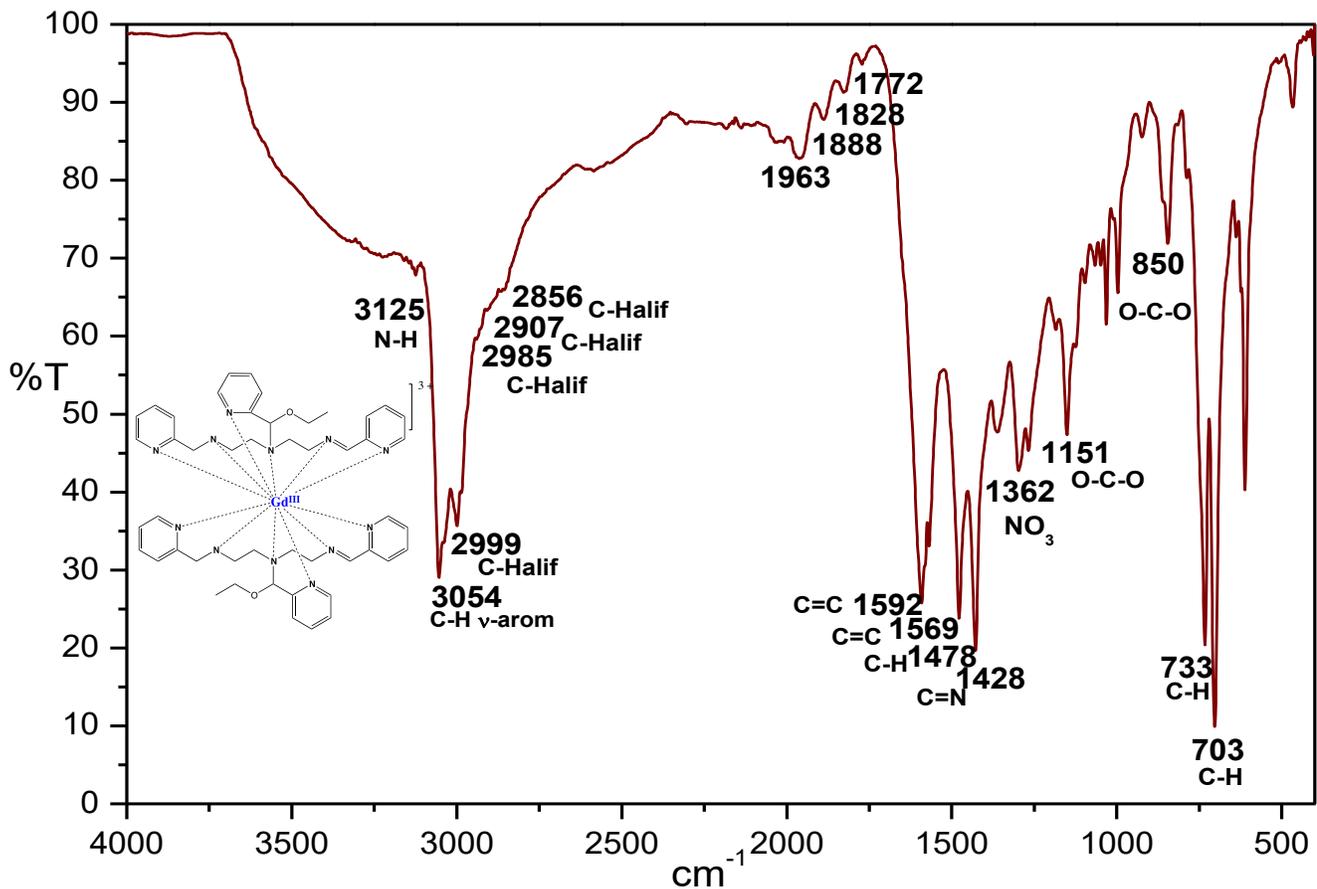


Figura 76. Espectro de IR por reflectancia de ATR para el compuesto 7.

Por medio de la espectroscopía de IR se propone que la estructura más adecuada para este compuesto es la mostrada en la Figura 77. Esto porque se observa la señal asignada a la vibración de tipo éter C-O-C, que es especialmente útil para dar evidencia del grupo etoxi presente en la estructura del compuesto. Mediante el análisis elemental se proponen dos ligantes coordinados, ya que éste se ajusta para una fórmula $[Gd(L_4)_2](NO_3)(BPh_4)_2$.

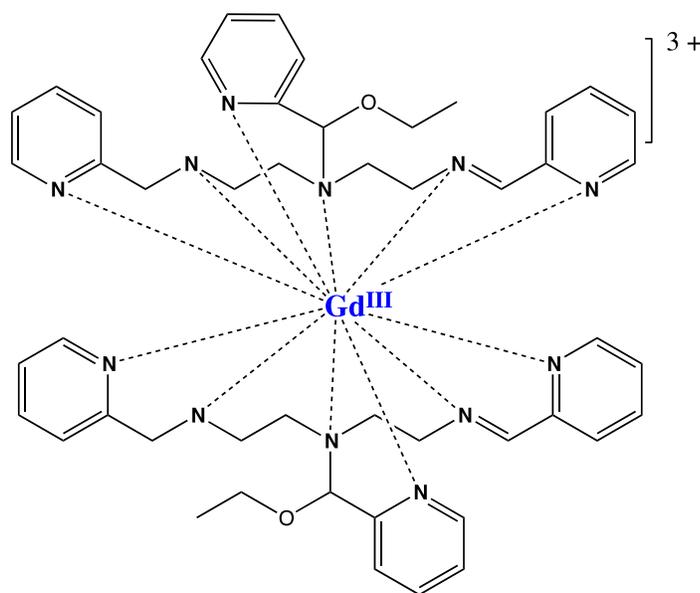


Figura 77. Estructura propuesta para el compuesto 7.

- **Resonancia magnética nuclear**

La RMN de 1H de este compuesto se realiza disolviendo 15 mg de muestra en acetona deuterada. En la Tabla 30 se muestran las señales asignadas del espectro de la Figura 78. En el espectro se observan algunas de las señales representativas en 1.31 y 1.17 ppm que se asignan a dos átomos de hidrógeno H30, las cuales corresponden a una parte del fragmento etoxi. Las señales en 6.85 y 5.63 ppm indican la presencia de dos carbonos asimétricos. Las asignaciones presentadas se realizaron en base con lo informado en la literatura para compuestos sintetizados con el mismo ligante [77].

Tabla 30. Señales asignadas en el espectro de RMN de ^1H para el compuesto **7**

δ (ppm)	Asignación	δ (ppm)	Asignación
10.13	H7-1 y H7-2	7.15	H18-1
8.93	H2-1	7.08	H17-1
8.76	H26-1	6.94	Hm(BPh ₄)
8.56	H20-1	6.85	H22-1
8.34	H2-2	6.82	H22-1
8.26	H26-2	6.78	Hp(BPh ₄)
8.09	H20-2	5.63	H22-2
8.07	H3-1	4.86	H15-1
8.00	H19-1	4.72	H9-1
7.99	H3-2	4.46	H15-2
7.89	H19-2	4.09	H9-2
7.82	H25-1	3.81	H12b-1
7.67	H28-1	3.70	H12b-2
7.63	H27	3.56	H10a,b-1
7.58	H5-1	3.50	H10a,b-2
7.49	H4-1	3.23	H12a
7.44	H4-2	2.98	H13a
7.36	Ho(BPh ₄)	1.31	H30-1
7.18	H5-2	1.17	H30-2

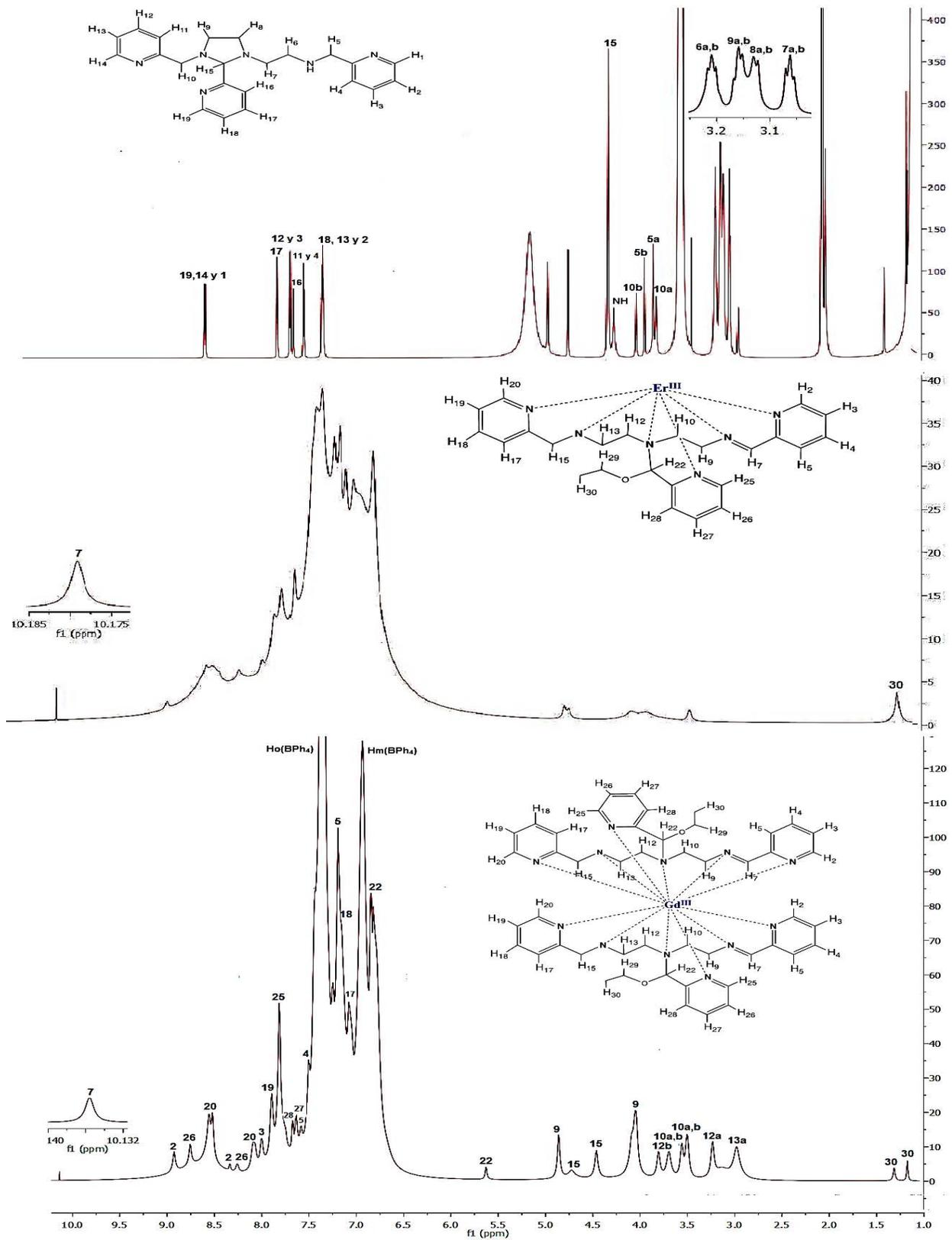


Figura 78. Espectro de ^1H RMN en 700 MHz del compuesto **7** en acetona- D_6 a 298 K, donde a y b corresponde a los átomos de hidrógeno de un CH_2 no equivalente.

El Gd(III) disminuye el tiempo de relajación de los átomos de hidrógeno provocando que las señales se pierdan y algunas otras se ensanchen, ocasionando que no se logren observar todos los átomos de hidrógeno esperados. Este compuesto sufre la deshidrogenación oxidante porque se puede observar el átomo de hidrógeno que se encuentra unido al carbono imínico en 10.13 ppm.

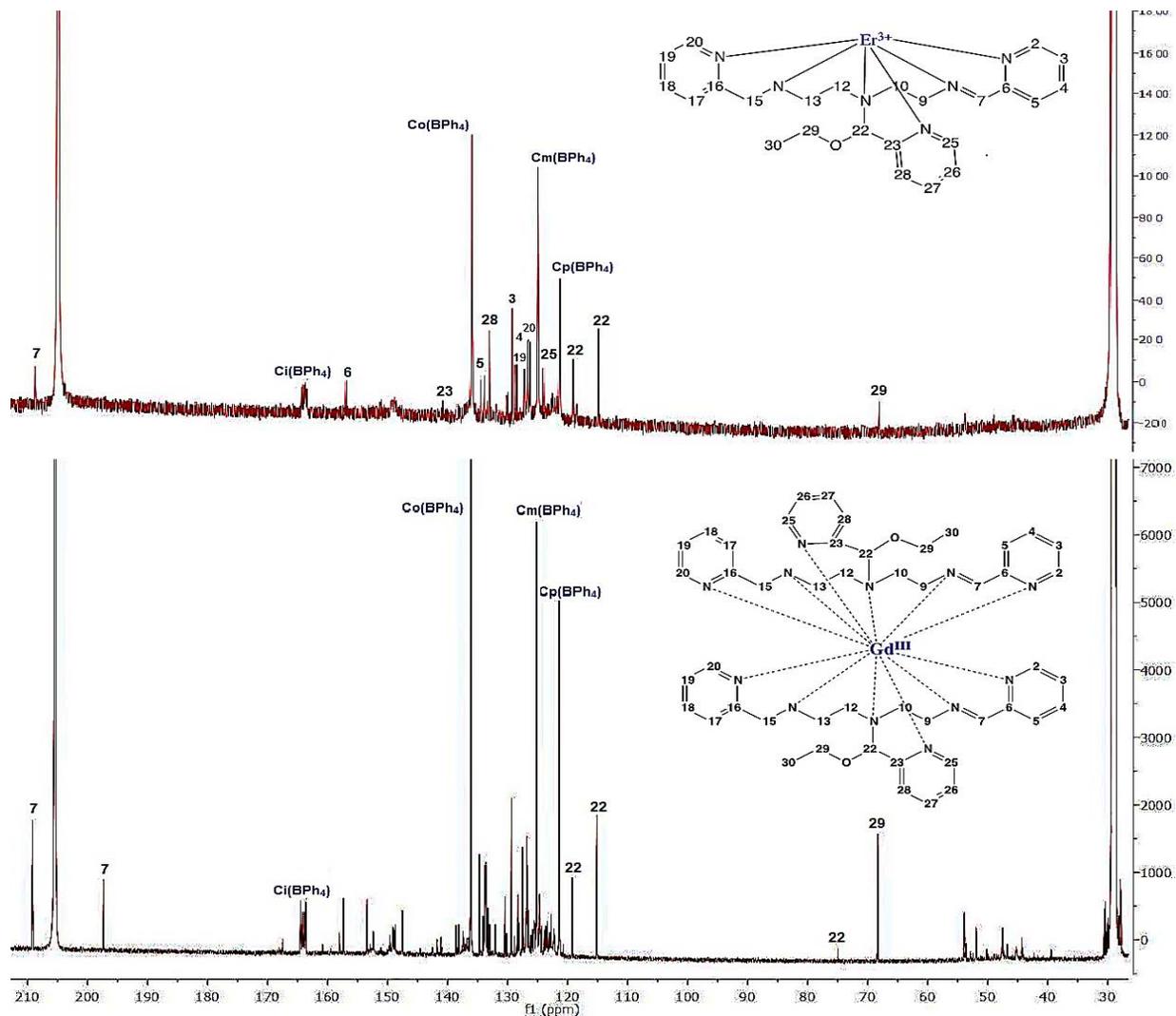


Figura 79. Espectro de ^{13}C RMN en 700 MHz del compuesto **7** en acetona- D_6 a 298 K.

Por RMN de ^{13}C se pueden observar dos carbonos imínicos en 209 y 197 ppm. En la RMN de ^1H esto no se observa porque las señales están traslapadas debido a su anchura. Además por RMN de ^{13}C , se observa un mayor número de señales en comparación con el compuesto de $\text{Er}(\text{III})$ que solo tiene un ligante coordinado, lo que nos hace creer que este compuesto tiene dos ligantes coordinados, debido a que los ligantes no son equivalentes, además el aumento

de las señales también se atribuye a los intermediarios de la reacción. La estructura propuesta en la Figura 77 se ajusta para las técnicas de IR, análisis elemental y RMN de ^{13}C y ^1H , lo que confirma que es la estructura más probable.

• **Resonancia paramagnética electrónica**

En el espectro de EPR en banda X (9.865063 GHz) de la muestra en estado sólido a temperatura ambiente se observa una señal isotrópica centrada en un valor de g efectivo de 2.0049 con un ancho de señal de 16 Gauss que corresponde a un radical libre. La presencia de radicales libres se cree que está dada por la especie intermediaria $[\text{Ln}(\text{L}_3)_2^-]^{3+}$, por esto se sugiere que la reacción de DO se lleva a cabo por un mecanismo de radicales libres. También se observan las señales características del espectro U que se debe a un Gd(III) y este presenta tres grupos de señales centradas en $g=1.99$, $g=2.83$ y $g= 5.76$ que únicamente se presentan cuando el número de coordinación es mayor a 6 lo que apoya la propuesta de la presencia de compuestos con dos ligantes coordinados [94, 95].

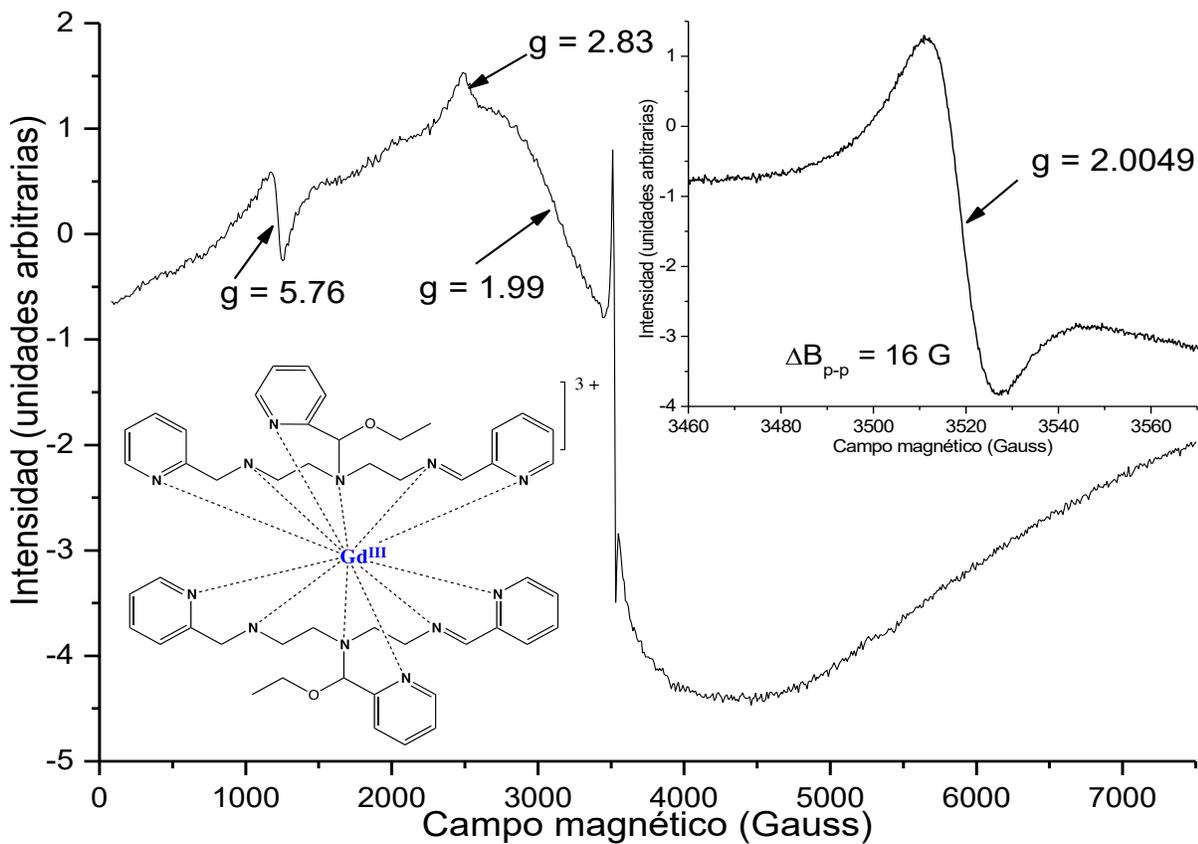


Figura 80. Espectro de EPR en polvo del compuesto 7 a 298 K.

• **Estudio de las propiedades magnéticas del compuesto 7**

Las mediciones magnéticas se hacen en un magnetómetro, en el que se realizan mediciones de susceptibilidad magnética a temperatura variable, magnetización a campo variable y temperatura constante. La susceptibilidad magnética del material a diferentes temperaturas se realiza en el intervalo de 2-300 K, y viceversa, bajo un campo magnético constante de 1000 Gauss. A partir de los resultados obtenidos se calcula el valor de susceptibilidad magnética a partir de la relación M/H . De esta manera se grafican los valores de susceptibilidad magnética molar a cada temperatura. Los valores se corrigen con las constantes de Pascal de la siguiente manera:

$$X = \frac{1}{2} MMx10^{-6}emu mol^{-1} \quad MM= \text{masa molar del compuesto}$$

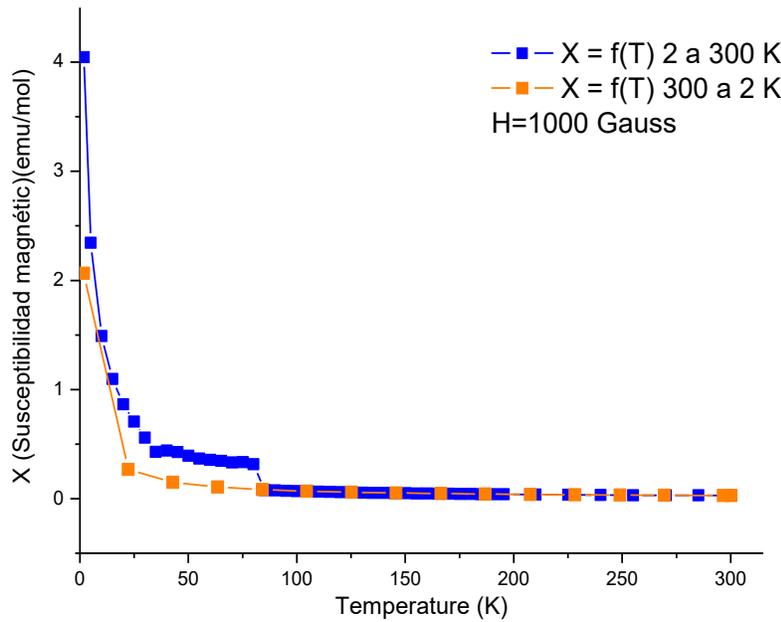


Figura 81. Susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura del compuesto 7.

La gráfica (Figura 81) se ajusta a una hipérbola, lo cual se ajusta a la Ley de Curie-Weiss. Al parecer se observa una transición de fase magnética por debajo de 84.05 a 30 K, esta transición se debe a que se produce un ferromagnetismo débil [96].

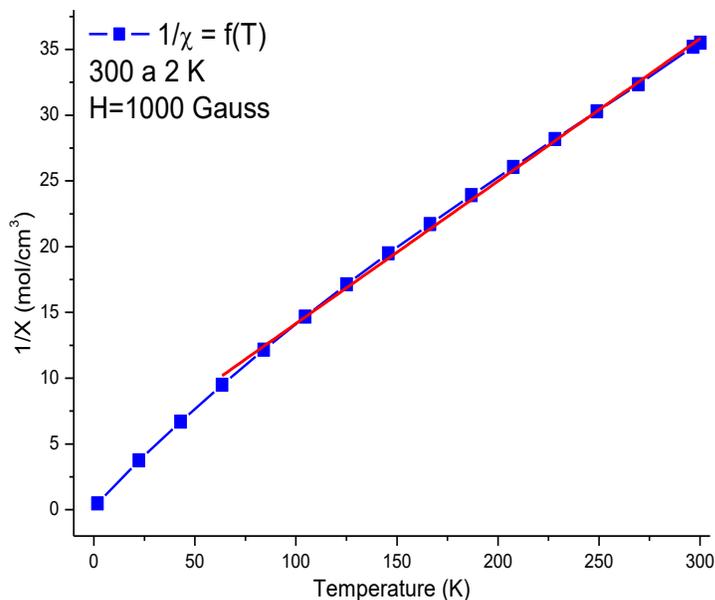


Figura 82. Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura del compuesto

7.

Se realiza la gráfica del recíproco de la susceptibilidad magnética ($1/X$) en función de la temperatura (T), de esta forma se calcula la constante de Curie (C) y de Weiss (θ). En la gráfica (Figura 82) se observa que se presenta un comportamiento ajustable a la Ley de Curie. Los parámetros se calculan de la siguiente manera: La gráfica de $1/X$ vs T se ajusta a una línea recta realizando un análisis de regresión lineal por mínimos cuadrados, que tiene un coeficiente de correlación de 0.998.

La ecuación de la recta se iguala con la relación de Curie-Weiss, obteniendo:

$$\frac{1}{X} = \frac{T - \theta}{C} = \frac{T}{C} - \frac{\theta}{C}$$

La pendiente es $m=1/C$ y la ordenada al origen $-b= \theta/C$. El valor obtenido para la constante de Curie es de $C = 9.23 \text{ cm}^3\text{K/mol}$, y para la constante de Weiss de $\theta= -30.60 \text{ K}$. El espín total es de 3.87 que equivale a un sistema con $S=7/2$, correspondiente para un sistema mononuclear de Gd(III). El valor negativo de la constante de Weiss indica que el compuesto presenta un comportamiento antiferromagnético.

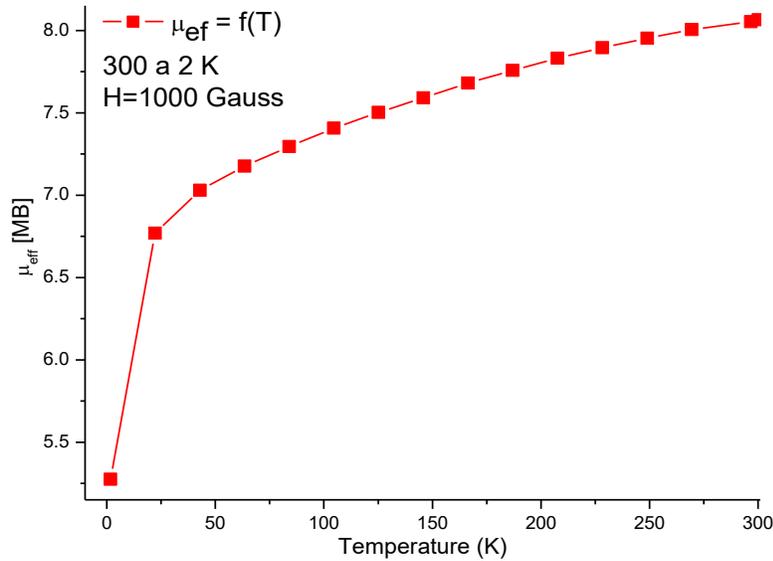


Figura 83. Momento magnético efectivo en función de la temperatura del compuesto 7.

En la gráfica de momento magnético efectivo en función de la temperatura (Figura 83) se observa que el valor del momento magnético a 300 K es de 8.06 MB, que es el valor esperado para Gd(III), sin embargo, alrededor de 50 K, hay una disminución del valor del momento magnético lo que es característico de materiales antiferromagnéticos.

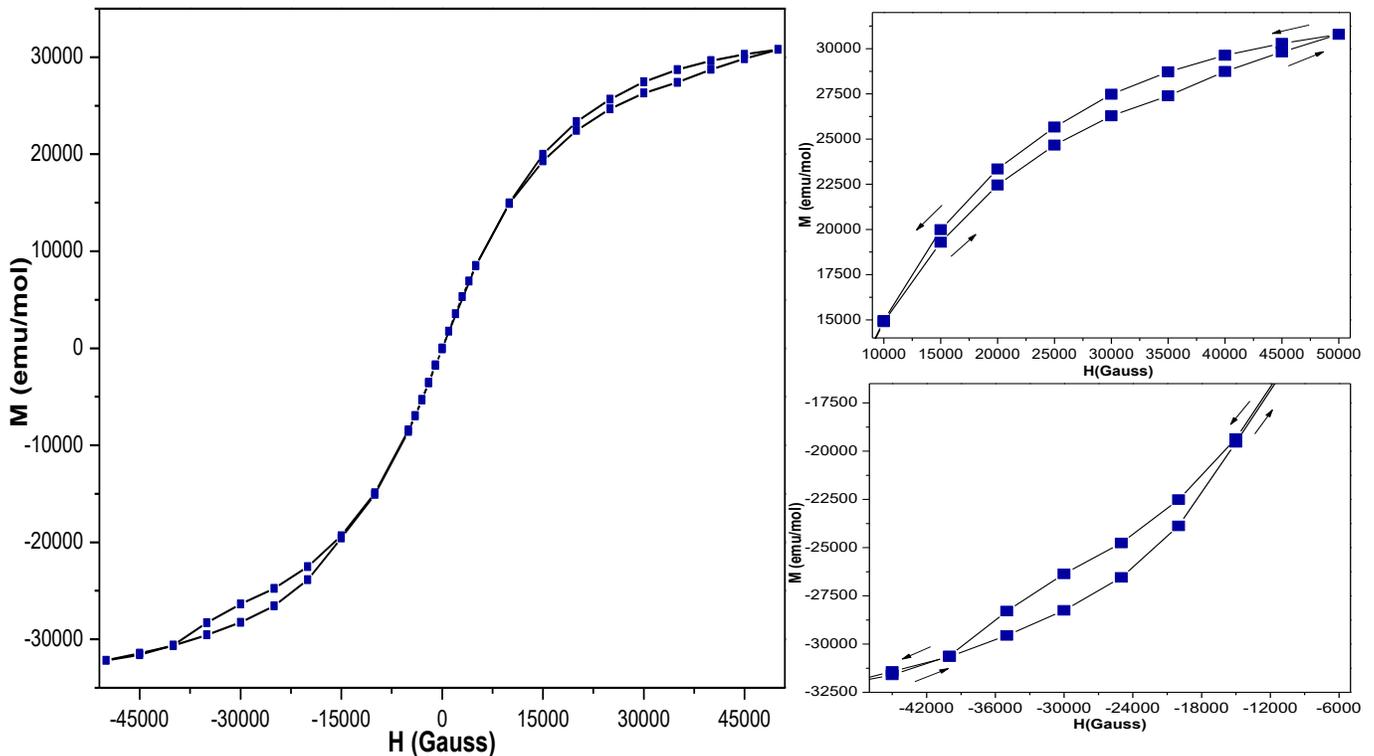


Figura 84. Magnetización en función del campo magnético aplicado para el compuesto 7.

Para comprobar el tipo de acoplamiento magnético que se presenta a bajas temperaturas se realizan las mediciones de magnetización en función del campo magnético aplicado a una temperatura de 2 K en un intervalo de campo magnético de -5 T a 5 T. La gráfica es una sigmoïdal en la que se puede observar que aproximadamente en -4 T comienza a haber una histéresis que se cierra en -1.5 T. Después comienza un incremento sucesivo hasta llegar a 1.5 T donde vuelve a haber una histéresis que cierra a 5 T. De ahí se llega hasta la saturación magnética, sin embargo, en este caso no se logra observar en el intervalo de campo empleado. Estas histéresis que se presentan son típicas de un comportamiento metamagnético. Este fenómeno se caracteriza porque una sustancia antiferromagnética se convierte en ferromagnética por la aplicación de un campo magnético (esto ocurre por la inclinación de espín que genera una distorsión del antiferromagnetismo produciendo el ferromagnetismo) [97, 96, 98].

6.4.2. Caracterización de $[\text{Eu}(\text{L}_4)_2](\text{NO}_3)(\text{BPh}_4)_2$ (8)

El producto de la reacción entre L_2 y nitrato de Eu(III) es un sólido de color café-rojizo el cual se precipita al adicionar NaPh_4B , este sólido se recupera por filtración al vacío y se le realizan lavados con isopropanol (2x10 mL) y agua (5x20 mL) para remover el exceso de ligante y de LiOH . El compuesto se caracteriza por análisis elemental y por espectroscopía de IR, EPR y RMN de ^1H y ^{13}C .

- **Espectroscopía de Infrarrojo**

El espectro de IR del compuesto, mostrado en la Figura 85 presenta señales en 3241 y 3124 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de los N-H coordinados, unas señales en 2999 para metilos y otra en 2984 cm^{-1} debida a metilenos. Las señales en 1591, 1569 y 1428 cm^{-1} se asignan a los anillos piridínicos y a los fenilos del tetrafenilborato. El patrón de monosustitución para las vibraciones C-H de los anillos aromáticos se identifica en 733 y 704 cm^{-1} . Existe la presencia de nitratos iónicos en 1363 cm^{-1} .

Tabla 31. Señales características del espectro de IR del compuesto 8

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3241 y 3124	N-H
3053	C-H _{v-arom}
2999 y 2984	C-H _{alif} y C-H _{CH2}
1591, 1569 y 1428	C=C y C=N _{arom}
1363	NO ₃ iónico
1152 y 850	C-O-C
733 y 704	C-H _{δ-arom}

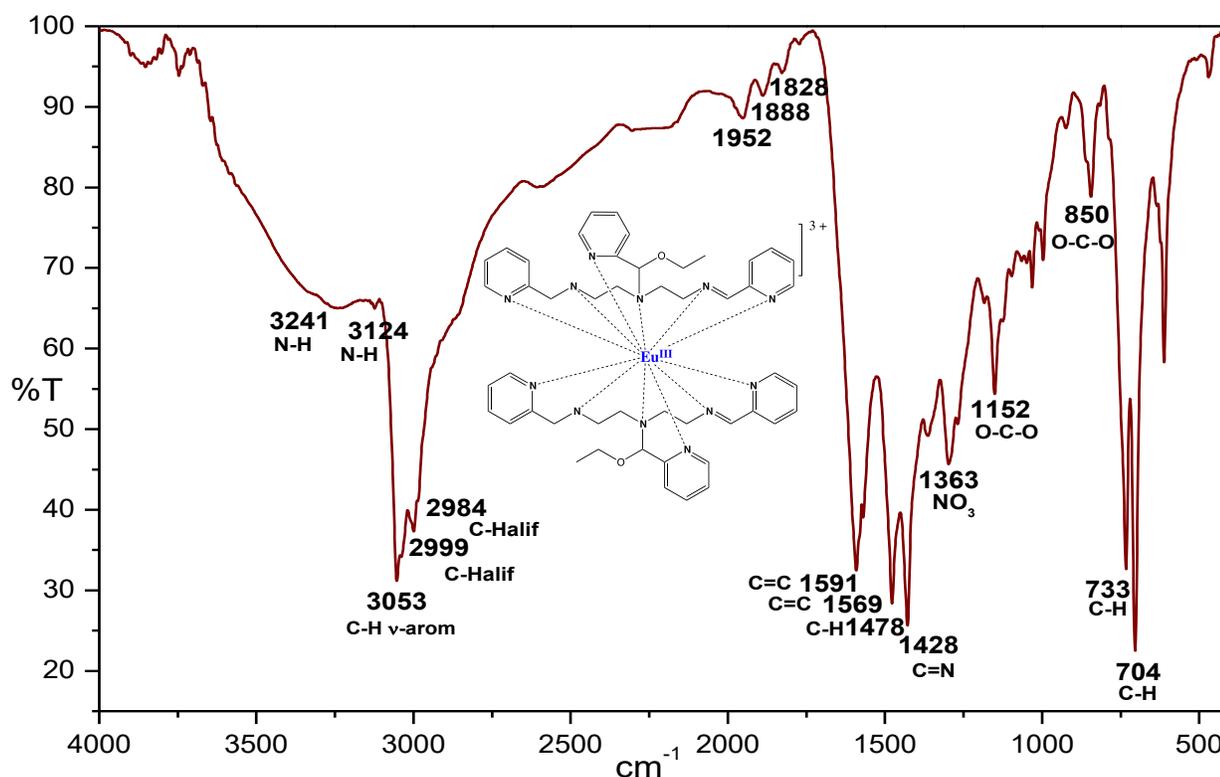


Figura 85. Espectro de IR por reflectancia de ATR para el compuesto 8.

Con las técnicas utilizadas hasta el momento se plantea que la estructura más factible es la que se muestra en la Figura 86. El análisis elemental coincide con la fórmula [Eu(L₄)₂](NO₃)(BPh₄)₂. Por IR se observa que existe la presencia de nitratos iónicos y no coordinados. Además de que se encuentra la vibración C-O-C de éter (1152 cm⁻¹), la cual aporta evidencia del fragmento etoxi.

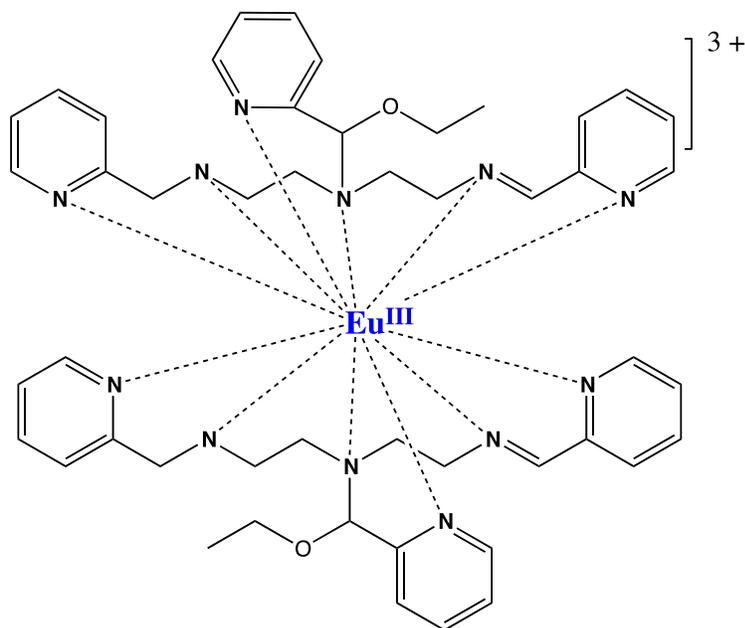


Figura 86. Estructura propuesta para el compuesto 8.

- **Resonancia magnética nuclear**

La RMN de ^1H (Figura 87) se realiza en acetona- d_6 , lo que permite observar las señales de algunos de los átomos de hidrógeno presentes en la molécula. En este caso se sugiere la existencia de compuestos con dos ligante coordinados lo que provoca que la interpretación sea más compleja porque los ligantes no son equivalentes. Es importante mencionar que se observan dos señales que se atribuyen a la formación de iminas en 10.10 y 10.08 ppm. La asignación de las señales se realizó haciendo la comparación con el espectro de RMN del compuesto $[\text{FeL}_4](\text{BPh}_4)_2$.

Tabla 32. Señales asignadas en el espectro de RMN de ^1H para el compuesto **8**

δ (ppm)	Asignación	δ (ppm)	Asignación
10.10	H7-1	6.97	H22-1
10.08	H7-2	6.86	Hm(BPh ₄)
8.87	H2-1	6.71	Hp(BPh ₄)
8.84	H20-1	5.55	H22-2
8.69	H26-1	5.15	H29b-1
8.52	H2-2	5.00	H9b-1
8.49	H20-2	4.88	H9a-1
8.45	H26-2	4.82	H29a,b-2
8.22	H3-1	4.81	H15b-2
8.02	H19-1	4.68	H15a-1
8.00	H19-2	4.66	H15b-1
7.96	H3-2	4.42	H15a-2
7.84	H25-1	4.07	N-H
7.82	H28-1	4.02	H9b-2
7.75	H25-2	3.99	H9a-2
7.73	H28-2	3.87	H13b-1
7.62	H27-1	3.83	H12b-1
7.57	H27-2	3.77	H12b-2
7.52	H5-1	3.64	H29a-1
7.43	H4-1	3.55	H10ab-1
7.38	H4-2	3.48	H10b-2
7.28	Ho(BPh ₄)	3.45	H10a-2
7.17	H5-2	3.26	H13a-1
7.12	H18-1	3.18	H12a-2
7.11	H17-1	3.15	H12a-1
7.06	H5-2	2.75	H13a-2
7.05	H18-2	1.24	H30-1
7.04	H17-2	1.18	H30-2
7.00	H22-1		

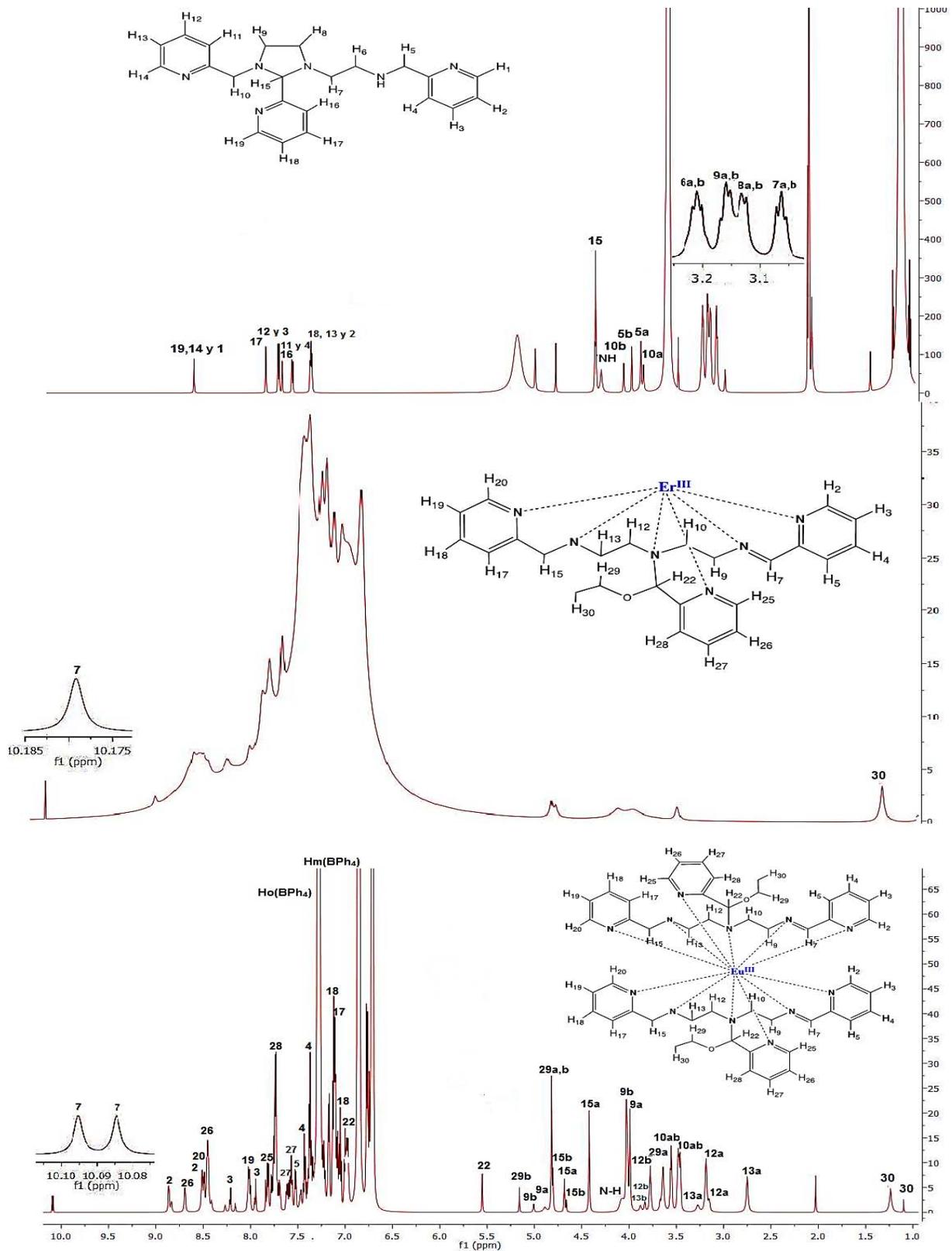


Figura 87. Espectro de ¹H RMN en 700 MHz del compuesto **8** en acetona-d₆ a 298 K, donde a y b corresponde a los átomos de hidrógeno de un CH₂ no equivalente.

En la RMN de ^{13}C (Figura 88) se muestra la presencia de dos carbonos imínicos en 209 y 197 ppm, lo que sugiere la formación de dos iminas. Probablemente el compuesto sufre una reacción deshidrogenación oxidante en los dos ligandos que están coordinados al lantánido, lo que apoya la formulación de la estructura propuesta en la Figura 86. Estas señales son asimétricas porque los ligandos están tomando un arreglo distinto, lo que implica un ambiente químico diferente. Además, se observa que los compuestos con dos ligandos coordinados presentan un mayor número de señales comparativamente con los que sólo tiene un ligante coordinado, ya que los ligandos no son equivalentes.

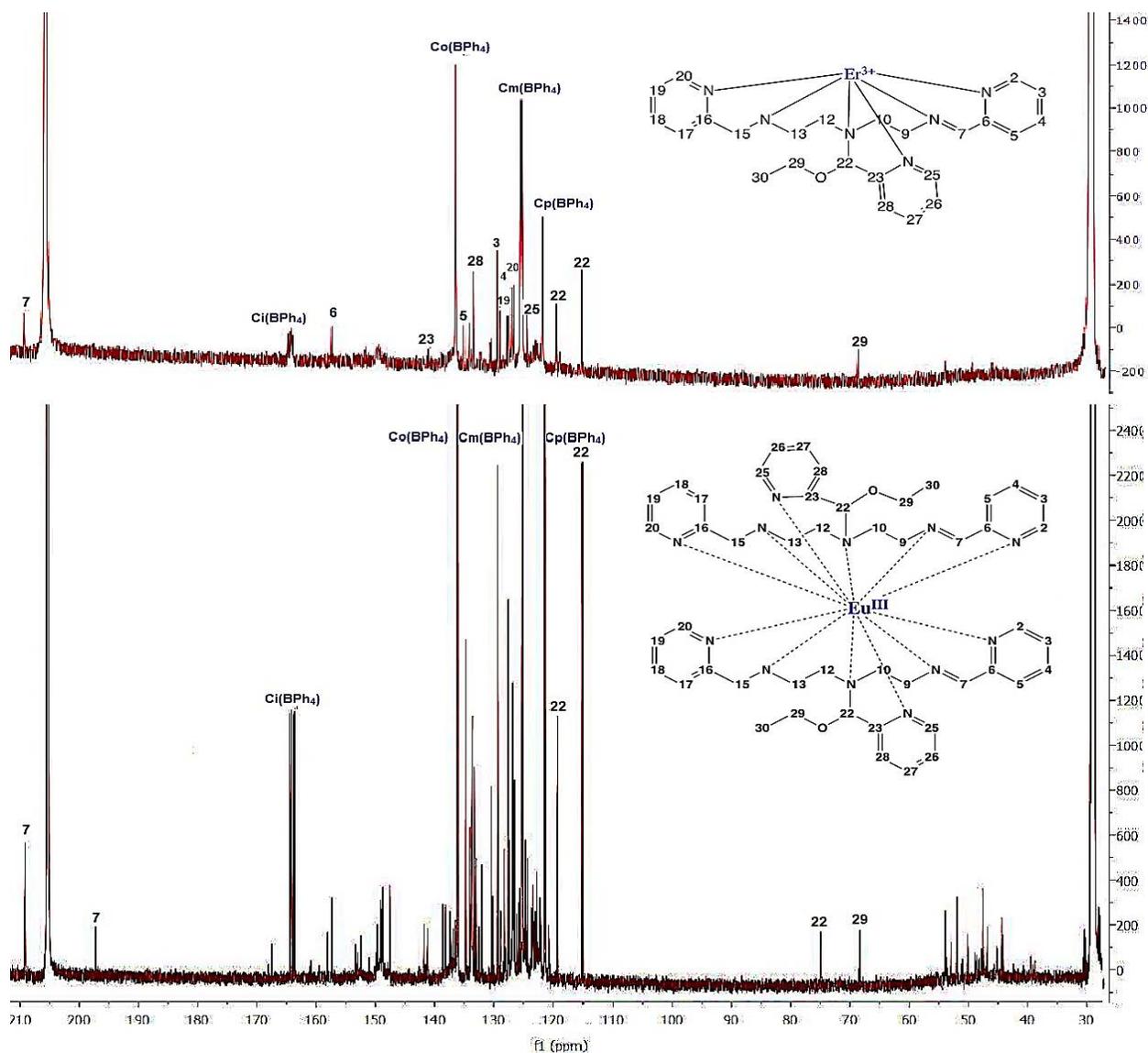


Figura 88. Espectro de ^{13}C RMN en 700 MHz del compuesto **8** en acetona- d_6 a 298 K.

Los espectros de ^1H RMN y ^{13}C RMN sugieren la formación de dos iminas con desplazamientos químicos en $\delta = 10.10$ y 209 ppm, y en $\delta = 10.08$ y 197 ppm, ambos asignados a H7 y C7, para la primera y segunda imina respectivamente. Asimismo, se observa la presencia de dos carbonos asimétricos cuyas señales, con desplazamiento químico en $\delta = 119$ y 75 ppm, se asignan al carbono C22 lo que sugiere la presencia de dos ligantes coordinados y apoya la estructura propuesta en la Figura 86.

- **Resonancia paramagnética electrónica**

El espectro de EPR de la muestra se realiza a una temperatura de 77 K en banda-X con una frecuencia de 9.367264 GHz y una potencia de 2.032 mW. La señal que se obtiene es isotrópica con un ancho de señal de 13 Gauss y está centrada en 3345 Gauss, con un valor de $g = 2.0016$, lo que sugiere la presencia de un radical libre. El poder observar los radicales libres es muy importante, ya que como se mencionó en los antecedentes; en nuestro grupo de trabajo y en algunos otros se ha planteado que el mecanismo de reacción por el que se da la deshidrogenación oxidante ocurre vía radicales libres. En este caso se observan unas pequeñas señales centradas alrededor de $g = 2$ que se asocian a la estructura hiperfina de los isótopos $^{151}\text{Eu(II)}$ y $^{153}\text{Eu(II)}$ [99]. La baja intensidad de estas señales se debe a que el Eu(II) es poco estable. Esto es porque el Eu(II) al entrar en contacto con oxígeno se da una reacción de óxido-reducción, en donde el oxígeno se reduce y se forma el Eu(III) . Por esto se propone que el compuesto es capaz de realizar la deshidrogenación oxidante más de una vez. Como se observa en RMN, con la presencia de dos señales correspondientes a dos diferentes tipos de imina se sugiere que el compuesto posee la habilidad de oxidarse y reducirse, aunque para corroborar lo anterior se necesitan hacer caracterización redox.

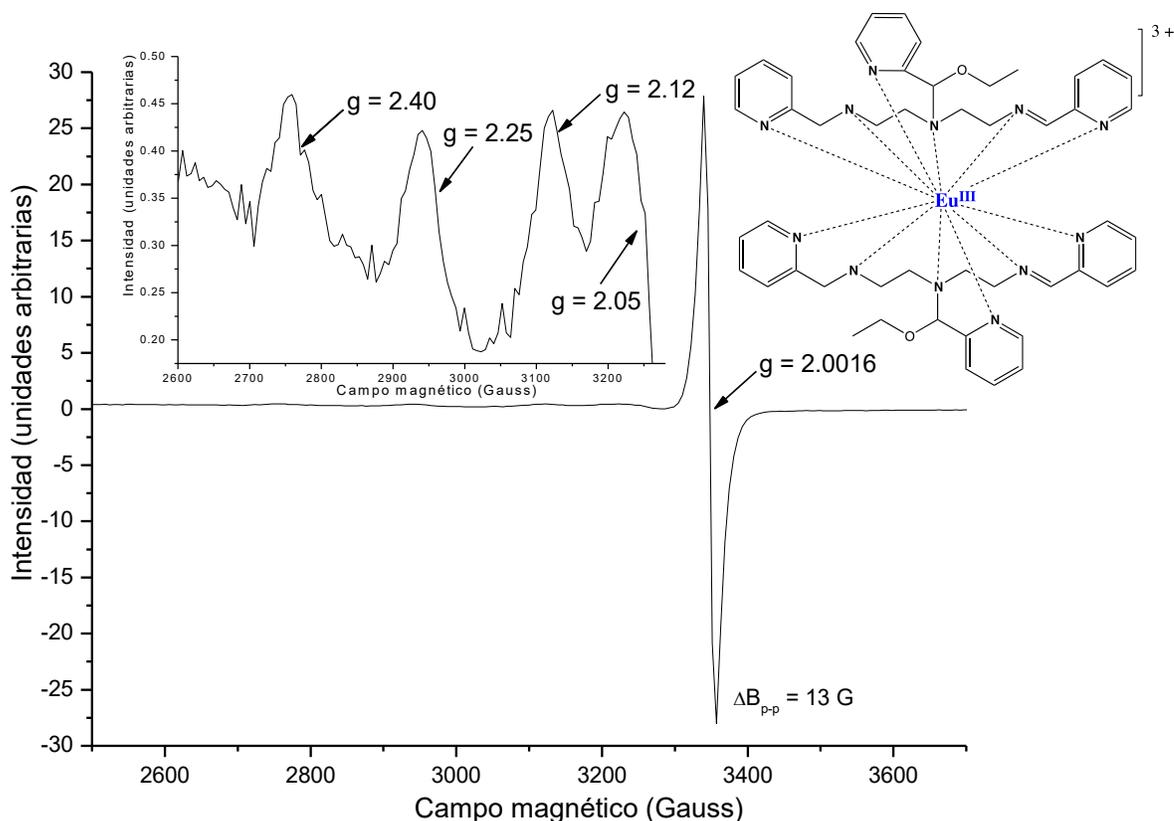


Figura 89. Espectro de EPR en polvo del compuesto **8** a 77 K.

- **Estudio de las propiedades magnéticas del compuesto **8****

Los compuestos de Eu(III) se caracterizan por poseer un comportamiento magnético anómalo. A partir de los datos obtenidos se realizan las gráficas del producto de XT, el inverso de la susceptibilidad y el momento magnético efectivo en función de la temperatura. La gráfica del producto de XT en función de la temperatura (Figura 90) muestra que a medida que se disminuye la temperatura también se disminuye el valor de XT, llegando hasta un valor de cero, lo cual es consistente con el estado fundamental 7F_0 para un Eu^{3+} ya que este estado fundamental no es magnético.

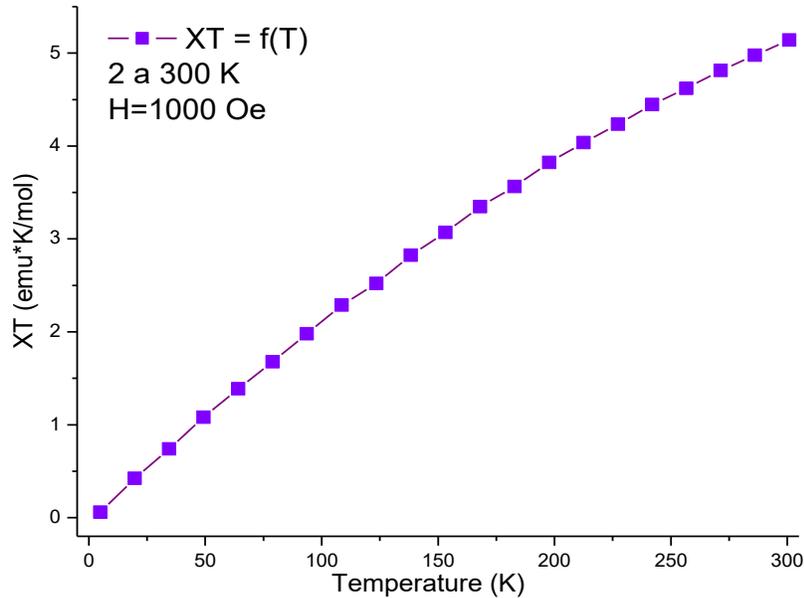


Figura 90. Producto XT en función de la temperatura del compuesto **8**.

La gráfica del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura (Figura 91) no puede asociarse a un ajuste Curie o Curie-Weiss. Se observa en esta gráfica que al ir aumentando la temperatura, alrededor de 22 K se va formando una meseta que después toma una forma recta. Este tipo de comportamiento se atribuye a que el primer término excitado (7F_1) se encuentra muy cercano del estado fundamental (7F_0), a solo 300-400 cm^{-1} , favoreciendo que se presenten otras contribuciones magnéticas además de las del estado fundamental.

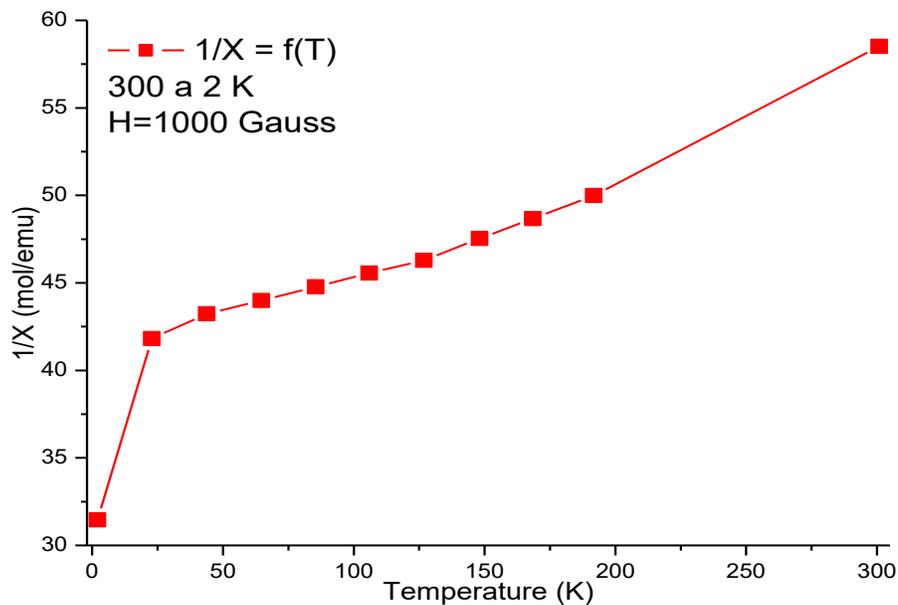


Figura 91. Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura del compuesto

8.

En la gráfica de momento magnético efectivo en función de la temperatura (Figura 92) se muestra que el valor del momento magnético a 300 K es de 6.43 MB, el cual es un valor un poco más alto al esperado. Este momento magnético puede deberse a que existe la presencia de Eu^{2+} . En el EPR se observan señales relacionadas a este metal, que tiene un espín de 7/2.

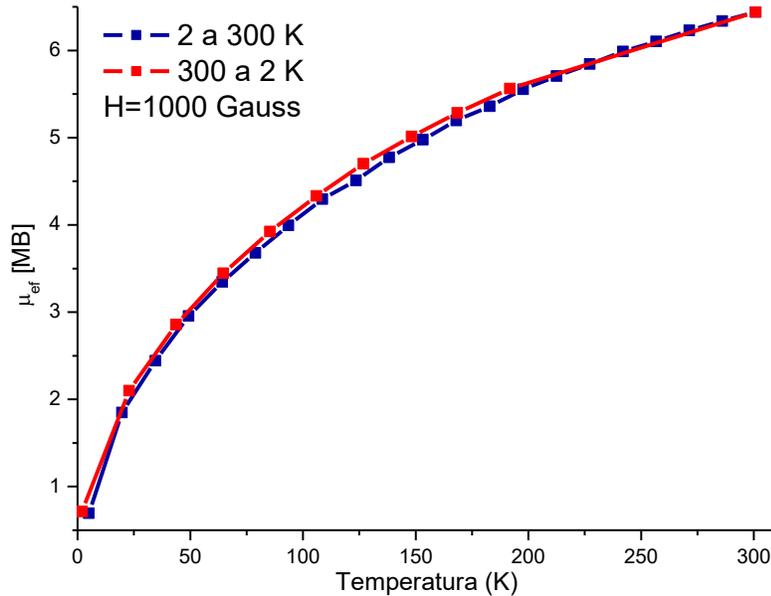


Figura 92. Momento magnético efectivo en función de la temperatura del compuesto **8**.

Las medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado (Figura 93) se realizan a una temperatura de 2 K, aplicando un campo magnético de -5 T a 5 T. La gráfica obtenida de M vs H muestra un fenómeno conocido como histéresis, lo que implica la existencia de un campo coercitivo de alrededor de 900 Gauss. Esto indica la existencia de un comportamiento ferromagnético a 2 K. Se dice que es un comportamiento ferromagnético porque no se relaja de nuevo a cero cuando el campo magnético impuesto se remueve, sino que debe ser inducido a cero por un campo impuesto en dirección contraria. En el intervalo de campo magnético en el que se trabaja no se observa el punto de saturación magnética.

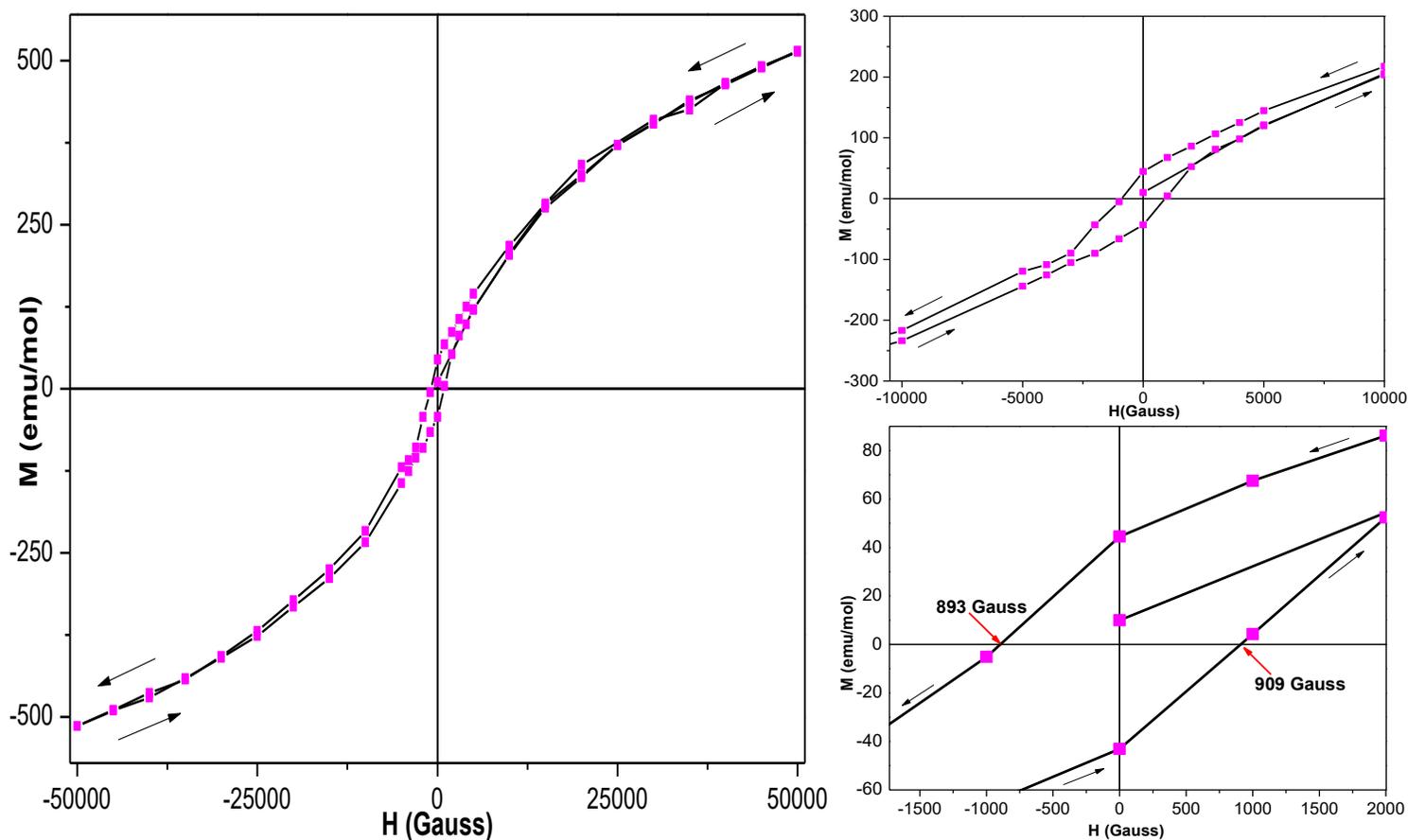


Figura 93 .Magnetización en función del campo magnético aplicado para el compuesto **8**.

6.4.3. Caracterización de $[\text{Tb}(\text{L}_4)_2](\text{BPh}_4)_3$ (**9**)

Este sólido café pardo es el producto formado entre el L_2 y el nitrato de Tb(III). Éste compuesto se precipita del medio de reacción con NaPh_4B y es lavado con isopropanol (2x10 mL) y agua (5x20 mL), esto se realiza para remover las impurezas que pueden quedar en el compuesto. El sólido obtenido se caracteriza por medio de análisis elemental y por espectroscopía de IR, EPR y RMN de ^1H y ^{13}C .

• Espectroscopía de Infrarrojo

En el espectro de IR se hallan las señales más representativas en 3124 cm^{-1} , que se asigna a la vibración de N-H coordinado. En 3054 cm^{-1} se encuentra la vibración del enlace C-H de fenilos. En 2999 y 2986 cm^{-1} son las vibraciones para el enlace C-H de metilos y en 2855 cm^{-1} son las vibraciones para metilenos. Entre 1590 y 1428 cm^{-1} se observan las señales

características de los dobles enlaces C=N y C=C debido a los anillos de piridinas y a los fenilos del tetrafenilborato.

Tabla 33. Señales características del espectro de IR del compuesto **9**

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3124	N-H
3054	C-H _{v-arom}
2999 y 2986	C-H _{alif}
2855	C-H _{CH2}
1592, 1580, 1569 y 1428	C=C y C=N _{arom}
1151 y 844	C-O-C
733 y 703	C-H _{δ-arom}

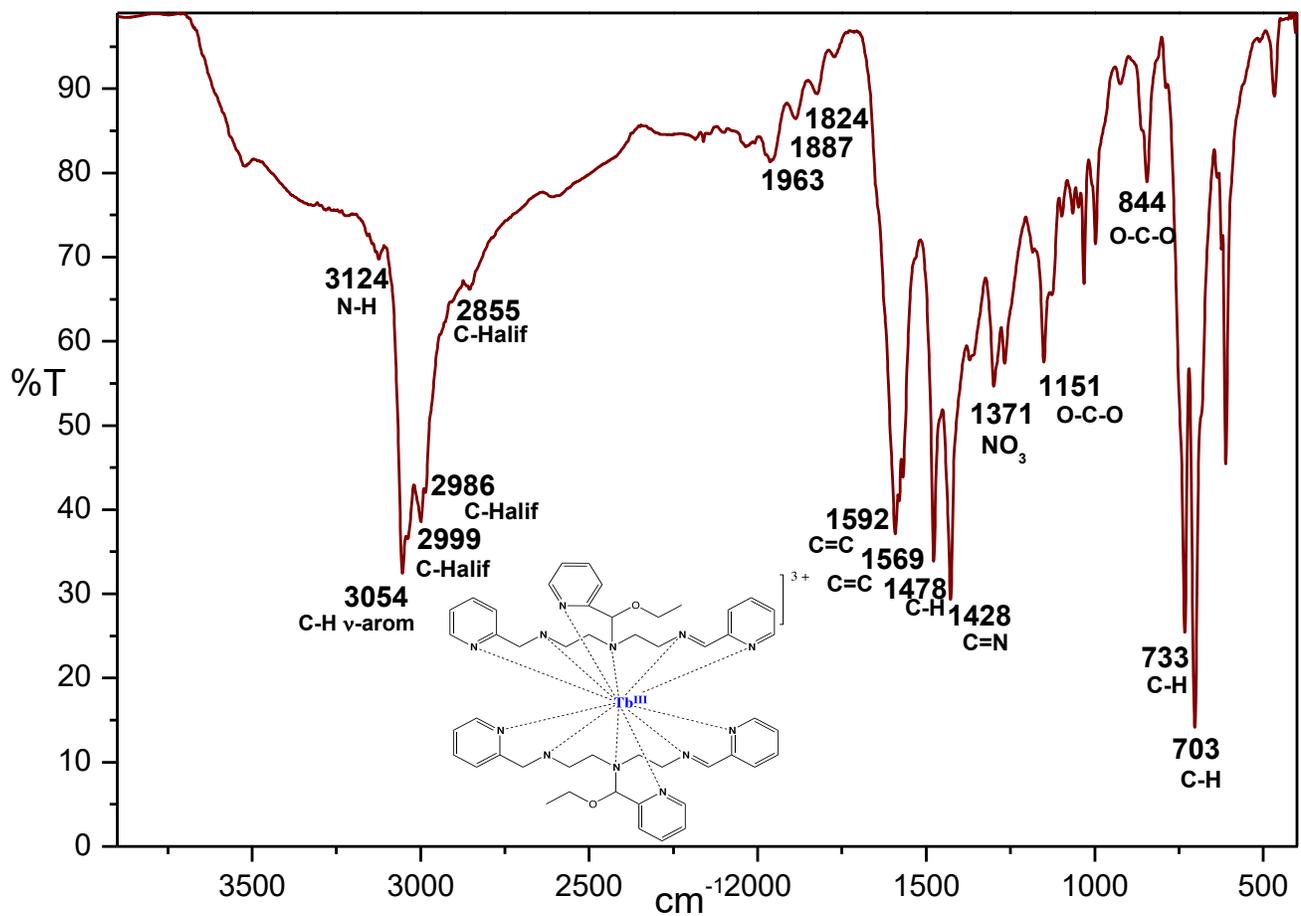


Figura 94. Espectro de IR por reflectancia de ATR para el compuesto **9**.

El análisis elemental se ajusta para la fórmula $[\text{Tb}(\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O})_2](\text{BPh}_4)_3$. Por medio del IR se observan las señales esperadas para los tetrafenilboratos, que se encuentran como contraiones. También se logran observar las señales características del grupo éter C-O-C que son útiles para dar evidencia del grupo etoxi presente en la estructura del compuesto. La estructura propuesta se muestra en la Figura 95.

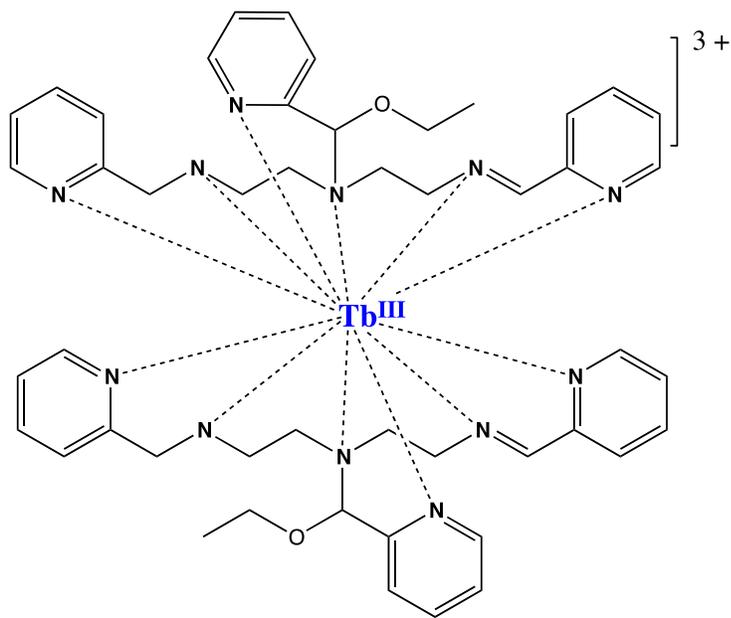


Figura 95. Estructura propuesta para el compuesto **9**.

- **Resonancia magnética nuclear**

El espectro de RMN de ^1H mostrado en la Figura 96 se realiza en acetona- d_6 . Se sugiere que este compuesto tiene dos ligandos coordinados y el espectro es muy parecido al compuesto de Eu que igualmente se sugiere que tiene dos ligandos coordinados. También en este espectro se observan dos singuletes en 10.10 y 10.08 ppm que se asignan a los átomos de hidrógeno que se encuentran unidos a los carbonos de los enlaces imínicos. Estas señales son la evidencia más importante para sugerir que se está llevando a cabo la reacción de deshidrogenación oxidante. En la tabla 34, se muestra la asignación de las diferentes señales de ^1H RMN a 700 MHz del compuesto **9**. Estas asignaciones se hicieron a partir de lo informado en la literatura para el compuesto $[\text{FeL}_4](\text{BPh}_4)_2$ [75, 77].

Tabla 34. Señales asignadas en el espectro de RMN de ^1H para el compuesto **9**.

δ (ppm)	Asignación	δ (ppm)	Asignación
10.10	H7-1	6.83	H22-1
10.08	H7-2	6.79	Hp(BPh ₄)
8.93	H26-1	5.62	H22-2
8.75	H2-1	5.21	H29a,b-1
8.73	H20-1	4.84	H15b-2
8.63	H26-2	4.79	H15a-1
8.54	H2-2	4.69	H9b-1
8.51	H20-2	4.59	H15b-2
8.24	H19-1	4.49	H9a-1
8.13	H3-1	4.42	H15a-2
8.10	H19-2	4.32	N-H
8.00	H3-2	4.08	H29a,b-2
7.90	H28-2	4.06	H9b-2
7.82	H25-1	4.00	H9a-2
7.81	H25-2	4.32	N-H
7.78	H28-2	3.77	H10a,b-1
7.67	H27-1	3.67	H10a,b-2
7.64	H27-2	3.51	H12b-1
7.58	H5-1	3.46	H13b-1
7.45	H4-1	3.42	H12b-1
7.44	H4-2	3.35	H13a-1
7.42	H5-2	2.99	H12b-2
7.38	Ho(BPh ₄)	2.89	H13b-2
7.19	H18-1	2.81	H12a-2
7.16	H17-1	2.76	H13a-2
7.12	H18-2	1.32	H30-1
7.08	H17-2	1.19	H30-2
6.94	Hm(BPh ₄)		
6.85	H22-1		

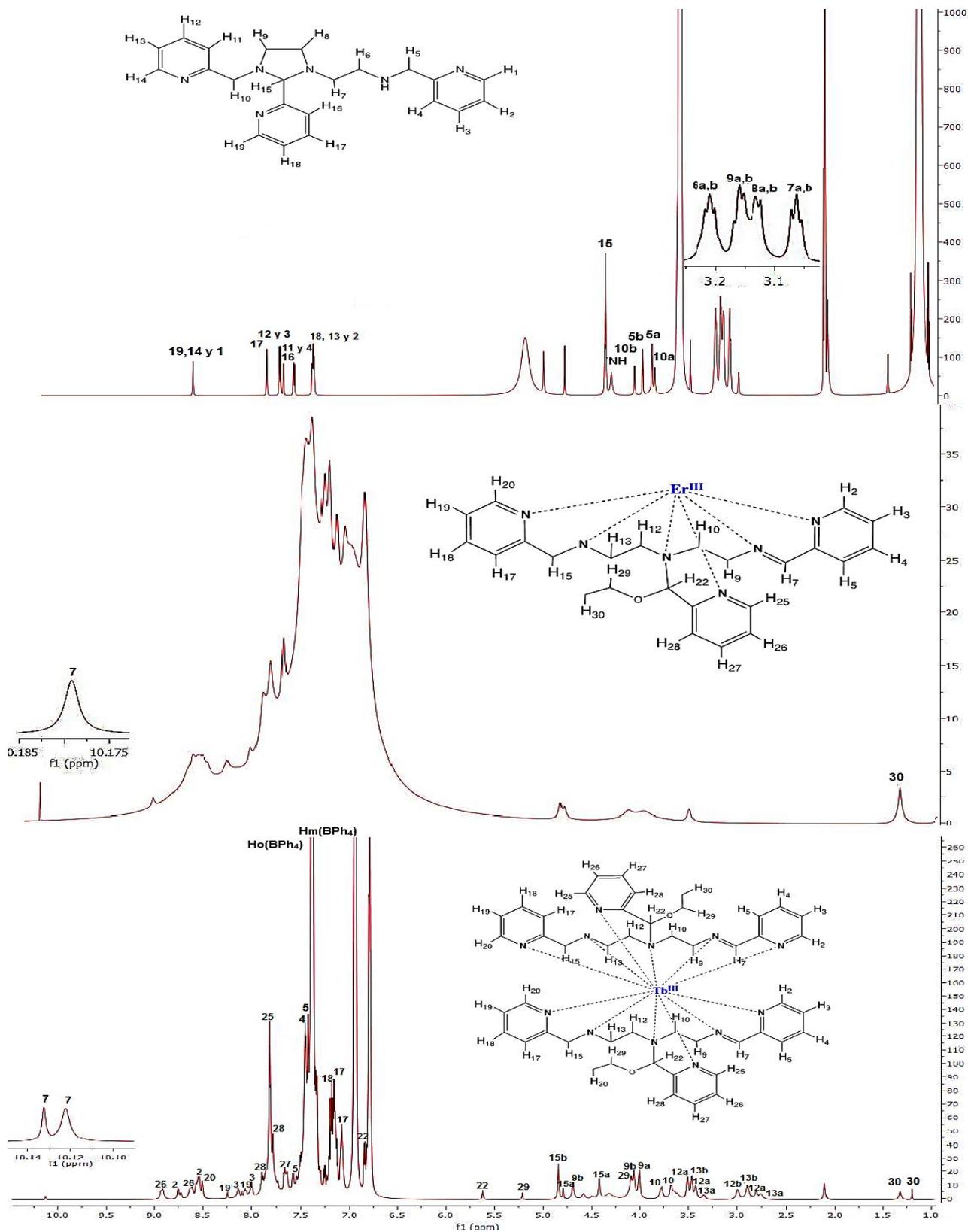


Figura 96. Espectro de ^1H RMN en 700 MHz del compuesto **9** en acetona- d_6 a 298 K, donde a y b corresponde a los átomos de hidrógeno de un CH_2 no equivalente.

La RMN de ^{13}C (Figura 97) muestra dos señales de iminas en 209 y 197 ppm, que sugieren la formación de dobles enlaces obtenidos por medio de la reacción deshidrogenación oxidante. Lo que concuerda con la estructura propuesta anteriormente en la Figura 95.

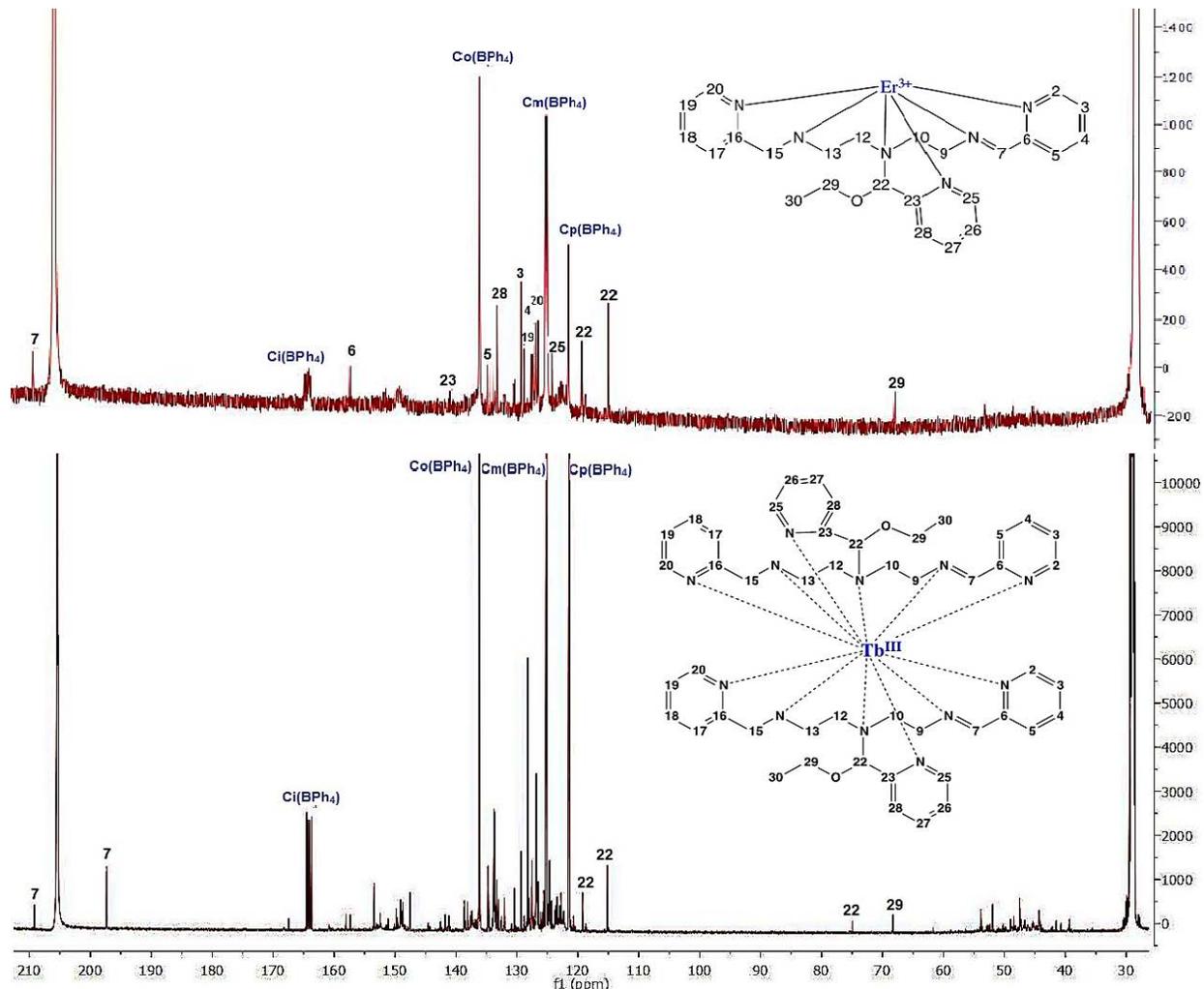


Figura 97. Espectro de ^{13}C RMN en 700 MHz del compuesto **9** en acetone-d_6 a 298 K.

En el espectro de ^1H RMN se observan dos señales alrededor de 1.32 y 1.19 ppm, ambas señales corresponden al átomo de hidrogeno H30 atribuido al fragmento etoxi, que se incorpora al ligante, por lo que se sugiere la presencia de dos ligantes coordinados al centro metálico. Además se observa por ^{13}C RMN la presencia de dos carbonos asimétricos en 118 y 75 ppm, lo cuales se asignan al C22. Esto hace hincapié en la posibilidad de tener dos ligante coordinados.

• **Resonancia paramagnética electrónica**

El espectro de EPR de la muestra se realiza a una temperatura de 77 K en banda-X con una frecuencia de 9.861822 GHz y una potencia de 2.032 mW. La señal que se obtiene es isotrópica con un ancho de señal de 18.8 Gauss y está centrada en 3517 Gauss, con un valor de $g = 2.0053$ (lo que sugiere que es un radical libre). Por otra parte, se tienen dos señales muy anchas en $g \approx 18.10$ y 2.36 que se deben a un $Tb^{3+}(4f^8)$. Esta especie solo se ha observado por debajo de 30 K debido a que tienen una relajación rápida de espín. Sin embargo, en este caso se logra observar porque al estar coordinado el ligante se está favoreciendo una relajación más lenta y no se observan las señales desdobladas porque se necesitan temperaturas más bajas para poder desdoblar estas señales [100].

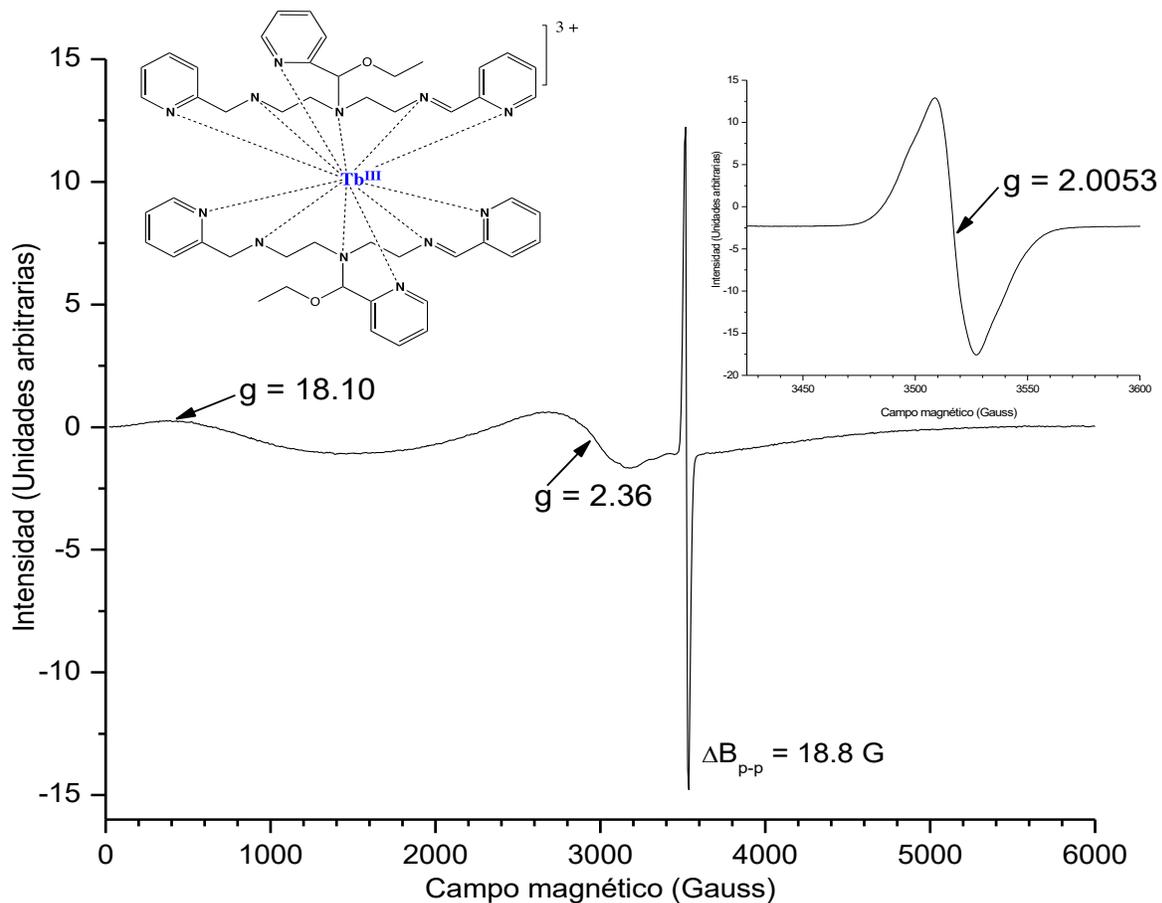


Figura 98. Espectro de EPR en polvo del compuesto **9** a 77 K.

• **Estudio de las propiedades magnéticas del compuesto 9**

Las propiedades magnéticas del compuesto **9** se realizan midiendo susceptibilidad magnética a temperatura variable $X=f(T)$ y magnetización a campo variable y temperatura constante $M=X=f(H)$. A partir de los resultados obtenidos se calcula el valor de la susceptibilidad magnética molar a determinada temperatura. Los resultados son corregidos con las constantes de Pascal. La gráfica de susceptibilidad magnética a temperatura variable (Figura 99) se ajusta a una hipérbola, lo que indica un comportamiento que se puede ajustar a la Ley de Curie-Weiss. No se observa ninguna transición de fase magnética a lo largo de la gráfica.

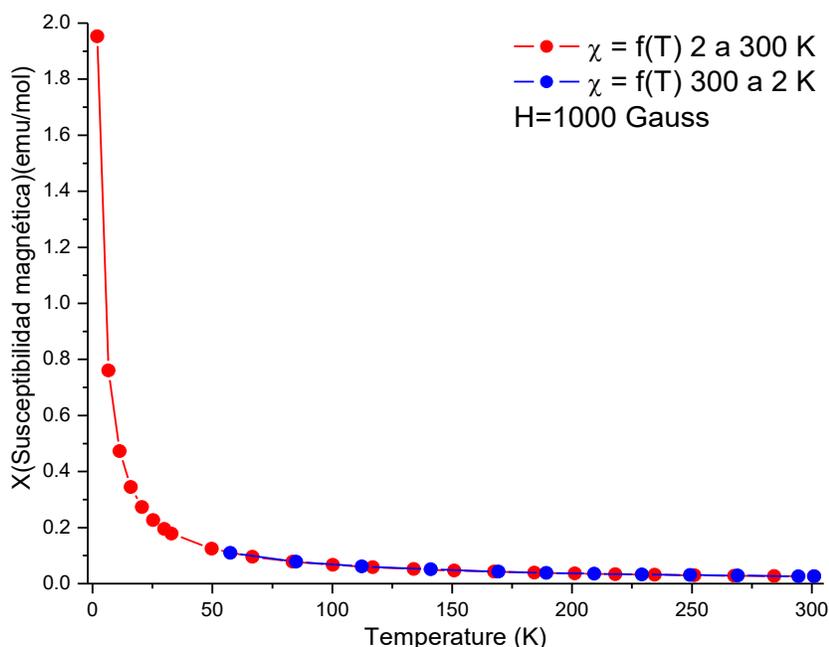


Figura 99. Susceptibilidad de magnética molar en función de la temperatura del compuesto **9**.

Con los valores obtenidos, se realiza la gráfica del recíproco de la susceptibilidad magnética ($1/X$) en función de la temperatura (T). De esta forma se calcula la constante de Curie (C) y de Weiss (θ). Esta gráfica muestra que el comportamiento se ajusta verdaderamente a la Ley de Curie, el cual da un coeficiente de correlación de 0.999. Hay que recordar que la Ley de Curie-Weiss sólo se puede ajustar a altas temperaturas y bajos campos magnéticos. El valor para la constante de Curie es de $C = 8.28 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ y la de Weiss de $\theta = -25.78 \text{ K}$. El valor negativo de la constante de Weiss indica que el compuesto presenta un comportamiento antiferromagnético.

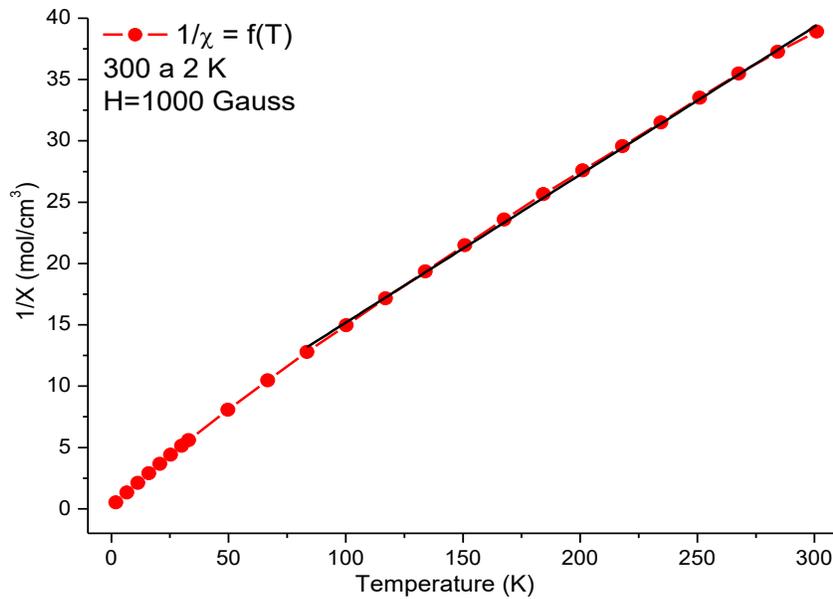


Figura 100. Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura del compuesto **9**.

La gráfica de *momento magnético efectivo en función de la temperatura* (Figura 101) muestra que el valor del momento magnético a 300 K es de 7.89 MB, el cual es un valor un poco bajo al esperado. Esto se debe al radical que está formando algún tipo de interacción en el sistema que provoca la disminución del momento magnético.

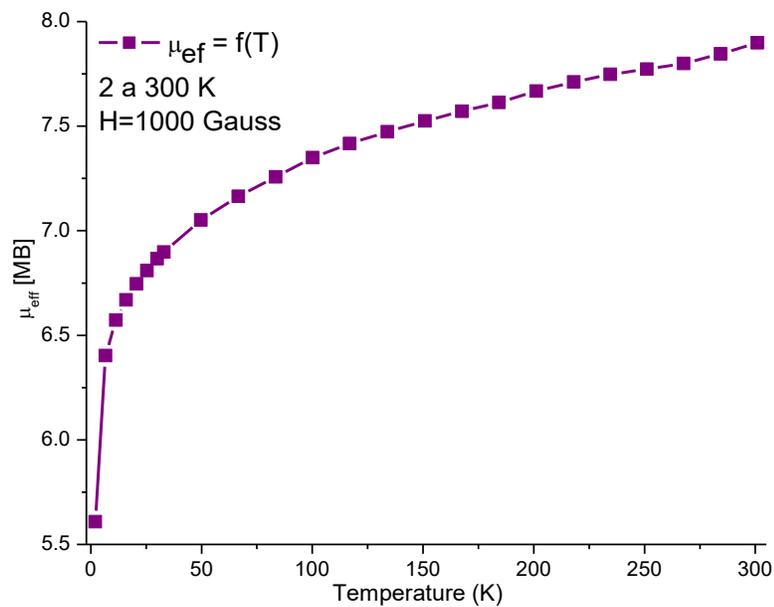


Figura 101. Momento magnético efectivo en función de la temperatura del compuesto **9**.

Para conocer el tipo de acoplamiento magnético que se presenta a bajas temperaturas se estudia la magnetización en función del campo magnético aplicado de -5 T a 5 T a una temperatura de 2 K. Las medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado (Figura 102) muestran una curva típica de un material superparamagnético. La característica de estos materiales es que se comportan como sistemas de dominios individuales (monodominios) y la magnetización que poseen se debe a la suma de todos los momentos magnéticos individuales. Los valores son los mismos cuando se va magnetizando la muestra y cuando se aplica el campo en sentido contrario, por lo que no se observa una histéresis asociada a esta temperatura. El compuesto presenta una saturación magnética de 14445 emu/mol en 5 T.

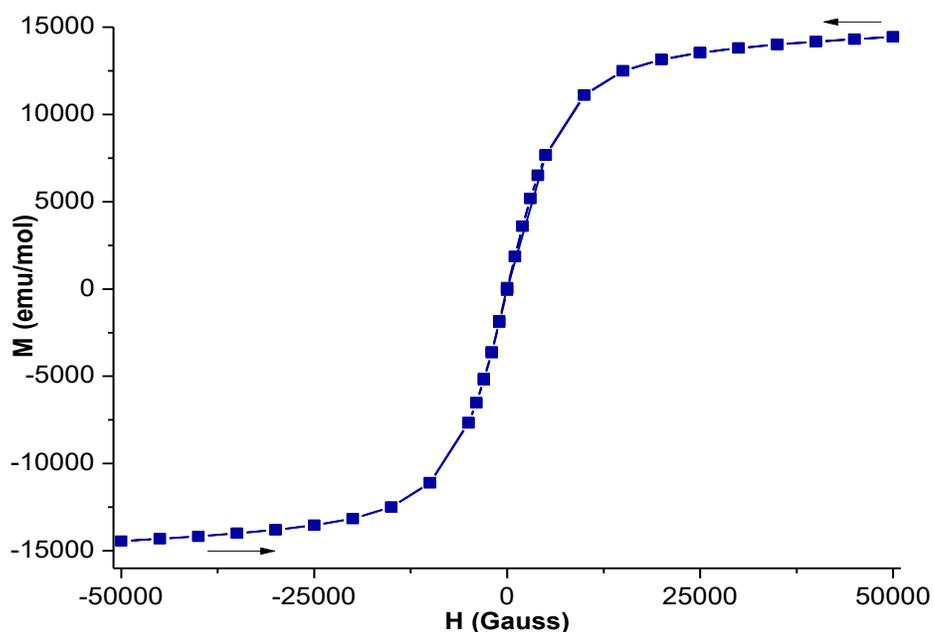


Figura 102. Magnetización en función del campo magnético aplicado para el compuesto **9**.

6.4.4. Caracterización de $[\text{Lu}(\text{L}_4)_2](\text{NO}_3)(\text{BPh}_4)_2$ (**10**)

El producto de la reacción de L_2 y el nitrato de Lu(III) es un sólido color rojo que se precipita con ayuda del tetrafenilborato de sodio, se realiza filtración al vacío para recuperar el compuesto obtenido. Después de recuperar el compuesto se realizan abundantes lavados con isopropanol (2x10 mL) y agua (5x20 mL) para quitar las impurezas que podrían existir. El compuesto obtenido se caracteriza por análisis elemental y por espectroscopía de IR, EPR y RMN de ^1H .

• **Espectroscopía de Infrarrojo**

En el espectro de IR se observan señales en 3231 y 3121 cm^{-1} que se asignan a la vibración de N-H coordinado, en 3053 cm^{-1} se encuentra la vibración del enlace C-H de fenilos, en 2997 y 2982 cm^{-1} son las vibraciones asignadas para el enlace C-H de metilos y metilenos. Entre 1606 y 1427 cm^{-1} se observan las señales características de los dobles enlaces C=N y C=C debidas a los anillos de piridinas.

Tabla 35. Señales características del espectro de IR del compuesto **10**

Número de onda (cm^{-1})	Asignación
3231 y 3121	N-H
3053	C-H _{v-arom}
2997 y 2982	C-H _{alif} y C-H _{CH2}
1607, 1580, 1571 y 1427	C=C y C=N _{arom}
1352	NO ₃ iónico
733 y 704	C-H _{δ-arom}

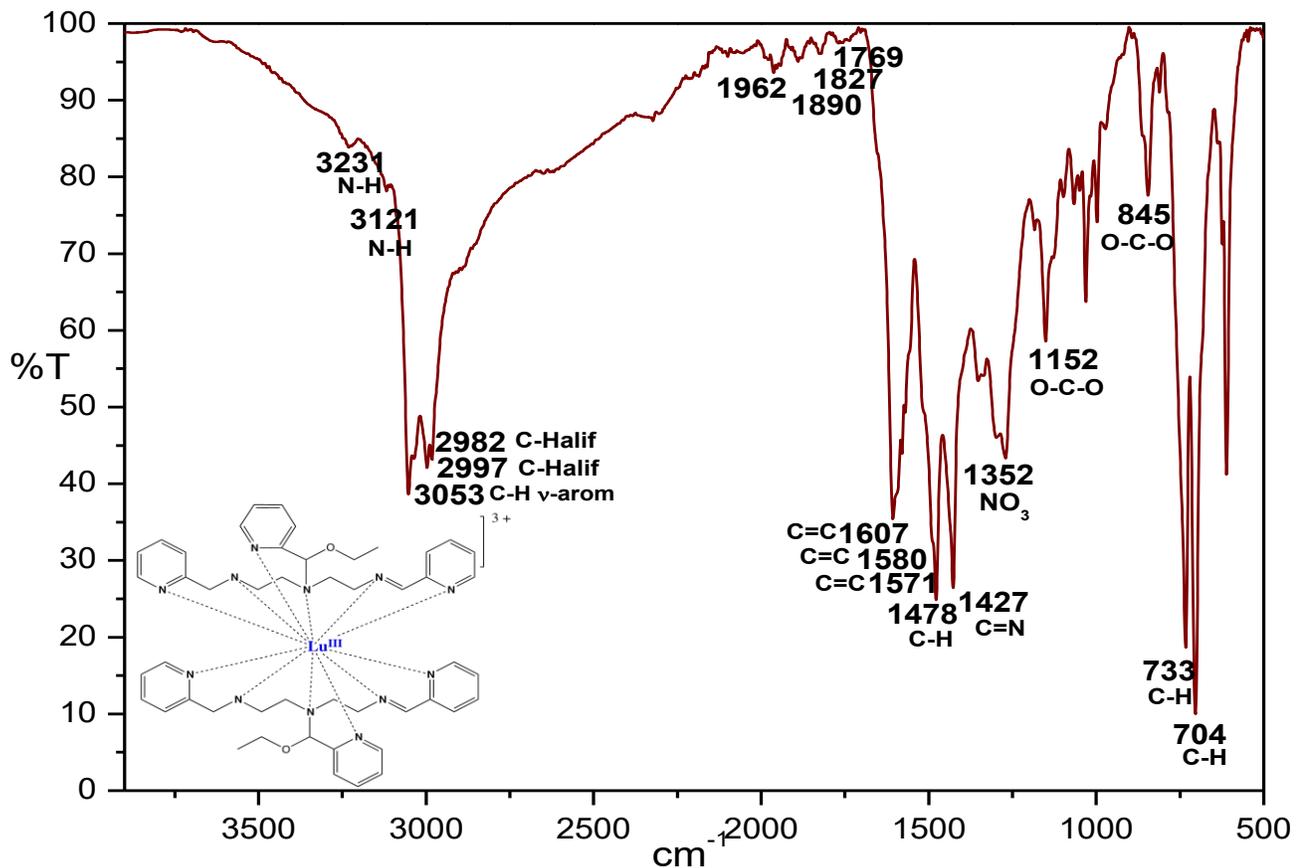


Figura 103. Espectro de IR por reflectancia de ATR para el compuesto **10**.

El análisis elemental se ajusta a la fórmula $[\text{Lu}(\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O})_2](\text{NO}_3)(\text{BPh}_4)_2$. Por IR se observa que existe la presencia de nitratos iónicos y tetrafenilborato, que son los contraiones del compuesto. También se observa la vibración característica del fragmento éter en 1152 cm^{-1} , la cual aporta evidencia del fragmento etoxi. La estructura propuesta se muestra en la Figura 104.

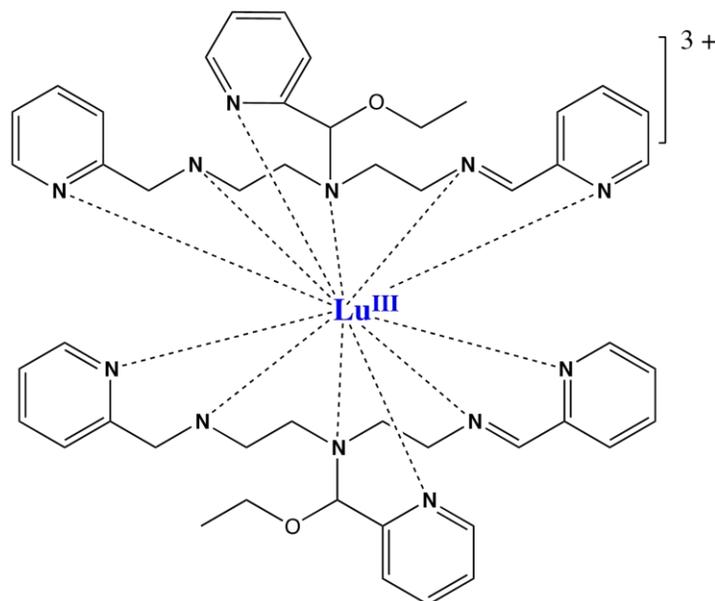


Figura 104. Estructura propuesta para el compuesto **10**

- **Resonancia magnética nuclear**

Se obtiene el espectro de RMN de ^1H (Figura 105) en acetona- d_6 y se asignan las señales presentes en el compuesto. En este, al ser un compuesto diamagnético, las señales se logran observar un poco mejor, pero, aun así, estas son anchas debido a que puede estar presente un radical libre. Este compuesto también es susceptible a sufrir una reacción de deshidrogenación oxidante que se asigna al átomo de hidrógeno que está unido al carbono imínico en 10.01 ppm. En la tabla 36 se presentan las señales asignadas, estas se asignan en base a lo informado en la literatura para compuestos sintetizados con el mismo ligante [77].

Tabla 36. Señales asignadas en el espectro de RMN de ^1H para el compuesto **10**

δ (ppm)	Asignación	δ (ppm)	Asignación
10.01	H7-1	6.77	Hp(BPh ₄)
9.04	H2-1	5.21	C22-2
8.85	H20-1	4.96	H9b-1
8.71	H26-1	4.94	H9a-1
8.62	H2-2	4.87	H29b-1
8.57	H20-1	4.83	H15a,b-1
8.54	H3-1	4.77	H9b-2
8.45	H26-1	4.75	H9a-2
8.30	H3-2	4.70	H29a-1
8.18	H19-1	4.66	N-H
8.12	H25-1	4.59	H15b-2
8.03	H28-1	4.57	H7b-2
7.90	H19-2	4.55	H7a-2
7.83	H25-2	4.46	H15a-2
7.82	H28-2	4.30	H29b-2
7.65	H27-1	4.17	H29a-2
7.58	H27-2	4.11	N-H
7.52	H5-1	4.07	H12b-1
7.51	H4-1	3.98	H13b-1
7.42	H5-2	3.96	H10a,b-1
7.39	H4-2	3.88	H12a-1
7.33	Ho(BPh ₄)	3.85	H13a-1
7.13	H18-1	3.75	H12b-2
7.11	H17-1	3.73	H13b-2
7.05	H18-2	3.66	H10a,b-2
6.91	Hm(BPh ₄)	3.63	H12a-2
6.83	C22-1	3.62	H13a-2
6.81	C22-1	1.35	H30

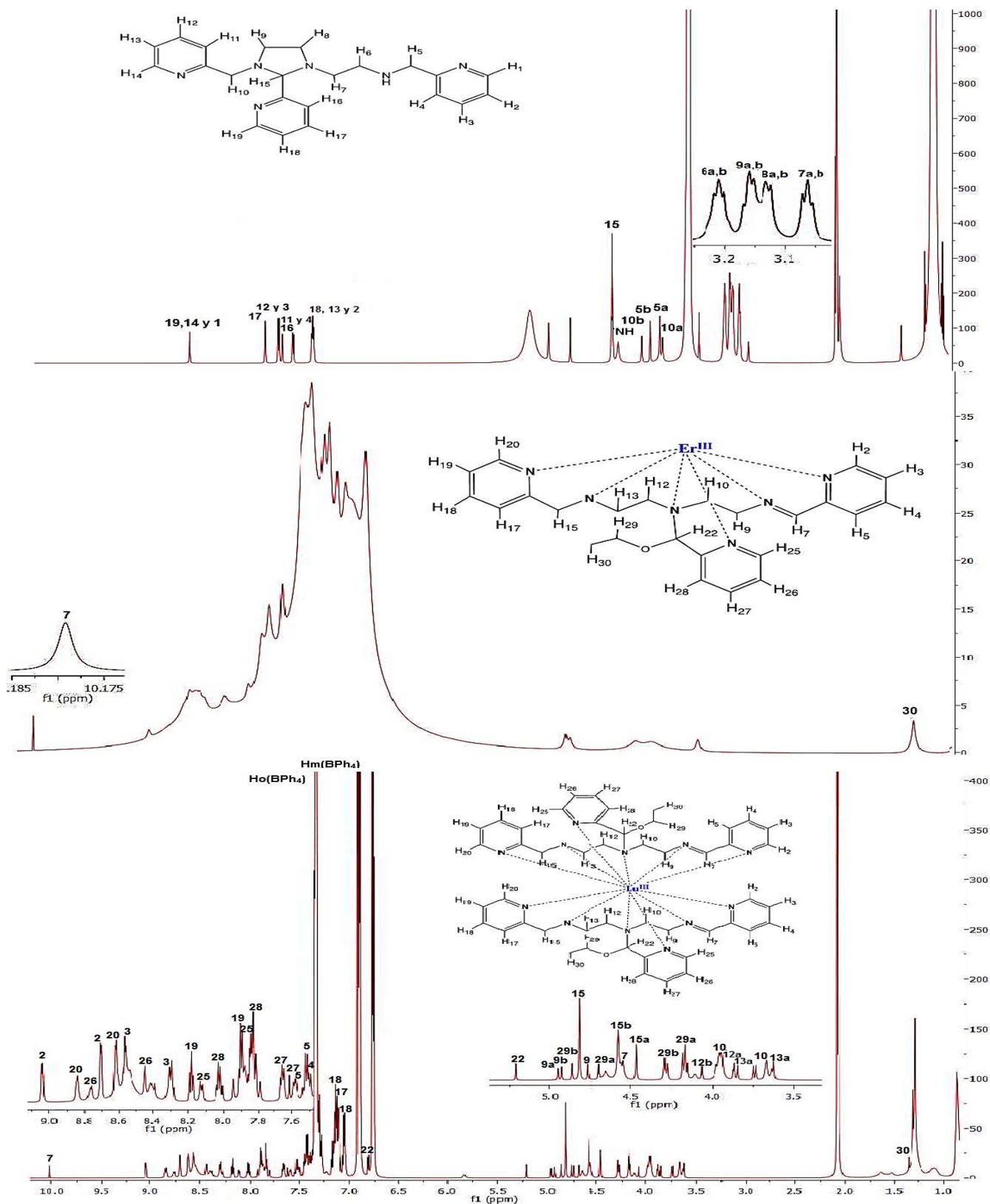


Figura 105. Espectro de ¹H RMN en 700 MHz del compuesto **10** en acetona-d₆ a 298 K, donde a y b corresponde a los átomos de hidrógeno de un CH₂ no equivalente.

Por ^1H RMN se observan todos los átomos de hidrógeno esperados para la estructura propuesta en la Figura 104, lo que apoya la propuesta de la estructura. En este espectro destaca la señal en 10.01 ppm para el átomo de hidrógeno imínico, además las señales en 6.83 y 5.21 ppm son asociadas a la presencia de los carbonos asimétricos mientras que, la señal en 1.35 ppm indica la incorporación del fragmento étoxido en el ligante.

• **Resonancia paramagnética electrónica**

El espectro de EPR del compuesto se mide en banda X (9.346519 GHz) a una temperatura de 77 K. En el espectro se observa una señal isotrópica centrada en 3333 Gauss con un valor de $g = 2.0031$ y un ancho de señal de 16 Gauss que se debe a un radical orgánico. Se cree que estos radicales se deben a la especie intermediaria $[\text{Ln}(\text{L}_3)_2]^{3+}$ de la reacción de deshidrogenación oxidante y se propone que están centrados en un átomo de carbono por las características que se observan, como es el ancho de la señal y el valor del factor- g . Las señales que están entre 2700 y 3300 Gauss se asocian al hiperfino no resuelto del isótopo de ^{175}Lu que tiene un espín nuclear de $I = 7/2$ (abundancia 97.4%). Para poder observar el patrón característico de 8 líneas de ^{175}Lu y confirmar que estas señales se deben a esta especie se necesitan hacer estudios a temperatura de helio [101, 102, 103, 104].

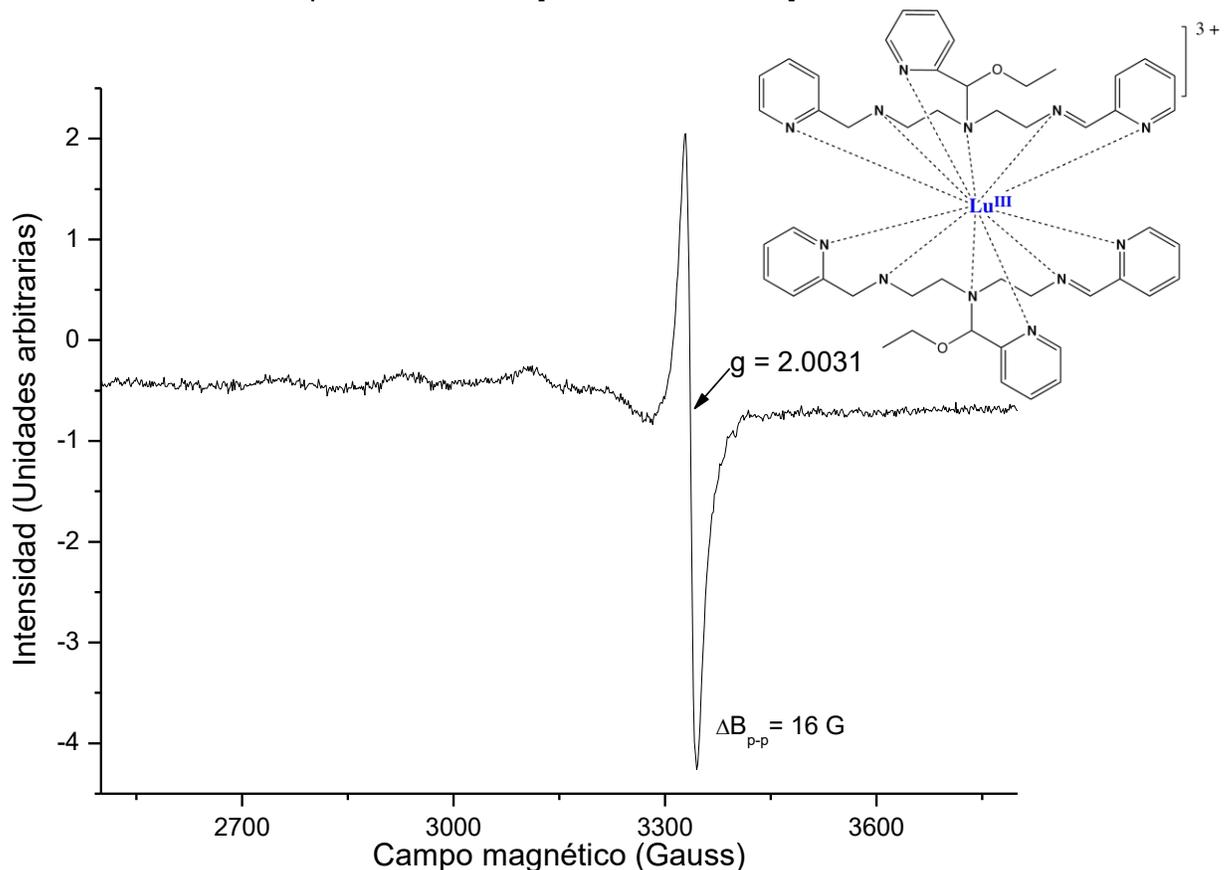


Figura 106. Espectro de EPR en polvo del compuesto **10** a 77 K.

6.4.5. Caracterización de $[\text{Er}(\text{L}_4)](\text{NO}_3)(\text{BPh}_4)_2$ (11)

El producto formado entre el L_2 y el nitrato de Er(III) es un sólido café que se precipita agregando NaPh_4B y se recupera por filtración al vacío. A este compuesto se le realizan diversos lavados con isopropanol (2x10 mL) y agua (5x20 mL), esto para remover las impurezas. El compuesto se caracteriza por análisis elemental y por espectroscopía de IR, EPR y RMN de ^1H , ^{13}C y HSQC.

- **Espectroscopía de Infrarrojo**

A partir del espectro de IR del compuesto se observa una señal en 3125 cm^{-1} que se asigna a los N-H coordinados. También se logran ver las señales en 2999 y 2984 cm^{-1} debido a los metilos, y en 2935 y 2854 cm^{-1} debido a los metilenos. Además se observan las señales en 1590 , 1570 , 1526 y 1427 cm^{-1} asignadas a los dobles enlaces C=N y C=C de las piridinas y de los fenilos del tetrafenilborato. En la tabla 37 se muestran las señales más importantes asignadas para este compuesto.

Tabla 37. Señales características del espectro de IR del compuesto 11

Número de onda (cm^{-1})	Asignación
3125	N-H
3054	C-H _{v-arom}
2999 y 2985	C-H _{alif}
2935 y 2854	C-H _{CH2}
1590, 1570, 1526 y 1427	C=C y C=N _{arom}
1352	NO ₃ iónico
1150 y 845	C-O-C
732 y 703	C-H _{δ-arom}

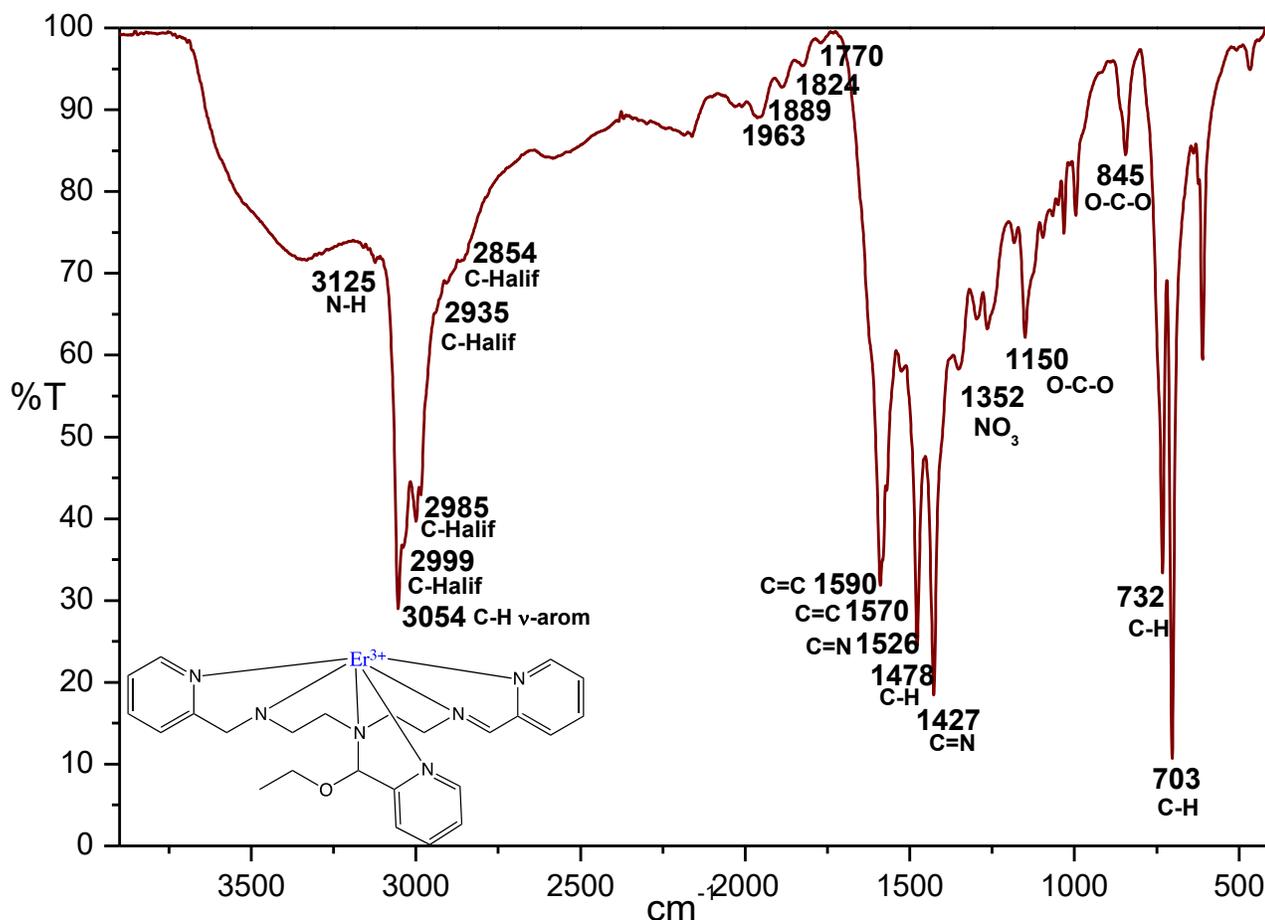


Figura 107. Espectro de IR por reflectancia de ATR para el compuesto **11**.

En la Figura 108 se propone la estructura para el compuesto **11**. El análisis elemental se ajusta para la fórmula $[\text{Er}(\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O})](\text{NO}_3)(\text{BPh}_4)_2$. Por IR se observa que existe la presencia de nitratos iónicos (1352 cm^{-1}) y los dobles enlaces C=C (1590 y 1570 cm^{-1}) de los fenilos del tetrafenilborato que actúan como contraiones en el compuesto.

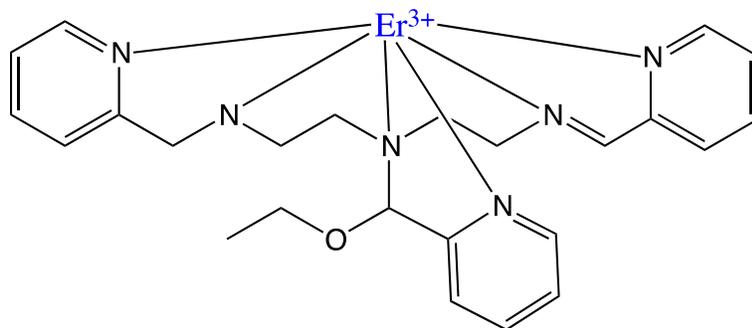


Figura 108. Estructura propuesta para el compuesto **11**.

• **Resonancia magnética nuclear**

El espectro de RMN de ^1H se realiza en acetona deuterada, sin embargo, no es posible asignar las señales porque esta, al tener un solo ligante y en el caso de tener un radical libre, provoca que los núcleos se relajen rápidamente, en consecuencia, dan lugar a señales mucho más anchas. En el espectro se logran observar dos de las señales más importantes que son: en 10.17 ppm un singulete que se asigna al protón imínico, y en 1.31 ppm que se asigna al átomo de hidrógeno H30 el cual corresponde a una parte del fragmento etoxi.

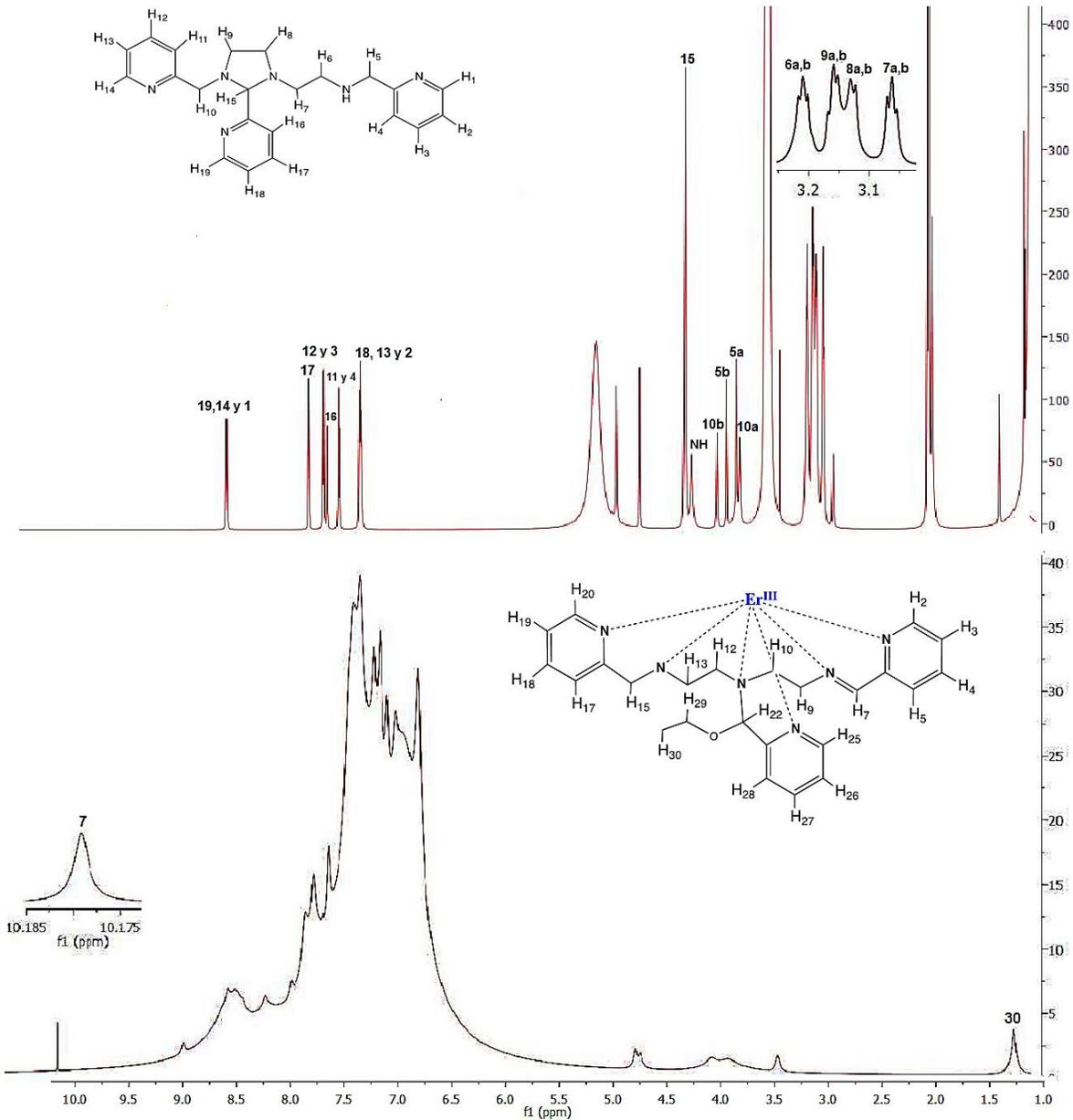


Figura 109. Espectro de ^1H RMN en 700 MHz del compuesto **11** en acetona- d_6 a 298 K.

También se lleva a cabo el experimento de RMN ^{13}C en acetona deuterada. En el espectro se detectan las señales esperadas para los distintos tipos de carbono. Los únicos átomos de carbono que no son observables son los alifáticos. Esto se debe al efecto de relajación que sufren los núcleos por el paramagnetismo. La señal que aparece en 209 ppm se atribuye a la formación de la imina. El carbono C-22 se asigna a las señales localizadas en 119 y 115 ppm (carbono quiral, lo cual produce pares diastereoméricos). En la tabla 38 se muestran las señales asignadas para el compuesto **11**, estas se asignaron en base a lo informado en la literatura para el compuesto $[\text{FeL}_4](\text{BPh}_4)_2$ [77].

Tabla 38. Señales asignadas en el espectro de RMN de ^{13}C para el compuesto **11**

δ (ppm)	Asignación	δ (ppm)	Asignación
209.11	C7	129.33	C3
164.47	Ci(BPh ₄)	128.82	C19
164.16	Ci(BPh ₄)	127.54	C2
163.73	Ci(BPh ₄)	127.39	C27
163.65	Ci(BPh ₄)	127.28	C18
157.32	C6	126.84	C4
148.80	C16	126.49	C20
140.98	C23	125.20	Cm(BPh ₄)
136.19	Co(BPh ₄)	124.31	C25
134.71	C5	121.44	Cp(BPh ₄)
134.04	C17	119.23	C22
133.30	C28 y C26	115.16	C22
130.40	C5	68.31	C29
130.16	C17		

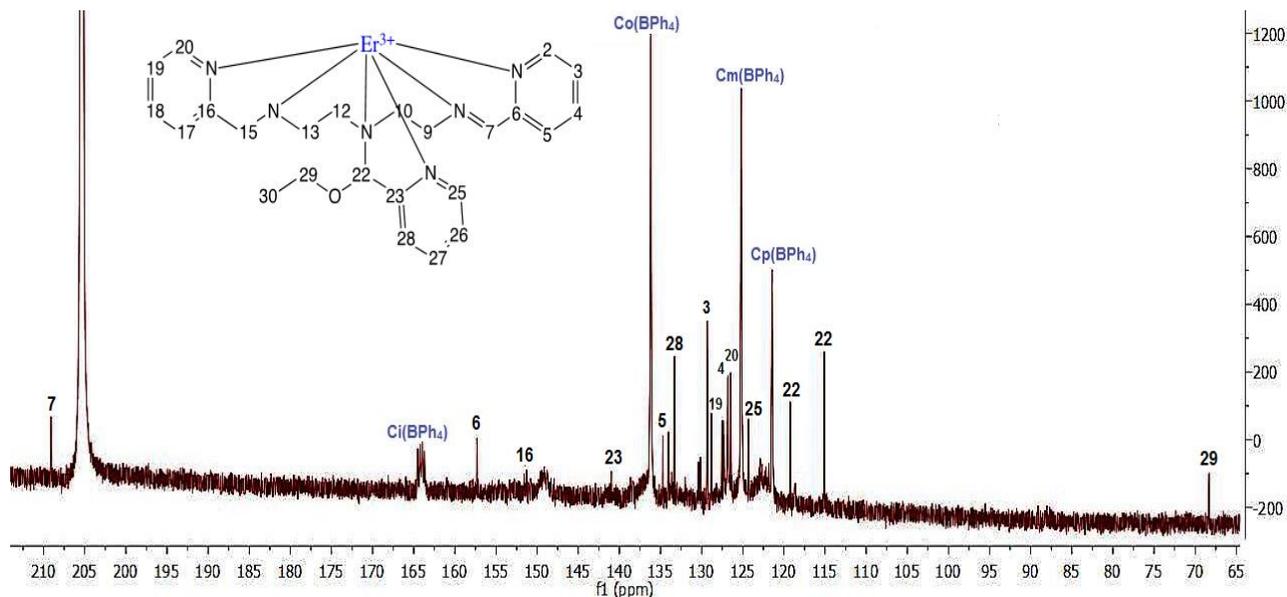


Figura 110. Espectro de ^{13}C RMN en 700 MHz del compuesto **11** en acetona- d_6 a 298 K.

El HSQC es un experimento de detección de átomos de hidrógeno que muestra los carbonos directamente enlazados. Las señales CH y CH_3 están de color rojo mientras que las señales CH_2 están de color azul. Se realiza el experimento de RMN en dimensiones HSQC para hallar la correlación de átomos de hidrógeno y átomos de carbono de la parte alifática que no es posible observar por ^{13}C . En el espectro de ^1H RMN hay una señal que está en 1.32 ppm. De acuerdo con el espectro de HSQC, este átomo de hidrógeno tiene un acoplamiento con el carbono que está en 22.56 ppm. Con esta información se puede asignar dicha señal a C30, lo que sugiere la incorporación del fragmento etóxi en el ligante. En la región de 44 a 61 ppm se observa la presencia de cinco señales de carbono en 44.18, 45.82, 49.09, 50.20 y 61.44 ppm que tienen acoplamientos con los átomos de hidrógeno que están en 3.49, 3.17, 4.81, 3.10 y 4.17 ppm respectivamente. Estas señales se asocian a los carbonos alifáticos C13, C10, C9, C12 y C15. En la tabla 39 se observa la correlación de las señales de los átomos de hidrógeno alifático asignadas a los átomos de carbono.

Tabla 39. Señales asignadas en el espectro de RMN de HSQC para el compuesto **11**

^{13}C - δ (ppm)	^{13}C -Asignación	^1H - δ (ppm)	^1H -Asignación
22.56	C30	1.32	H30
50.20	C12	3.10	H13
45.82	C10	3.17	H10
44.18	C13	3.49	H12
61.44	C15	4.17	H15
49.09	C9	4.81	H9

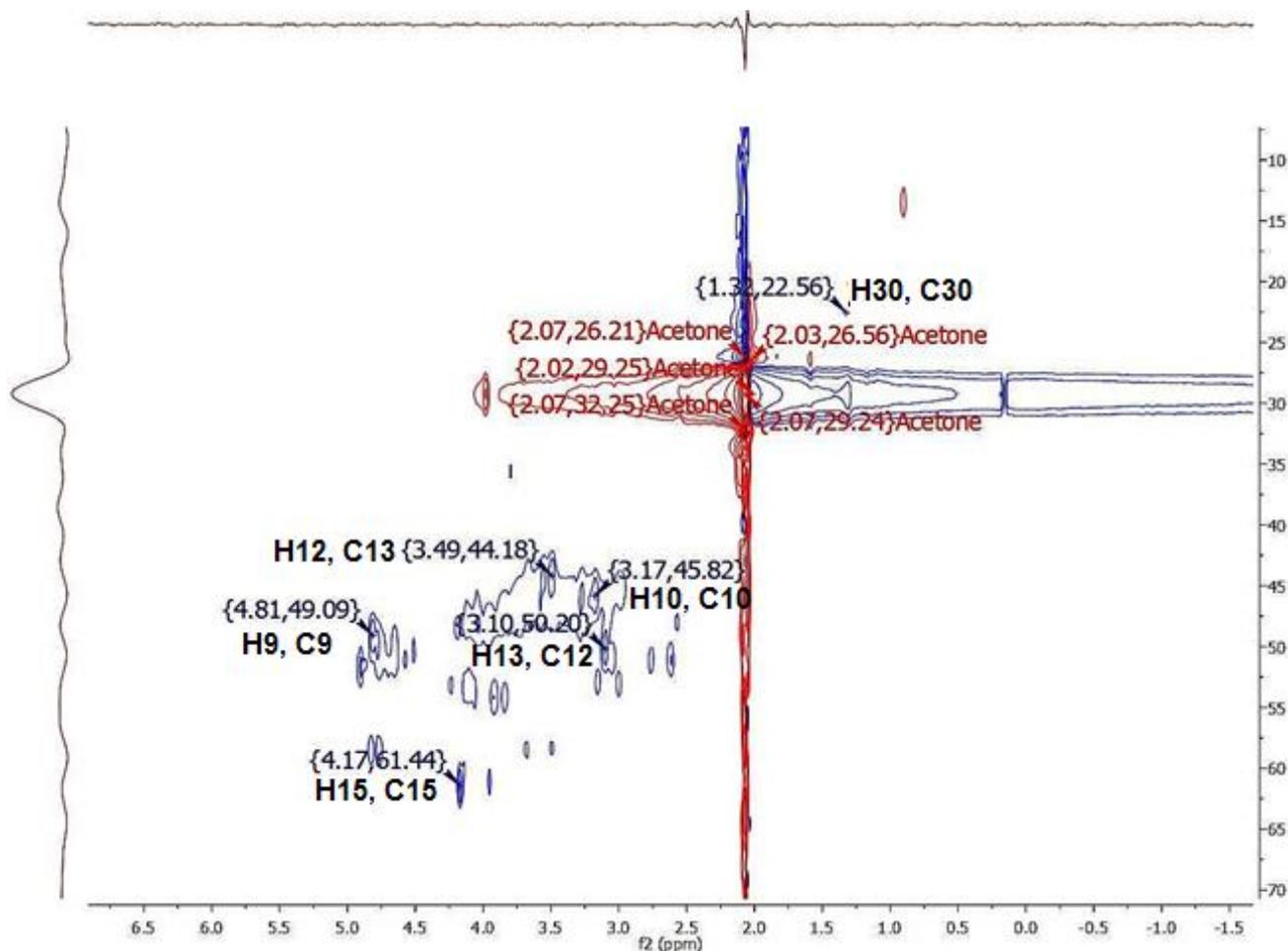


Figura 111. Espectro de HSQC RMN en 700 MHz del compuesto **11** en acetona- d_6 a 298 K.

Con toda la evidencia espectroscópica mostrada anteriormente es posible proponer la estructura para el compuesto como la que se muestra en la Figura 108.

- **Resonancia paramagnética electrónica**

El espectro de EPR se obtiene a una temperatura de 10 K en banda-X con una frecuencia de 9.400683 GHz y una potencia de 2.032 mW. La primer señal que aparece en el espectro es isotrópica y es típica de Er(III). Para esta señal el valor de g es de 6.82 y, al tener mayor valor en comparación con la g del ion libre, está meramente relacionado con el enlace metal-ligante. Esto indica que se está formado un compuesto de coordinación. Las contribuciones que provocan el desplazamiento son la interacción del momento angular-orbital del electrón con el espín (acoplamiento espín-orbita) y la interacción entre el momento angular-orbital y el campo magnético externo. La señal que está centrada en 3358 Gauss tiene un valor de g de 2.0022 y tiene un ancho de señal de 23 Gauss. Esta señal se debe a un radical libre [105].

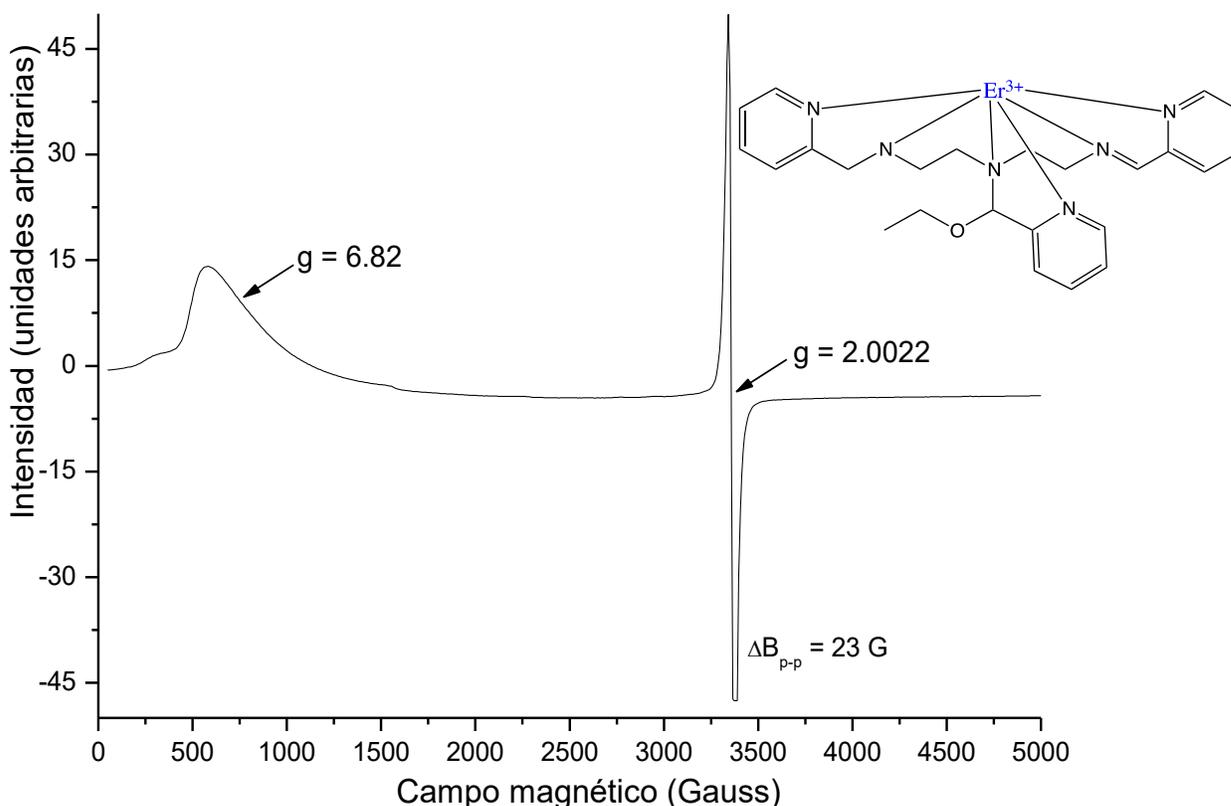


Figura 112. Espectro de EPR en polvo del compuesto **11** a 10 K.

6.4.6. Caracterización de $[\text{Eu}(\text{L}_4)](\text{BPh}_4)_2(\text{NO}_3)$ a 48 h (**12**)

El producto de la reacción de L_2 y $\text{Eu}(\text{III})$ es un sólido de color rojizo que se precipita al agregar NaPh_4B al medio de reacción. El producto se lava con isopropanol (4x10 mL) y se recupera por filtración al vacío. Este compuesto se caracteriza por análisis elemental y por espectroscopía de IR y EPR.

- **Espectroscopía de Infrarrojo**

El espectro de IR del compuesto presenta una señal en 3124 cm^{-1} correspondiente a vibraciones de N-H coordinados, unas señales en 2999 , 2984 y 2886 cm^{-1} asignadas a metilos y metilenos. Las señales en 1594 , 1579 y 1426 cm^{-1} se asignan a los C=C y C=N_{arom} de los anillos piridínicos y de los fenilos del tetrafenilborato. El patrón de monosustitución se identifica en 733 y 704 cm^{-1} y también se observa la presencia de nitratos iónicos en 1370 cm^{-1} .

Tabla 40. Señales características del espectro de IR del compuesto **12**

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3124	N-H
3053	C-H _{v-arom}
2999, 2984 y 2886	C-H _{alif} y C-H _{CH2}
1594, 1579 y 1426	C=C y C=N _{arom}
1370	NO ₃ iónico
1150 y 843	C-O-C
733 y 704	C-H _{δ-arom}

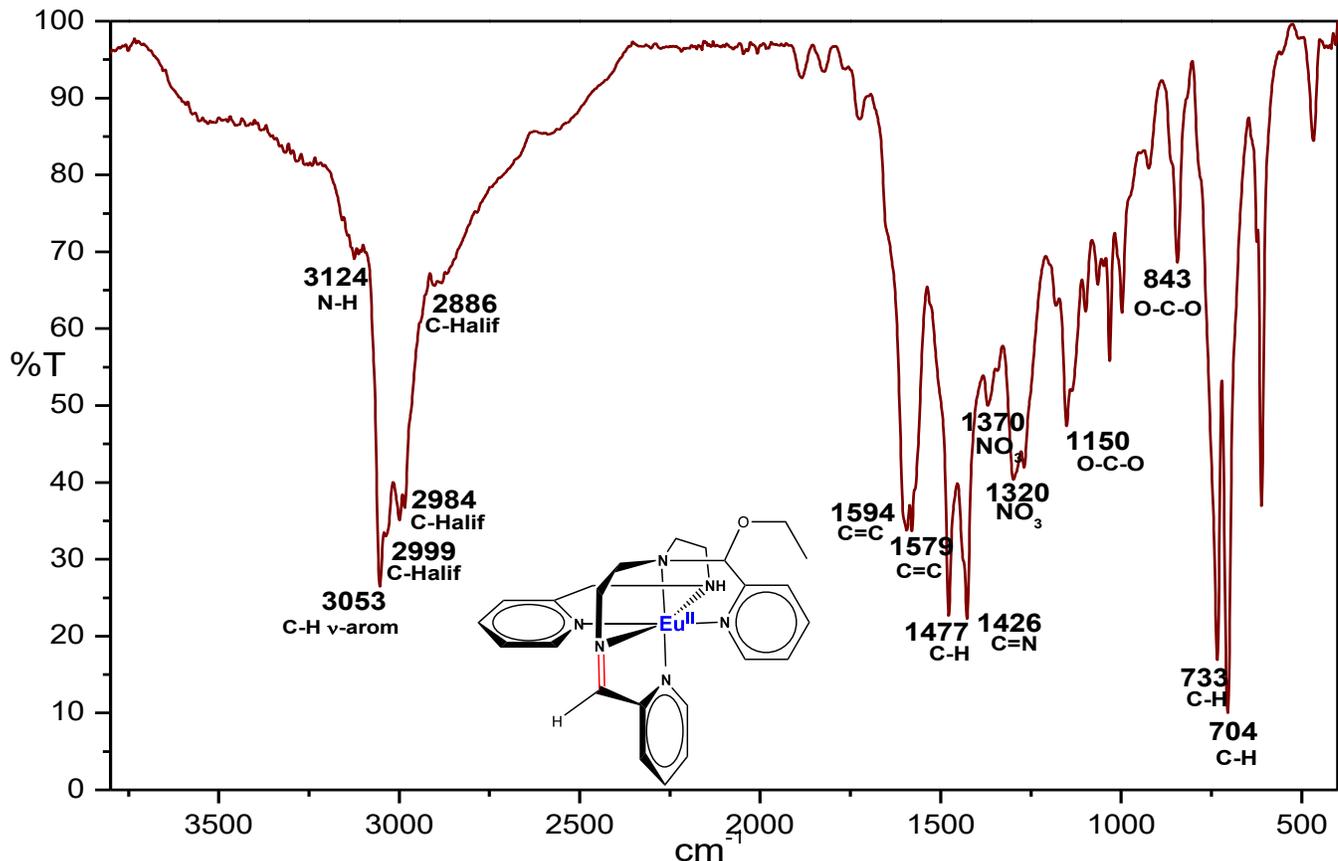


Figura 113. Espectro de IR por reflectancia de ATR para el compuesto **12**.

• **Resonancia paramagnética electrónica**

El espectro de EPR de la muestra se realiza a dos diferentes temperaturas: 298 K y 10 K. Los dos en banda-X con una frecuencia de 9.867416 y 9.403078 GHz, respectivamente. La señal isotrópica ancha centrada en $g = 2.2$ en el espectro a 298 K es debida al Eu(II). La anchura de la señal es causada por la estructura hiperfina no resuelta de los isótopos ¹⁵¹Eu y ¹⁵³Eu, que se caracterizan por el espín nuclear de $I = 5/2$, y por la posible interacción espín-espín entre los

centros [99, 106]. Es posible observar esta especie ya que tiene un tiempo de relajación relativamente largo, lo que hace que sea observable a temperaturas más altas a diferencia de otros lantánidos. La segunda señal centrada en $g = 2.003$ y que tiene un ancho de señal de 22 Gauss es típica de un radical libre [105]. Para desdoblar la señal de Eu(II) se realiza el espectro a temperatura de helio líquido y se observan señales centradas en $g = 9.8, 5.77, 4.28, 3.55$ y 2.86 conocidas como espectro U típico para un Eu(II) y se sigue observando el radical libre en $g = 2.0016$. Esto sugiere que el Eu(III) es capaz de sufrir la deshidrogenación oxidante porque se observa la reducción del metal.

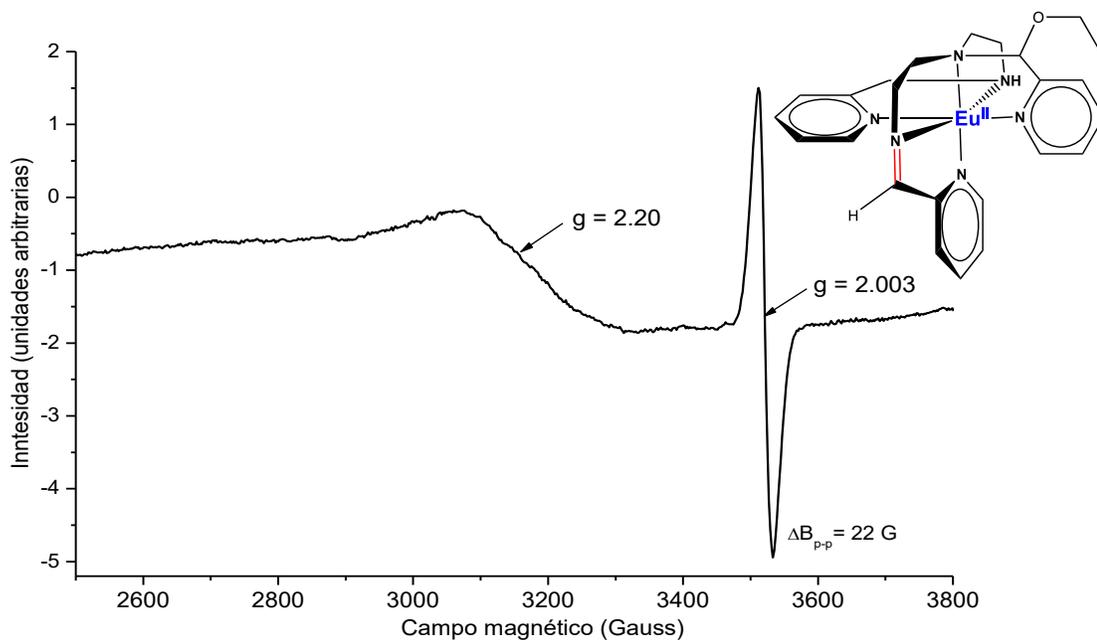


Figura 114. Espectro de EPR en polvo del compuesto **12** a 298 K.

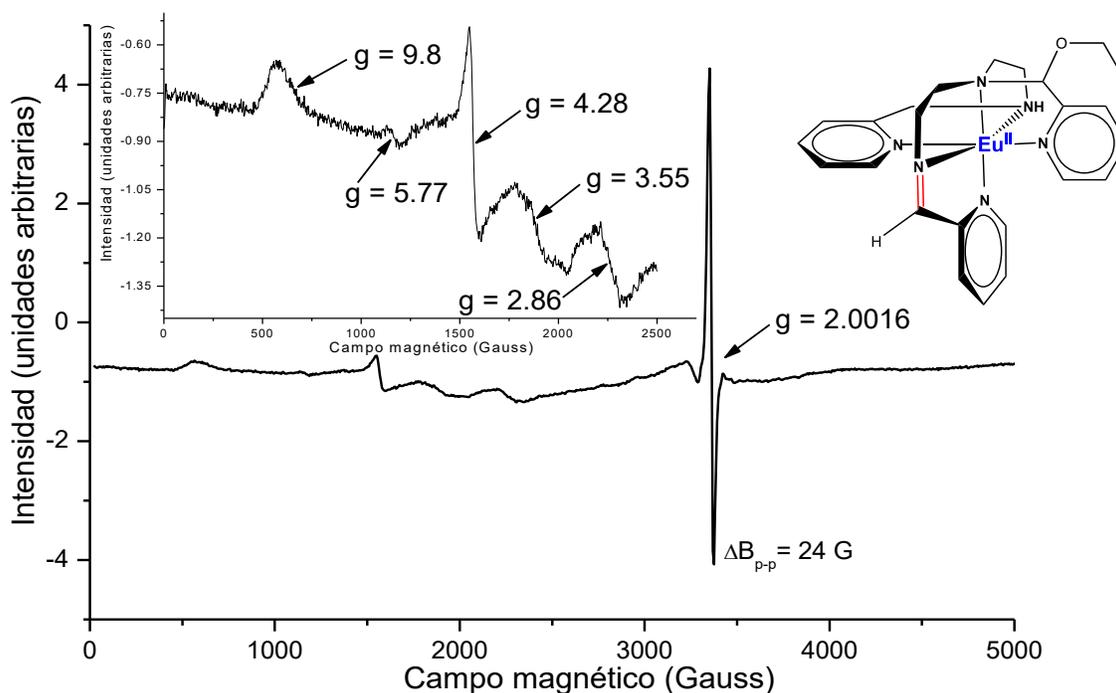


Figura 115. Espectro de EPR en polvo del compuesto **12** a 10 K.

En la Figura 116 se muestra la estructura propuesta para este compuesto, que tiene una fórmula $[\text{Eu}(\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O})](\text{BPh}_4)_2(\text{NO}_3)$, la cual concuerda con el análisis elemental obtenido. El IR indica que el nitrato no está coordinado, sino que está como contra ion porque aparecen las señales características en 1370 y 1320 cm^{-1} . Además, a través de EPR se puede comprobar que el europio se encuentra en un estado de oxidación +2 y que tiene un radical libre, lo que da una evidencia de que este compuesto puede estar sufriendo la deshidrogenación oxidante.

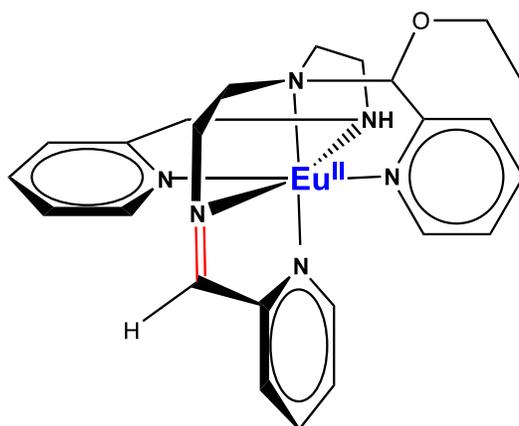


Figura 116. Estructura propuesta para el compuesto **12**.

• **Recopilación de los compuestos sintetizados con L₂**

Los compuestos sintetizados en esta sección sufren una reacción de deshidrogenación oxidante. De acuerdo con la evidencia espectroscópica obtenida, ya que por RMN se observan las señales correspondientes a una imina y por EPR se observan los radicales libres (Tabla 41) que se asocian a los intermediarios de la reacción de deshidrogenación oxidante. También se observa la incorporación de una molécula de disolvente en la estructura del producto principal de estas reacciones, lo cual se observa por medio de IR y RMN, esto es por una adición nucleofílica de acuerdo con la literatura los productos derivados de deshidrogenación oxidante pueden llevar acabo reacciones adicionales. En algunos casos es la formación de otra imina o bien, la adición de una molécula de disolvente [107].

Tabla 41. Señales de EPR asignadas a los radicales libres para los compuestos a 72 h

Compuesto	Señal de EPR	Ancho de señal (Gauss)
[Gd(L ₄) ₂](NO ₃)(BPh ₄) ₂	g= 2.0049	16
[Eu(L ₄) ₂](NO ₃)(BPh ₄) ₂	g= 2.0016	13
[Tb(L ₄) ₂](BPh ₄) ₃	g= 2.0053	19
[Lu(L ₄) ₂](NO ₃)(BPh ₄) ₃	g= 2.0031	16
[Er(L ₄)](NO ₃) ₂ (BPh ₄) ₂	g= 2.0022	23

Existen dos series de compuestos; los que sólo poseen un ligante coordinado y los que poseen dos ligantes coordinados, esto se sugiere ya que las RMN de los compuestos con dos ligantes coordinados presentan un mayor número de señales, debido a que los ligantes no son equivalentes además, el aumento de las señales también se atribuye a los intermediarios de la reacción, lo que implica que estos tenga un ambiente químico diferente y por ende, su propio conjunto de señales. La diferencia entre los compuestos con dos ligantes coordinados y los que solo tiene un ligante coordinado se debe al tiempo de reacción, por lo que se recomienda que en futuras reacciones se deje 96 h en lugar de 72 para poder observar si todos los compuestos pueden llegar a formar estructuras con dos ligantes coordinados.

La reactividad de los lantánidos frente a los ligantes L₁ y L₂ es muy diferente a lo observada cuando se realizan dichas síntesis con Fe(III), ya que con el ligante L₁ se presenta un aumento en los sitios de coordinación, formando así el mismo producto que con el ligante L₂. En los sistemas con lantánidos no ocurre dicho aumento en los sitios de coordinación.

Los lantánidos son lo suficientemente ácidos para promover la incorporación del disolvente al ligante L_2 (Figura 117), ésta incorporación se observa por medio de IR y RMN. Ésto únicamente se había observado al coordinarse con el Fe(III), debido a que al ser muy ácido provoca la disminución de la densidad electrónica sobre el átomo de nitrógeno imidazolidínico, debilitando así el enlace nitrógeno-carbono, de modo que se favorece un ataque nucleofílico por alcoholes. Ya que con este ligante no ocurre la incorporación de disolvente cuando se realiza la síntesis por ejemplo con Cu(II) ni con Zn(II) [75].

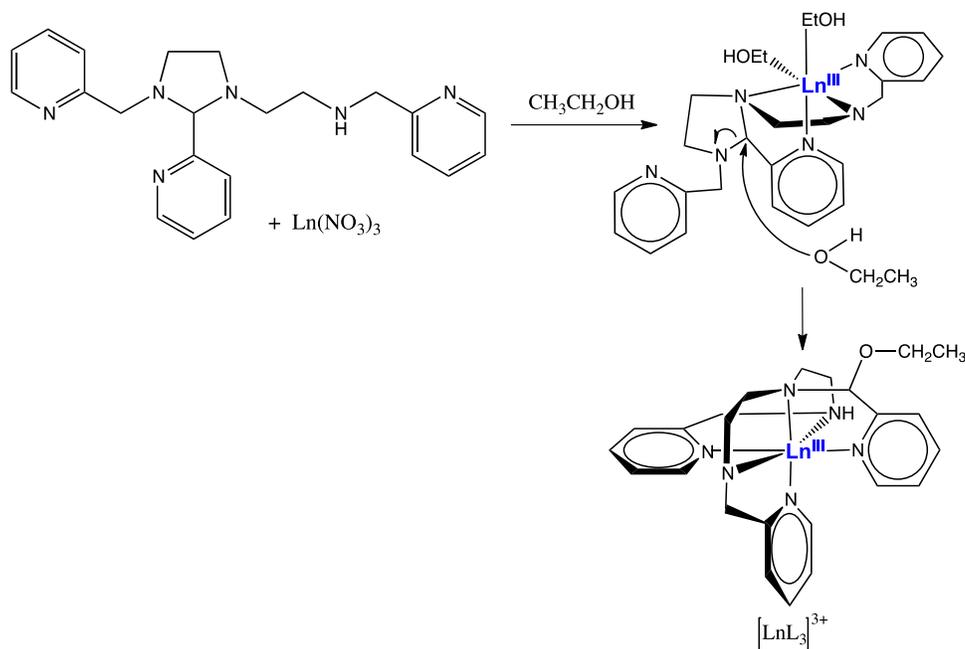


Figura 117. Apertura del anillo imidazolidina promovida por Ln(III) para formar el ligante L_3 .

En base a los resultados obtenidos anteriormente, se ha propuesto un mecanismo para la deshidrogenación oxidante del compuesto $[LnL_3]^{3+}$ (Figura 118) en el que se muestra la participación de especies radicales como intermediarios. El primer paso requiere la desprotonación del carbono, que produce un intermediario radical centrado en el carbono $[LnL_3^-]^{2+}$. En el segundo paso este radical intermediario es oxidado por una molécula de O_2 para producir un segundo radical $[LnL_3^-]^{3+}$ y el radical O_2^- . En el último paso este segundo radical intermediario, después de una desprotonación de un grupo amina, forma el complejo imínico como el producto final.

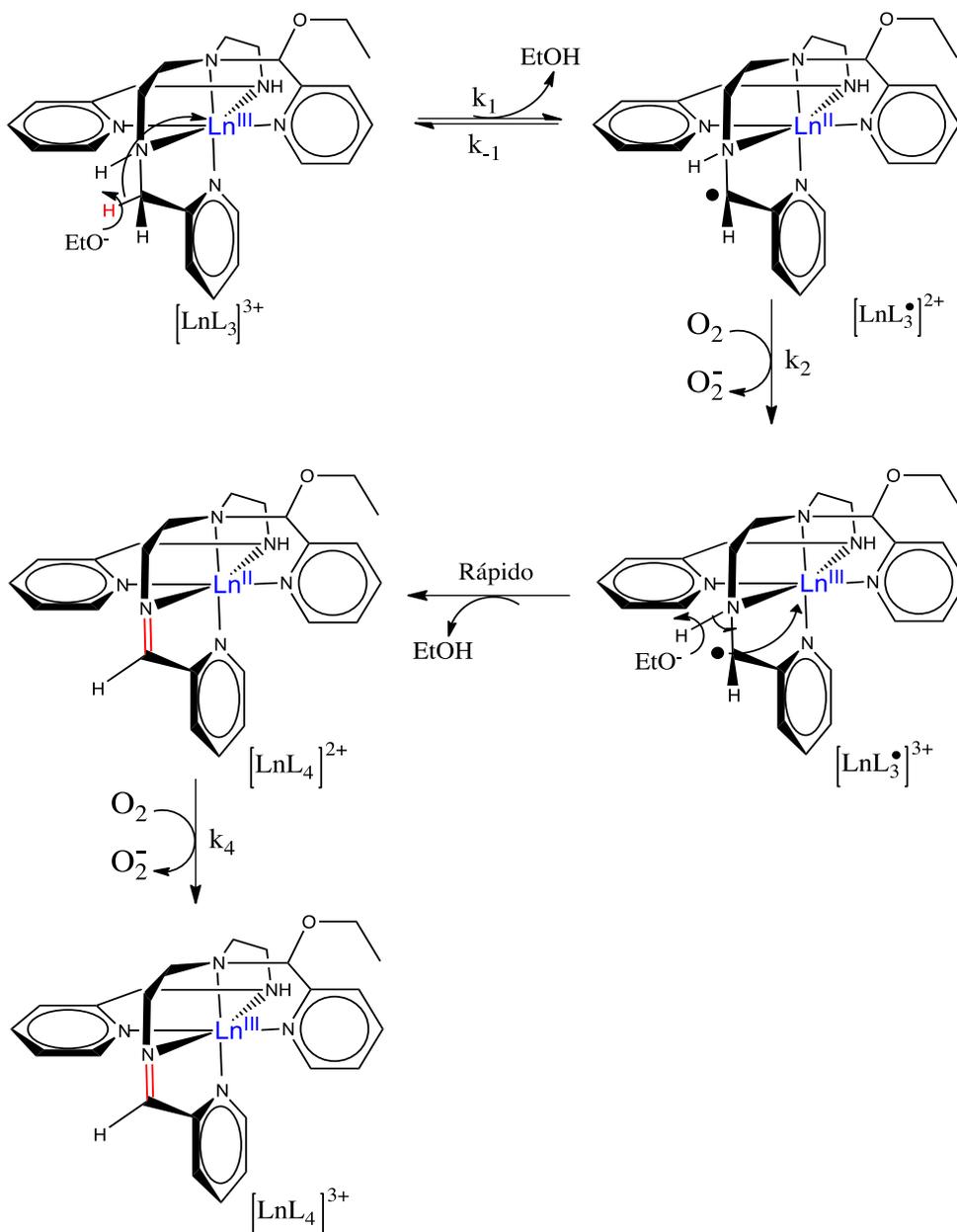


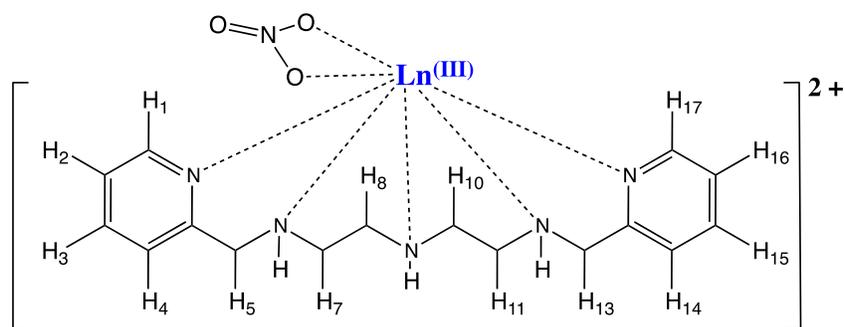
Figura 118. Mecanismo de reacción para la deshidrogenación oxidante de $[\text{LnL}_3]^{3+}$ en presencia de O_2 .

CAPÍTULO VI

7. CONCLUSIONES

Se sintetizaron y caracterizaron nuevos compuestos de coordinación con el ligante pentadentado (L_1) y el hexadentado (L_2) con los iones lantánidos con estado de oxidación III: Nd, Eu, Gd, Tb, Er y Lu, de los cuales se obtuvieron tres series de compuestos diferentes.

Se sugiere que los compuestos de coordinación a partir del ligante L_1 sean isoestructurales y presenten un número de coordinación de 7, con el ligante L_1 coordinado por los 5 átomos de nitrógeno y con un grupo nitro coordinado de forma bidentada. La estructura propuesta para esta serie de compuestos se muestra en la siguiente figura.



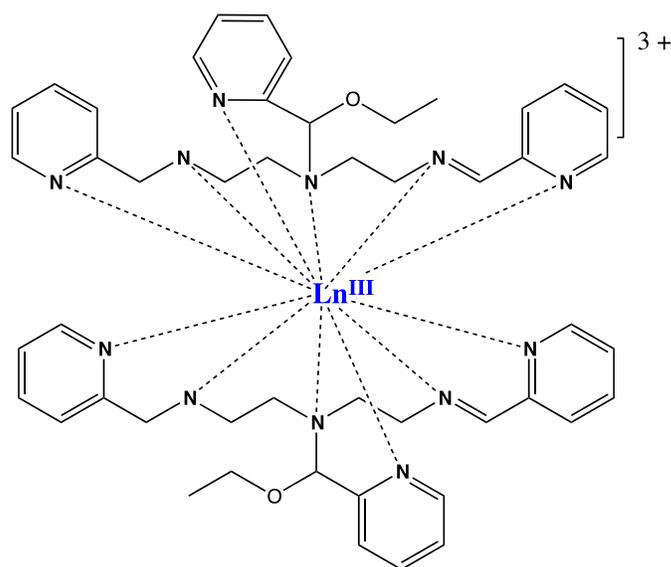
Estructura propuesta para la serie de compuestos con fórmula $[Ln(L_1)(NO_3)]^{2+}$ ($Ln^{3+} = Nd, Eu, Gd, Tb, Er$ y Lu).

Los compuestos sintetizados a partir de L_1 y los iones $Nd(III)$, $Tb(III)$ y $Er(III)$ presentan una relajación lenta que se observa por EPR, ya que el único lantánido con estado de oxidación III que se observa a temperatura ambiente es Gd^{3+} y en los compuestos aquí descritos, algunos llegan a observarse sin necesidad de tener que ir a temperatura de helio líquido. Esta es una característica que se ha buscado para obtener magnetos monomoleculares.

El compuesto $[Eu(L_1)(NO_3)]^{2+}$ y el $[Tb(L_1)(NO_3)]^{2+}$ son materiales luminiscentes que presentan el efecto antena, luminescen en 620 y 542 nm respectivamente, cuando se excitan a una longitud de onda de 254 nm, donde el ligante absorbe la energía. El

cromóforo transfiere energía a los iones lantánidos confiriéndoles la capacidad de emitir con mayor intensidad.

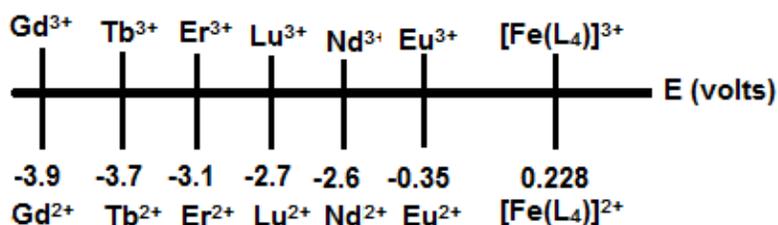
Se sugiere que los compuestos sintetizados a partir del ligante L_2 presenten dos tipos diferentes de coordinación los sintetizados con Gd, Eu, Tb y Lu como compuestos tipo double decker, con número de coordinación propuesto de 12 y el sintetizado con Er que tiene un número de coordinación de 6, con un solo ligante coordinado. Por RMN se logró observar que se forma un doble enlace característico de una deshidrogenación oxidante, pero además estos sistemas se creen que tienen la facilidad de volverse a oxidar, por lo que los lantánidos podrían hacer este proceso más de una vez. Cabe resaltar que es la primera vez que se reporta esta reactividad en lantánidos.



Estructura propuesta para la serie de compuestos con fórmula $[Ln(L_4)_2]^{3+}$ ($Ln^{3+} = \text{Eu, Gd, Tb y Lu}$).

Se ha observado por EPR que los compuestos de Eu, Gd, Tb, Lu y Er sintetizados a partir de L_2 presentan radicales libres, asociados a la especie $[Ln(L_3)_2]^{3+}$, tales intermediarios son estables en el medio ambiente. Con estos se apoya la hipótesis de que la reacción de deshidrogenación oxidante es promovida por un mecanismo de radicales libres. Los lantánidos tienen la habilidad de estabilizar estos radicales, porque no son tan redox activos, esto ocasiona que la reducción del metal necesite un gasto energético mayor por lo que este proceso se hace más lento.

Los lantánidos, al tener un potencial redox muy bajo, se oxidan fácilmente con el oxígeno del aire. Por otro lado, los compuestos de hierro, que se han sintetizado en el grupo de trabajo, sí logran estabilizar estados de oxidación menor, ya que el potencial que tienen es mayor en comparación con lo informado en la literatura para iones lantánidos [108], por lo que no son tan susceptibles a sufrir una oxidación.



Potenciales de reducción para los iones lantánidos y el compuesto [FeL₄]³⁺

Los compuestos con dos ligantes coordinados propuestos presentan propiedades magnéticas únicas. El [Eu(L₄)₂]³⁺ mostró que a 2 K existe una histéresis con un campo coercitivo de 901 Gauss que se debe a interacciones de un material ferromagnético. El [Gd(L₄)₂]³⁺ presenta un comportamiento de un material metamagnético a 2 K y el [Tb(L₄)₂]³⁺ exhibe un comportamiento de superparamagneto a temperatura de 2 K.

Se propone que el compuesto sintetizado a 48 h con L₂ y Eu(III) tiene un número de coordinación de 6. En este caso se observa por EPR la presencia de señales que se atribuyen a Eu(II) y a un radical libre, que se debe al intermediario [Ln(L₃)⁻]³⁺. Esto da evidencia de que se está llevando a cabo una reacción de deshidrogenación oxidante.

8. PERSPECTIVAS

La investigación a futuro de estos compuestos abre un sinnúmero de campos a estudiar porque se comportan como materiales funcionales debido a las diversas propiedades que exhiben y a los diversos campos en los que se podrían aplicar. Tras haber encontrado dichas propiedades, se pueden continuar investigando los siguientes puntos:

- Se planea llevar a cabo la síntesis de los compuestos con otros precursores, como sales de triflato de lantánidos(III) para obtener la estructura cristalina de los compuestos, ya que los obtenidos en el presente trabajo son amorfos. Se podría comprobar el mecanismo por el que ocurre la DO, si se logra elucidar la estructura del intermediario $[\text{Ln}(\text{L}_3)_2^-]^{3+}$, ya que hasta la fecha no se ha tenido la evidencia experimental suficiente para corroborar dicho mecanismo.
- Realizar estudios electroquímicos para conocer los potenciales redox de las especies electroactivas, además llevar a cabo los estudios de EPR a baja temperatura para evaluar los acoplamientos hiperfinos que existan.
- Llevar a cabo los estudios cinéticos de la reacción de deshidrogenación oxidante de los compuestos de lantánidos(III) y proponer un mecanismo acorde a los resultados obtenidos.
- Realizar estudios de luminiscencia y magnetismo para los compuestos que no se les realizó dichas pruebas. Además determinar si podrían usarse para la aplicación de lámparas fluorescentes, LED'S, dispositivo de almacenamiento de información, switch magnéticos, IRM, etc.

CAPÍTULO VI

9. REFERENCIAS

- [1] A. Bettencourt-Dias, *Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials*, chichester: John Wiley and Sons Ltd., 2014.
- [2] C. H. Evans, *Episodes from the history of the rare earth elements*, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [3] N. Sabbatini and M. Guardigli, «Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices,» *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 123, pp. 201-228, 1993.
- [4] P.B. Hitchcock, F. Lappert, G. Smith, A. Bartlett and P. Power, «Synthesis and structural characterisation of the first neutral homoleptic lanthanide metal(III) alkyls: $[\text{LnR}_3][\text{Ln} = \text{La or Sm, R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$,» *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n° 15, pp. 1007-1009, 1988.
- [5] T. Spallek, O. Heß, M. Meermann-Zimmermann, C. Meermann, G. Klimpel, F. Estler, D. Schneider, W. Scherer, M. Tafipolsky, W. Törnroos, C. Maichle-Mössmer and P. Sirsch, «Synthesis and structural diversity of trivalent rare-earth metal diisopropylamide complexes,» *Dalton Transactions*, vol. 45, pp. 13750-13765, 2016.
- [6] D. Bradley, J. Ghotra and F. Alan Hart, «Low co-ordination numbers in lanthanide and actinide compounds. Part I. The preparation and characterization of tris{bis(trimethylsilyl)-amido}lanthanides,» *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, n° 10, pp. 1021-1023, 1973.
- [7] J. Tang and P. Zhag, *Lanthanide Single Molecule Magnets*, Berlin: Springer, 2015.
- [8] A. Gschneidner and L. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Amsterdam: Elsevier, 1999, pp. 1-171.
- [9] Ishikawa N., Sugita M., Ishikawa T., Koshihara SY., Kaizu Y., «Lanthanide double-decker complexes functioning as magnets at the single-molecular level,» *Journal American Chemical Society*, vol. 125, no. 29, pp. 8694-8695, 2003.
- [10] S. Cotton, *Lanthanide and actinide chemistry*, chichester: John Wiley and Sons, Ltd, 2006.
- [11] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent materials*, Berlín: Springer, 1994.
- [12] Regalado Pérez Eulises, *Síntesis y caracterización de convertidores espectrales basados en iones lantánidos para aplicaciones fotovoltaicas*. Tesis de Maestría, México: Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- [13] Kenneth N. Raymond, Daniel L. Wellman, Carmelo Sgarlata and P. Aru Hill, «Curvature of the Lanthanide Contraction: An Explanation,» *Comptes Rendus Chimie*, vol. 13, pp. 849-852, 2010.
- [14] Z. Volker, *Rare Earth Elements-A New Approach to the Nexus of Supply, Demand and Use: Exemplified along the Use of Neodymium in Permanent Magnets*, Heidelberg: Springer, 2013.
- [15] S. Faulkner and J.L Matthews, «Fluorescent Complexes for Biomedical Applications,» *Comprehensive Coordination Chemistry II*, vol. 9, pp. 913-944, 2003.

- [16] Stéphane Petoud, Seth M. Cohen, Jean-Claude G. Bünzli and Kenneth N. Raymond, «Stable Lanthanide Luminescence Agents Highly Emissive in Aqueous Solution: Multidentate 2-Hydroxyisophthalamide Complexes of Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, p. 13324–13325, 2003.
- [17] J. G. Bünzli and C. Piguet, «Taking advantage of luminescent lanthanide ions,» *Chemical Society Reviews*, vol. 34, pp. 1048-1077, 2005.
- [18] F. Ferraro Gómez y R. Arratia Pérez, *Propiedades ópticas y magnéticas de sistemas que contienen lantánidos*, España: Publicia, 2014.
- [19] L. Armelao, S. Quici, F. Barigelletti, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini and E. Tondello, «Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials,» *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 254, pp. 487-505, 2010.
- [20] P. TC So and C. Y Dong, «Fluorescence Spectrophotometry,» *Encyclopedia of Life Sciences*, pp. 1-4, 2002.
- [21] J. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, New York: Springer, 1983.
- [22] Andrew Beeby, Ian M. Clarkson, Rachel S. Dickins, Stephen Faulkner, David Parker, Louise Royle, Alvaro S. de Sousa, J. A. Gareth Williams and Mark Woods, «Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states,» *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions*, vol. 2, pp. 493-504, 1999.
- [23] G. Muller, «Luminescent chiral lanthanide(III) complexes as potential molecular probes,» *Dalton Transactions*, n° 44, pp. 9692-9707, 2009.
- [24] G. Moore, A. S. Samuel, and K. Raymond, «From Antenna to Assay: Lessons Learned in Lanthanide Luminescence,» *Account of chemical research*, vol. 42, pp. 542-552, 2009.
- [25] K. Singh, S. Banerjee and A. Patra, «Photocytotoxic luminescent lanthanide complexes of DTPA–bisamide using quinoline as photosensitizer,» *RSC Advances*, vol. 5, pp. 107503-107513, 2015.
- [26] S. Roy, A. Chakraborty, T. Kumar Maji, «Lanthanide–organic frameworks for gas storage and as magneto-luminescent materials,» *Coordination Chemistry Reviews*, Vols. %1 de %2273-274, p. 139–164, 2014.
- [27] D. L. Dexter, «A Theory of Sensitized Luminescence in Solids,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 21, n° 5, pp. 836-850, 1953.
- [28] V. Balzani and S. Campagna, *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II*, Berlin: Springer, 2007.
- [29] J. Rinehart and J. Long, «Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets,» *Chemical Science*, vol. 11, pp. 2078-2085, 2011.
- [30] C. Benelli and D. Gatteschi, *Introduction to Molecular Magnetism*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2009.
- [31] R. Layfield, «Organometallic Single-Molecule Magnets,» *Organometallics*, vol. 33, pp. 1084-1099, 2014.
- [32] T. Lis, «Preparation, structure and magnetic properties of a dodecanuclear mixed-

- valence manganese carboxylate,» *Acta Crystallographica Section B*, vol. 36, pp. 2042-2046, 1980.
- [33] S. Demira, I. Jeonb, J. Longa and T. Harris, «Radical ligand containing single molecule magnets,» *Coordination Chemistry Reviews*, Vols. %1 de %2289-290, pp. 149-176, 2014.
- [34] V.S. Zagaynova, T.L. Makarova, N.G. Spitsina, D.W. Boukhvalov, «Synthesis and Magnetic Properties of Mn¹²-Based Single Molecular Magnets with Benzene and Pentafluorobenzene Carboxylate Ligands,» *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 24, pp. 855-859, 2011.
- [35] Joel S. Miller, Arthur J. Epstein, «Organic and Organometallic Molecular Magnetic Materials—Designer Magnets,» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 33, pp. 385-415, 1994.
- [36] R. Robey and W. Dix, «Magnetism and chemical constitution,» *Journal of Chemical Education*, vol. 14, pp. 414-423, 1937.
- [37] S. Blundell, Magnetism and chemical constitution, New York: Oxford University Press, 2001.
- [38] William F. Smith, Javad Hashemi, Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales, McGraw-Hill, 2006.
- [39] F. d. M. R. d. I. Cruz, Compuestos noveles de lantanidos formados con ligantes tetraazamacrociclicos. Tesis de Doctorado, Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México, 1996.
- [40] J. A. Maurer, Structure- Function Analysis of the Mechanosensitive Channel of Large Conductance, Pasadena, California: California Institute of Technology, 2003.
- [41] M. Getzlaff, Fundamentals of Magnetism, Berlin: Springer, 2008.
- [42] P. W. Selwood, “Magnetism and Molecular Structure,» *Journal of Chemical Education*, vol. 19, pp. 181-188, 1942.
- [43] B. R. Herrera, Síntesis, caracterización estructural y estudio de las propiedades electrónicas y magnéticas de nuevos sistemas superconductores LnTmPno, donde Ln = La, Sm y Gd; Tm = Fe, Ni; Pn = As, Sb y Bi. Tesis de Doctorado, Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México, 2010.
- [44] A.M. Collieau and D. J. Powney, Propiedades mecánicas y térmicas de los materiales, Barcelona: Reverté, 1997.
- [45] Kee Hag Lee, Ji Young Lee, Changhoon Lee, and Myung-Hwan Whangbo, “Evaluating the Curie-Weiss Temperature of a Magnetic System Composed of Nonequivalent Magnetic Ions in Terms of Spin Exchange Constants,» *Korean Chemical Society*, vol. 35, pp. 1277-1278, 2014.
- [46] O. Kahn, Molecular Magnetism, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 1993.
- [47] Y. Zhu Du, J. Zheng, «Syntheses, structures and magnetic properties of a series of lanthanide complexes based on p-methoxybenzoic acid,» *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 66, pp. 59-63, 2016.
- [48] J. Nelson, L. Bennett and M. Wagner, «Solution synthesis of Gadolinium Nanoparticles,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, pp. 2979-2983, 2002.

- [49] J.D. Carey, R.C. Barklie, J.F. Donegan, F. Priolo, G. Franzò and S. Coffa, "EPR study of erbium impurity complexes in silicon," *Journal of Luminescence*, vol. 80, pp. 297-301, 1998.
- [50] R. A. Layfield and M. Murugesu, *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism*, Weinheim: Wiley-VCH, 2015.
- [51] G. Hanson and L. Berliner, *High Resolution EPR: Applications to Metalloenzymes and Metals in Medicine*, Dordrecht: Springer, 2009.
- [52] T. Dunbar, W. Warren, B. Tuttle, C. Randall and Y. Tsur, "Electron Paramagnetic Resonance Investigations of Lanthanide-Doped Barium Titanate: Dopant Site Occupancy," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 108, p. 908-917, 2004.
- [53] T. Hayakawa and M. Nogami, "Dynamical Faraday rotation effects of sol-gel derived Al₂O₃-SiO₂ glass containing Eu²⁺ ions," *Solid State Communications*, vol. 116, p. 77-82, 2000.
- [54] E. Malchukova and B. Boizot, "Reduction of Eu³⁺ to Eu²⁺ in aluminoborosilicate glasses under ionizing radiation," *Materials Research Bulletin*, vol. 45, p. 1299-1303, 2010.
- [55] I. Mangion, Y. Liu, M. Reibarkh, R. Williamson and C. Welch, "Using Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy To Facilitate Problem Solving in Pharmaceutical Research and Developm," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 81, p. 6937-6944, 2016.
- [56] L. E. Iton, C. M. Brodbeck, S. L. Suib and G. D. Stucky, "EPR study of europium ions in type A zeolite. The general classification of the EPR spectra of S-state rare-earth ions in disordered polycrystalline or glassy matrices," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 79, pp. 1185-1196, 1983.
- [57] D. Jackson, J. Hargreaves and D. Murphy, "EPR (Electron Paramagnetic Resonance) Spectroscopy of Polycrystalline Oxide Systems," in *Metal Oxide Catalysis*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag, 2009, pp. 1-50.
- [58] M. M. M. Ortiz, Estudio de compuestos de coordinacion de hierro-picdien y su reactividad hacia oxigeno molecular. Tesis de Licenciatura, Ciudad de México: Universidad Nacional Autonoma de Mexico, 2000, p. 117.
- [59] S. K. Misra, "Evaluated of spin Hamiltonian parameters of electron-nuclear spin-coupled systems from EPR data by the method of least-squares fitting," *Physica B+C*, vol. 121, pp. 193-201, 1983.
- [60] D. McGavin, "Symmetry constraints on EPR spin-Hamiltonian parameters," *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 74, pp. 19-55, 1969.
- [61] A. S. Peralta, Estudio de resonancia paramagnetica electronica y de susceptibilidad magnetica de compuestos de cromo (III) con ligantes tetraazamacrociclicos. Tesis de Doctorado, Ciudad de México: Universidad Nacional Autonoma de Mexico, 2007.
- [62] M. J. Klein, "On a Degeneracy Theorem of Kramers," *American Journal of Physics*, vol. 20, pp. 65-71, 1952.
- [63] E. A. Harris and D. Furniss, "Electron paramagnetic resonance of non-Kramers ion in a fluorozirconate glass," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 3, no. 12, pp. 1889-1900, 1991.

- [64] P. H. Meijer, "A group theoretical proof of Kramers' theorem," *Physica*, vol. 26, no. 1, pp. 61-65, 1960.
- [65] A. Deheleana, S. Radab, A. Popaa, R.C. Suciua and E. Culea, "Raman, photoluminescence and EPR spectroscopic characterization of europium(III) oxide–lead dioxide–tellurite glassy network," *Journal of Luminescence*, vol. 177, p. 65–70, 2016.
- [66] G. Dantelle, M. Mortier and D. Vivien, «EPR and optical studies of erbium-doped B-PbF₂ single crystals and nanocrystals in transparent glass-ceramics,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, pp. 5591-5598, 2007.
- [67] S. M. Kaczmarek, H. Fuks, M. Berkowski, M. Głowacki and B. Bojanowski, "EPR Properties of Concentrated NdVO₄ Single Crystal System," *Applied Magnetic Resonance*, vol. 46, pp. 1023-1033, 2015.
- [68] A. Cassol, P. Di Bernardo, R. Portanova, M. Tolazzi, G. Tomat and P. Zanonato, "Thermodynamics of Lanthanide (III) Complexation with Ethylenediamine in Dimethyl Sulfoxide," *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, pp. 469-474, 1992.
- [69] M. Hua, H. Zhao, E. C. Sañudob and M. Chen, "Four lanthanide–carboxylate coordination polymers with mixed 2,3-naphthalenedicarboxylate and phen ligands: Syntheses, structures, luminescent and magnetic properties," *Polyhedron*, vol. 101, p. 270–275, 2015.
- [70] V. R. Sastri, J.C. Perumareddi, V. Ramachandra Rao, G.V.S. Rayudu and J.R. Bünzli, *Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes*, Amsterdam: Elsevier, 2003.
- [71] D. Biondini, L. Brinchi, R. Germani, L. Goracci and G. Savelli, "Dehydrogenation of Amines to Nitriles in Aqueous Micelles," *European Journal of Organic Chemistry*, vol. 2005, pp. 3060-3063, 2005.
- [72] J. Díaz, G. Rodríguez and L. M. Carballo, "Deshidrogenación Oxidativa de Isobutano," *Ingeniería e Investigación*, no. 48, pp. 5-11, 2001.
- [73] S. Aiki, Y. Kijima, J. Kuwabara, A. Taketoshi, T. Koizumi, S. Akine and T. Kanbara, "Ligand Modification of Cyclometalated Ruthenium Complexes in the Aerobic Oxidative Dehydrogenation of Imidazolines," *American Chemical Society Catalysis*, vol. 3, pp. 305-8573, 2013.
- [74] A. G. Majouga, E. K. Beloglazkina, A. V. Yudina, A. V. Mironov and N. V. Zyk, "Oxidative dehydrogenation of 5-(pyridine-2-yl-methyl)-2-thioxo-4-imidazolidinones in complexation reaction with copper(II) chloride," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 51, pp. 114-117, 2015.
- [75] V. Ugalde-Saldívar, H. Höpfl, N. Farfán, A. R. Toscano, M. E. Sosa-Torres, "Comparative study of the influence of the metal centres: Fe(III), Cu(II) and Zn(II), on the ring opening and oxidative dehydrogenation reactions occurring in a coordinated imidazolidine ligand," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 358, p. 3545–3558, 2005.
- [76] F. R. Keene, "Metal-ion promotion of the oxidative dehydrogenation of coordinated amines and alcohols," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 187, pp. 121-149, 1999.
- [77] J. Saucedo-Vázquez, V. Ugalde-Saldívar, A. Toscano, P. Kroneck and M. Sosa-

- Torres, «On the Mechanism of Iron(III)-Dependent Oxidative Dehydrogenation of Amines,» *Inorganic Chemistry*, vol. 48, p. 1214–1222, 2009.
- [78] J. P. S. Vazquez, Reacciones de deshidrogenación oxidativa promovidas por hierro y rutenio. Tesis de Doctorado, Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México, 2012.
- [79] A. R. Morales, Deshidrogenación oxidante en compuestos de coordinación con ligantes nitrogenados derivados del 2-pirrol y 2-metilpiridina con hierro (III). Tesis de Licenciatura, Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- [80] J. Saucedo-Vázquez, P. Kroneck and M. Sosa-Torres, «The role of molecular oxygen in the iron(III)-promoted oxidative dehydrogenation of amines,» *Dalton Transactions*, vol. 44, p. 5510–5519, 2015.
- [81] P. D. S. Pavia, Estudio de la deshidrogenación oxidativa de aminas promovida por hierro (III) y cobre (II). Tesis de Licenciatura, Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México, 2014.
- [82] R. F. Mendoza, Deshidrogenación oxidativa de sistemas de hierro (III) con ligantes polidentados donadores de nitrógeno. Tesis de Licenciatura, Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México, 2013.
- [83] R. D. P. López, Mecanismo de la deshidrogenación oxidante de aminas coordinadas a hierro (III). Tesis de Licenciatura, Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- [84] C. J. Raleigh and A. E. Martell, «Oxidative dehydrogenation of coordinated 1,9-bis(2-pyridyl)-2,5,8-triazanonane through formation of a cobalt dioxygen complex intermediate,» *Inorganic Chemistry*, vol. 24, pp. 142-148, 1985.
- [85] M. Sauer, J. Hofkens and J. Enderlein, Basic Principles of Fluorescence Spectroscopy, in *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging: From Single Molecules to Ensembles*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag, 2011.
- [86] B. Ham and A. MaHam, *Analytical Chemistry: A Chemist and Laboratory Technician's Toolkit*, Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons, 2015.
- [87] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons, 2008.
- [88] A.D. Prokhorova, M.T. Borowiec, V.P. Dyakonova, V.I. Kamenevb, A.A. Prokhorova, P. Aleshkevycha, T. Zayarnyuka, H. Szymczaka, «The ground state and EPR spectrum in monoclinic KY(WO₄)₂:Nd³⁺ single crystal,» *Physica B: Condensed Matter*, vol. 403, p. 3174–3178, 2008.
- [89] Vijay Singh, Jun-Jie Zhu, Manoj Tiwari, Manish Soni, Mahendra Aynayas, Mahendra Aynayas, R. Narayanan, Manoj Mohapatra, V. Natarajan, «Characterization, luminescence and EPR investigations of Eu²⁺ activated strontium aluminate phosphor,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355, p. 2491–2495, 2009.
- [90] F. Priolo, S. Coffa, A. Polman, S. Libertino, R. Barklie, D. Carey and G. Franzò, «The erbium-impurity-interaction and its effects on the 1.54 Mm luminescence of Er(III) in crystalline sillcon,» *Journal of Applied Physics*, vol. 78, pp. 3874-3882, 1995.
- [91] E. Ahmed, C. Chatterjee, C. Cooksey, M. Tobe, G. Williams and M. Humanes,

- «Base-catalysed aquation of $\alpha\beta$ -syn- and $\alpha\beta$ -anti-chloro- and bromo-[1,9-bis(2'-pyridyl)-2,5,8-triazanonane]- and -[1,11-bis(2'-pyridyl)-2,6,10-triazaundecane]-cobalt(III) cations. An unusually base-sensitive halogenopentamine cobalt(III) system,» *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, vol. 4, pp. 645-654, 1989.
- [92] N. Ishikawa, M. Sugita, N. Tanaka, T. Ishikawa, S. Koshihara and Y. Kaizu, «Upward Temperature Shift of the Intrinsic Phase Lag of the Magnetization of Bis(phthalocyaninato)terbium by Ligand Oxidation Creating an $S = 1/2$ Spin,» *Inorganic Chemistry communication*, vol. 43, p. 5498–5500, 2004.
- [93] S. Takamatsu and N. Ishikawa, «A theoretical study of a drastic structural change of bis(phthalocyaninato)lanthanide by ligand oxidation: Towards control of ligand field strength and magnetism of single-lanthanide-ionic single molecule magnet,» *Polyhedron*, vol. 26, pp. 1859-1862, 2007.
- [94] A. Szczyzewski, R. Krzyminiewski, S. Lis, J. Pietrzak and M. Elbanowski, «EPR study of selected gadolinium complexes: β -diketonates and polycarboxylates,» *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 45, pp. 935-938, 1995.
- [95] L. E. Iton and J. Turkevich, «Electron Paramagnetic Resonance of Rare Earth Ions in Zeolites,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 5, p. 435–449, 1977.
- [96] E. Romero Tela, E. Mendoza and R. Escudero, «Metamagnetism and weak ferromagnetism in nickel (II) oxalate crystals,» *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, pp. 24-29, 2012.
- [97] Wei-Wei Sun, Chun-Yan Tian, Xue-Hui Jing, Yan-Qin Wang and En-Qing Gao, «Solvent modulated metamagnetism in a nickel(II) coordination polymer with mixed azide and carboxylate bridges,» *Chemical Communications*, vol. 31, pp. 4741-4743, 2009.
- [98] T. Shigeoka and N. Kimura, «Metamagnetism of $TbCu_2Si_2$ single crystal,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 310, p. 1709–1711, 2007.
- [99] I. Askerov, «ESR spectra of Eu^{2+} centers in defect Ga_2S_3 single crystals,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 312, p. 280–284, 2007.
- [100] M.R. Gafurov, V.A. Ivanshin, I.N. Kurkin, M.P. Rodionova, H. Keller, M. Gutmann and U. Staub, «EPR study of some rare earth ions (Dy^{3+} , Tb^{3+} , and Nd^{3+}) in $YBa_2Cu_3O_6$ -compound,» *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 2, pp. 210-214, 2003.
- [101] M. R. MacDonald, J. E. Bates, J. W. Ziller, F. Furche and W. J. Evans, «Completing the Series of +2 Ions for the Lanthanide Elements: Synthesis of Molecular Complexes of Pr^{2+} , Gd^{2+} , Tb^{2+} , and Lu^{2+} ,» *Journal of American Chemical Society*, vol. 135, p. 9857–9868, 2013.
- [102] G. Ricciardi, F. Lelj and F. Bonosi, «Synthesis and physico-chemical properties of the bis(2,3,7,8,12,13,17,18-octakis-(octhylythio)-5,10,15,20-tetraazaporphyrinato)lutetium(III) complex,» *Chemical Physics Letters*, vol. 215, pp. 541-547, 1993.
- [103] P. Petit, «Magnetism of lutetium bisphthalocyanine,» *Synthetic Metals*, vol. 46, pp. 147-163, 1992.
- [104] D. M. Anderson, F. Geoffrey, N. Cloke, P. A. Cox, N. Edelstein, J. C. Green, T. Pang, A. A. Sameh and G. Shalimoff, «On the stability and bonding in bis(η -

- arene)anthanide complexes,» *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, pp. 53-55, 1989.
- [105] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions (Oxford Classic Texts in the Physical Sciences)*, Reino Unido: Oxford University Press, 2013.
- [106] Nathalie Kunkel, Rolf Böttcher, Tilo Pilling, Holger Kohlmann and Andreas Pöpl, «Eu²⁺-Containing Luminescent Perovskite-Type Hydrides Studied by Electron Paramagnetic Resonance,» *International journal of research in physical chemistry and chemical physics*, vol. 230, p. 931–942, 2015.
- [107] M. Menon, A. Pramanik, N. Bag and A. Chakravorty, *Inorganica Chimica Acta*, vol. 33, p. 403–404, 1994.
- [108] M. MacDonald, E. Bates, J. Ziller, F. Furche and W. Evans, «Completing the Series of +2 Ions for the Lanthanide Elements: Synthesis of Molecular Complexes of Pr²⁺, Gd²⁺, Tb²⁺, and Lu²⁺,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, p. 9857–9868, 2013.
- [109] Peter TC So, Chen Y Dong, «Fluorescence Spectrophotometry,» *Macmillan Publishers Ltd, Nature Publishing Group*, pp. 1-4, 2002.
- [110] Geraldine Dantelle, Michel Mortier, Daniel Vivien, “EPR and optical studies of erbium-doped B-PbF₂ single crystals and nanocrystals in transparent glass-ceramics,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, pp. 5591-5598, 2007.