



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**Compuestos De Coordinación De Iones Lantánidos
Con Ligantes Bidentados Tipo Chalcona**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUIMICO**

PRESENTA:

JUAN MANUEL CAMPOS CERÓN



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Laura María Gasque Silva**

VOCAL: **Profesor: Silvia Elena Castillo Blum**

SECRETARIO: **Profesor: Claudia Paola Gómez Tagle Chávez**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Marcos Flores Álamo**

2° SUPLENTE: **Profesor: Jorge Luis López Zepeda**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 216, POSGRADO, FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Laura María Gasque Silva

SUSTENTANTE:

Juan Manuel Campos Cerón

**La tarea debe hacerse difícil, pues sólo
la dificultad inspira a los nobles de
corazón**

Søren Kierkegaard

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, por brindarme una formación académica de excelencia, tanto en el ámbito científico como humanístico.

A la **Facultad de Química**, por brindarme los conocimientos teóricos y prácticos que permitieron que llegara este momento.

A la **DGAPA-PAPIIT** por la beca y el apoyo económico otorgado al proyecto **IN222615**.

A la **Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y la Industria**, por los servicios prestados, en particular a la Q. Marisela Gutiérrez, el Dr. Marcos Flores, la M. en C. Rosa Isela del Villar, la Dra. Minerva Monroy.

A la **Dra. Nuria Aliaga-Alcalde**, por el apoyo en los estudios de espectrometría de masas.

A la **Dra. Silvia Castillo-Blum** y a la **Dra. Claudia Paola Gómez-Tagle**, por sus atentas correcciones y sugerencias a este trabajo.

A la **Dra. Laura Gasque**, por haberme brindado la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación, por el apoyo recibido y todas las enseñanzas a lo largo de este proceso.

CONTENIDO

1	Introducción.....	1
2	Marco Teórico	2
2.1	Contracción Lantánida	2
2.2	Comportamiento Magnético	4
2.3	Luminiscencia	6
2.4	Efecto Antena.....	10
3	Antecedentes	13
3.1	β -Dicetonas Como Antenas	13
3.2	Curcuminoides Como Antenas	14
3.3	Chalconas Como Antenas	15
3.4	Efecto de Anillos Poli-Aromáticos en Fluoróforos	16
4	Objetivos	18
4.1	Objetivo General	18
4.2	Objetivos Particulares	18
5	Equipos y Reactivos	19
5.1	Equipos Empleados	19
5.2	Reactivos Empleados	21
6	Sección Experimental.....	22
6.1	Síntesis de ligantes	22
6.1.1	Síntesis de L ₁₋₂	22
6.1.2	Síntesis de L ₂₋₃	23
6.2	Síntesis de compuestos de coordinación.....	23
6.2.1	Serie de compuestos de L ₁₋₂	24
6.2.2	Serie de compuestos de L ₂₋₃	25
7	Resultados y Discusión	27
7.1	Caracterización de los Ligantes	27

7.1.1	Caracterización de L ₁₋₂	27
7.1.2	Caracterización de L ₂₋₃	38
7.2	Caracterización de los Compuestos de Coordinación	50
7.2.1	Serie del ligante L ₁₋₂	51
7.2.2	Serie del ligante L ₂₋₃	60
8	Conclusiones.....	69
9	Referencias	70
10	Anexo 1: Espectroscopía de IR	76
10.1	2-hidroxiacetofenona.....	76
10.2	2-naftaldehido	76
10.3	1-hidroxi-2-acetonaftona	77
10.4	9-antracenaldehido	77
10.5	PrL ₁₋₂	78
10.6	NdL ₁₋₂	78
10.7	SmL ₁₋₂	79
10.8	EuL ₁₋₂	79
10.9	GdL ₁₋₂	80
10.10	TbL ₁₋₂	80
10.11	DyL ₁₋₂	81
10.12	ErL ₁₋₂	81
10.13	YbL ₁₋₂	82
10.14	PrL ₂₋₃	82
10.15	NdL ₂₋₃	83
10.16	SmL ₂₋₃	83
10.17	EuL ₂₋₃	84
10.18	GdL ₂₋₃	84
10.19	TbL ₂₋₃	85

10.20	DyL ₂₋₃	85
10.21	ErL ₂₋₃	86
10.22	YbL ₂₋₃	86
11	Anexo 2: Resonancia Magnética Nuclear.....	87
11.1	2-hidroxiacetofenona.....	87
11.2	2-naftaldehido	87
11.3	1-hidroxi-2-acetonaftona	88
11.4	9-antracenaldehido	88
12	Anexo 3: Espectrometría de Masas.....	89
12.1	Serie del ligante L ₁₋₂	89
12.1.1	PrL ₁₋₂	89
12.1.2	NdL ₁₋₂	90
12.1.3	SmL ₁₋₂	90
12.1.4	EuL ₁₋₂	91
12.1.5	GdL ₁₋₂	92
12.1.6	TbL ₁₋₂	92
12.1.7	DyL ₁₋₂	93
12.1.8	ErL ₁₋₂	93
12.1.9	YbL ₁₋₂	94
12.2	Serie del ligante L ₂₋₃	94
12.2.1	PrL ₂₋₃	94
12.2.2	NdL ₂₋₃	96
12.2.3	SmL ₂₋₃	96
12.2.4	GdL ₂₋₃	97
12.2.5	TbL ₂₋₃	97
12.2.6	DyL ₂₋₃	98
12.2.7	ErL ₂₋₃	98

12.2.8 YbL₂₋₃99

Tabla 1. Configuraciones electrónicas y radios atómicos y iónicos de la serie lantánida. (Ref. 7)	3
Tabla 2. Momentos magnéticos esperados para los iones trivalentes lantánidos. (Ref. 11)	6
Tabla 3. Transiciones asociadas a los procesos de luminiscencia, con tiempo de vida. (Ref. 14)	8
Tabla 4. Términos espectroscópicos asociados a los estados excitados y basales de los iones trivalentes lantánidos; se incluyen la longitud de onda de emisión y la región del espectro electromagnético en que se observa la transición. (Ref.13)	9
Tabla 5. Asignación de bandas del espectro de IR de L_{1-2}	28
Tabla 6. Asignación de las señales de $^1\text{H-RMN}$ de L_{1-2}	33
Tabla 7. Tipos de transición y coeficientes de extinción molar del espectro electrónico de L_{1-2}	36
Tabla 8. Información cristalográfica de L_{1-2}	37
Tabla 9. Asignación de las bandas del espectro de IR de L_{2-3}	39
Tabla 10. Asignación de las señales de $^1\text{H-RMN}$ de L_{2-3}	45
Tabla 11. Tipos de transición y coeficientes de extinción molar del espectro electrónico de L_{2-3}	48
Tabla 12. Información cristalográfica de L_{1-2}	49
Tabla 13. Asignación de las bandas del espectro de IR del compuesto $\text{Pr}(L_{1-2})_3$	52
Tabla 14. Resumen y comparación de las bandas más importantes de los compuestos de coordinación obtenidos con el ligante L_{1-2}	54
Tabla 15. Valores de m/z esperados para la serie de compuestos de coordinación de L_{1-2} en una relación estequiométrica 1:3 metal:ligante.	55
Tabla 16. Resultados de determinación de momento magnético para la serie de compuestos de coordinación de L_{1-2} . $\text{Tb}(L_{1-2})_3$ determinado con SQUID.	60
Tabla 17. Asignación de las bandas del espectro de IR del compuesto $\text{Tb}(L_{2-3})$	62
Tabla 18. Resumen y comparación de las bandas más importantes de los compuestos de coordinación obtenidos con el ligante L_{2-3}	63

Tabla 19. Valores de m/z esperados para la serie de compuestos de coordinación de L_{2-3} en una relación estequiométrica 1:3 metal:ligante.	64
Tabla 20. Resultados de determinación de momento magnético para la serie de compuestos de coordinación de L_{2-3} . $Dy(L_{2-3})_3$ determinado con SQUID.....	68

Imagen 1. Funciones radiales para orbitales de átomos hidrogenoides. (Ref. 8)	3
Imagen 2. Diagrama de Dieke para los niveles energéticos de iones trivalentes lantánidos. (Ref. 3)	5
Imagen 3. Diagrama de Jablonski con los fenómenos de fluorescencia y fosforescencia. (Ref. 15)	7
Imagen 4. Espectros de emisión de iones trivalentes lantánidos (Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Tm, Er e Yb) en la región visible e IR cercano. (Ref. 14).....	9
Imagen 5. Diagrama de Jablonski ilustrando el proceso en tres pasos de sensibilización de Nd ³⁺ , Yb ³⁺ , Er ³⁺ y Ho ³⁺ . (Ref. 12).....	10
Imagen 6. A) Diferencia de energía entre los estados tripletes y singuletes excitados de diferentes ligantes antena; (Ref. 4) B) Efecto de la diferencia de energía entre el estado triplete de antenas y el estado excitado de terbio (III) sobre el rendimiento cuántico. (Ref. 27).....	11
Imagen 7. En la parte superior se muestra la tautomería ceto-enol en su equilibrio ácido- base. En la parte inferior izquierda se muestra la estructura base de un curcuminoide. En la parte inferior derecha se muestra la estructura base de una hidroxichalcona... 13	
Imagen 8. Ejemplos de antenas tipo β-dicetona para compuestos de coordinación con iones trivalentes lantánidos. (Ref. 16).....	14
Imagen 9. A) Estructura del ligante 9Accm. (Ref. 32) B) Fluorescencia en estado sólido de 9 Accm y de sus compuestos de coordinación con 9Accm con Cu ²⁺ y Zn ²⁺ . (Ref. 41)	15
Imagen 10. A) Estructura base de la biblioteca sintetizada por Bo Zhou y colaboradores. (Ref. 39) B) Estructura base de la biblioteca sintetizada por Sung-Chan Lee y colaboradores. (Ref. 40).....	15
Imagen 11. Espectro de IR del ligante L ₁₋₂	28
Imagen 12. Espectro de ¹ H-RMN de L ₁₋₂	29
Imagen 13. Espectro de ¹³ C-RMN de L ₁₋₂	30
Imagen 14. A) Espectro del experimento HMBC de L ₁₋₂ . B) Espectro del experimento HSQC de L ₁₋₂	32
Imagen 15. Espectro de masas para L ₁₋₂	34

Imagen 16. Espectro electrónico de L_{1-2} , realizado en metanol.	35
Imagen 17. Ajuste lineal de los espectros obtenidos para la determinación del ϵ en 226, 277, 286 y 332 nm. La curva de 8×10^{-5} M sólo se usó para la determinación en 277 y 286 nm.	35
Imagen 18. A) Estructura cristalina; B) celda unitaria y perspectiva C) del eje a, D) del eje b, E) del eje c del ligante L_{1-2}	38
Imagen 19. Espectro de IR de L_{2-3}	39
Imagen 20. Espectro de ^1H -RMN de L_{1-2}	41
Imagen 21. Espectro de ^{13}C -RMN de L_{2-3}	42
Imagen 22. A) Espectro del experimento HMBC de L_{2-3} . B) Espectro del experimento HSQC de L_{2-3}	44
Imagen 23. Espectro de masas para L_{2-3}	46
Imagen 24. Espectro electrónico de L_{2-3} , realizado en metanol.	47
Imagen 25. Ajuste lineal de los espectros obtenidos para la determinación del ϵ en 221, 251 y 429 nm. La curva de 3.2×10^{-5} y 4×10^{-5} M sólo se usó para la determinación en 221 y 429 nm.	47
Imagen 26. A) Estructura cristalina; B) celda unitaria y perspectiva C) del eje a, D) del eje b, E) del eje c del ligante L_{2-3}	50
Imagen 27. Serie de compuestos de coordinación de L_{1-2}	51
Imagen 28. Espectro de IR del compuesto $\text{Pr}(L_{1-2})_3$	52
Imagen 29. Comparación de los espectros de IR del ligante L_{1-2} y del compuesto $\text{Pr}(L_{1-2})_3$	53
Imagen 30. Espectros de masas obtenidos para $\text{Nd}(L_{1-2})_3$ con detección de iones positivos y negativos. A) Fragmento $\text{Nd}(L_{1-2})_3$, ion positivo. B) Fragmento L_{1-2} , ion negativo. C) Fragmento $\text{Nd}(L_{1-2})_2$, ion positivo.	56
Imagen 31. Serie de compuestos de coordinación de L_{1-2} bajo luz UV de onda corta ($\lambda=254$ nm, arriba) y de onda larga ($\lambda=365$ nm, abajo).	57
Imagen 32. Ángulos de torsión y emisión de las chalconas utilizadas por X. Cheng; a) 585 nm (39%); b) 599 nm (43%); c) 571 nm (53%); d) 550 nm (42%); e) 571 nm (17%); f) no determinado. (Ref. 68)	58

Imagen 33. Ángulos de torsión de la cadena π -conjugada que conecta los dos sistemas aromáticos: 176.99°, 172.88°, 179.77° y 173.45° .	59
Imagen 34. Serie de compuestos de coordinación de L_{2-3} .	61
Imagen 35. Espectro de IR del compuesto $Tb(L_{2-3})$.	61
Imagen 36. Comparación de los espectros de IR del ligante L_{2-3} y del compuesto $Tb(L_{2-3})_3$.	62
Imagen 37. Espectros de masas obtenidos para $Nd(L_{2-3})_3$ con detección de iones positivos y negativos. A) Fragmento $Nd(L_{2-3})_3$, ion negativo. B) Fragmento L_{2-3} , ion negativo. C) Fragmento $Nd(L_{2-3})_2$, ion positivo.	65
Imagen 38. Serie de compuestos de coordinación de L_{2-3} bajo luz UV de onda corta ($\lambda=254$ nm, arriba) y de onda larga ($\lambda=365$ nm, abajo).	66
Imagen 39. Ángulos de torsión de la cadena π -conjugada que conecta los dos sistemas aromáticos: 178.66°, 169.63°, 179.43°, 53.82° .	67

Esquema 1. Transferencia de carga entre la β -dicetona como grupo electro-aceptor y policiclos aromáticos como grupos electro-donadores.	16
Esquema 2. Síntesis del ligante L_{1-2}	22
Esquema 3. Síntesis del ligante L_{2-3}	23
Esquema 4. Síntesis de compuestos de coordinación con L_{1-2}	24
Esquema 5. Síntesis de compuestos de coordinación con L_{2-3}	25

1 INTRODUCCIÓN

Los lantánidos son un grupo de 15 elementos que se encuentran en la tabla periódica en el bloque f en correspondencia con el periodo 6. Están conformados del número atómico 57 al 71, los cuales incluyen al lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, yterbio y lutecio.

Los lantánidos poseen entre sí una reactividad química muy similar, lo cual hace muy difícil la separación entre estos elementos; la similitud entre la reactividad química se debe a la configuración electrónica que para el estado de oxidación más común entre ellos, 3+, es $[\text{Xe}] 4f^n$ con $n=0$ (La) a $n=14$ (Lu); en estado elemental, su estado configuración electrónica es $[\text{Xe}] 4f^n 5d^1 6s^2$ con $n=0$ (La) a $n=14$ (Lu). Dicha configuración electrónica es la responsable de las propiedades físico-químicas de esta serie de elementos, desde su potencial de reducción hasta el fenómeno de la contracción lantánida en la cual se aprecia un decremento del radio iónico conforme se aumenta el número atómico.

En particular los iones lantánidos se pueden clasificar como ácidos duros de Lewis; en química de coordinación se habla de que poseen un intervalo más amplio de números de coordinación que los elementos del bloque d, siendo los números de coordinación más comunes 6, 7, 8 y 9.¹ Dichos números de coordinación apuntan a geometrías no tan convencionales entre las que se encuentran el prisma trigonal y el anti-prisma cuadrado.

La coordinación de estos elementos en la actualidad ha sido de mucho interés porque ha permitido estudiar su luminiscencia, en particular mediante el *efecto antena*; dicho fenómeno consiste en intensificar las bandas de emisión de los iones lantánidos mediante la coordinación de un ligante *fluoróforo*, con base en el hecho de que las transiciones *f-f* son prohibidas y por tanto es poca la probabilidad de llevar un electrón del nivel basal al nivel excitado, observándose bandas de absorción muy débiles ($< 1 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$).² Otro motivo por el que han llamado la atención es por su propiedades magnéticas las cuales se intensifican con respecto a varios elementos de bloque *d*, principalmente porque el número de electrones desapareados puede ser hasta 7 en la configuración electrónica, pero también por la presencia de un acoplamiento spin-órbita.

Con base en lo descrito anteriormente se presenta un trabajo en el cual se describen dos series de compuestos de coordinación con iones lantánidos y un ligante tipo chalcona.

2 MARCO TEÓRICO

Los lantánidos poseen algunas características particulares que han llamado la atención de muchos grupos de investigación, en particular su luminiscencia y sus propiedades magnéticas, lo cual ha impulsado el desarrollo de su propia química de coordinación.³⁻⁶ Entrando en detalles de reactividad, se sabe que la química entre los elementos del bloque *f* es muy similar debido a la configuración electrónica que presentan, cuyo efecto se observa principalmente en los radios atómicos y iónicos; se pueden dar algunos detalles de su reactividad como su preferencia a coordinarse con ligantes con átomos donadores duros, es decir que sean de nitrógeno u oxígeno.¹ Debe mencionarse que la interacción entre el metal y el ligante en los compuestos de coordinación es de un carácter más electrostático que covalente, lo cual ya marca una diferencia en el comportamiento de estos iones metálicos frente a los elementos del bloque *d*.

2.1 Contracción Lantánida

La contracción lantánida es un fenómeno que se observa en la serie lantánida, en el que se observa un decremento de 188 pm a 173 pm de lantano a lutecio en su estado elemental, y de 116 pm a 98 pm de lantano a lutecio en estado de oxidación 3+.⁷ Este fenómeno, sin embargo no es exclusivo de la serie, pues también ocurre en la primera y segunda serie de transición interna en un fenómeno llamado contracción escándida.

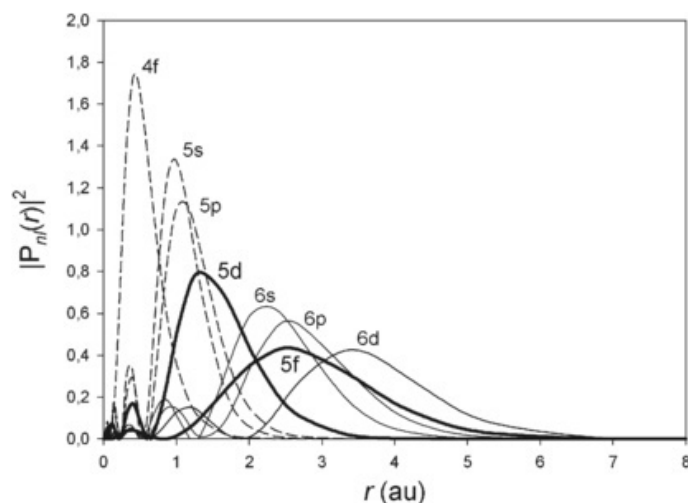
La contracción se puede explicar mediante el efecto pantalla y conociendo las configuraciones electrónicas de los elementos involucrados; estas configuraciones se presentan a continuación:

Tabla 1. Configuraciones electrónicas y radios atómicos y iónicos de la serie lantánida. (Ref. 7)

Elemento	Configuración electrónica		Radio [pm]	
	Ln ⁰	Ln ³⁺	Ln ⁰	Ln ³⁺
La	[Xe]6s ² 5d ¹	[Xe]4f ⁰	188	116
Ce	[Xe]4f ¹ 6s ² 5d ¹	[Xe]4f ¹	183	114
Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ²	182	113
Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ³	181	111
Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁴	181	109
Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁵	180	108
Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁶	199	107
Gd	[Xe]4f ⁷ 6s ² 5d ¹	[Xe]4f ⁷	180	105
Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁸	178	104
Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹	177	103
Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰	176	102
Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹¹	175	100
Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹²	174	99
Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹³	194	99
Lu	[Xe]4f ¹⁴ 6s ² 5d ¹	[Xe]4f ¹⁴	173	98

Se aprecia que al aumentar el valor del número atómico, se llena progresivamente el nivel energético 4f y que disminuye el radio iónico; esto es debido a que la carga nuclear efectiva de los electrones del nivel 4f –de carácter difuso- y los electrones del nivel 5s y 5p –de carácter penetrante- aumenta a una mayor tasa que la constante de apantallamiento, lo que implica un decremento en el radio iónico.⁸

Imagen 1. Funciones radiales para orbitales de átomos hidrogenoides. (Ref. 8)



Un efecto notorio de la mayor proximidad de los electrones en el nivel 4f hacia el núcleo, con respecto a los que se encuentran en el nivel 5p y 5s, se puede ver en la formación de compuestos de coordinación, notando que la interacción entre el metal y el ligante será predominantemente de carácter iónico y no de carácter covalente como en los metales del bloque *d*, pues los orbitales *f* estarán protegidos del entorno químico por los 5s y 5p, evitando direccionalidad de los enlaces y despreciando así efectos de campo cristalino. La repercusión de la ausencia del campo cristalino se observa en las geometrías que adoptan los compuestos de coordinación de esta serie.¹

2.2 Comportamiento Magnético

La susceptibilidad magnética está fundamentada en el momento angular total *J* (la suma del momento angular orbital y spin, $J=L+S$) de un átomo o ion, los cuales son descritos en los términos espectroscópicos $^{2S+1}L_J$.⁷ Para determinar el momento magnético de los iones lantánidos se debe recurrir a la siguiente ecuación:

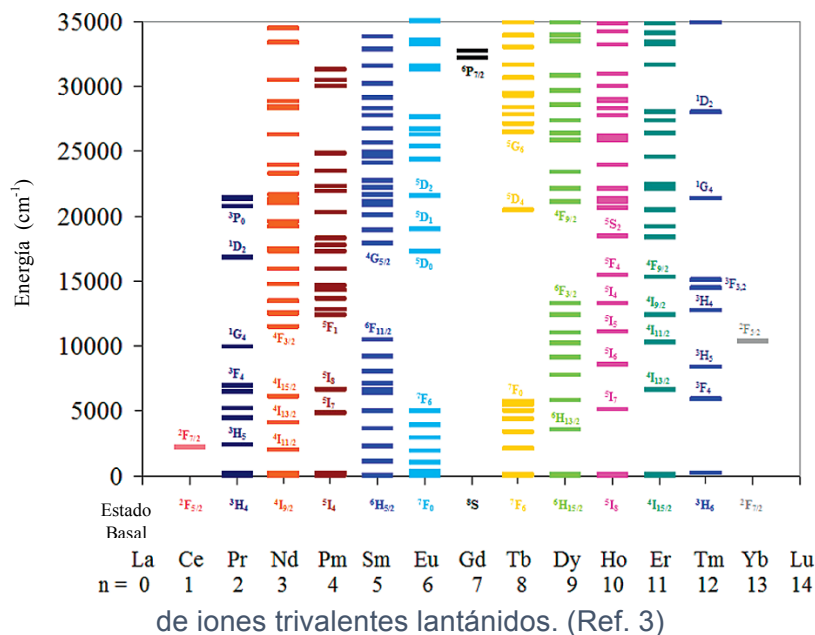
$$\mu = g_J \sqrt{J(J+1)}$$

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Se puede observar que, a diferencia de los iones de la primera serie de transición, la ecuación del momento magnético no se describe sólo a partir del spin; la explicación se debe a la existencia de un mayor acoplamiento spin-orbita, esto es una mayor separación en energía entre los microestados que conforman un estado $^{2S+1}L_J$ al aplicarse un campo magnético;^{7,9} al haber una mayor diferencia energética entre los microestados, es más

probable que el sistema esté en su estado basal.¹⁰ La ausencia de un campo cristalino permite describir al sistema en función del momento angular total y no –como es el caso de los metales del bloque *d*- únicamente en función del spin.⁹

Imagen 2. Diagrama de Dieke para los niveles energéticos



Existen sólo dos iones lantánidos cuyo estado basal no puede ser descrito con la ecuación de momento angular total: europio y gadolinio, pues la diferencia de energías entre sus términos al aplicárseles un campo magnético es muy pequeña, lo que resulta en varios estados $^{2S+1}L_J$ poblados a temperatura ambiente.¹⁰ Se presentan los momentos magnéticos informados para los iones lantánidos¹¹ usados en este trabajo junto con su término atómico en estado basal:

Tabla 2. Momentos magnéticos esperados para los iones trivalentes lantánidos. (Ref. 11)

Ln^{3+}	Término atómico	$\mu_{\text{esperado}} [\mu\text{B}]$
Pr	$^3\text{H}_4$	3.4-3.6
Nd	$^4\text{I}_{9/2}$	3.4-3.6
Sm	$^6\text{H}_{5/2}$	1.5-1.6
Eu	$^7\text{F}_0$	3.4-3.6
Gd	$^8\text{S}_{7/2}$	7.8-8.0
Tb	$^7\text{F}_6$	9.4-9.6
Dy	$^6\text{H}_{15/2}$	10.4-10.5
Er	$^4\text{I}_{15/2}$	9.4-9.6
Yb	$^2\text{F}_{7/2}$	4.4-4.9

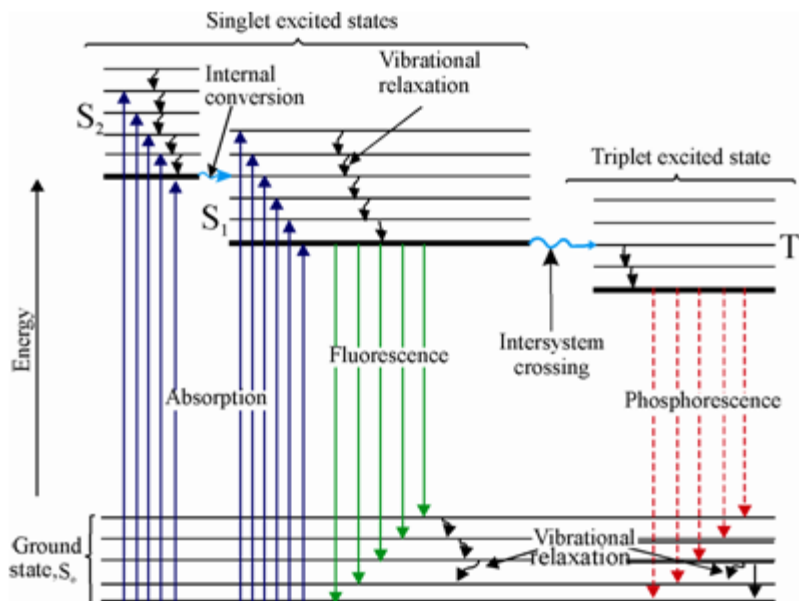
2.3 Luminiscencia

La UIQPA define la *luminiscencia* como la emisión espontánea de radiación de una especie electrónica o vibrónicamente excitada que no se encuentra en equilibrio en su sistema termodinámico.¹² En este sentido se pueden desglosar términos como *fluorescencia* y *fosforescencia*; la fluorescencia se define como un tipo de luminiscencia en el que no ocurre un cambio de spin en la molécula (p. ej. $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$), mientras que la fosforescencia se define como un tipo de luminiscencia en el que si existe un cambio de spin en la molécula (p. ej. $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$).^{12,13} Ambos procesos se diferencian por poseer tiempos de vida característicos, siendo el asociado a la fosforescencia de mayor valor que el de fluorescencia.^{12,14}

El diagrama de Jablonski resulta ser una herramienta útil para entender los procesos de luminiscencia que ocurren durante la excitación electrónica de una molécula y su decaimiento a niveles de menor energía y basales.¹⁵

Para comprender el diagrama de Jablonski se debe tener en consideración la regla de Kasha,¹⁶ que establece que los decaimientos emisivos se dan desde el nivel vibracional de menor energía del nivel electrónico excitado. También se tiene que considerar que debido a la distribución de Boltzmann, el proceso de absorción se realiza desde el menor nivel vibracional del estado electrónico basal (S_0) hacia los diversos niveles vibracionales de los estados electrónicos excitados ($\text{S}_1, \text{S}_2, \dots, \text{S}_n$).¹⁴

Imagen 3. Diagrama de Jablonski con los fenómenos de fluorescencia y fosforescencia. (Ref. 15)



Usualmente una molécula es excitada hasta los niveles vibracionales del estado S₂ y decae rápidamente al nivel vibracional más bajo del estado S₂ mediante el proceso de relajación vibracional. A partir del nivel vibracional más bajo del estado S₂ se puede dar el proceso de conversión interna, en el que ocurre la transición S₂→S₁, siempre y cuando la diferencia de energía entre el estado vibracional más bajo del estado S₂ y alguno de los estados vibracionales del nivel del estado S₁ sea muy pequeña, en este proceso se mantiene la multiplicidad.¹⁴

Una vez que ocurre la conversión interna, la molécula decae mediante relajación vibracional al nivel vibracional más bajo del estado S₁ y a partir de aquí pueden ocurrir dos procesos: decaimiento emisivo por fluorescencia o entrecruzamiento de sistemas. La fluorescencia se da del nivel vibracional de menor energía del estado S₁ hacia los niveles vibracionales del estado basal, con la transición S₁→S₀. El entrecruzamiento de sistemas ocurre siempre y cuando la diferencia de energía entre el estado vibracional más bajo del estado S₁ y alguno de los estados vibracionales del nivel del estado T₁ sea muy pequeña, y es un proceso en el que cambia la multiplicidad de los sistemas.¹⁴

Una vez ocurrido el entrecruzamiento de sistemas, la molécula decae mediante relajación vibracional al nivel vibracional más bajo del estado T₁ y ocurre el decaimiento emisivo por

fosforescencia hacia los niveles vibracionales del estado basal, con la transición $T_1 \rightarrow S_0$.^{14,16}

Cada uno de los procesos descritos se diferencia por poseer tiempos de vida media característicos, los cuales se presentan a continuación:

Tabla 3. Transiciones asociadas a los procesos de luminiscencia, con tiempo de vida. (Ref. 14)

Proceso	Transición	Tiempo de vida [s]
Conversión Interna	$S_n \rightarrow S_1, T_n \rightarrow T_1$	$10^{-10} - 10^{-14}$
Relajación Vibracional	$S_{1, v=n} \rightarrow S_{1, v=0}$	$10^{-10} - 10^{-12}$
Absorción	$S_0 \rightarrow S_1$	10^{-15}
Fluorescencia	$S_1 \rightarrow S_0$	$10^{-7} - 10^{-9}$
Entrecruzamiento de Sistemas	$S_1 \rightarrow T_1$	$10^{-5} - 10^{-8}$
Fosforescencia	$T_1 \rightarrow S_0$	$10^{-2} - 10^{-3}$

La mayoría de los iones lantánidos tienen la característica de ser luminiscentes y de que sus emisiones cubran un gran intervalo espectroscópico, que va del UV cercano al IR cercano; se sabe que el europio, terbio, disprosio, samario y tulio exhiben emisiones en la región visible, mientras que el cerio y gadolinio exhiben emisiones en el UV cercano, y el neodimio, praseodimio, erbio, yterbio y holmio emiten en el infrarrojo cercano.¹⁷ Estas emisiones se deben a que presentan transiciones $f-f$, prohibidas por Laporte, las cuales presentan constantes de absorción molar que van de 0.1 L/mol·cm a 10 L/mol·cm.^{6,18} Debido a que los orbitales 4f están protegidos del entorno químico por los orbitales 5s y 5p, las bandas de emisión no se desplazan por efecto de la coordinación con los ligantes y tienen la característica de ser muy estrechas,¹³ son incluso de 1 nm de ancho, tal como prueban experimentos de luminiscencia inducida por láser.¹⁹ Se presentan las transiciones más comunes para los iones lantánidos que se usaron en este trabajo:¹³

Imagen 4. Espectros de emisión de iones trivalentes lantánidos (Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Tm, Er e Yb) en la región visible e IR cercano. (Ref. 14)

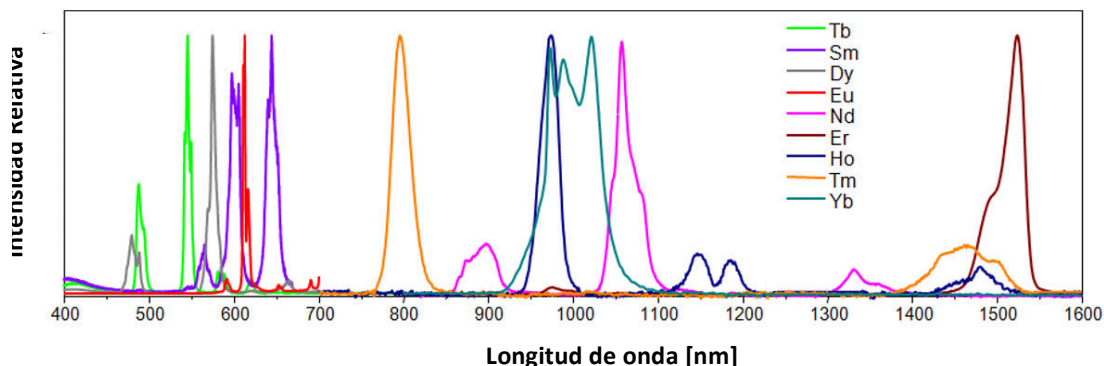


Tabla 4. Términos espectroscópicos asociados a los estados excitados y basales de los iones trivalentes lantánidos; se incluyen la longitud de onda de emisión y la región del espectro electromagnético en que se observa la transición. (Ref.13)

Ln^{3+}	Estado basal	Estado excitado	$\lambda_{\text{emisión}}$ [nm]	Color emitido	T_{rad} [ms]
Pr	$^3\text{H}_4$	$^1\text{G}_4$	1300	IR cercano	n/a
		$^1\text{D}_2$	890, 1060	IR cercano	n/a
		$^3\text{P}_0$	525-680	Naranja	n/a
Nd	$^4\text{I}_{9/2}$	$^4\text{F}_{3/2}$	1060	IR cercano	0.42
Sm	$^6\text{H}_{5/2}$	$^4\text{G}_{5/2}$	590	Naranja	6.26
Eu	$^7\text{F}_0$	$^5\text{D}_0$	620	Rojo	9.67
Gd	$^8\text{S}_{7/2}$	$^6\text{P}_{7/2}$	312	UV cercano	10.9
Tb	$^7\text{F}_6$	$^5\text{D}_4$	550	Verde	9.02
Dy	$^6\text{H}_{15/2}$	$^4\text{F}_{9/2}$	570	Amarillo/Naranja	1.85
Er	$^4\text{I}_{15/2}$	$^4\text{I}_{13/2}$	1530	IR cercano	0.66
Yb	$^2\text{F}_{7/2}$	$^2\text{F}_{5/2}$	980	IR cercano	1.2

A pesar de que la luminiscencia de los iones lantánidos puede ser un proceso eficiente, sus bajos coeficientes de absorptividad molar tienen el efecto de que la intensidad de la luminiscencia sea muy baja, pues la intensidad depende tanto la eficiencia de transferencia de energía entre el metal y el ligante como de la cantidad de luz absorbida.²⁰ Se pueden realizar mediciones directas de la luminiscencia de los iones lantánidos, pero estas requieren láseres de alta potencia.¹⁹

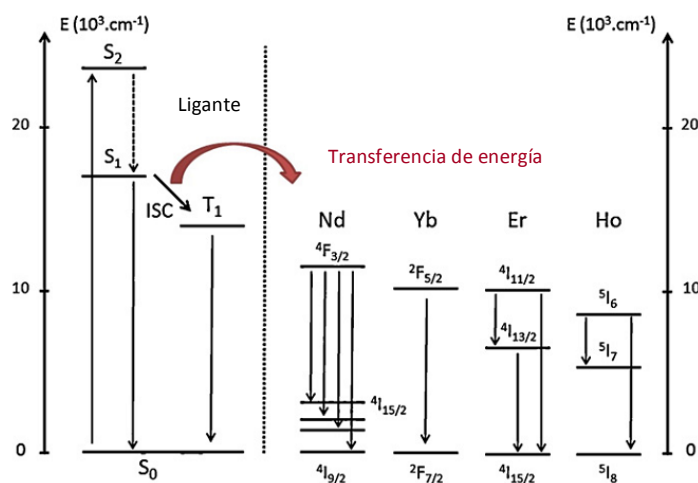
2.4 Efecto Antena

Se puede incrementar la intensidad de la emisión de un ion lantánido mediante la sensibilización del ion por efecto de su coordinación con un ligante fluoróforo, a esto se le denomina *efecto antena*.²¹ El *efecto antena* tiene como consecuencia un aumento en el rendimiento cuántico, el cual se define como el cociente entre fotones emitidos y fotones absorbidos, y está relacionado con la eficiencia de la transferencia de energía entre ligante y metal.²⁰

Para lograr este efecto se requiere de un ligante fluoróforo que presente coeficientes de absorptividad molar de alrededor de 10^4 - 10^5 L/mol·cm y que sea capaz de emitir luz al ser excitado a la longitud de onda de absorción. La sensibilización del ion lantánido es un proceso en tres pasos:⁴

1. Poblamiento del estado singulete excitado de menor energía (S_1) del ligante orgánico.
2. Entrecruzamiento de sistemas, del S_1 al estado triplete de menor energía (T_1) del ligante orgánico.

Imagen 5. Diagrama de Jablonski ilustrando el proceso en tres pasos de sensibilización de Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} y Ho^{3+} . (Ref. 12)

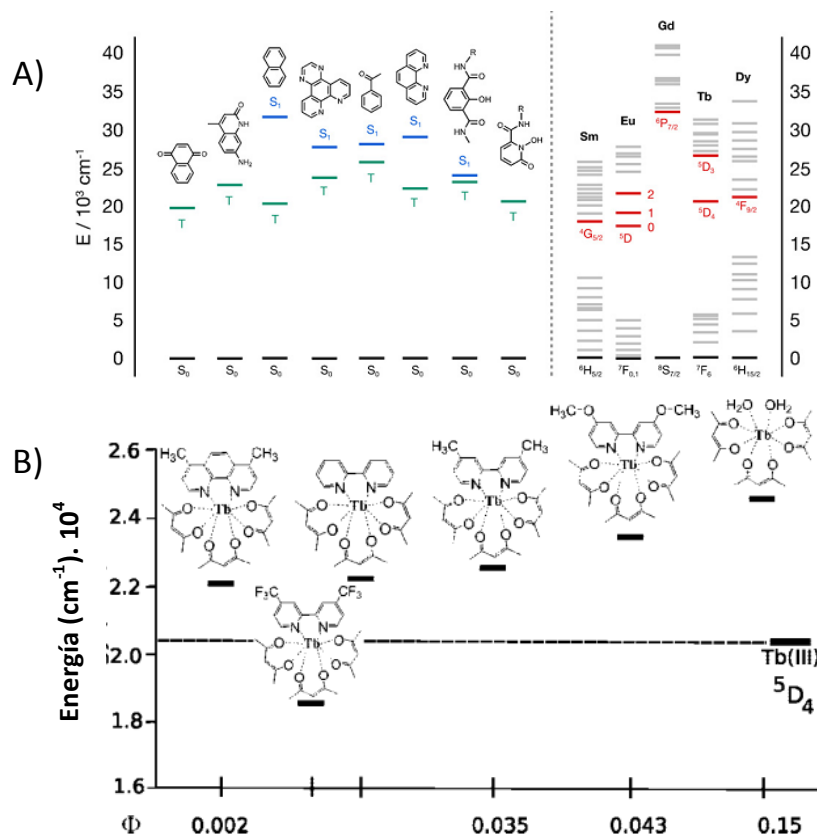


3. Transferencia de energía al estado excitado del ion lantánido.

El mecanismo más aceptado para la transferencia de energía del ligante al ion lantánido es mediante el estado triplete del ligante, debido a que su tiempo de vida es mucho mayor que para el estado singlete excitado¹³, pues es de 10^{-4} -100 s, mientras que para el singlete es de 10^{-9} - 10^{-7} s.¹⁴

Para obtener emisiones intensas del ion lantánido se tiene que lograr una buena transferencia de energía del ligante al metal, lo cual se puede alcanzar con relativa facilidad si hay una buena concordancia entre el estado excitado del ligante y el estado excitado del ion lantánido; usualmente se sugiere una diferencia de alrededor de 1000-2000 cm^{-1} ;^{4,17} sin embargo esta condición limita a que una *antena* no sea buena o eficiente para varios iones lantánidos.⁴ Un par de ejemplos que demuestran la importancia de la diferencia de energías entre los estados involucrados se puede ver en los siguientes diagramas:^{4,22} Para lograr una eficiente transferencia de energía, se sugiere utilizar ligantes tipo aza-aromáticos o fenolato-aromáticos,⁴ así como aminocarboxilatos, β -

Imagen 6. A) Diferencia de energía entre los estados tripletes y singletes excitados de diferentes ligantes *antena*; (Ref. 4) B) Efecto de la diferencia de energía entre el estado triplete de antenas y el estado excitado de terbio (III) sobre el rendimiento cuántico. (Ref. 27)



dicetonatos y bases de Schiff.¹³

Una característica que se sugiere para los ligantes es que sean ligantes no simétricos, o bien, que formen alrededor del ion lantánido un centro no-simétrico que distorsione la geometría del compuesto de coordinación,²³ ya que la regla de selección de Laporte, que establece que las transiciones $f-f$ son de carácter prohibido, se puede relajar bajo la influencia de la coordinación de los ligantes; el efecto de los ligantes alrededor del ion lantánido favorecerá la mezcla de estados electrónicos con paridades opuestas con los orbitales 4f, relajando la regla de selección de Laporte e incrementando la intensidad de la emisión del compuesto de coordinación.^{10,23,24}

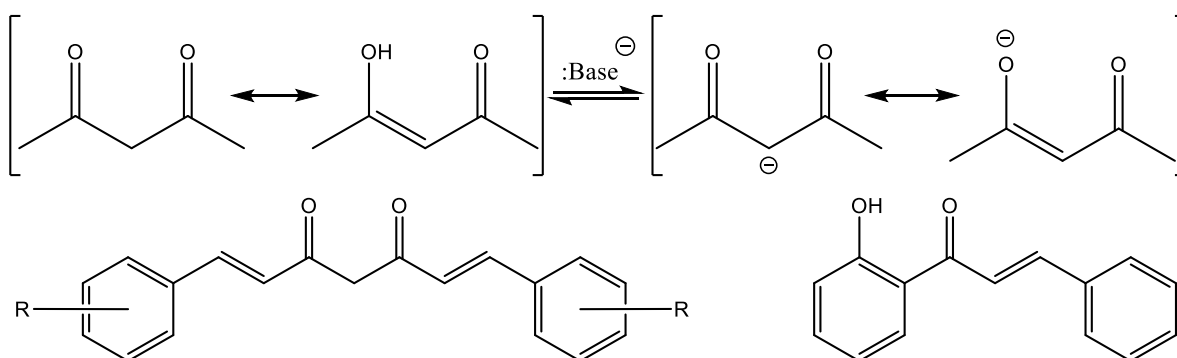
Además, se sabe que la luminiscencia de los iones lantánidos puede ser fácilmente apagada por moléculas de disolvente mediante desactivación no radiativa por la interacción con osciladores fuertes como lo son $-O-H$ y $-N-H$, por lo que se recomienda que las *antenas* sean voluminosas y protejan completamente al ion de la coordinación con moléculas de disolvente.¹⁷

3 ANTECEDENTES

3.1 β -Dicetonas Como Antenas

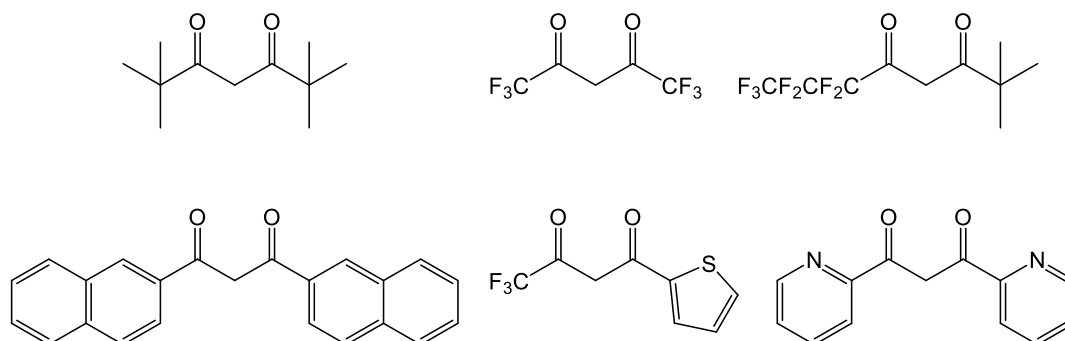
Las β -dicetonas son un grupo de ligantes cuyas moléculas se conforman por dos grupos cetona a dos enlaces de distancia en su estructura; estas moléculas presentan tautomería ceto-enol que recuerdan a compuestos como las hidroxichalconas, los acetilacetatos y los curcuminoides; este grupo de ligantes son de los más comunes y utilizados en su forma básica como *antenas* para intensificar la luminiscencia de los iones lantánidos.²⁰

Imagen 7. En la parte superior se muestra la tautomería ceto-enol en su equilibrio ácido-base. En la parte inferior izquierda se muestra la estructura base de un curcuminoide. En la parte inferior derecha se muestra la estructura base de una hidroxichalcona.



Los compuestos de coordinación de β -dicetonas con iones lantánidos fueron descritos por primera vez por Urbain en 1897, y son de los compuestos más utilizados e investigados en la actualidad. Debido a que estos ligantes son bidentados, en los compuestos de coordinación de lantánidos suelen formar compuestos *trisquelato* y para completar la esfera de coordinación del ion lantánido se llegan a coordinar con moléculas de disolvente, o se pueden formar aductos con bases de Lewis bidentadas como la 1,10-fenantrolina o la 2,2'-bipiridina. Koen Binnemans recoge un conjunto de ligantes tipo β -dicetona que funcionan eficientemente como *antenas* para incrementar la luminiscencia de los iones lantánidos.²⁵

Imagen 8. Ejemplos de antenas tipo β -dicetona para compuestos de coordinación con iones trivalentes lantánidos. (Ref. 16)



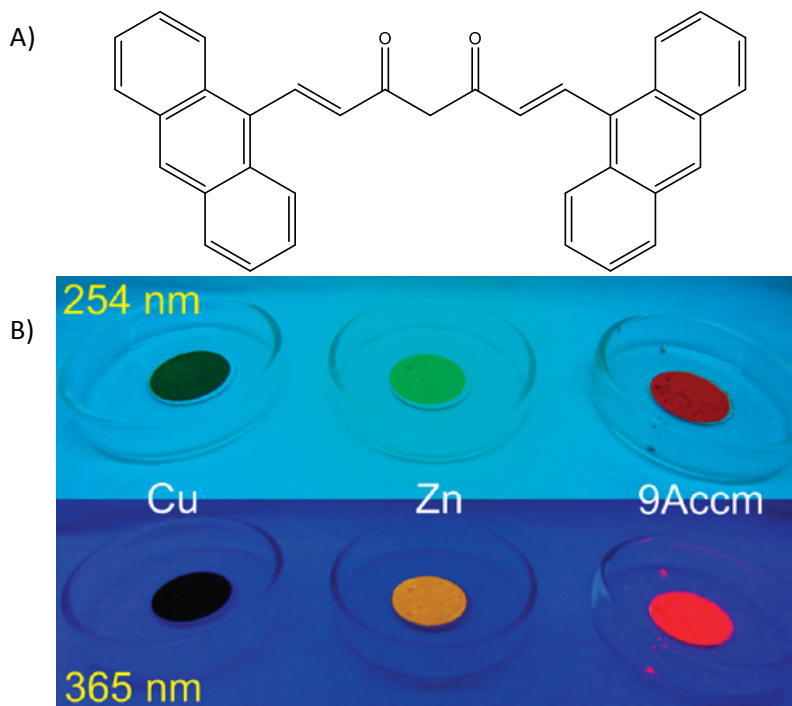
Se han reportado diversos compuestos de coordinación en los que este tipo de ligantes incrementan la luminiscencia de varios iones lantánidos,^{26,27} entre ellos europio,^{28,29} disprosio,³⁰ neodimio,³¹ samario,²⁴ terbio,^{22,32} e yterbio.³³ Adicionalmente, también existen compuestos de boro derivados de β -dicetonas los cuales incrementan todavía más la luminiscencia de los iones lantánidos.³⁴⁻³⁶

3.2 Curcuminoides Como Antenas

Un grupo particular de las β -dicetonas son los curcuminoides, derivados de la curcumina. Este tipo de moléculas se componen de dos sistemas aromáticos conectados por una cadena lineal de 1,6-heptadien-3,5-diona.

Los curcuminoides han resultado funcionar para incrementar la luminiscencia de los iones lantánidos, y también su fluorescencia ha sido estudiada en compuestos de coordinación con metales de transición.³⁷⁻³⁹ Particularmente el curcuminóide 9Accm llama la atención pues con él se ha logrado observar fluorescencia tanto en metales de transición como manganeso,⁴⁰ cobre,³⁷ zinc,⁴¹ y cadmio,⁴² pero también ha servido para estimular la emisión de iones lantánidos en el infrarrojo cercano, como es el caso de disprosio e yterbio.⁴³

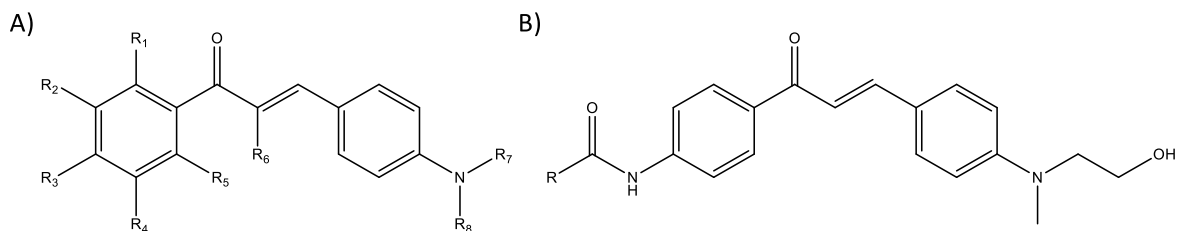
Imagen 9. A) Estructura del ligante 9Accm. (Ref. 32) B) Fluorescencia en estado sólido de 9 Accm y de sus compuestos de coordinación con 9Accm con Cu^{2+} y Zn^{2+} . (Ref. 41)



3.3 Chalconas Como Antenas

Las chalconas son un tipo de enonas aromáticas. Se ha encontrado evidencia de que las chalconas pueden actuar como fluoróforos con rendimientos cuánticos variables. Se han presentado diversos trabajos en los cuales se han construido bibliotecas de chalconas para demostrar su fluorescencia y cómo se puede modular mediante la sustitución de los anillos aromáticos con diversos grupos funcionales; Bo Zhou y colaboradores realizaron en 2016 una biblioteca de más de 50 4-dialquilaminochalconas⁴⁴ y previamente en 2012 Sung-Chan Lee y colaboradores construyeron una biblioteca con más de 160 4'-amido-4-(2-metilamino)etan-1-ol.⁴⁵

Imagen 10. A) Estructura base de la biblioteca sintetizada por Bo Zhou y colaboradores. (Ref. 39) B) Estructura base de la biblioteca sintetizada por Sung-Chan Lee y colaboradores. (Ref. 40)

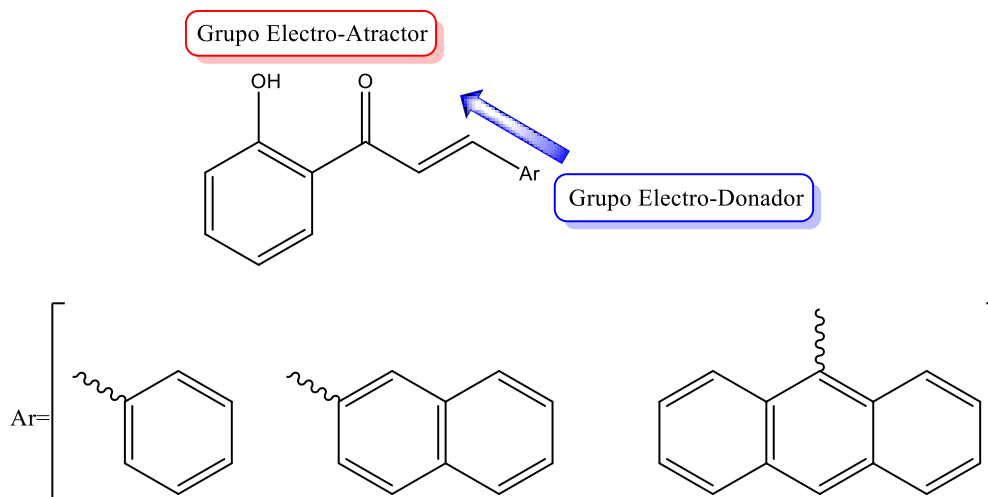


La funcionalización o extensión de la aromaticidad por anillos poli-aromáticos se ha visto que puede incrementar la fluorescencia de estas moléculas, y por lo tanto convertirlas en buenos fluoróforos.⁴⁶

3.4 Efecto de Anillos Poli-Aromáticos en Fluoróforos

Se sabe que el efecto de aumentar la conjugación- π en los fluoróforos, así como la transferencia de carga entre grupos electro-donadores y electro-aceptores debe, como regla empírica, aumentar la fluorescencia del fluoróforo.¹⁴ Una manera de poner en práctica dicha regla es mediante la funcionalización de las antenas con sistemas aromáticos, tales como naftaleno, antraceno, fenantreno y pireno, tal que se observe la variación de la fluorescencia por la extensión de la conjugación- π .⁴⁷

Esquema 1. Transferencia de carga entre la β -dicetona como grupo electro-aceptor y policiclos aromáticos como grupos electro-donadores.



Se ha descrito con anterioridad la fluorescencia de algunos derivados carbonílicos simples de antraceno sustituidos en la posición 9; en estas moléculas se ha encontrado

fluorescencia tanto a temperatura ambiente como a 77 K.⁴⁸ También se han descrito moléculas, en las que el antraceno está sustituido en la posición 9, que presentan fluorescencia con altos rendimientos cuánticos, debido a que se modulan las estructuras con grupos electro-donadores, incrementando o reduciendo la transferencia de carga hacia los grupos electro-aceptores de la molécula^{49,50} y también en moléculas tipo chalcona.⁵¹

De la misma manera se han descrito sistemas derivados del naftaleno en los que se ha encontrado y modulado la fluorescencia mediante la transferencia de carga entre grupos electro-donadores y electro-aceptores⁵²⁻⁵⁴, así como de compuestos derivados de boro que igualmente han permitido explorar la fluorescencia de este tipo de fluoróforos^{35,47}, así como en derivados curcuminoides.⁵⁵

4 OBJETIVOS

4.1 Objetivo General

Sintetizar y estudiar las propiedades luminiscentes de dos series de compuestos de coordinación de iones lantánidos con ligantes tipo chalcona.

4.2 Objetivos Particulares

Sintetizar dos nuevos ligantes tipo chalcona: (E)-1-(2-hidroxifenil)-3-(naftalen-2-il)-prop-2-en-1-ona (L_{1,2}) y (E)-3-(antracen-9-il)-1-(1-hidroxinaftalen-2-il)-prop-2-en-1-ona (L_{2,3}).

Caracterizar mediante resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopía de infrarrojo (IR), espectrometría de masas (EM-MALDI-TOF), espectroscopía electrónica y (UV-Visible y fluorescencia).

Sintetizar con cada uno de los ligantes obtenidos una serie de compuestos de coordinación con los iones lantánidos Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Er³⁺ e Yb³⁺.

Caracterizar mediante espectroscopía de infrarrojo (IR), espectrometría de masas (EM-MALDI-TOF) y espectroscopía de fluorescencia.

Evaluar, en función de la luminiscencia obtenida, al ligante que funja como mejor *antena* para los iones lantánidos.

5 EQUIPOS Y REACTIVOS

5.1 Equipos Empleados

Técnica Analítica	Equipo	Ubicación
Análisis elemental	Analizador elemental Perkin Elmer 2400 para C, H, N y S	Unidad de Servicios de Apoyo a la Industria e Investigación, Edificio H-Mario Molina
FTIR-ATR	Espectrofotómetro de FTIR/FIR Spectrum 400 de Perkin Elmer	Unidad de Servicios de Apoyo a la Industria e Investigación, Edificio H-Mario Molina
RMN	Espectrómetro de RMN de 9.4 T (400 MHz) Varian VNMRS	Unidad de Servicios de Apoyo a la Industria e Investigación, Edificio H-Mario Molina
EM-MALDI-TOF	Espectrómetro UltrafleXtreme MALDI-TOF/TOF Bruker Daltonics	Servicio de Proteómica y Biología Estructural de la Universidad Autónoma de Barcelona
UV-Vis (disolución)	Espectrofotómetro Agilent 8453	Laboratorio 216, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Unidad de Estudios de Posgrado, Facultad de Química
Fluorescencia (disolución)	Fluorímetro Varian Cary	Laboratorio 100, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Unidad de Estudios de Posgrado, Facultad de Química

Cristalografía de monocristal	Difractómetro de Rayos-X de monocristal Oxford Gemini con detector de área	Unidad de Servicios de Apoyo a la Industria e Investigación, Edificio H-Mario Molina
Momento magnético	Balanza de Susceptibilidad Magnética Mark 1 Sherwood Scientific	Laboratorio C-2, Edificio C, Facultad de Química
SQUID	Dispositivo Superconductor de Interferencia Cuántica MPMS 3 Quantum Design	Instituto de Investigaciones en Materiales

5.2 Reactivos Empleados

Reactivo	Fórmula	Marca	Pureza
1-hidroxi-2-acetonaftona	$C_{12}H_{10}O_2$	Sigma-Aldrich	99%
2-hidroxiacetofenona	$C_8H_8O_2$	Sigma-Aldrich	99%
2-naftaldehido	$C_{11}H_8O$	Sigma-Aldrich	98%
9-antracenaldehido	$C_{15}H_{10}O$	Sigma-Aldrich	97%
Hidróxido de potasio	KOH	Sigma-Aldrich	>85%
Metanol	CH_3OH	J. T. Baker	RA 99.98%
Etanol	CH_3CH_2OH	J. T. Baker	RA 99.98%
Ácido acético	CH_3COOH	J. T. Baker	RA 99.9%
Nitrato de praseodimio hexahidratado	$Pr(NO_3)_3 \cdot (H_2O)_6$	Sigma-Aldrich	99.9%
Acetato de neodimio hidratado	$Nd(CH_3COO)_3 \cdot (H_2O)_n$	Sigma-Aldrich	99.9%
Acetato de samario hidratado	$Sm(CH_3COO)_3 \cdot (H_2O)_n$	Sigma-Aldrich	99.9%
Nitrato de europio pentahidratado	$Eu(NO_3)_3 \cdot (H_2O)_5$	Sigma-Aldrich	99.9%
Nitrato de terbio pentahidratado	$Tb(NO_3)_3 \cdot (H_2O)_5$	Sigma-Aldrich	99.9%
Nitrato de gadolinio hexahidratado	$Gd(NO_3)_3 \cdot (H_2O)_6$	Sigma-Aldrich	99.9%
Nitrato de disprosio hidratado	$Dy(NO_3)_3 \cdot (H_2O)_n$	Sigma-Aldrich	99.9%
Acetato de erbio hidratado	$Er(CH_3COO)_3 \cdot (H_2O)_n$	Sigma-Aldrich	99.9%
Acetato de yterbio tetrahidratado	$Yb(CH_3COO)_3 \cdot (H_2O)_4$	Sigma-Aldrich	99.9%
Metóxido de sodio	$NaCH_3O$	Sigma-Aldrich	95%

6 SECCIÓN EXPERIMENTAL

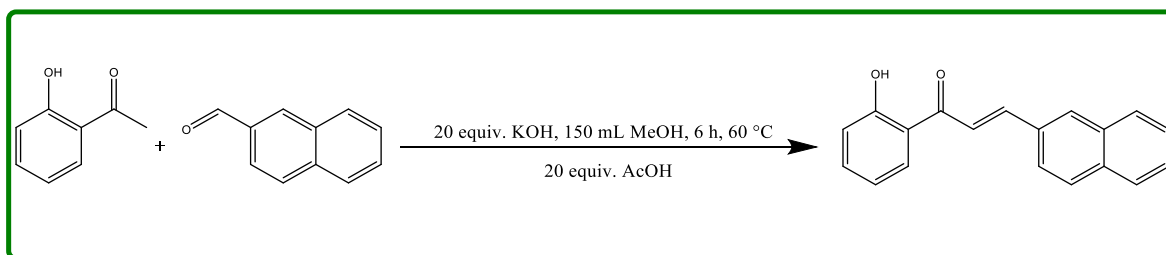
6.1 Síntesis de ligantes

Los ligantes tipo chalcona se sintetizan mediante una reacción de acoplamiento tipo Claisen-Schmidt, en la que se hacen reaccionar una cetona y un aldehído para formar una enona, que en este caso será llamada chalcona debido a que los sustituyentes R tanto de la cetona como del aldehído son aromáticos.²⁸ Todas las síntesis se realizan en medio básico y usando metanol como disolvente a 60 °C.

6.1.1 Síntesis de L₁₋₂

La síntesis del ligante L₁₋₂ se llevó a cabo a partir del 2-naftaldehído y de la 2-hidroxiacetofenona, en medio básico (20 equiv. de KOH), metanol grado RA, y a 60 °C con agitación durante 6 horas. Se obtiene el producto mediante precipitación con ácido acético. A continuación se muestra el esquema de la reacción que se llevó a cabo:

Esquema 2. Síntesis del ligante L₁₋₂.

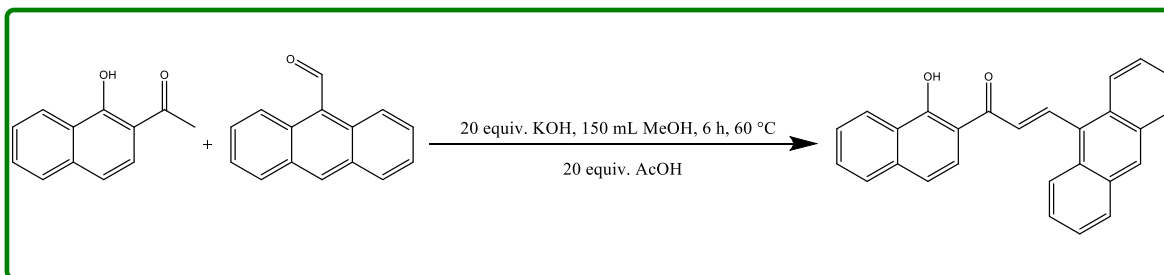


(E)-1-(2-hidroxifenil)-3-(naftalen-2-il)-prop-2-en-1-ona (L₁₋₂). 680 mg (5 mmol) de 2-hidroxiacetofenona, 780 mg (5 mmol) de 2-naftaldehído. **Rendimiento** 822 mg (60%). **Análisis Elemental** Calculado para C₁₉H₁₄O₂: C=83.2%, H=5.14%. Encontrado: C=83.6%, H=4.68%. **EM-MALDI-TOF** (m/z): 273 [M-H]⁺. **IR** 1566 cm⁻¹ (ν C=O), 1638, 1488 cm⁻¹ (ν C_{Ar}=C_{Ar}), 1200 cm⁻¹ (ν C-OH). **UV-Vis** (MeOH) [M⁻¹cm⁻¹]: λ₁ 226 nm (33334), λ₂ 277 nm (17143), λ₃ 286 nm (19439), λ₄ 332 nm (27372). **¹H NMR** (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 12.87 (s, 1H), 8.09 (d, *J* = 17.7 Hz, 1H), 8.07 (s, 1H), 7.99 (dd, *J* = 8.1, 1.7 Hz, 1H), 7.89 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 7.93 – 7.83 (m, 2H), 7.81 (dd, *J* = 8.6, 1.8 Hz, 1H), 7.78 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 7.61 – 7.47 (m, 3H), 7.05 (dd, *J* = 8.4, 1.3 Hz, 1H), 6.97 (ddd, *J* = 8.3, 7.1, 1.3 Hz, 1H). **¹³C NMR** (101 MHz, Cloroformo-*d*) δ 193.64, 163.62, 145.52, 136.38, 134.53, 133.33, 132.08, 131.10, 129.65, 128.82, 128.73, 127.82, 127.61, 126.87, 123.64, 120.18, 120.08, 118.85, 118.65.

6.1.2 Síntesis de L₂₋₃

La síntesis del ligante L₂₋₃ se lleva a cabo a partir del 9-antracencarbaldhído y de la 1-hidroxi-2-acetonafona, en medio básico (20 equiv. de KOH), metanol grado RA, a 60 °C con agitación durante 6 horas. Se obtiene el producto mediante precipitación con ácido acético. A continuación se muestra un esquema de la reacción que se llevó a cabo:

Esquema 3. Síntesis del ligante L₂₋₃.



(E)-3-(antracén-9-il)-1-(1-hidroxi-naftalen-2-il)-prop-2-en-1-ona (L₂₋₃). 940 mg (5 mmol) de 2-hidroxi-1-acetonafona, 1063 mg (5 mmol) de 9-antracenaldehído. **Rendimiento** 1196.8 mg (64%). **Análisis Elemental** Calculado para C₂₇H₁₈O₂: C=86.6%, H=4.85%. Encontrado: C=86.4%, H=4.55%. **EM-MALDI-TOF** (m/z): 373 [M-H]⁺. **IR**: 1573 cm⁻¹ (ν C=O), 1623, 1468 cm⁻¹ (ν C_{Ar}=C_{Ar}), 1200 cm⁻¹ (ν C-OH). **UV-Vis** (MeOH) [M⁻¹cm⁻¹]: λ₁ 221 nm (35697), λ₂ 251 nm (110877), λ₃ 429 nm (14197). **¹H NMR** (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 14.87 (s, 1H), 8.95 (dd, *J* = 15.6, 0.9 Hz, 1H), 8.54 (dt, *J* = 8.3, 1.1 Hz, 1H), 8.48 (s, 1H), 8.33 (dd, *J* = 7.9, 1.2 Hz, 2H), 8.33 (dd, *J* = 8.6, 1.1 Hz, 2H), 8.03 (dd, *J* = 7.3, 2.7 Hz, 1H), 7.73 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H), 7.72 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.64 (ddd, *J* = 8.2, 6.9, 1.4 Hz, 1H), 7.60 – 7.42 (m, 5H), 7.24 (dd, *J* = 9.0, 0.7 Hz, 1H). **¹³C NMR** (101 MHz, Cloroformo-*d*) δ 192.70, 164.70, 142.24, 137.46, 131.31, 130.34, 129.96, 129.76, 129.71, 128.97, 128.90, 128.73, 127.42, 126.59, 126.00, 125.47, 125.22, 124.56, 123.95, 118.40, 113.43.

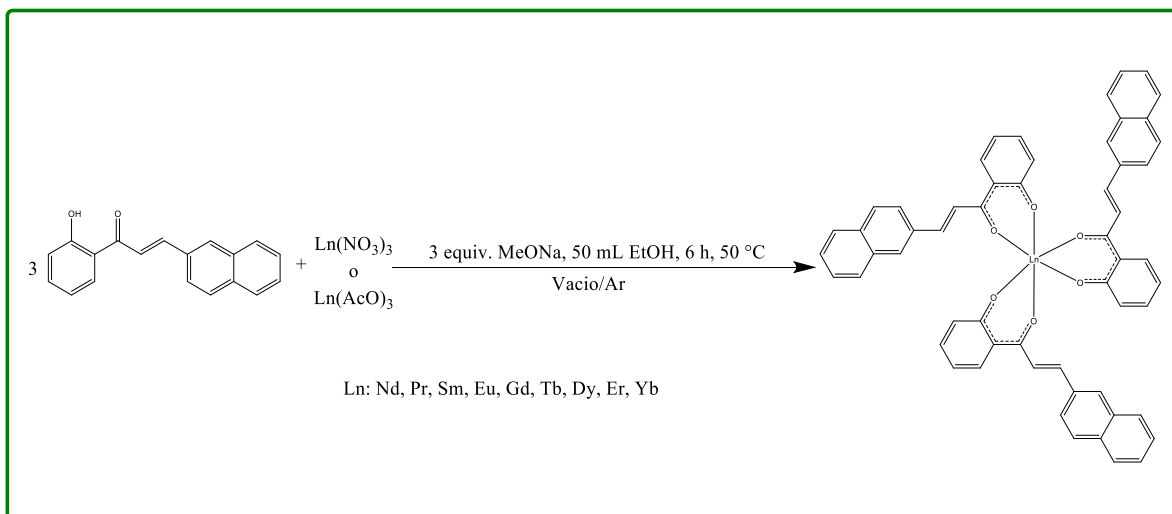
6.2 Síntesis de compuestos de coordinación

La síntesis de los compuestos de coordinación se lleva a cabo a partir de la sal del ion lantánido -ya sea nitrato o acetato- y el ligante chalcona obtenido previamente, en medio básico (usando metóxido de sodio, MeONa), etanol o metanol anhidro, a 50 °C de temperatura,²⁸ en línea doble de vacío. La síntesis requiere que se utilicen 3 equivalentes de ligante por cada equivalente de ion lantánido, para neutralizar la carga. Se procura

secar previamente la sal lantánida hidratada poniéndola en un Schlenk bajo vacío y calentando a 80 °C bajo agitación.

6.2.1 Serie de compuestos de L_{1-2}

Esquema 4. Síntesis de compuestos de coordinación con L_{1-2} .



Pr(L_{1-2})₃ 300 mg (1.095 mmol) de L_{1-2} , 159 mg (0.365 mmol) de Pr(NO₃)₃. **Rendimiento** 183 mg (52%). **EM-MALDI-TOF** (m/z): 960 [M]⁻, 687 [M-L]⁺, 273 [L-H]⁻. **IR** 1646 cm⁻¹ (ν C_{Ar}=C_{Ar}), 1600, 1569, 1532 cm⁻¹ (ν C=O), 467 (ν M-O-C). **μ_{eff}** (20 °C) 3.99 μ_B.

Nd(L_{1-2})₃ 300 mg (1.095 mmol) de L_{1-2} , 117 mg (0.365 mmol) de Nd(AcO)₃. **Rendimiento** 163.2 mg (47%). **EM-MALDI-TOF** (m/z): 963 [M]⁻, 690 [M-L]⁺, 273 [L-H]⁻. **IR** 1645 cm⁻¹ (ν C_{Ar}=C_{Ar}), 1600, 1570, 1534 cm⁻¹ (ν C=O), 468 (ν M-O-C). **μ_{eff}** (20 °C) 3.74 μ_B.

Sm(L_{1-2})₃ 300 mg (1.095 mmol) de L_{1-2} , 120 mg (0.365 mmol) de Sm(AcO)₃. **Rendimiento** 109 mg (31%). **EM-MALDI-TOF** (m/z): 971 [M]⁻, 698 [M-L]⁺, 273 [L-H]⁻. **IR** 1647 cm⁻¹ (ν C_{Ar}=C_{Ar}), 1600, 1577, 1535 cm⁻¹ (ν C=O), 467 (ν M-O-C). **μ_{eff}** (20 °C) 1.53 μ_B.

Eu(L_{1-2})₃ 300 mg (1.095 mmol) de L_{1-2} , 156 mg (0.365 mmol) de Eu(NO₃)₃. **Rendimiento** 204.7 mg (58%). **EM-MALDI-TOF** (m/z): 972 [M]⁻, 699 [M-L]⁺, 273 [L-H]⁻. **IR** 1647 cm⁻¹ (ν C_{Ar}=C_{Ar}), 1601, 1568, 1532 cm⁻¹ (ν C=O). **μ_{eff}** (20 °C) 3.56 μ_B.

Gd(L_{1-2})₃ 300 mg (1.095 mmol) de L_{1-2} , 165 mg (0.365 mmol) de Gd(NO₃)₃. **Rendimiento** 175.4 mg (49%). **EM-MALDI-TOF** (m/z): 977 [M]⁻, 704 [M-L]⁺, 273 [L-H]⁻. **IR** 1647 cm⁻¹ (ν C_{Ar}=C_{Ar}), 1600, 1576, 1536 cm⁻¹ (ν C=O), 467 (ν M-O-C). **μ_{eff}** (20 °C) 9.92 μ_B.

Tb(L₁₋₂)₃ 300 mg (1.095 mmol) de L₁₋₂, 159 mg (0.365 mmol) de Tb(NO₃)₃. **Rendimiento** 207.7 mg (58%). **EM-MALDI-TOF** (m/z): 978 [M]⁻, 705 [M-L]⁺, 273 [L-H]⁻. **IR** 1647 cm⁻¹ (ν C_{Ar}=C_{Ar}), 1600, 1576, 1535 cm⁻¹ (ν C=O), 467 (ν M-O-C). **μ_{eff}** (20 °C) 12.48 μ_B.

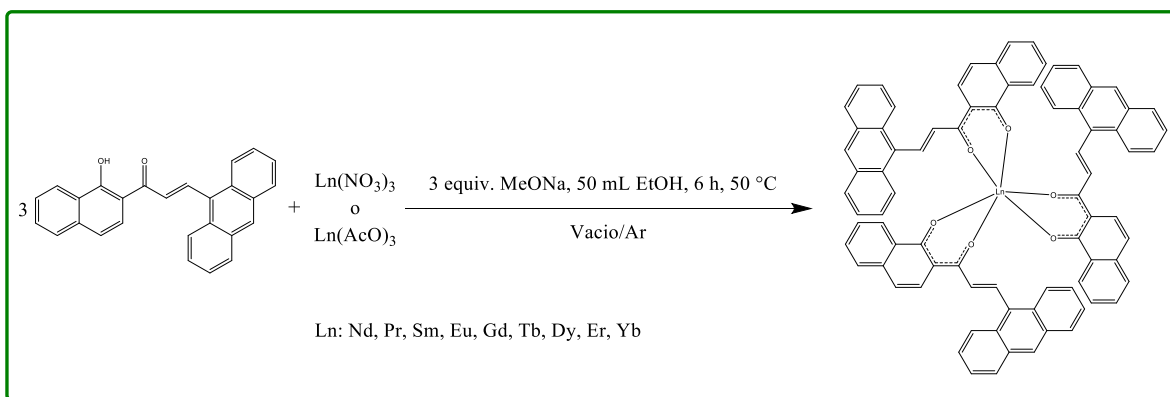
Dy(L₁₋₂)₃ 300 mg (1.095 mmol) de L₁₋₂, 127 mg (0.365 mmol) de Dy(NO₃)₃. **Rendimiento** 185.4 mg (52%). **EM-MALDI-TOF** (m/z): 983 [M]⁻, 710 [M-L]⁺, 273 [L-H]⁻. **IR** 1634 cm⁻¹ (ν C_{Ar}=C_{Ar}), 1602, 1567, 1525 cm⁻¹ (ν C=O). **μ_{eff}** (20 °C) 11.42 μ_B.

Er(L₁₋₂)₃ 300 mg (1.095 mmol) de L₁₋₂, 126 mg (0.365 mmol) de Er(AcO)₃. **Rendimiento** 184.1 mg (51%). **EM-MALDI-TOF** (m/z): 987 [M]⁻, 714 [M-L]⁺, 273 [L-H]⁻. **IR** 1637 cm⁻¹ (ν C_{Ar}=C_{Ar}), 1603, 1566, 1524 cm⁻¹ (ν C=O). **μ_{eff}** (20 °C) 9.37 μ_B.

Yb(L₁₋₂)₃ 300 mg (1.095 mmol) de L₁₋₂, 164 mg (0.365 mmol) de Yb(AcO)₃. **Rendimiento** 216 mg (60%). **EM-MALDI-TOF** (m/z): 993 [M]⁻, 720 [M-L]⁺, 273 [L-H]⁻. **IR** 1634 cm⁻¹ (ν C_{Ar}=C_{Ar}), 1602, 1567, 1525 cm⁻¹ (ν C=O). **μ_{eff}** (20 °C) 5.01 μ_B.

6.2.2 Serie de compuestos de L₂₋₃

Esquema 5. Síntesis de compuestos de coordinación con L₂₋₃.



Pr(L₂₋₃)₃ 100 mg (0.267 mmol) de L₂₋₃, 39 mg (0.089 mmol) de Pr(NO₃)₃. **Rendimiento** 85.4 mg (76%). **EM-MALDI-TOF** (m/z): 1260 [M]⁻, 887 [M-L]⁺, 373 [L-H]⁻. **IR** 1610, 1562, 1520 cm⁻¹ (ν C=O). **μ_{eff}** (20 °C) 3.70 μ_B.

Nd(L₂₋₃)₃ 200 mg (0.802 mmol) de L₂₋₃, 58 mg (0.178 mmol) de Nd(AcO)₃. **Rendimiento** 159.3 mg (71%). **EM-MALDI-TOF** (m/z): 1263 [M]⁻, 890 [M-L]⁺, 373 [L-H]⁻. **IR** 1629 cm⁻¹ (ν C_{Ar}=C_{Ar}), 1611, 1563, 1522 cm⁻¹ (ν C=O). **μ_{eff}** (20 °C) 3.36 μ_B.

Sm(L₂₋₃)₃ 100 mg (0.267 mmol) de L₂₋₃, 29 mg (0.089 mmol) de Sm(AcO)₃. **Rendimiento** 52.8 mg (48%). **EM-MALDI-TOF** (m/z): 1271 [M]⁻, 898 [M-L]⁺, 373 [L-H]⁻. **IR** 1629 cm⁻¹ (ν C_{Ar}=C_{Ar}), 1610, 1563, 1523 cm⁻¹ (ν C=O). **μ_{eff}** (20 °C) 1.76 μ_B.

Eu(L₂₋₃)₃ 300 mg (0.802 mmol) de L₂₋₃, 114 mg (0.267 mmol) de Eu(NO₃)₃. **Rendimiento** 215.8 mg (64%). **EM-MALDI-TOF** (m/z): 1272 [M]⁻, 899 [M-L]⁺, 373 [L-H]⁻. **IR** 1610, 1564, 1521 cm⁻¹ (ν C=O). **μ_{eff}** (20 °C) 3.67 μ_B.

Gd(L₂₋₃)₃ 100 mg (0.267 mmol) de L₂₋₃, 40 mg (0.089 mmol) de Gd(NO₃)₃. **Rendimiento** 82.9 mg (74%). **EM-MALDI-TOF** (m/z): 1277 [M]⁻, 804 [M-L]⁺, 373 [L-H]⁻. **IR** 1611, 1564, 1524 cm⁻¹ (ν C=O), 451 (ν M-O-C). **μ_{eff}** (20 °C) 8.40 μ_B.

Tb(L₂₋₃)₃ 100 mg (0.267 mmol) de L₂₋₃, 39 mg (0.089 mmol) de Tb(NO₃)₃. **Rendimiento** 85.2 mg (75%). **EM-MALDI-TOF** (m/z): 1278 [M]⁻, 805 [M-L]⁺, 373 [L-H]⁻. **IR** 1629 cm⁻¹ (ν C_{Ar}=C_{Ar}), 1611, 1564, 1524 cm⁻¹ (ν C=O), 451 (ν M-O-C). **μ_{eff}** (20 °C) 9.56 μ_B.

Dy(L₂₋₃)₃ 100 mg (0.267 mmol) de L₂₋₃, 31 mg (0.089 mmol) de Dy(NO₃)₃. **Rendimiento** 86.1 mg (76%). **EM-MALDI-TOF** (m/z): 1283 [M]⁻, 810 [M-L]⁺, 373 [L-H]⁻. **IR** 1610, 1564, 1521 cm⁻¹ (ν C=O). **μ_{eff}** (20 °C) 10.34 μ_B.

Er(L₂₋₃)₃ 100 mg (0.267 mmol) de L₂₋₃, 31 mg (0.089 mmol) de Er(AcO)₃. **Rendimiento** 89 mg (78%). **EM-MALDI-TOF** (m/z): 1287 [M]⁻, 814 [M-L]⁺, 373 [L-H]⁻. **IR** 1629 cm⁻¹ (ν C_{Ar}=C_{Ar}), 1610, 1566, 1524 cm⁻¹ (ν C=O). **μ_{eff}** (20 °C) 9.68 μ_B.

Yb(L₂₋₃)₃ 100 mg (0.267 mmol) de L₂₋₃, 40 mg (0.089 mmol) de Yb(AcO)₃. **Rendimiento** 76.5 mg (67%). **EM-MALDI-TOF** (m/z): 1293 [M]⁻, 820 [M-L]⁺, 373 [L-H]⁻. **IR** 1629 cm⁻¹ (ν C_{Ar}=C_{Ar}), 1610, 1566, 1524 cm⁻¹ (ν C=O). **μ_{eff}** (20 °C) 4.93 μ_B.

7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización de los compuestos obtenidos, ligantes y compuestos de coordinación, se llevó a cabo usando técnicas analíticas espectroscópicas, como resonancia magnética nuclear y espectroscopía de infrarrojo. A continuación se realiza la discusión de los resultados obtenidos para cada compuesto sintetizado.

7.1 Caracterización de los Ligantes

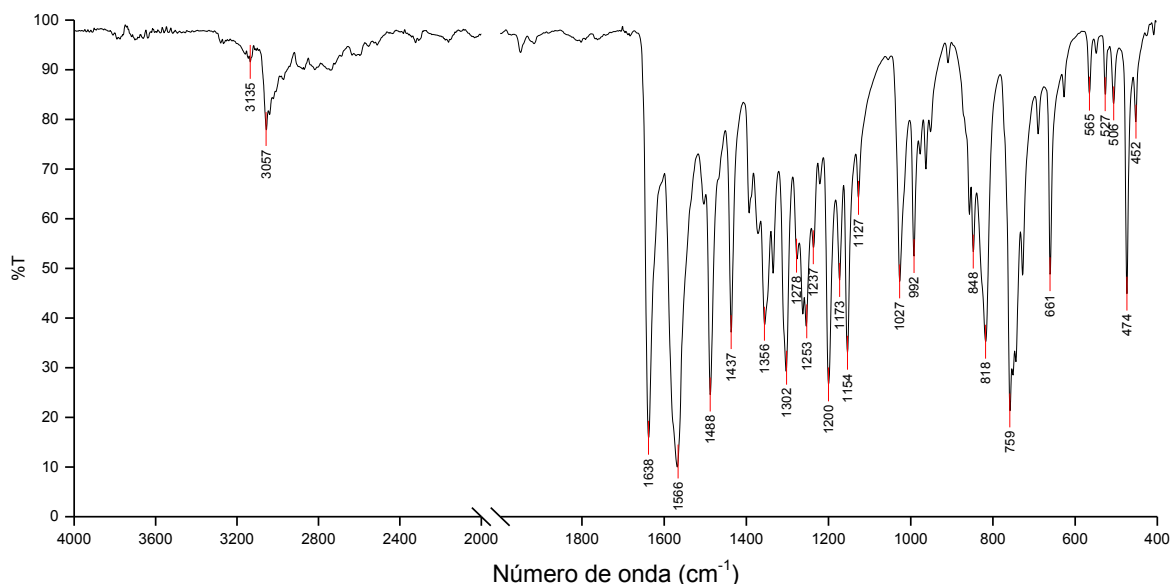
7.1.1 Caracterización de L₁₋₂

7.1.1.1 Síntesis de L₁₋₂

Durante la síntesis del ligante se pudo observar un cambio de color en la disolución de reacción de incoloro a naranja conforme se agregaba la cetona en forma básica; posteriormente, cuando se neutraliza la mezcla de reacción con ácido acético para precipitar el producto deseado, se observa un cambio de color de naranja a amarillo y también se observa la formación de un precipitado color amarillo. El producto obtenido es un sólido cristalino color amarillo. Dicho producto se lava con metanol y agua y se deja secar en estufa a 100 °C durante 1 día. Se recristaliza a partir de una mezcla 50-50 de metanol y cloroformo. Se obtuvo un rendimiento de entre el 55 y 62% para la obtención del ligante L₁₋₂ bajo las condiciones reportadas.

7.1.1.2 Espectroscopia de Infrarrojo

Imagen 11. Espectro de IR del ligante L₁₋₂.



Se obtuvo el espectro de IR para el ligante L₁₋₂:

Se realizó la siguiente interpretación y asignación de las señales obtenidas: (en función de los espectros de las materias primas)

Tabla 5. Asignación de bandas del espectro de IR de L₁₋₂.

Número de onda [cm ⁻¹]	Asignación	Número de onda [cm ⁻¹]	Asignación
3135	C=O, sobretono	1488	C _{Ar} =C _{Ar} , benceno
3057	Ar-H	1302	>CO, cetona
1638	C _{Ar} =C _{Ar} , naftaleno	1152	
1566	C=O, cetona	1200	Ph-OH

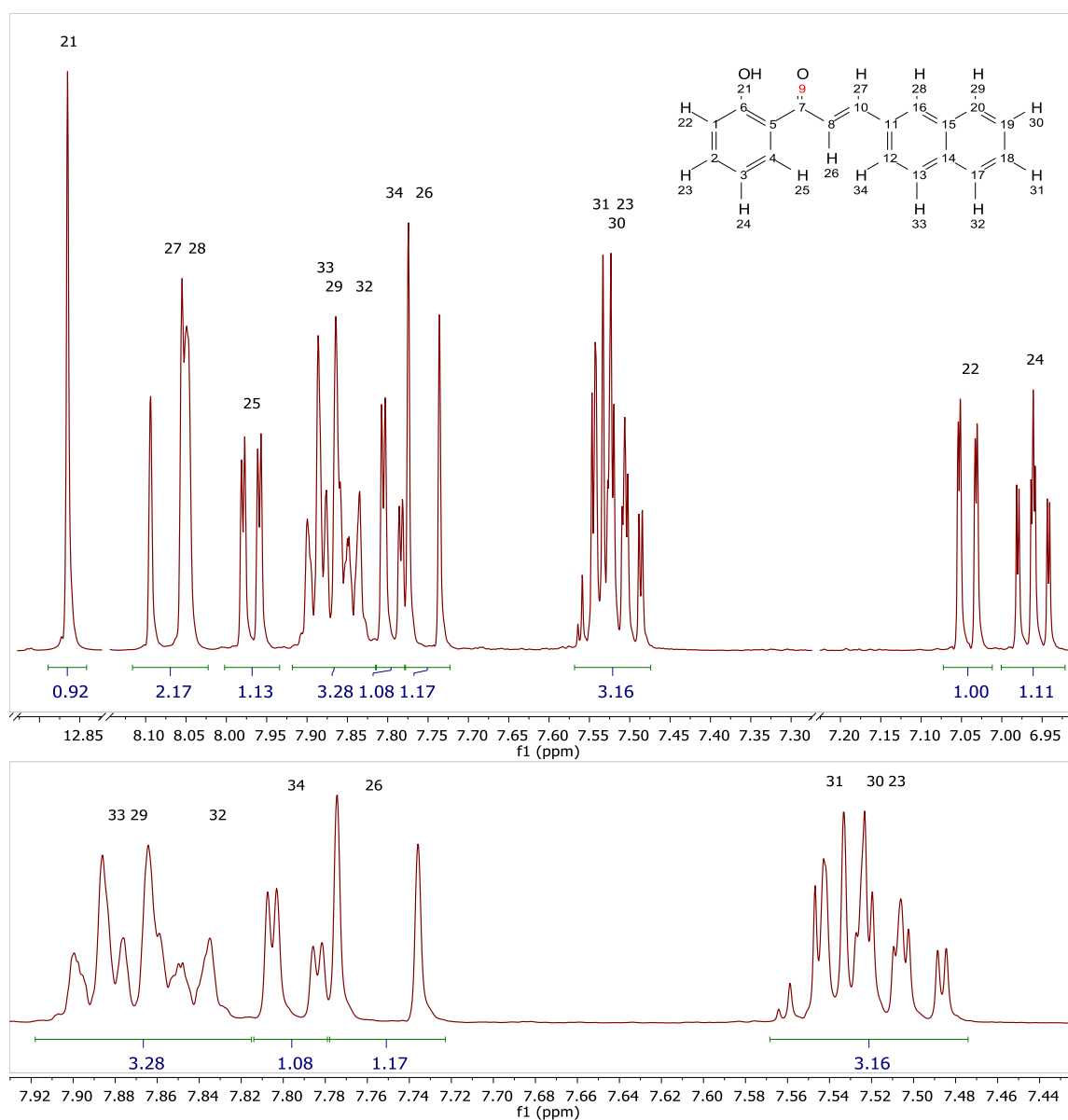
Comparando con las materias primas (revisar Anexo I), se entiende que hay un producto diferente de los reactivos, que está seco y cuyas bandas corresponden a los grupos funcionales en la molécula. Las bandas características de las materias primas que deben estar ausentes están fuera del resultado del espectro anterior, tales como la resonancia de Fermi (para aldehídos) y el carbonilo, C=O, correspondiente al aldehído. Se compararon los resultados de estas nuevas moléculas con otras chalconas previamente reportadas,^{56,57} encontrándose la banda del grupo carbonilo en 1566 cm⁻¹ con un sobretono en 3135 cm⁻¹. Las bandas en 1638 y 1488 cm⁻¹ se asociaron con los

estiramientos de los dobles enlaces C=C de los anillos aromáticos.⁵⁸ El hecho de que la banda asociada al grupo carbonilo se encuentre en menor número de onda que la banda asociada a los dobles enlaces C=C se debe a que el efecto de la conjugación reduce el orden de enlace del grupo carbonilo, resultando en un menor valor de número de onda.⁵⁸

7.1.1.3 Resonancia Magnética Nuclear

Se obtuvo el espectro de RMN de ^1H para el ligante L_{1-2} , y se realizó la asignación de las señales de dicho espectro con base en información obtenida de espectros bidimensionales heteronucleares con ^{13}C , HMBC y HSQC.

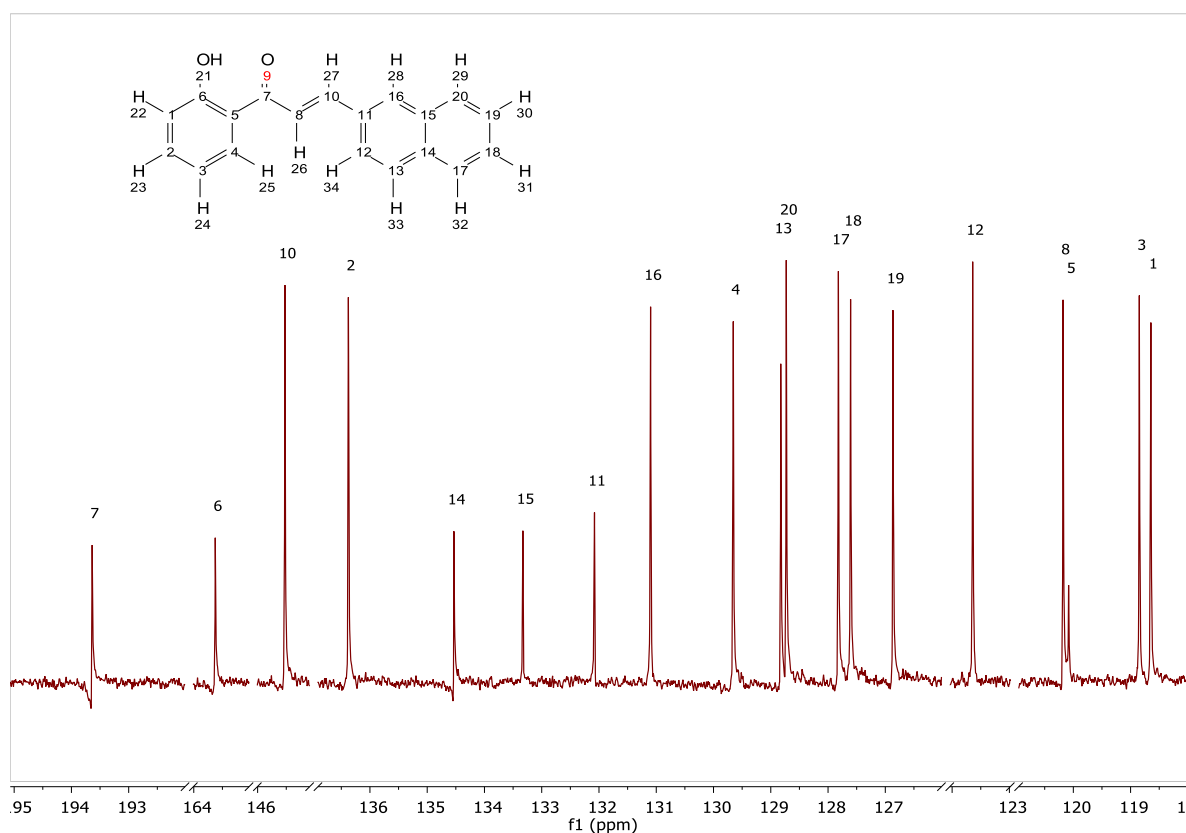
Imagen 12. Espectro de ^1H -RMN de L_{1-2} .



La técnica HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) es una técnica bidimensional usada en resonancia magnética nuclear la cual permite correlacionar dos núcleos diferentes (en este caso ^1H y ^{13}C) a dos y tres enlaces de distancia;⁵⁹ la técnica HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation) es también una técnica bidimensional usada en resonancia magnética nuclear la cual permite correlacionar dos núcleos diferentes (en este caso ^1H y ^{13}C) a un enlace de distancia.⁵⁹ Ambos experimentos resultan del acoplamiento de los dos diferentes núcleos mediante la modificación de secuencia de pulsos y tiempos de relajación de los núcleos. Al final, estos espectros bidimensionales resultan en señales que aparecen en la intersección de las señales de los espectros de una dimensión que están correlacionadas.

En el espectro obtenido de ^1H se puede identificar la señal del H 21 (hidroxilo, 12.87), del H 28 (8.07) y del H 27 (8.09). Con la ayuda de los espectros bidimensionales de HMBC y HSQC se logró la asignación del resto de las señales.

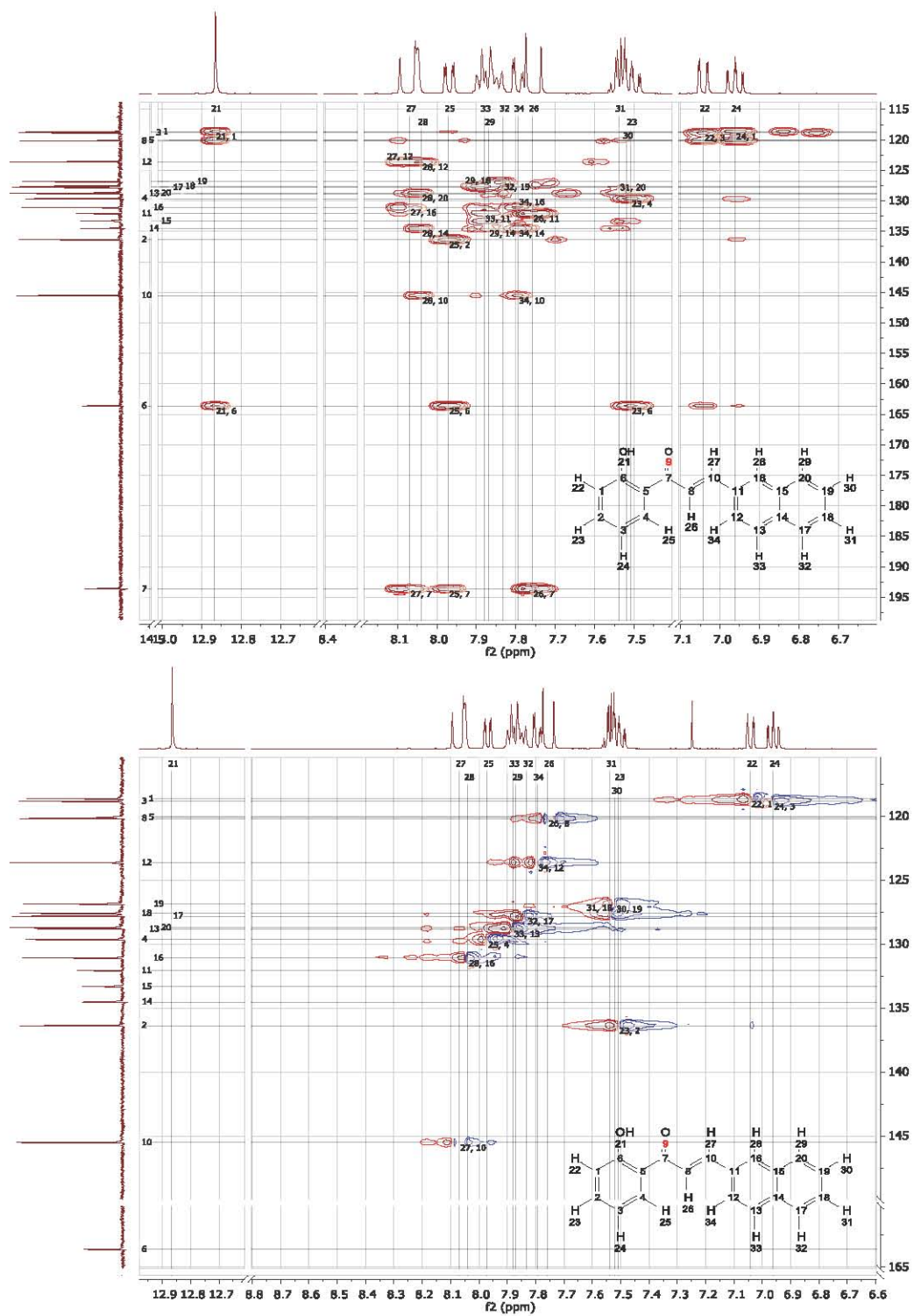
Imagen 13. Espectro de ^{13}C -RMN de L_{1-2} .



En el espectro de ^{13}C se puede ver que las señales en 193.64, 163.62, 134.53, 133.33, 132.08 y 120.08 deben corresponder con carbonos cuaternarios, siendo la señal en 193.64 la correspondiente al grupo carbonilo y la de 163.62 la correspondiente al carbono enlazado directamente con el grupo hidroxilo.

Las señales previamente mencionadas tanto para ^1H como para ^{13}C sirvieron para hacer la correlación de los núcleos en los experimentos bidimensionales; p. ej. en el espectro de HMBC se debe encontrar que el C 7 debe estar correlacionado con los H 25, 26 y 27, el experimento confirma que el C7 está correlacionado con tres H y con base en la multiplicidad y las constantes de acoplamiento se puede asignar cada uno de los H. Posteriormente cada H es correlacionado en el espectro de HSQC para identificar a qué C está enlazado directamente, siendo para los H 25, 26 y 27 los C 4, 8 y 10.

Imagen 14. A) Espectro del experimento HMBC de L₁₋₂. B) Espectro del experimento HSQC de L₁₋₂.



Se presentan las asignaciones realizadas en la siguiente tabla:

Tabla 6. Asignación de las señales de ^1H -RMN de L_{1-2} .

Número de hidrogeno	Valor de la integral	δ [ppm]	J [Hz]	Multiplicidad
21	1	12.87		s
22	1	7.05	8.4	dd
23	1	7.51		t
24	1	6.97	8.3	t
25	1	7.99	8.1	dd
26	1	7.78	15.5	d
27	1	8.09	17.7	d
28	1	8.07		s
29	1	7.89	9.0	d
30	1	7.52		t
31	1	7.54		t
32	1	7.83		d
33	1	7.88		d
34	1	7.81	8.6	dd

Se observa que particularmente los H 26 y 27 tienen constantes de acoplamiento J alrededor de 15 y 18 Hz, las cuales son características de los dobles enlaces de alquenos.⁵⁷ A los H 23, 30, 31, 32 y 33 no se les pudieron asignar un desplazamiento fijo porque sus señales se traslapan generando un multiplete en una región muy limitada.

El análisis y asignación de las señales los espectros de RMN también concuerda con otros reportes realizados sobre moléculas tipo chalconas,^{60,61} en los que se coincide con valores para las constantes de acoplamiento J alrededor de 15 y 18 Hz para el doble enlace del alqueno,⁵⁷ o sobre las tendencias observadas para el espectro de ^{13}C .⁶²

7.1.1.4 Espectrometría de Masas

Se obtuvo el espectro de masas correspondiente de la molécula mediante la técnica de MALDI-TOF. El espectro se muestra a continuación:

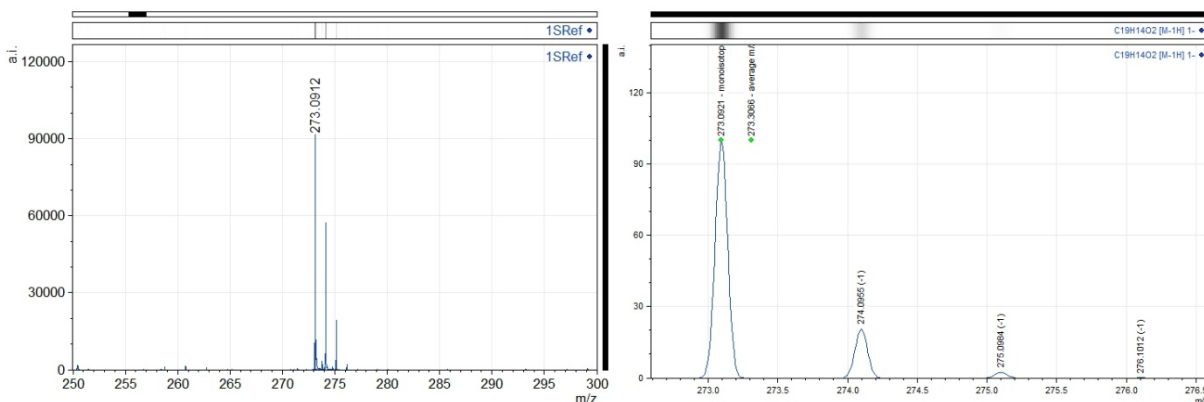


Imagen 15. Espectro de masas para L₁₋₂.

Se encontró el ion molecular en 273.1 m/z, debido a que el espectro negativo muestra al ligante en su forma básica. El ion molecular corresponde con la masa de la especie básica del ligante.

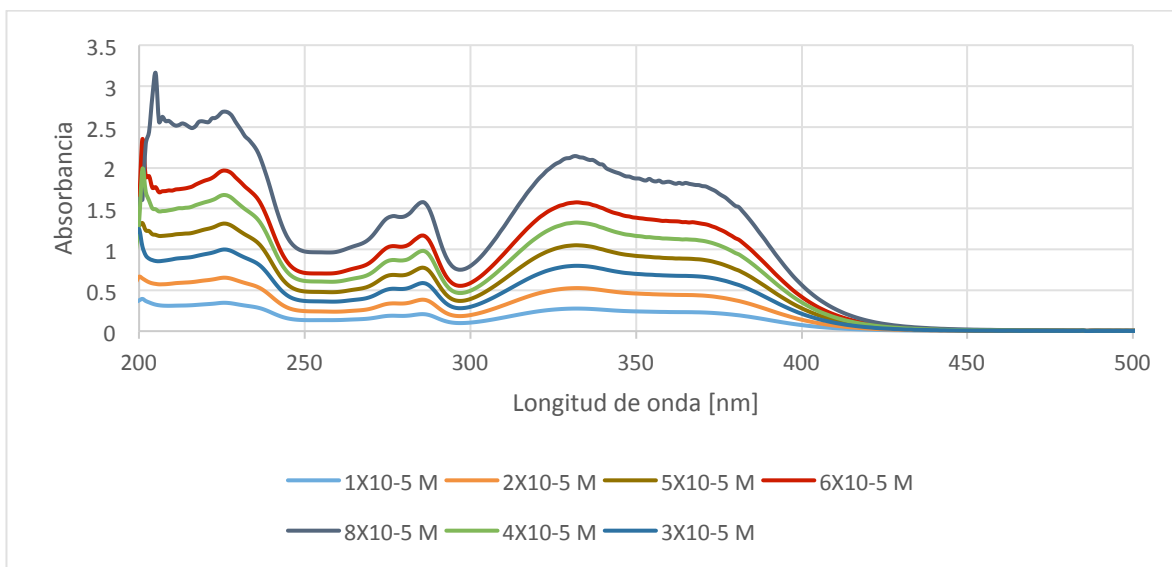
Al comparar el patrón isotópico del espectro obtenido con el patrón isotópico calculado se observó que no tienen la misma tendencia, pues para M+1 se debió observar una caída al 20%, pero en el experimento la intensidad es del 60%.

Esto puede ser debido a que la técnica MALDI-TOF está diseñada para moléculas de alta masa molecular (≈ 1000 g/mol); sin embargo el valor del ion molecular coincide con el valor de masa monoisotópica para la fórmula C₁₉H₁₄O₂ por lo que se toma este resultado como válido.⁶³

7.1.1.5 Espectroscopía Electrónica

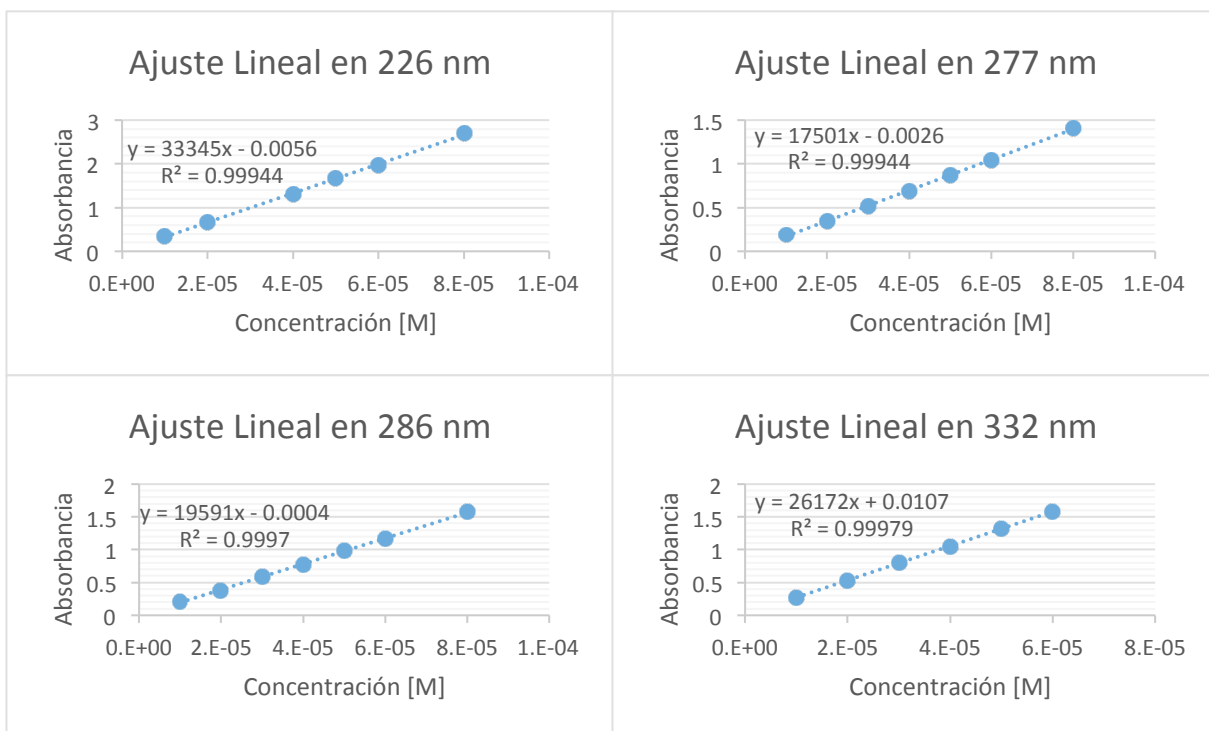
Se obtuvo el espectro electrónico en disolución del ligante L₁₋₂ en metanol, en una concentración de 1×10^{-4} M. A partir del espectro obtenido se calculó el coeficiente de extinción molar y se asignaron las bandas de máxima absorción a las posibles transiciones correspondientes.

Imagen 16. Espectro electrónico de L₁₋₂, realizado en metanol.



Se obtuvieron los coeficientes de absortividad molar mediante ajuste lineal con los

Imagen 17. Ajuste lineal de los espectros obtenidos para la determinación del ϵ en 226, 277, 286 y 332 nm. La curva de 8×10^{-5} M sólo se usó para la determinación en 277 y 286 nm.



espectros electrónicos obtenidos.

Se realizaron también las asignaciones al tipo de transición a cada banda del espectro electrónico.

Tabla 7. Tipos de transición y coeficientes de extinción molar del espectro electrónico de L_{1-2} .

ϵ (Coeficiente de extinción molar)		Tipo de transición
226 nm	33345 L/(mol cm)	$\pi \rightarrow \pi^*$
277 nm	17501 L/(mol cm)	
286 nm	19591 L/(mol cm)	
332 nm	26172 L/(mol cm)	$n \rightarrow \pi^*$

7.1.1.6 Espectroscopía de Luminiscencia

Al estudiar la luminiscencia del ligante L_{1-2} se encontró que este ligante no es luminiscente. La determinación se realizó mediante estudios de luminiscencia en disolución, excitando a la muestra alrededor de 330 y 370 nm, las cuales son las longitudes de onda de máxima absorción que se observan en el espectro electrónico.

El estudio realizado contempló variar los disolventes para observar su efecto en la longitud de onda de emisión y si estos podían favorecer o, en su defecto, apagar la emisión del ligante; los disolventes utilizados fueron cloroformo, etanol, metanol, acetonitrilo y THF, con concentraciones del ligante de 10^{-5} M.

También se realizó un estudio de luminiscencia en estado sólido, en el cual se encontró que la molécula tampoco es luminiscente en ausencia de interacciones con disolvente, por lo que se propone que la desactivación o decaimiento de la molécula hacia el estado basal ($S_1 \rightarrow S_0$) ocurre mayormente por decaimiento no-emisivo.

7.1.1.7 Cristalografía

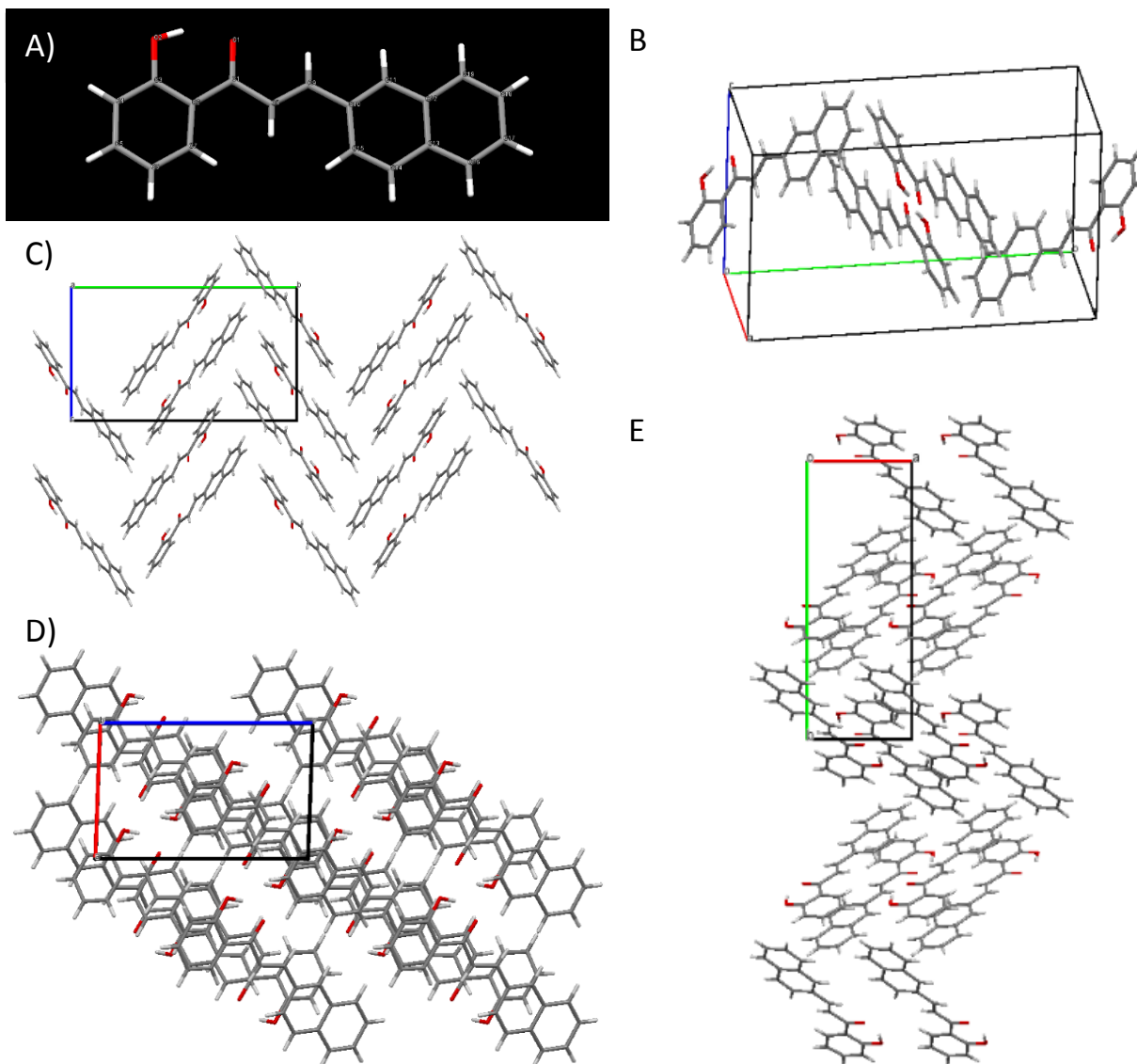
Se logró obtener un cristal adecuado para realizar cristalografía de monocristal. La obtención del cristal se hizo mediante recristalización por evaporación lenta de una disolución saturada 50-50 de metanol y cloroformo. A continuación se presenta la información cristalográfica del ligante L_{1-2} .

Tabla 8. Información cristalográfica de L₁₋₂.

L ₁₋₂	
Fórmula empírica	C ₁₉ H ₁₄ O ₂
Peso fórmula	274.3
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Dimensiones de celda unitaria	a = 6.8610(4) Å
	b = 18.1939(11) Å
	c = 10.7806(7) Å
	α = 90°
	β = 92.085(6)°
	γ = 90°
Volumen	1344.83(14) Å ³
Z	4
Densidad calculada	1.355 mg/m ³
Tamaño del cristal	0.550 x 0.500 x 0.100 mm ³

La información del cristal confirma la identidad del producto formado, y da detalles de su estructura; se puede observar que la estructura es casi plana, pues hay una torsión de 7.1° en la cadena que conecta el anillo aromático con el naftaleno. También se encontró que el sistema cristalino es monoclínico, es decir, los tres vectores que lo conforman son de magnitud diferente y los ángulos que forman entre ellos son dos de 90° y otro distinto de 90°. La distribución de las moléculas en el cristal sugiere un grupo espacial P2₁/n. Además se describe que dentro de la celda unitaria tiene una Z=4.

Imagen 18. A) Estructura cristalina; B) celda unitaria y perspectiva C) del eje a, D) del eje b, E) del eje c del ligante L_{1,2}.



7.1.2 Caracterización de L₂₋₃

7.1.2.1 Síntesis de L₂₋₃

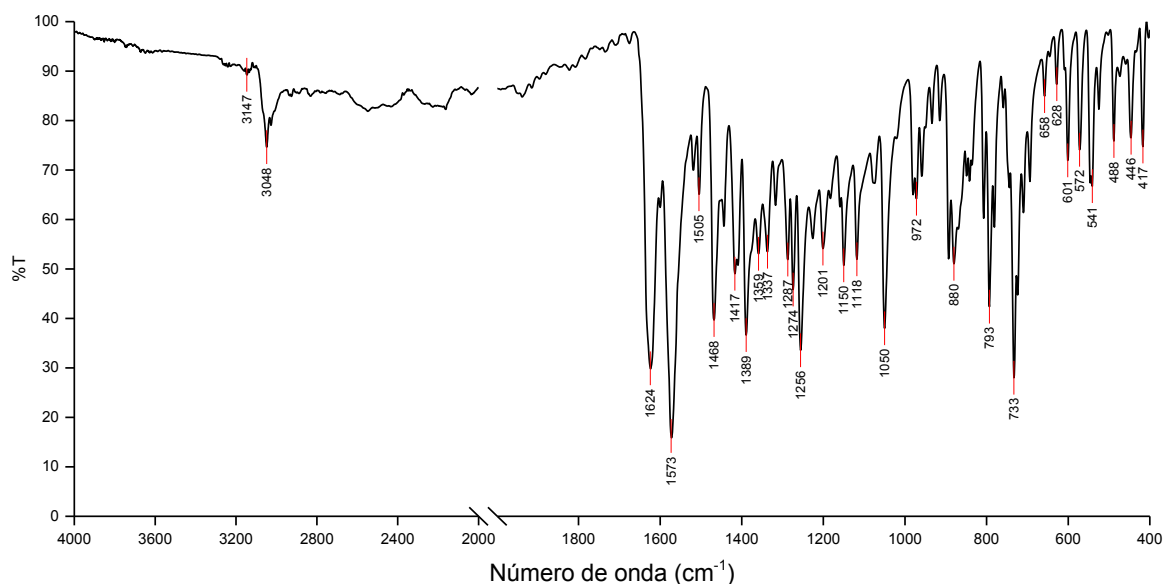
Durante la síntesis del ligante se pudo observar un cambio de color en la disolución de reacción de amarillo/ámbar a rojo-vino conforme se agregaba la cetona en forma básica; posteriormente, cuando se neutraliza la mezcla de reacción con ácido acético para precipitar el producto deseado, se observa un cambio de color de rojo-vino a naranja/rojo y también se observa la formación de un precipitado color naranja. El producto obtenido es un sólido cristalino color naranja. Dicho producto se lava con metanol y agua y se deja secar en estufa a 100 °C durante 1 día. Se recrystaliza a partir de una mezcla 50-50 de

metanol y cloroformo. Se obtuvo un rendimiento de entre el 60 y 68% para la obtención del ligante L₂₋₃ bajo las condiciones reportadas.

7.1.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo

Se obtuvo el espectro de IR para el ligante L₂₋₃:

Imagen 19. Espectro de IR de L₂₋₃.



Se realizó la siguiente interpretación y asignación de las señales obtenidas: (en función de los espectros de las materias primas)

Tabla 9. Asignación de las bandas del espectro de IR de L₂₋₃.

Número de onda [cm ⁻¹]	Asignación	Número de onda [cm ⁻¹]	Asignación
3147	C=O, sobretono	1488	C _{Ar} =C _{Ar} , antraceno
3048	Ar-H	1150	>CO, cetona
1623	C _{Ar} =C _{Ar} , naftona	1118	
1573	C=O, cetona	1256	Ph-OH

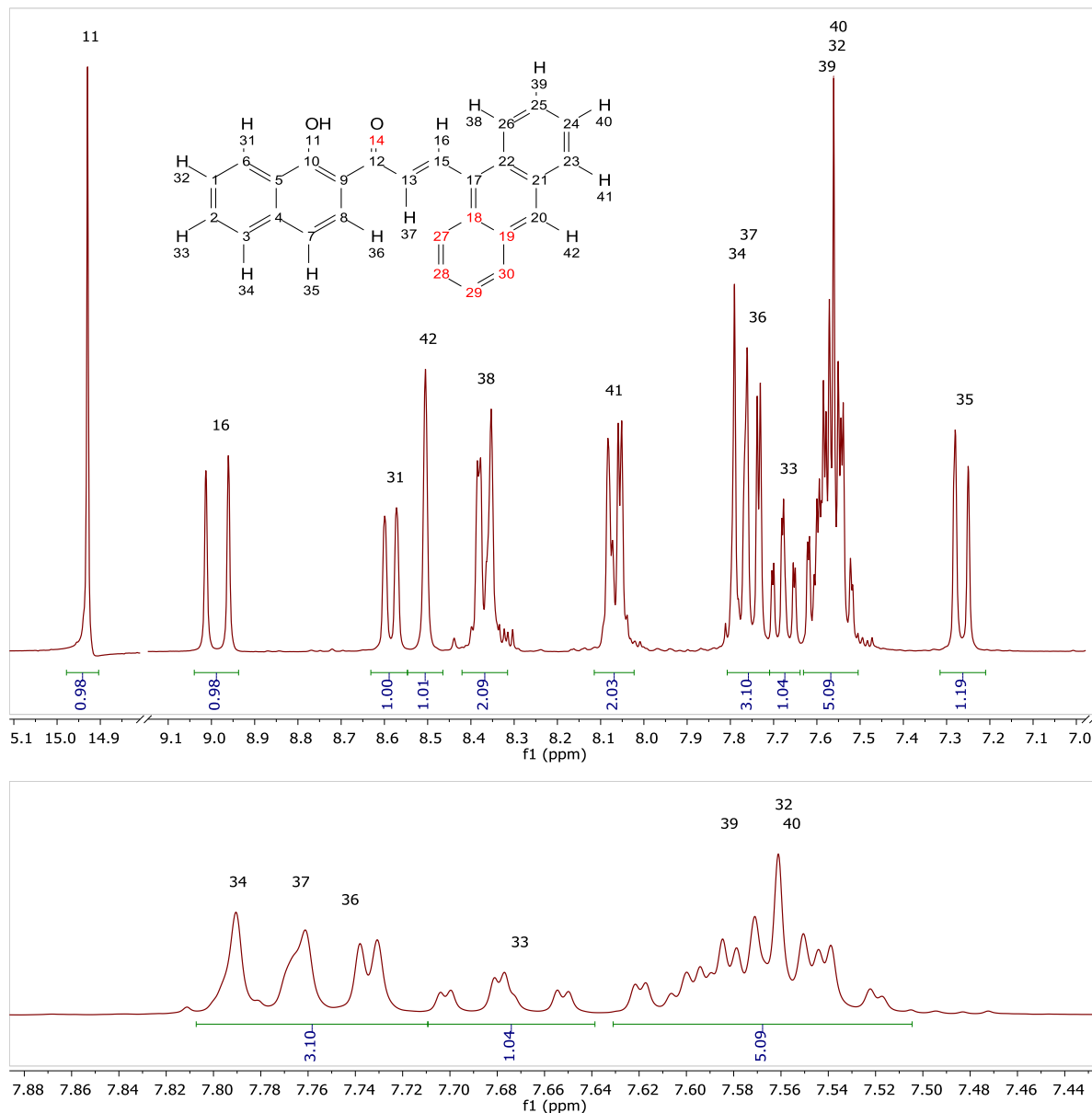
Comparando con las materias primas (revisar Anexo I), se entiende que hay un producto diferente de los reactivos, que está seco y cuyas bandas corresponden a los grupos funcionales en la molécula. Las bandas características de las materias primas que deben estar ausentes están fuera del resultado del espectro anterior, tales como la resonancia

de Fermi (para aldehídos) y el carbonilo, C=O, correspondiente al aldehído. De la misma manera que con el ligante L₁₋₂, se compararon los resultados de la nueva molécula con otras chalconas previamente reportadas,^{56,57} identificándose la banda del grupo carbonilo en 1566 cm⁻¹ con su sobretono en 3135 cm⁻¹, así como los estiramientos de los dobles enlaces C=C de los anillos aromáticos a mayor número de onda, 1638 cm⁻¹, y, de la misma manera que en el ligante L₁₋₂, el orden de enlace del grupo carbonilo se redujo debido a la conjugación.

7.1.2.3 Resonancia Magnética Nuclear

Se obtuvo el espectro de RMN de ^1H para el ligante L_{2-3} , y se realizó la asignación de las señales de dicho espectro con base en información obtenida de espectros bidimensionales heteronucleares con ^{13}C , HMBC y HSQC.

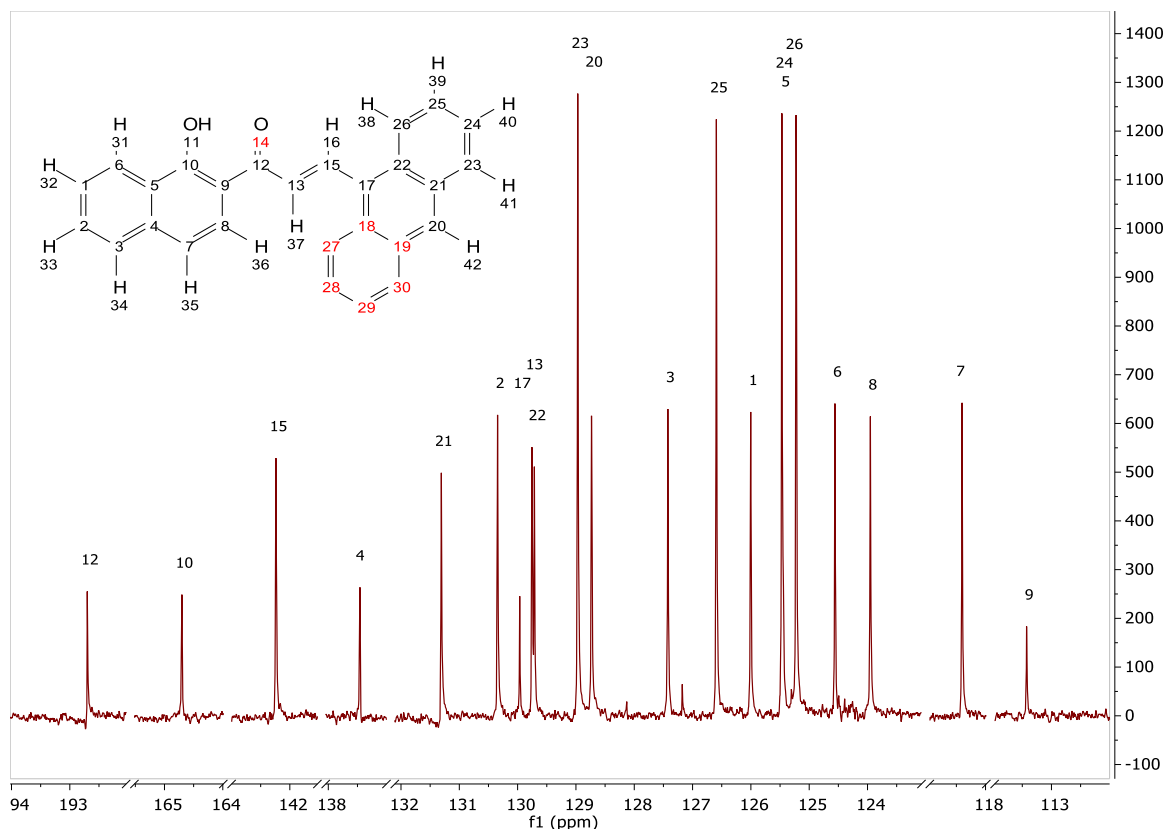
Imagen 20. Espectro de ^1H -RMN de L_{1-2} .



La técnica HMBC permite correlacionar dos núcleos diferentes (en este caso ^1H y ^{13}C) a dos y tres enlaces de distancia, mientras que la técnica HSQC permite correlacionar dos núcleos diferentes (en este caso ^1H y ^{13}C) a un enlace de distancia.

En el espectro obtenido de ^1H se puede identificar inmediatamente la señal del H 11 (hidroxilo, 14.87), del H 42 (8.48) y del H 16 (8.95). Con la ayuda de los espectros bidimensionales de HMBC y HSQC se logró la asignación del resto de las señales.

Imagen 21. Espectro de ^{13}C -RMN de L_{2-3} .

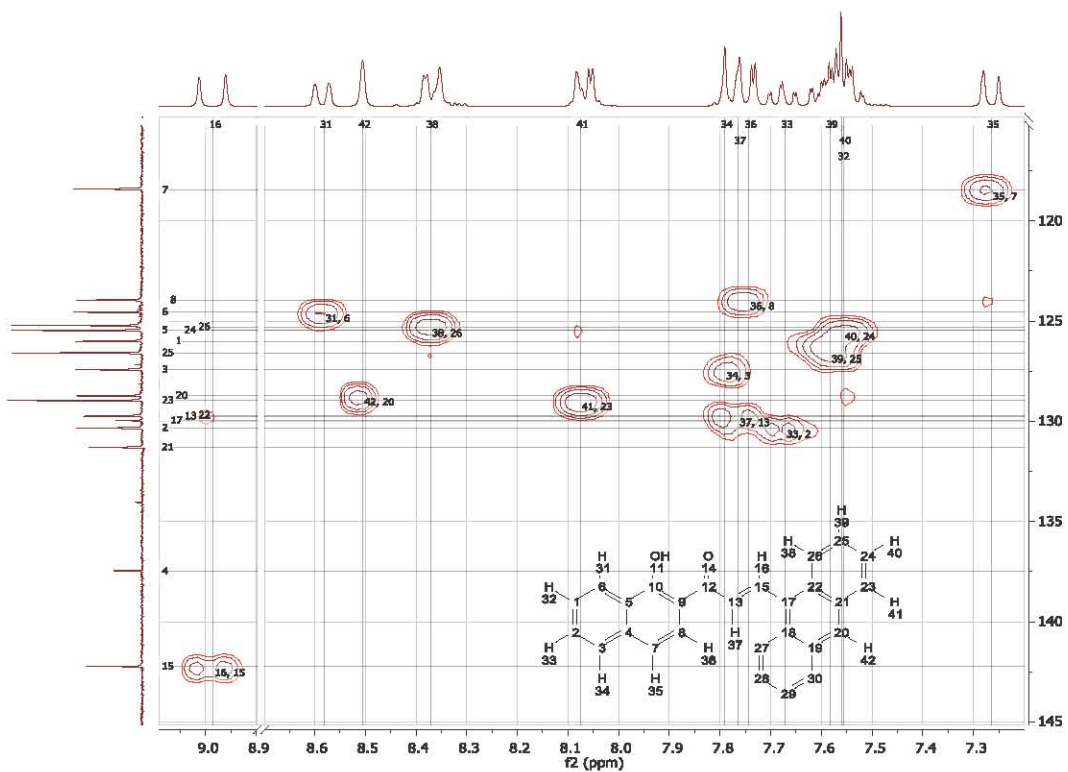
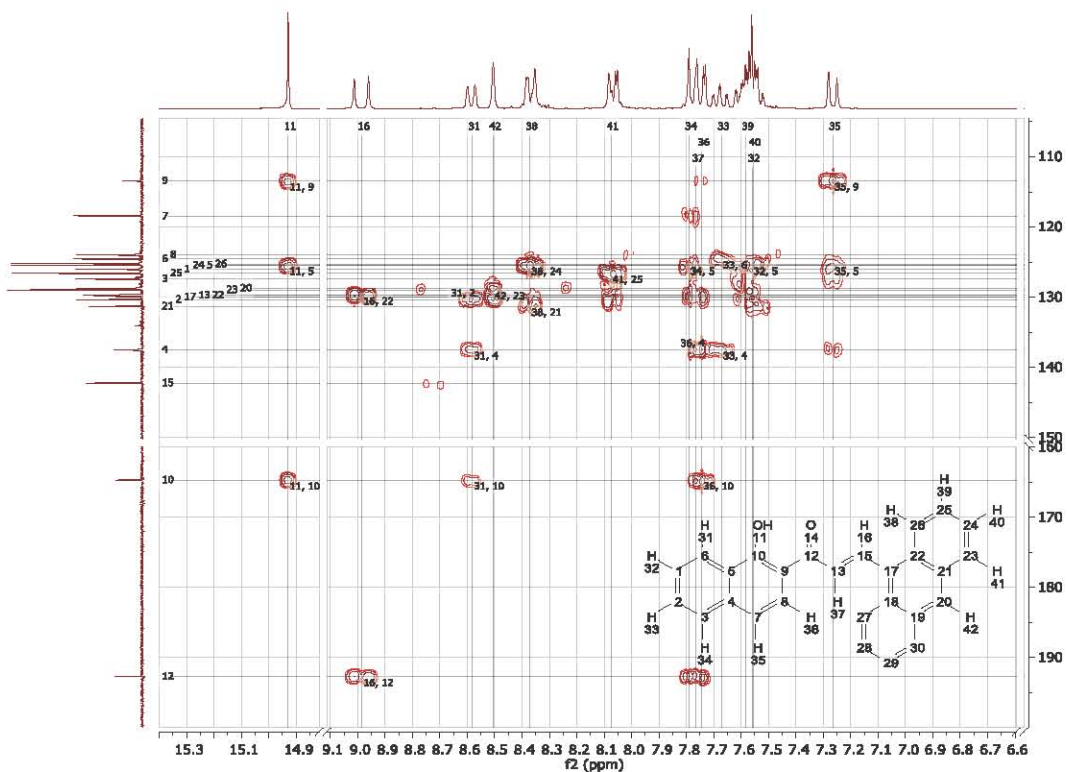


En el espectro de ^{13}C se puede ver que las señales en 192.70, 164.70, 137.46, 129.96, 125.45 y 113.43 deben corresponder con carbonos cuaternarios, siendo la señal en 192.70 la correspondiente al grupo carbonilo y la de 164.70 la correspondiente al carbono enlazado directamente con el grupo hidroxilo. También en este espectro se puede ver que las señales en 128.97, 126.59, 125.47 y 125.22 deben corresponder a los carbonos C 23, 24, 25 y 26, pues al ser de doble intensidad que el resto de carbonos terciarios se puede decir que hay dos C equivalentes, lo cual es consistente con la estructura de la molécula, así como con el número de señales en el espectro.

Las señales previamente mencionadas tanto para ^1H como para ^{13}C sirvieron para hacer la correlación de los núcleos en los experimentos bidimensionales; p. ej. en el espectro de HMBC se debe encontrar que el C 10 debe estar correlacionado con los H 11, 31 y 36, el

experimento confirma que el C10 está correlacionado con tres H y con base en la multiplicidad y las constantes de acoplamiento se puede asignar cada uno de los H. Posteriormente cada H es correlacionado en el espectro de HSQC para identificar a qué C está enlazado directamente, siendo para los H 31 y 36 los C 6 y 8.

Imagen 22. A) Espectro del experimento HMBC de L₂₋₃. B) Espectro del experimento HSQC de L₂₋₃.



Se presentan las asignaciones realizadas en la siguiente tabla:

Tabla 10. Asignación de las señales de ^1H -RMN de L_{2-3} .

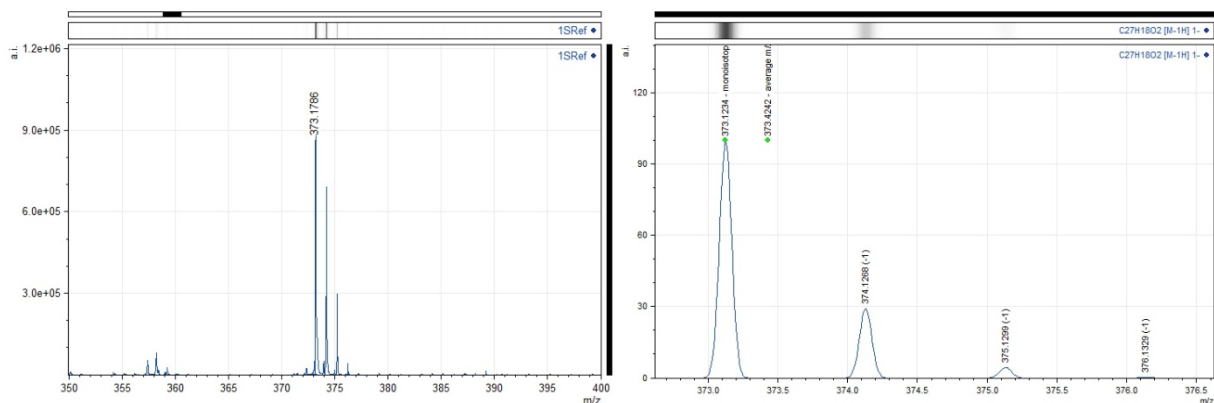
Número de hidrogeno	Valor de la integral	δ (ppm)	J (Hz)	Multiplicidad
1	1	14.87		s
16	1	8.95	15.6	dd
31	1	8.54	8.3	dt
32	1	7.56		t
33	1	7.64	8.2	t
34	1	7.74	7.3	d
35	1	7.24	9.0	dd
36	1	7.71	8.9	d
37	1	7.73	15.7	d
38	2	8.33	7.9	dd
39	2	7.58		t
40	2	7.56		t
41	2	8.03	8.6	dd
42	1	8.48		s

Se observa que particularmente los H 16 y 37 tienen constantes de acoplamiento J alrededor de 15 y 16 Hz, las cuales son características de los dobles enlaces de alquenos. A los H 32, 39 y 40 no se les pudieron asignar un desplazamiento fijo porque sus señales se traslapan generando un multiplete en una región muy limitada.

7.1.2.4 Espectrometría de Masas

Se obtuvo el espectro de masas correspondiente de la molécula mediante la técnica de

Imagen 23. Espectro de masas para L₂₋₃.



MALDI-TOF. El espectro se muestra a continuación:

Se encontró el ion molecular en 373.2 m/z, debido a que el espectro negativo muestra al ligante en su forma básica. El ion molecular corresponde con la masa de la especie básica del ligante.

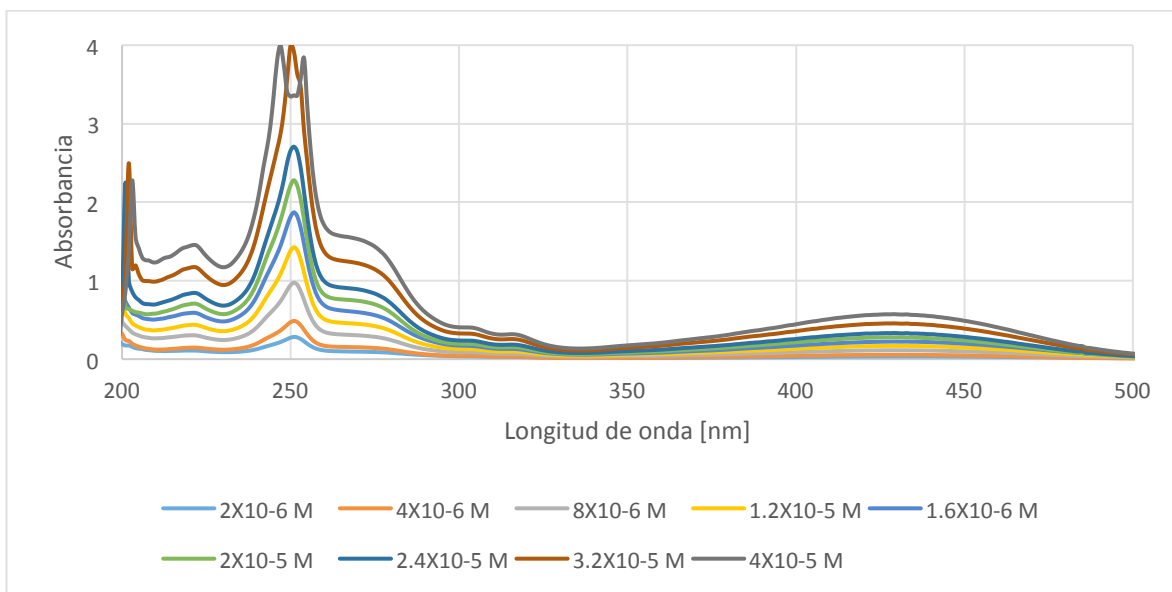
Al comparar el patrón isotópico del espectro obtenido con el patrón isotópico calculado se observó que no tienen la misma tendencia, pues para M+1 se debió observar una caída al 30%, pero en el experimento la intensidad es casi similar (80%) entre M y M+1.

Esto puede ser debido a que la técnica MALDI-TOF está diseñada para moléculas de alta masa molecular (≈ 1000 g/mol); sin embargo el valor del ion molecular coincide con el valor de masa monoisotópica para la fórmula $C_{27}H_{18}O_2$ por lo que se toma este resultado como válido.⁶³

7.1.2.5 Espectroscopía Electrónica

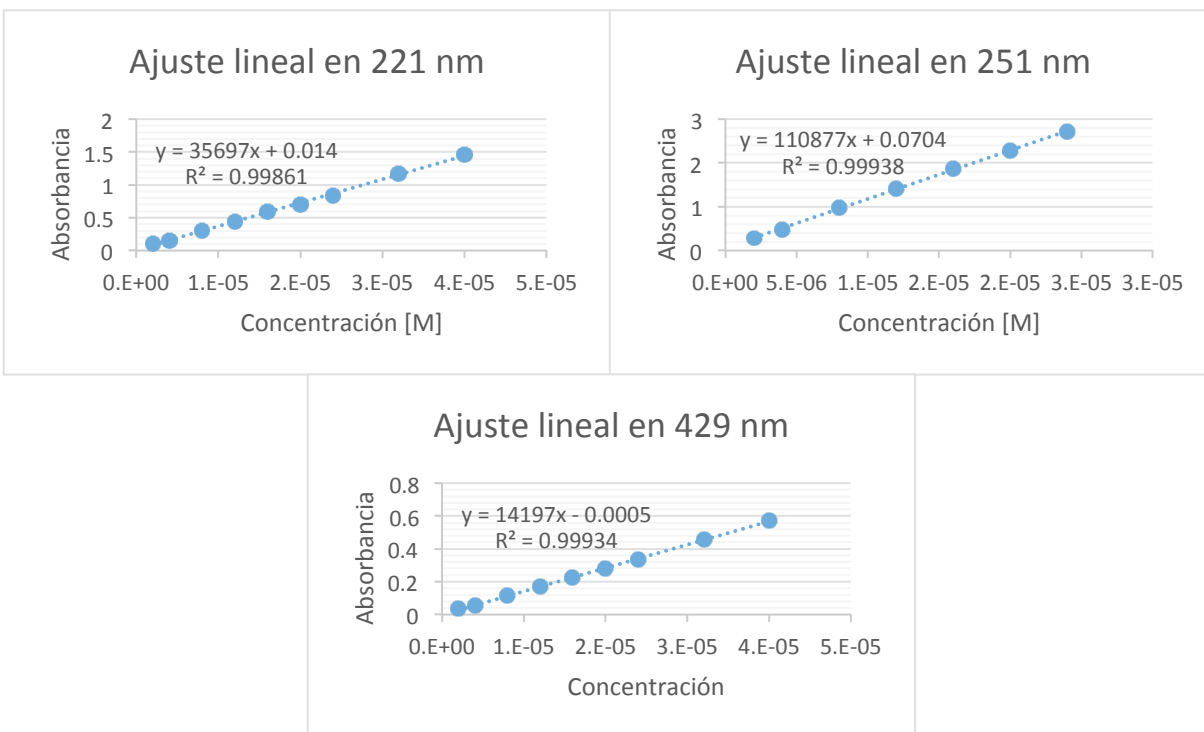
Se obtuvo el espectro electrónico en disolución del ligante L₂₋₃ en metanol, en una concentración de 4×10^{-5} M. A partir del espectro obtenido se calculó el coeficiente de extinción molar y se asignaron las bandas de máxima absorción a las posibles transiciones correspondientes.

Imagen 24. Espectro electrónico de L₂₋₃, realizado en metanol.



Se obtuvieron los coeficientes de absortividad molar mediante ajuste lineal con los

Imagen 25. Ajuste lineal de los espectros obtenidos para la determinación del ϵ en 221, 251 y 429 nm. La curva de 3.2×10^{-5} y 4×10^{-5} M sólo se usó para la determinación en 221 y 429 nm.



espectros electrónicos obtenidos.

Se realizaron también las asignaciones al tipo de transición a cada banda del espectro electrónico.

Tabla 11. Tipos de transición y coeficientes de extinción molar del espectro electrónico de L₂₋₃.

ϵ (Coeficiente de extinción molar)		Tipo de transición
221 nm	35697 L/(mol cm)	$\pi \rightarrow \pi^*$
251 nm	110877 L/(mol cm)	
429 nm	14197 L/(mol cm)	$n \rightarrow \pi^*$

7.1.2.6 Espectroscopía de Luminiscencia

Al estudiar la luminiscencia del ligante L₂₋₃ se encontró que este ligante no es luminiscente. La determinación se realizó mediante estudios de luminiscencia en disolución, excitando a la muestra alrededor de 430 nm, la cual es la longitud de onda de máxima absorción que se observa en el espectro electrónico.

El estudio realizado contempló variar los disolventes para observar su efecto en la longitud de onda de emisión y si estos podían favorecer o, en su defecto, apagar la emisión del ligante; los disolventes utilizados fueron cloroformo, etanol, metanol, acetonitrilo y THF, con concentraciones del ligante de 10⁻⁵ M.

También se realizó un estudio de luminiscencia en estado sólido, en el cual se encontró que la molécula tampoco es luminiscente en ausencia de interacciones con disolvente, por lo que se propone que la desactivación o decaimiento de la molécula hacia el estado basal (S₁→S₀) ocurre mayormente por decaimiento no-emisivo.

En particular, para esta molécula, se esperaba observar un patrón característico de moléculas que contienen antraceno; el patrón de emisión es de tres bandas muy cercanas entre sí,^{64,65} que corresponden a las transiciones del nivel vibracional de menor energía del primer singulete excitado a los diferentes niveles vibracionales del estado singulete basal, S₁→S₀, debido a la regla de Kasha.^{14,16}

7.1.2.7 Cristalografía

Se logró obtener un cristal adecuado para realizar cristalografía de monocristal. La obtención del cristal se hizo mediante recristalización por evaporación lenta de una

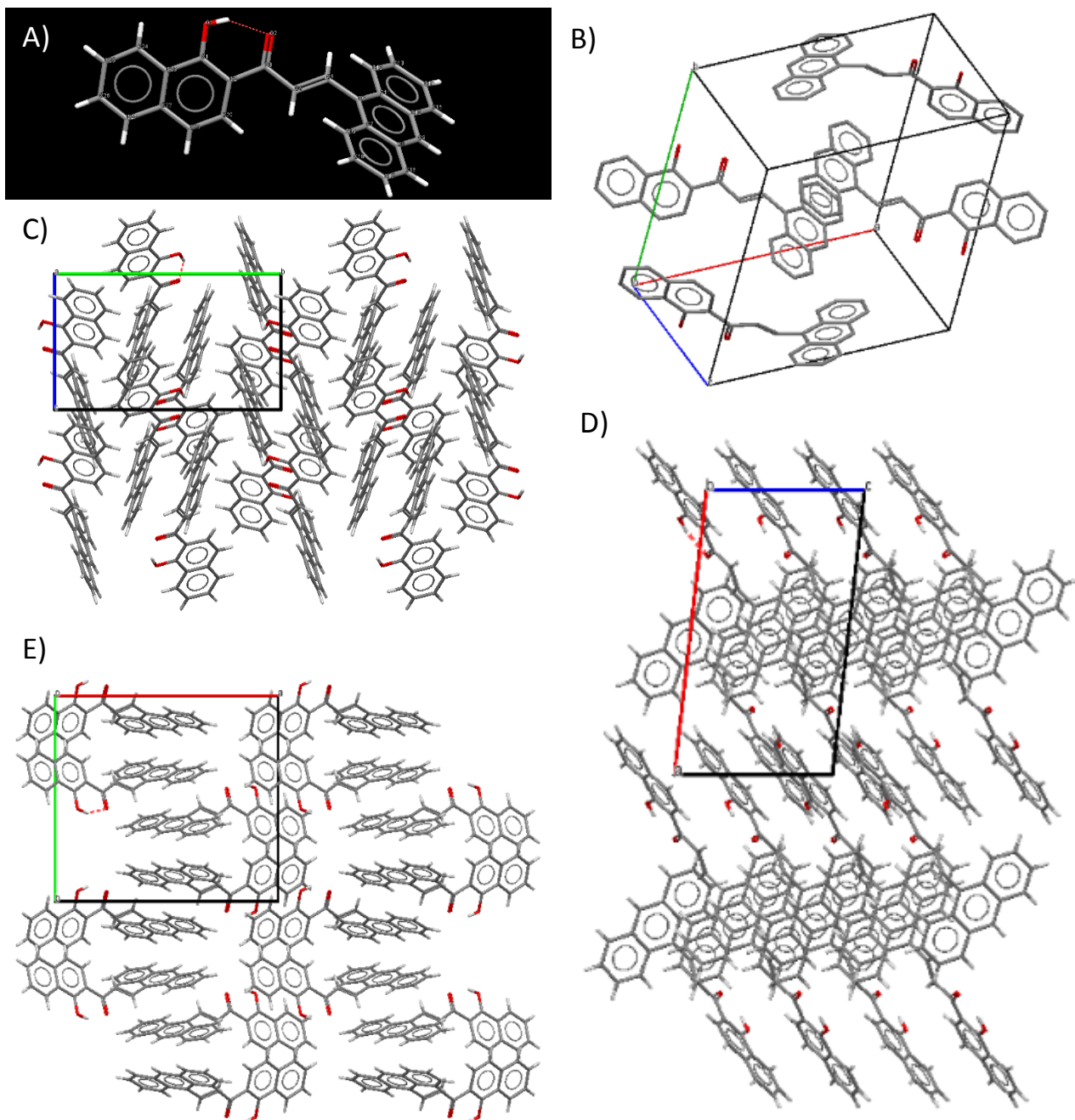
disolución saturada 50-50 de metanol y cloroformo. A continuación se muestra la información cristalográfica del ligante L₂₋₃.

Tabla 12. Información cristalográfica de L₁₋₂.

L ₂₋₃	
Fórmula empírica	C ₁₉ H ₁₄ O ₂
Peso fórmula	274.3
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Dimensiones de celda unitaria	a = 6.8610(4) Å
	b = 18.1939(11) Å
	c = 10.7806(7) Å
	α = 90°
	β = 92.085(6)°
	γ = 90°
Volumen	1911.7(3) Å ³
Z	4
Densidad calculada	1.355 mg/m ³
Tamaño del cristal	0.550 x 0.500 x 0.100 mm ³

La información del cristal confirma la identidad del producto formado, y da detalles de su estructura; se puede observar que la estructura posee una distorsión de 53.6° en la cadena que conecta el naftaleno con el antraceno. También se encontró que el sistema cristalino es monoclínico, y en cada celda unitaria hay 4 moléculas. La distribución de las moléculas en el cristal sugiere un grupo espacial P2₁/n. Además se describe que dentro de la celda unitaria tiene una Z=4.

Imagen 26. A) Estructura cristalina; B) celda unitaria y perspectiva C) del eje a, D) del eje b, E) del eje c del ligante L₂₋₃.



7.2 Caracterización de los Compuestos de Coordinación

7.2.1 Serie del ligante L₁₋₂

7.2.1.1 Síntesis de la serie de compuestos de coordinación de L₁₋₂

Los productos obtenidos son sólidos, que dentro de la serie de reacciones van de color rojo/naranja a amarillo. Los productos se filtran, se lavan con metanol y se dejan secar en estufa a 100 °C durante un día. Las reacciones siempre partían de 0.3 g del ligante L₁₋₂ (1.095 mmol, 3 equivalentes), 6 equivalentes de MeONa y 1 equivalente de la sal lantánida. Se obtuvieron rendimientos de entre 31 y 60% para la obtención de los compuestos de coordinación bajo las condiciones descritas en la sección experimental.

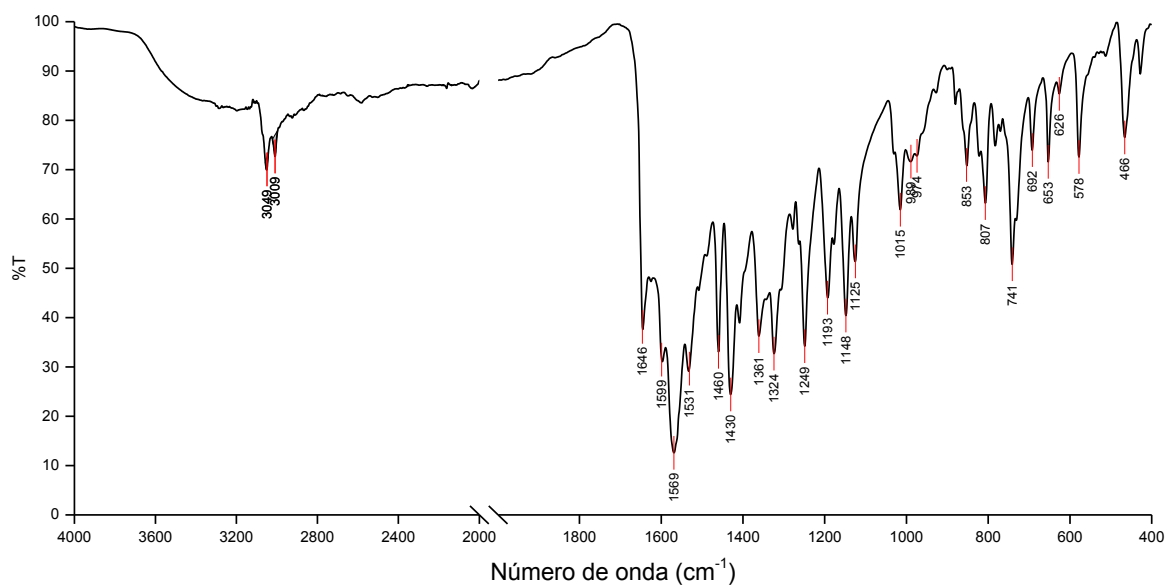
Imagen 27. Serie de compuestos de coordinación de L₁₋₂.



7.2.1.2 Espectroscopía de Infrarrojo

Se obtuvieron los espectros de IR para cada uno de los compuestos de coordinación de la serie. A continuación se muestra un espectro que ejemplifica el comportamiento de los compuestos de coordinación en el espectro IR.

Imagen 28. Espectro de IR del compuesto $\text{Pr}(\text{L}_{1-2})_3$.

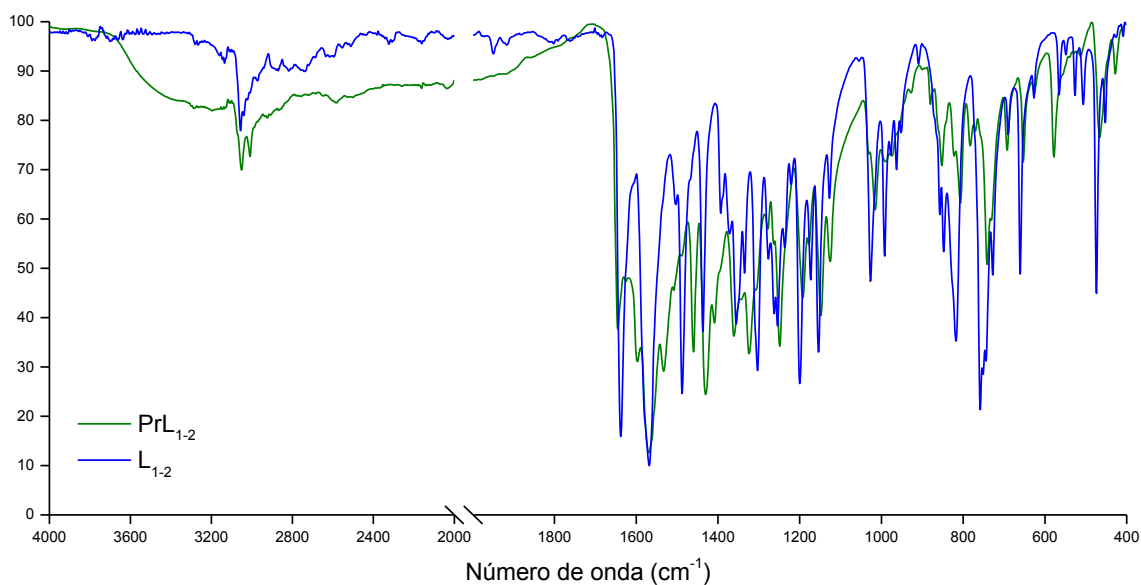


Se realizó la siguiente interpretación y asignación de las señales obtenidas: (con base en el espectro del ligante)

Tabla 13. Asignación de las bandas del espectro de IR del compuesto $\text{Pr}(\text{L}_{1-2})_3$.

Número de onda [cm ⁻¹]	Asignación	Número de onda [cm ⁻¹]	Asignación
3049	Ar-H	1569	C=O, cetona
3009		1531	
1646	C _{Ar} =C _{Ar}	1193	>CO, cetona
1569	C=O, cetona	1148	

El espectro anterior muestra un comportamiento diferente al del ligante L_{1-2} previo a la coordinación. Las diferencias se pueden ejemplificar mejor en la siguiente imagen en la que se realiza una comparación de un espectro de compuesto de coordinación de praseodimio, con el espectro del ligante L_{1-2} .

Imagen 29. Comparación de los espectros de IR del ligante L_{1-2} y del compuesto $Pr(L_{1-2})_3$.

En la comparación anterior se puede observar en la región de $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ un incremento en el número de señales que se atribuyen al acoplamiento de los enlaces $\text{C}=\text{O}$ del sistema aromático con el metal; se toma este patrón como un característico de los compuestos de coordinación obtenidos.

A continuación se presenta una tabla en la que se resumen las bandas más importantes de los compuestos de coordinación obtenidos:

Tabla 14. Resumen y comparación de las bandas más importantes de los compuestos de coordinación obtenidos con el ligante L₁₋₂.

Compuesto	v(Ar-H)	v(C _{Ar} =C _{Ar})	v(C=O)	v(C-O)	v(Ln-O)
L ₁₋₂	3057	1638	1566	1200	-
Pr(L ₁₋₂) ₃	3051	1646	1569	1193	467
Nd(L ₁₋₂) ₃	3052	1645	1570	1193	468
Sm(L ₁₋₂) ₃	3053	1647	1577	1194	467
Eu(L ₁₋₂) ₃	3055	1647	1568	1196	-
Gd(L ₁₋₂) ₃	3053	1647	1576	1196	467
Tb(L ₁₋₂) ₃	3054	1647	1576	1195	467
Dy(L ₁₋₂) ₃	3056	1634	1567	1197	-
Er(L ₁₋₂) ₃	3060	1637	1566	1197	-
Yb(L ₁₋₂) ₃	3056	1634	1567	1194	-

De la tabla se puede conocer que la banda asociada al estiramiento C=C se ve recorrida a un mayor número de onda respecto al ligante, y que la banda de estiramiento C-O se ve recorrida a menor número de onda respecto al ligante. Además se observa la aparición de una banda alrededor de 467 cm⁻¹ la cual se asocia con el estiramiento del enlace del ion lantánido con el oxígeno; esta señal no se pudo observar en todos los compuestos, pues la resolución del equipo en que se midieron los compuestos de coordinación de europio, disprosio, erbio, e yterbio es de hasta 500 cm⁻¹.

7.2.1.3 Espectrometría de Masas

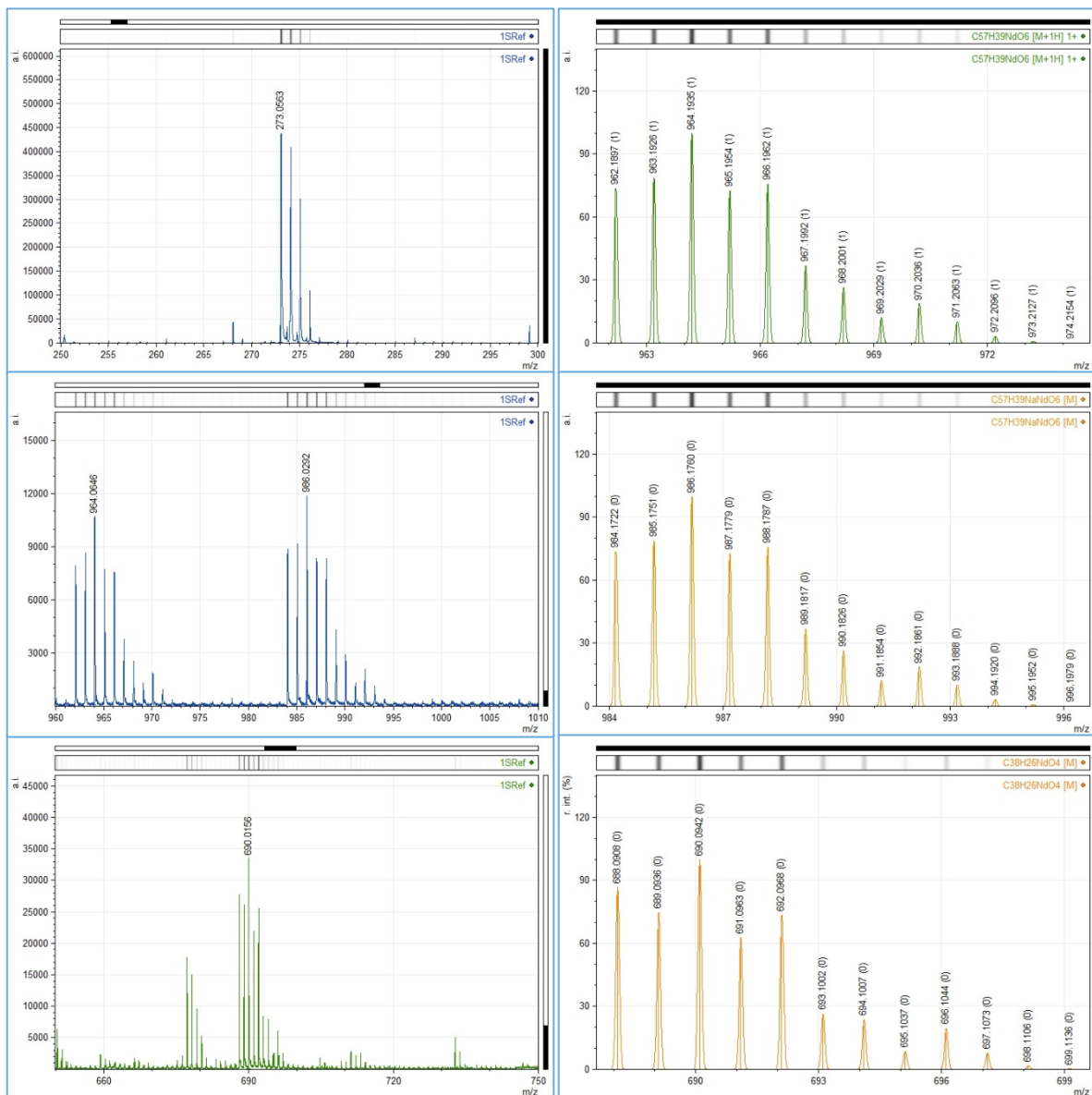
Se obtuvo el espectro de masas correspondiente a los compuestos de coordinación mediante la técnica de MALDI-TOF, la cual es una técnica de ionización suave y muy útil para estudiar compuestos de alto peso molecular, particularmente compuestos de coordinación, por sus patrones de fragmentación sencillos.^{63,66} También esta técnica se ha utilizado para analizar compuestos de coordinación de iones lantánidos con buenos resultados.^{66,67} Las relaciones m/z esperadas para la serie de compuestos es la siguiente:

Tabla 15. Valores de m/z esperados para la serie de compuestos de coordinación de L₁₋₂ en una relación estequiométrica 1:3 metal:ligante.

	Metal	m/z
L ₁₋₂	Pr	960.03
	Nd	962.93
	Sm	971.95
	Eu	971.94
	Gd	975.95
	Tb	979.49
	Dy	981.94
	Er	985.96
	Yb	992.89

A continuación se muestra el espectro de masas correspondiente al compuesto de coordinación de neodimio:

Imagen 30. Espectros de masas obtenidos para Nd(L₁₋₂)₃ con detección de iones positivos y negativos. A) Fragmento Nd(L₁₋₂)₃, ion positivo. B) Fragmento L₁₋₂, ion negativo. C) Fragmento Nd(L₁₋₂)₂, ion positivo.



En los espectros anteriores se pueden observar las especies esperadas para el compuesto de coordinación de neodimio, así como sus patrones isotópicos, los cuales fueron verificados en forma con el programa mMass. En el espectro de cargas negativas se encontró la especie L₁₋₂ en forma básica, cargada negativamente. En el espectro de cargas positivas se encontraron las especies [M-L] metal:ligante en 690.0156 m/z y [M+H] en 964.0646 m/z, así como el aducto [M+Na] en 986.0292 m/z.

7.2.1.4 Espectroscopía de Luminiscencia

Para los compuestos de esta serie no se encontró luminiscencia. Tanto las determinaciones en fluorímetro como la observación bajo lámpara de UV en onda corta y

Imagen 31. Serie de compuestos de coordinación de L_{1-2} bajo luz UV de onda corta ($\lambda=254$ nm, arriba) y de onda larga ($\lambda=365$ nm, abajo).



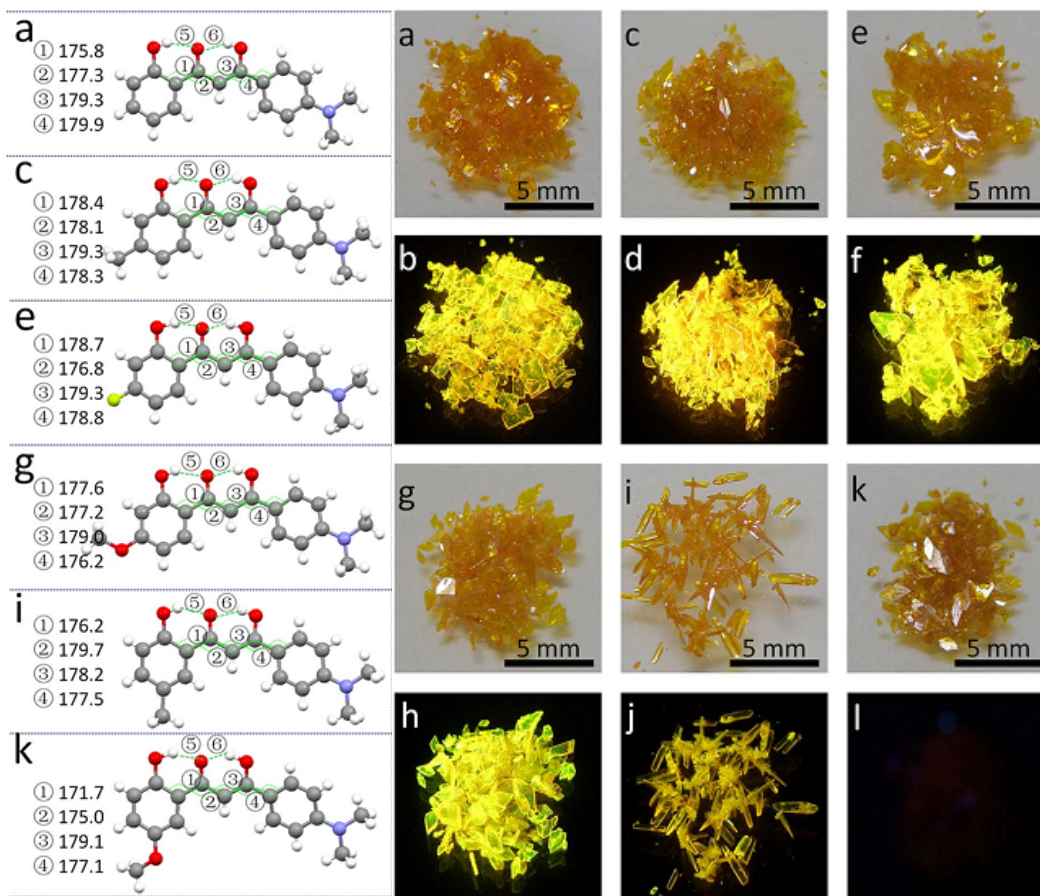
larga carecieron de señales de emisión.

La ausencia de la luminiscencia se puede explicar a partir de la ausencia de un grupo electro-donador fuerte como una amina o amida en la estructura del ligante sintetizado, así como nula fluorescencia del ligante. Se ha demostrado que para algunos sistemas π -conjugados, si el arreglo conformacional en la estructura del ligante presenta torsión respecto al plano, la intensidad de la fluorescencia del ligante se puede ver disminuida e incluso apagarse.⁶⁸

En 2014, X. Cheng y colaboradores realizaron un estudio con chalconas en el que se analiza la relación que guarda la conformación molecular de diferentes chalconas con su respectiva fluorescencia; sintetizaron seis diferentes chalconas encontrando que conforme se distorsiona más la planaridad de la molécula, menos intensa es la emisión. Las

moléculas con las que trabajaron poseen puentes de hidrógeno intramoleculares que

Imagen 32. Ángulos de torsión y emisión de las chalconas utilizadas por X. Cheng; a) 585 nm (39%); b) 599 nm (43%); c) 571 nm (53%); d) 550 nm (42%); e) 571 nm (17%); f) no determinado. (Ref. 68)

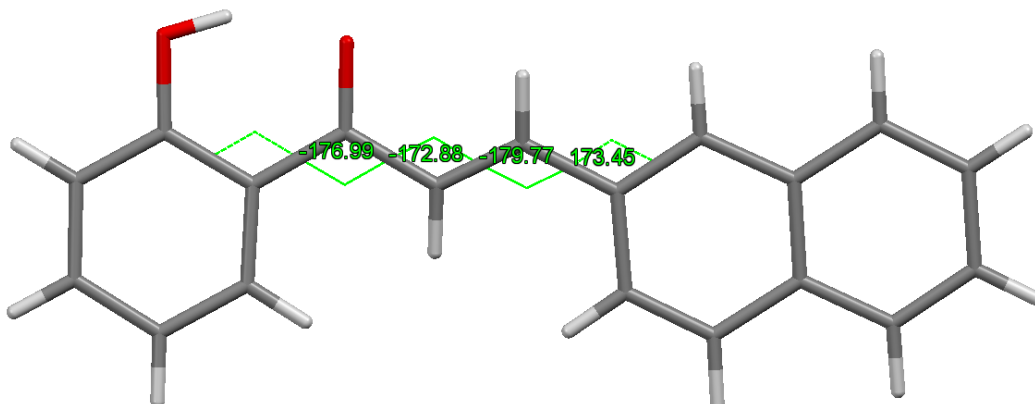


restringen las moléculas a conformaciones casi planas.⁶⁸

El caso del ligante L_{1-2} , comparado con la literatura, presenta torsiones en la cadena π -conjugada que conecta los dos sistemas aromáticos las cuales son suficientemente significativas para reducir la fluorescencia de la molécula. Se ha reportado que torsiones de alrededor de 5° respecto al plano son suficientes para apagar la fluorescencia de sistemas π -conjugados tipo chalcona.⁶⁸ El ligante L_{1-2} presenta torsiones de hasta 7° respecto al plano.

Se plantea la hipótesis de que el proceso de sensibilización del ion lantánido en tres pasos no se lleva a cabo en estos sistemas, pues, como inicialmente se propuso para el

Imagen 33. Ángulos de torsión de la cadena π -conjugada que conecta los dos sistemas aromáticos: 176.99°, 172.88°, 179.77° y 173.45°.



ligante, la transición del ligante $S_1 \rightarrow S_0$ se da mayormente por decaimiento no emisivo, es decir, ni siquiera se logra el entrecruzamiento de sistemas hacia el estado T_1 que es el más aceptado para realizar la transferencia de energía hacia el nivel excitado del ion lantánido.

7.2.1.5 Momento Magnético

Se obtuvieron los valores de momento magnético para cada compuesto obtenido utilizando el método de la balanza de Gouy; se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$\chi_g = \frac{C(R - R_0)h}{10^9(m_{muestra})}$$

$$\chi_M = M_{LnL_3} \cdot \chi_g$$

$$\chi_{corr} = \chi_M + \sum \text{diamagnética}$$

$$\mu_{eff} = 2.84 \cdot \sqrt{\chi_{corr} \cdot T}$$

Se utilizaron los valores reportados en la literatura⁶⁹ para realizar las correcciones diamagnéticas; se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 16. Resultados de determinación de momento magnético para la serie de compuestos de coordinación de L_{1-2} . $Tb(L_{1-2})_3$ determinado con SQUID.

Compuesto	R_{exp}	$\mu_{observado}$	$\mu_{esperado}$ ¹¹
Pr(L₁₋₂)₃	465	3.99	3.4-3.6
Nd(L₁₋₂)₃	417	3.74	3.4-3.6
Sm(L₁₋₂)₃	77	1.53	1.5-1.6
Eu(L₁₋₂)₃	263	3.56	3.4-3.6
Gd(L₁₋₂)₃	2370	9.92	7.8-8.0
Tb(L₁₋₂)₃	3550	9.55	9.4-9.6
Dy(L₁₋₂)₃	277	11.42	10.4-10.5
Er(L₁₋₂)₃	1484	9.37	9.4-9.6
Yb(L₁₋₂)₃	438	5.01	4.4-4.9

Se encontró que para los compuestos de coordinación de neodimio, samario, europio, terbio, erbio e yterbio los valores observados concuerdan muy bien con los esperados; sin embargo, para praseodimio se encontró un valor de 0.4 MB por encima del esperado, para gadolinio se encontró un valor de 2 MB por encima del esperado y para disprosio 1 MB por encima del esperado. Al no encontrarse alguna explicación suministrada por parte de los demás análisis como espectrometría de masas o espectroscopía de infrarrojo, se sugiere que sí la medición se realizara con SQUID el valor sería más próximo al esperado, tal como sucedió con el compuesto de coordinación de terbio en el que se encontró inicialmente un valor demasiado alto, pero se ajustó de mejor manera al medir con SQUID.

7.2.2 Serie del ligante L_{2-3}

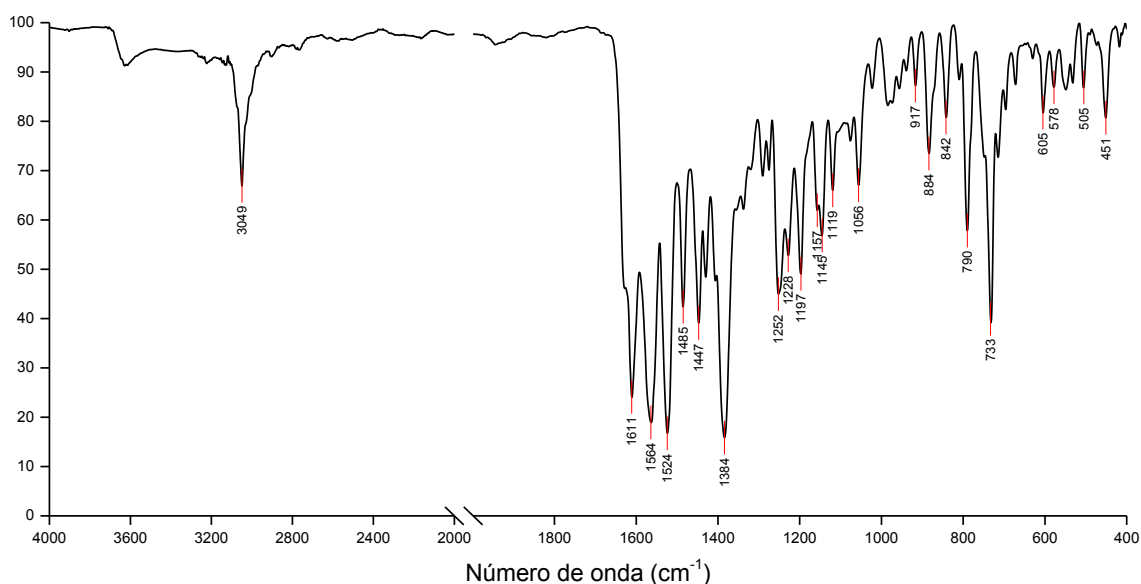
7.2.2.1 Síntesis de la serie de compuestos de coordinación de L_{2-3}

Los productos obtenidos son sólidos color rojo/naranja. Los productos se filtran, se lavan con metanol y se dejan secar en estufa a 100 °C durante un día. Las reacciones siempre partieron de 0.1 g del ligante L_{2-3} (0.2674 mmol, 3 equivalentes), 6 equivalentes de MeONa y 1 equivalente de la sal lantánida. Se obtuvieron rendimientos de entre 48 y 78% para la obtención de los compuestos de coordinación bajo las condiciones reportadas.

Imagen 34. Serie de compuestos de coordinación de L₂₋₃.

7.2.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo

Se obtuvieron los espectros de IR para cada uno de los compuestos de coordinación de la serie. A continuación se muestra un espectro que ejemplifica el comportamiento de los compuestos de coordinación en el espectro IR.

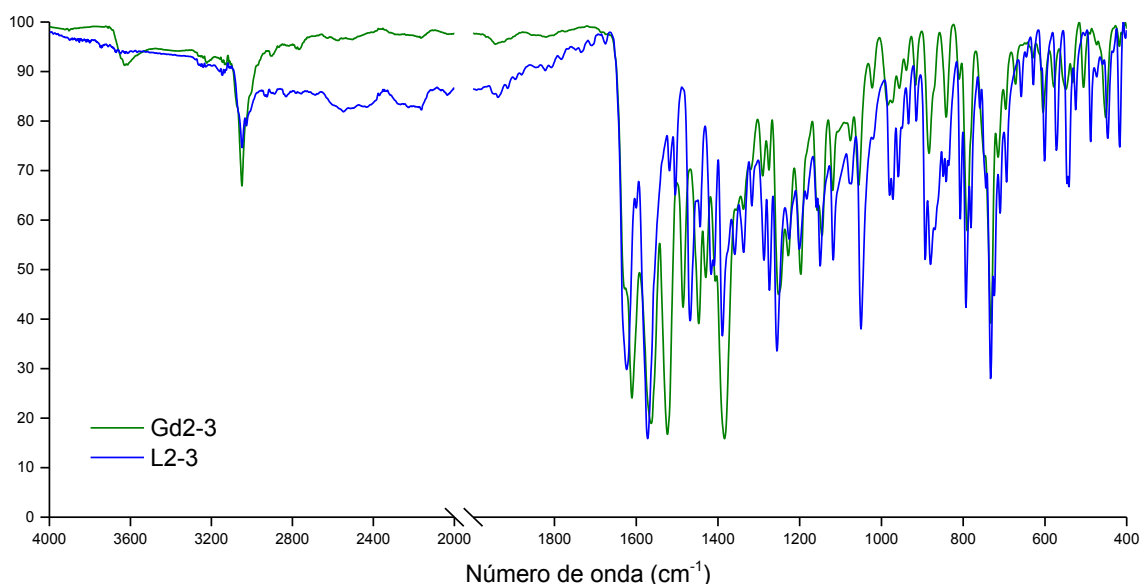
Imagen 35. Espectro de IR del compuesto Gd(L₂₋₃).

Se realizó la siguiente interpretación y asignación de las señales observadas: (con base en el espectro del ligante)

Tabla 17. Asignación de las bandas del espectro de IR del compuesto Gd(L₂₋₃).

Número de onda [cm ⁻¹]	Asignación	Número de onda [cm ⁻¹]	Asignación
3050	Ar-H	1564	C=O, cetona
		1524	
1629	C _{Ar} =C _{Ar}	1228	>CO, cetona
1611	C=O, cetona	1199	

El espectro anterior muestra un comportamiento diferente al del ligante L₂₋₃ previo a la coordinación. Las diferencias se pueden ejemplificar mejor en la siguiente imagen en la que se realiza una comparación de un espectro de compuesto de coordinación de gadolinio, con el espectro del ligante L₂₋₃.

Imagen 36. Comparación de los espectros de IR del ligante L₂₋₃ y del compuesto Gd(L₂₋₃)₃.

En la comparación anterior se puede observar en la región de 1600-1500 cm⁻¹ un incremento en el número de señales que se atribuyen al acoplamiento de los enlaces C=O del sistema aromático con el metal; se toma este patrón como un característico de los compuestos de coordinación obtenidos.

A continuación se presenta una tabla en la que se resumen las bandas más importantes de los compuestos de coordinación obtenidos:

Tabla 18. Resumen y comparación de las bandas más importantes de los compuestos de coordinación obtenidos con el ligante L₂₋₃.

Compuesto	$\nu(\text{Ar-H})$	$\nu(\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{Ln}-\text{O})$
L ₂₋₃	3048	1624	1573	1201	-
PrL ₂₋₃	3051	1610	1562	1197	-
NdL ₂₋₃	3052	1611	1563	1197	-
SmL ₂₋₃	3053	1610	1563	1198	-
EuL ₂₋₃	3055	1610	1564	1198	-
GdL ₂₋₃	3053	1611	1564	1197	451
TbL ₂₋₃	3054	1611	1564	1199	451
DyL ₂₋₃	3056	1610	1564	1198	-
ErL ₂₋₃	3060	1610	1563	1197	451
YbL ₂₋₃	3056	1611	1565	1199	451

De la tabla se puede conocer que la banda asociada al estiramiento C=C se ve recorrida a un menor número de onda respecto al ligante, que la banda asociada al grupo carbonilo también se recorre a un menor número de onda y que la banda de estiramiento C-O se ve recorrida a menor número de onda respecto al ligante. Además se observa la aparición de una banda alrededor de 451 cm⁻¹ la cual se asocia con el estiramiento del enlace del ion lantánido con el oxígeno; esta señal no se pudo observar en todos los compuestos, pues la resolución del equipo en que se midieron los compuestos de coordinación de praseodimio, neodimio, samario, europio y disprosio es de hasta 500 cm⁻¹.

7.2.2.3 Espectrometría de Masas

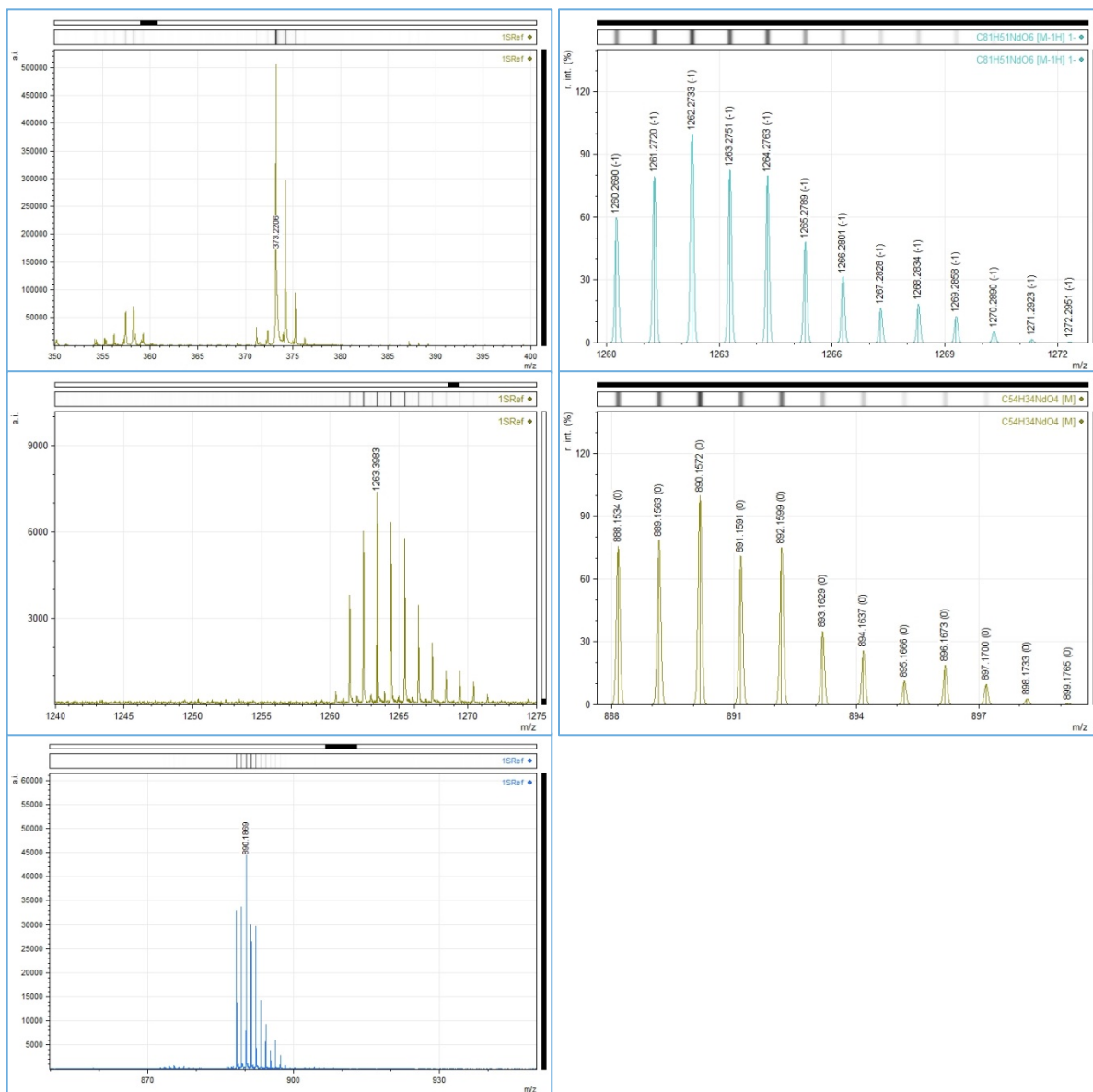
Se obtuvo el espectro de masas correspondiente a los compuestos de coordinación mediante la técnica de MALDI-TOF. Las relaciones m/z esperadas para la serie de compuestos es la siguiente:

Tabla 19. Valores de m/z esperados para la serie de compuestos de coordinación de L₂₋₃ en una relación estequiométrica 1:3 metal:ligante.

	Metal	m/z
L ₂₋₃	Pr	1260.39
	Nd	1263.40
	Sm	1273.40
	Eu	1272
	Gd	1277.41
	Tb	1278.41
	Dy	1282.95
	Er	1286.96
	Yb	1292.93

A continuación se muestra el espectro de masas correspondiente al compuesto de coordinación de neodimio:

Imagen 37. Espectros de masas obtenidos para $\text{Nd}(\text{L}_{2-3})_3$ con detección de iones positivos y negativos. A) Fragmento $\text{Nd}(\text{L}_{2-3})_3$, ion negativo. B) Fragmento L_{2-3} , ion negativo. C) Fragmento $\text{Nd}(\text{L}_{2-3})_2$, ion positivo.



En el espectro de cargas negativas se encontró tanto la especie $[\text{M}+\text{H}]$ en 1263.4021 m/z, que corresponde con el esperado de la relación estequiométrica 1:3 metal:ligante, y también se observa la especie L_{1-2} en forma básica, cargada negativamente. En el espectro de cargas positivas se encuentra la especie la especie $[\text{M}-\text{L}]$ en 890.1869 m/z, también corresponde con el esperado con carga positiva. Se encontró que el patrón isotópico calculado y experimental para cada una de las especies encontradas es similar.

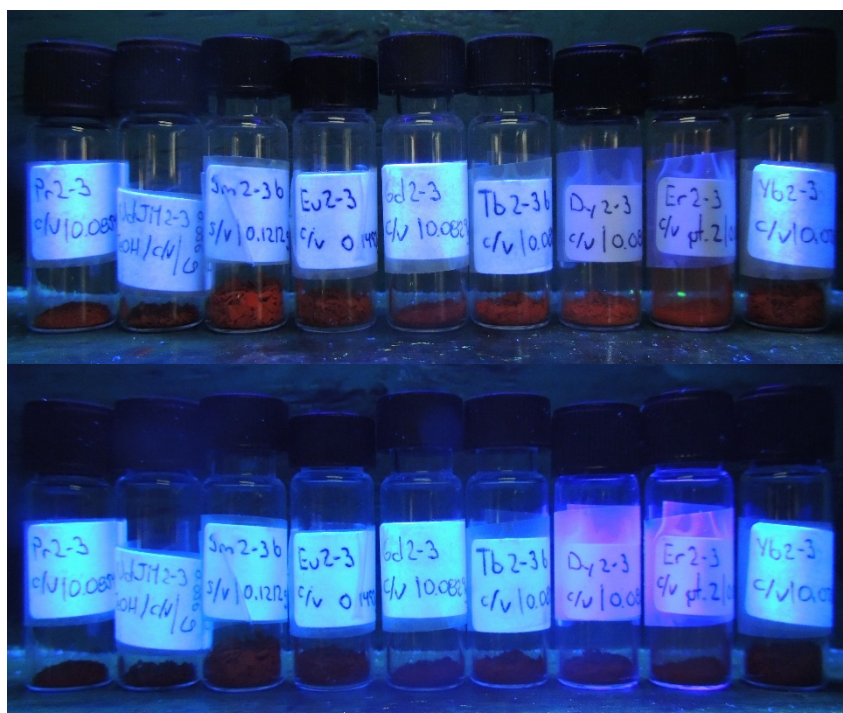
7.2.2.4 Espectroscopía de Luminiscencia

Para los compuestos de esta serie no se encontró luminiscencia. Tanto las determinaciones en fluorímetro como la observación bajo lámpara de UV en onda corta y

Imagen 38. Serie de compuestos de coordinación de L_{2-3} bajo luz UV de onda corta ($\lambda=254$ nm, arriba) y de onda larga ($\lambda=365$ nm, abajo).

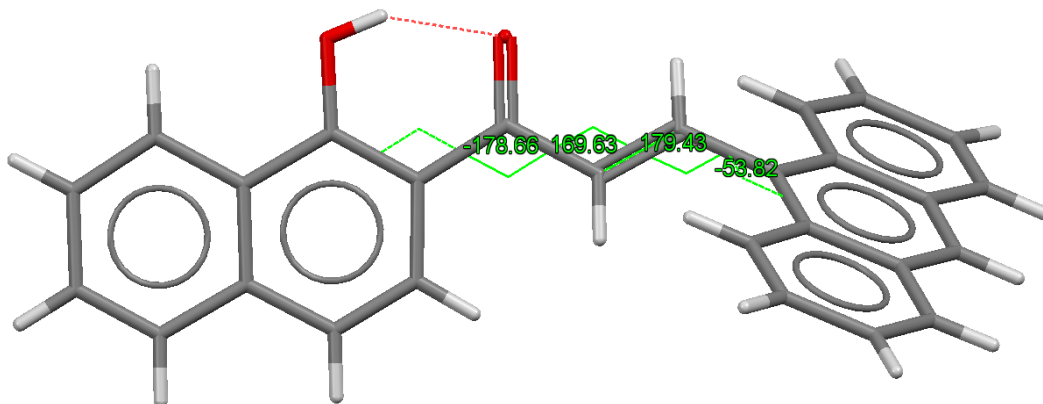
larga carecieron de señales de emisión. Los motivos pueden similares a los propuestos para el ligante L_{1-2} .

El caso del ligante L_{2-3} , comparado con la literatura,⁶⁸ presenta una completa distorsión en



la cadena π -conjugada que conecta los dos sistemas aromáticos, lo cual apaga la fluorescencia de la molécula. El ligante L_{2-3} presenta la mayor torsión de 53° respecto al plano, la siguiente más grande es de 11° respecto al plano.

Imagen 39. Ángulos de torsión de la cadena π -conjugada que conecta los dos sistemas aromáticos: 178.66°, 169.63°, 179.43°, 53.82°.



Al igual que con el ligante L_{1-2} , se plantea la hipótesis de que el proceso de sensibilización del ion lantánido en tres pasos no se lleva a cabo en estos sistemas, pues, como inicialmente se propuso para el ligante, la transición del ligante $S_1 \rightarrow S_0$ se da mayormente por decaimiento no emisoro, es decir, ni siquiera se logra el entrecruzamiento de sistemas hacia el estado T_1 que es el más aceptado para realizar la transferencia de energía hacia el nivel excitado del ion lantánido.

7.2.2.5 Momento Magnético

Se obtuvieron los valores de momento magnético para cada compuesto obtenido utilizando el método de la balanza de Gouy; se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 20. Resultados de determinación de momento magnético para la serie de compuestos de coordinación de L_{2-3} . $Dy(L_{2-3})_3$ determinado con SQUID.

Compuesto	R_{exp}	$\mu_{observado}$	$\mu_{esperado}$
Pr(L₂₋₃)₃	72	3.70	3.4-3.6
Nd(L₂₋₃)₃	68	3.36	3.4-3.6
Sm(L₂₋₃)₃	3	1.76	1.5-1.6
Eu(L₂₋₃)₃	121	3.67	3.4-3.6
Gd(L₂₋₃)₃	490	8.40	7.8-8.0
Tb(L₂₋₃)₃	655	9.56	9.4-9.6
Dy(L₂₋₃)₃	822	10.34	10.4-10.5
Er(L₂₋₃)₃	824	9.68	9.4-9.6
Yb(L₂₋₃)₃	103	4.93	4.4-4.9

Se encontró que para los compuestos de coordinación de praseodimio, neodimio, samario, europio, terbio, disprosio, erbio e yterbio los valores observados concuerdan muy bien con los esperados; sin embargo, para gadolinio se encontró un valor de 0.4 MB por encima del esperado. Se sugiere que si la medición se realizara con SQUID el valor sería más próximo al esperado, tal como sucedió con el compuesto de coordinación de disprosio en el que se encontró inicialmente un valor demasiado alto, pero se ajustó de mejor manera al medir con SQUID.

8 CONCLUSIONES

Por medio de la reacción de condensación aldólica de Claisen-Schmidt se lograron sintetizar dos nuevos ligantes tipo chalcona: (E)-1-(2-hidroxifenil)-3-(naftalen-2-il)-prop-2-en-1-ona (L₁₋₂) y (E)-3-(antracen-9-il)-1-(1-hidroxinaftalen-2-il)-prop-2-en-1-ona (L₂₋₃).

Los ligantes tipo chalcona fueron caracterizados mediante las técnicas analíticas espectroscópicas de espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas, espectroscopía electrónica y de fluorescencia. Además se logró obtener cristales de cada uno de estos ligantes.

Con cada uno de estos ligantes se preparó una serie de compuestos de coordinación con nueve diferentes iones lantánidos: Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Er³⁺ e Yb³⁺.

Los compuestos de coordinación fueron caracterizados mediante espectroscopía de infrarrojo, espectrometría de masas y momento magnético. No se lograron obtener cristales.

Los estudios de luminiscencia de los ligantes resultaron en emisiones nulas; se plantea la hipótesis de que la transición S₁→S₀ se da mayormente por decaimiento no emisivo, lo cual se sugiere está íntimamente relacionado con el arreglo conformacional del ligante, particularmente con el ángulo de torsión de la cadena del sistema π-conjugado que conecta a los sistemas aromáticos. También se sugiere que el ligante no entra en el proceso de tres pasos para sensibilizar al ion lantánido, el cual implica el entrecruzamiento de sistemas.

Ninguna de las dos series de compuestos de coordinación exhibió las emisiones esperadas para los iones lantánidos.

Los ligantes utilizados no resultaron ser *antenas* eficientes ni óptimas para sensibilizar e incrementar la intensidad en la emisión de los compuestos de coordinación de iones lantánidos sintetizados.

9 REFERENCIAS

1. Karraker, D. G. Coordination of trivalent lanthanide ions. *J. Chem. Educ.* **47**, 424 (1970).
2. Carnall, W. T. in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **3**, 171–208 (1979).
3. Moore, E. G., Samuel, A. P. S. & Raymond, K. N. From antenna to assay: lessons learned in lanthanide luminescence. *Acc. Chem. Res.* **42**, 542–552 (2009).
4. Armelao, L. *et al.* Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. *Coord. Chem. Rev.* **254**, 487–505 (2010).
5. Liddle, S. T. & van Slageren, J. Improving f-element single molecule magnets. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 6655–69 (2015).
6. Bünzli, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coord. Chem. Rev.* **293–294**, 19–47 (2015).
7. Housecroft, C. & Sharpe, A. *Inorganic Chemistry*. Pearson Prentice Hall (2005).
8. Freeman, A. J. & Watson, R. E. Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions. *Phys. Rev.* **127**, 2058–2075 (1962).
9. Figgis, B. N. Ligand Field Theory. *Compr. Coord. Chem. Theory Backgr.* 213–279 (1987).
10. Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry - Cotton - Wiley Online Library*.
11. Huheey, J. E., Keiter, E. a. & Keiter, R. L. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity (4th Edition)*. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity* (1993).
12. Nic, M., Jirat, J., Kosata, B. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. Blackwell Scientific Publications, Oxford (IUPAC, 2014).
13. Bunzli, G., J.-C. & Pigué C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chem. Soc. Rev.* **34**, 1048–1077 (2005).
14. Royer, C. A. Fluorescence spectroscopy. *Methods Mol. Biol.* **40**, 65–89 (1995).

15. Molecular Spectroscopic Methods-II Objectives.
16. Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy. Principles of Fluorescence Spectroscopy* (2006).
17. Bulach, V., Sguerra, F. & Hosseini, M. W. Porphyrin lanthanide complexes for NIR emission. *Coord. Chem. Rev.* **256**, 1468–1478 (2012).
18. Petoud, S., Cohen, S. M., Bünzli, J. C. G. & Raymond, K. N. Stable Lanthanide Luminescence Agents Highly Emissive in Aqueous Solution: Multidentate 2-Hydroxyisophthalamide Complexes of Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 13324–13325 (2003).
19. Frey, S. T. *et al.* Characterization of lanthanide complexes with a series of amide-based macrocycles, potential MRI contrast agents, using Eu³⁺ luminescence spectroscopy and molecular mechanics. *Inorg. Chem.* **33**, 2882–2889 (1994).
20. Binnemans, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chem. Rev.* **109**, 4283–4374 (2009).
21. D'Aléo, A., Pointillart, F., Ouahab, L., Andraud, C. & Maury, O. Charge transfer excited states sensitization of lanthanide emitting from the visible to the near-infrared. *Coord. Chem. Rev.* **256**, 1604–1620 (2012).
22. De Silva, C. R., Li, J., Zheng, Z. & Corrales, L. R. Correlation of calculated excited-state energies and experimental quantum yields of luminescent Tb(III) β -diketonates. *J. Phys. Chem. A* **112**, 4527–4530 (2008).
23. Bünzli, J.-C. G., Eliseeva, S. V. Lanthanide Luminescence. *Springer Ser. Fluoresc. Vol. 77*, 1–45 (2011).
24. Harada, T., Tokuda, K. & Nishiyama, K. Emission properties of Sm complexes substituted with asymmetric β -diketonato ligands in solution. *J. Mol. Liq.* **200**, 77–80 (2014).
25. Binnemans, K. Rare-earth beta-diketonates. *Handb. Phys. Chem. Rare Earths* **35**, 107–272 (2005).
26. Zhang, G. *et al.* Luminescent Donor-acceptor β -Diketones: Modulation of emission by solvent polarity and Group II metal binding. *J. Fluoresc.* **19**, 881–889 (2009).

27. Zhang, X. *et al.* β -Diketones bearing electron-donating chromophores and a novel β -triketone: Synthesis and reversible fluorescence behavior. *Tetrahedron Lett.* **47**, 2623–2626 (2006).
28. Freund, C. *et al.* Thiophene based europium β -diketonate complexes: Effect of the ligand structure on the emission quantum yield. *Inorg. Chem.* **50**, 5417–5429 (2011).
29. Francis, B., Heering, C., Freire, R. O., Reddy, M. L. P. & Janiak, C. Achieving visible light excitation in carbazole-based Eu(III)– β -diketonate complexes via molecular engineering. *RSC Adv.* **5**, 90720–90730 (2015).
30. Chu, W. *et al.* Luminescent single molecule magnets of a series of β -diketone dysprosium complexes. *RSC Adv.* **5**, 94802–94808 (2015).
31. Li, B. *et al.* Insight into the roles of structures and energy levels of mono- and bis- β -diketones on sensitizing Nd(III) NIR-luminescence. *Dalt. Trans.* **45**, 11459–11470 (2016).
32. Samuel, A. P. S., Xu, J. & Raymond, K. N. Predicting efficient antenna ligands for Tb(III) emission. *Inorg. Chem.* **48**, 687–698 (2009).
33. Reid, B. L. *et al.* Lanthanoid β -triketones: a new class of highly efficient NIR emitters for bright NIR-OLEDs. *Chem. Commun.* **50**, 11580–11582 (2014).
34. Smith, L. F., Blight, B. A., Park, H. J. & Wang, S. Sensitizing Tb(III) and Eu(III) emission with triarylboron functionalized 1,3-diketonato ligands. *Inorg. Chem.* **53**, 8036–8044 (2014).
35. Kerr, C. *et al.* Luminescent Difluoroboron β -Diketonate PLA-PEG Nanoparticle. *Biomacromolecules* **18**, 551–561 (2017).
36. Butler, T., Morris, W. A., Samonina-Kosicka, J. & Fraser, C. L. Mechanochromic Luminescence and Aggregation Induced Emission of Dinaphthoilmethane β -Diketones and Their Boronated Counterparts. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 1242–1251 (2016).
37. Aliaga-Alcalde, N. *et al.* Copper curcuminoids containing anthracene groups: Fluorescent molecules with cytotoxic activity. *Inorg. Chem.* **49**, 9655–9663 (2010).
38. Wanninger, S., Lorenz, V., Subhan, A. & Edelmann, F. T. Metal complexes of

- curcumin – synthetic strategies, structures and medicinal applications. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 4986–5002 (2015).
39. Seltzer, M. D., Fallis, S., Hollins, R. A., Prokopuk, N. & Bui, R. N. Curcuminoid ligands for sensitization of near-infrared lanthanide emission. *J. Fluoresc.* **15**, 597–603 (2005).
40. Menelaou, M., Weyhermüller, T., Soler, M. & Aliaga-Alcalde, N. Novel paramagnetic-luminescent building blocks containing manganese(II) and anthracene-based curcuminoids. *Polyhedron* **52**, 398–405 (2013).
41. Aliaga-Alcalde, N., Rodríguez, L., Ferbinteanu, M., Höfer, P. & Weyhermüller, T. Crystal structure, fluorescence, and nanostructuring studies of the first Zn II anthracene-based curcuminoid. *Inorg. Chem.* **51**, 864–873 (2012).
42. Aliaga-Alcalde, N. & Rodríguez, L. Solvatochromic studies of a novel Cd²⁺–anthracene-based curcuminoid and related complexes. *Inorganica Chim. Acta* **380**, 187–193 (2012).
43. Menelaou, M. *et al.* DyIII- and YbIII-curcuminoid compounds: Original fluorescent single-ion magnet and magnetic near-IR luminescent species. *Chem. - A Eur. J.* **18**, 11545–11549 (2012).
44. Zhou, B., Jiang, P., Lu, J. & Xing, C. Characterization of the Fluorescence Properties of 4-Dialkylaminochalcones and Investigation of the Cytotoxic Mechanism of Chalcones. *Arch. Pharm. (Weinheim)*. 539–552 (2016).
45. Lee, S.-C. *et al.* Development of a fluorescent chalcone library and its application in the discovery of a mouse embryonic stem cell probe. *Chem. Commun. (Camb)*. **48**, 6681–3 (2012).
46. Teshima, T., Takeishi, M. & Arai, T. Red fluorescence from tautomers of 2'-hydroxychalcones induced by intramolecular hydrogen atom transfer. *New J. Chem.* **33**, 1393 (2009).
47. D'Aléo, A. *et al.* NIR emission in borondifluoride complexes of 2'-hydroxychalcone derivatives containing an acetophenone ring. *J. Phys. Chem. C* **118**, 11906–11918 (2014).

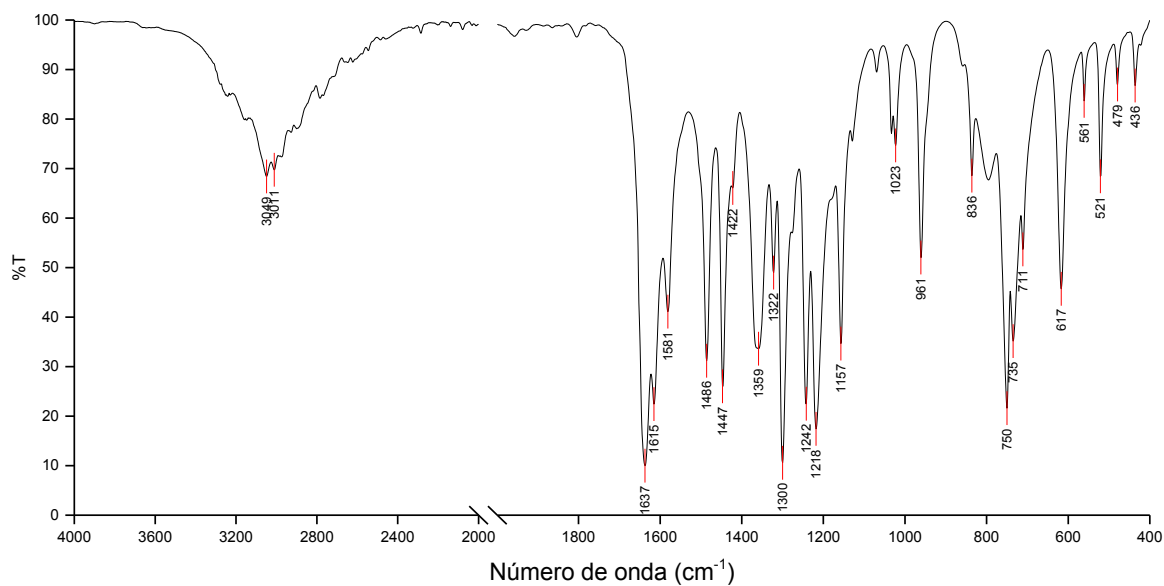
48. Hirayama, S. Effect of substituent on the behaviour of the excited singlet and triplet states in carbonyl derivatives of anthracene of the type 9-X·CO·A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **78**, 2411 (1982).
49. Dong, B., Wang, M., Xu, C., Feng, Q. & Wang, Y. Tuning solid-state fluorescence of a twisted π -conjugated molecule by regulating the arrangement of anthracene fluorophores. *Cryst. Growth Des.* **12**, 5986–5993 (2012).
50. Dissanayake, D. P. & De Costa, M. D. P. Fluorescence Characteristics of [(Benzoyloxy)methyl]anthracene Donor-Acceptor Systems. *J. Phys. Chem. A* **119**, 7973–7979 (2015).
51. Zhang, R. *et al.* Effect of configurational isomerism and polymorphism on chalcone fluorescent properties. *New J. Chem.* **40**, 6441–6450 (2016).
52. Herbich, J., Kapturkiewicz, A., Nowacki, J., Goliński, J. & Dąbrowski, Z. Intramolecular excited charge-transfer states in donor–acceptor derivatives of naphthalene and azanaphthalenes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 2438–2449 (2001).
53. Cheon, J. W., Lee, C. W., Gong, M. S. & Geum, N. Chemiluminescent properties of blue fluorophores containing naphthalene unit. *Dye. Pigment.* **61**, 23–30 (2004).
54. Benedetti, E., Kocsis, L. S. & Brummond, K. M. Synthesis and photophysical properties of a series of cyclopenta[b]naphthalene solvatochromic fluorophores. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 12418–12421 (2012).
55. D'Aléo, A., Felouat, A. & Fages, F. Boron difluoride complexes of 2'-hydroxychalcones and curcuminoids as fluorescent dyes for photonic applications. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **6**, 15009 (2014).
56. Chemistry, O., Sciences, N. & August, R. Infrared Spectra of Substituted Chalcones and Some of Their Ferrocene Analogues. **915**, 905–915 (1969).
57. Arshad, M. N. *et al.* Synthesis, crystal structures, spectroscopic and nonlinear optical properties of chalcone derivatives: A combined experimental and theoretical study. *J. Mol. Struct.* **1141**, 142–156 (2017).
58. Custodio, J. M. F. *et al.* Substitution effect on a hydroxylated chalcone: Conformational, topological and theoretical studies. *J. Mol. Struct.* **1136**, 69–79

(2017).

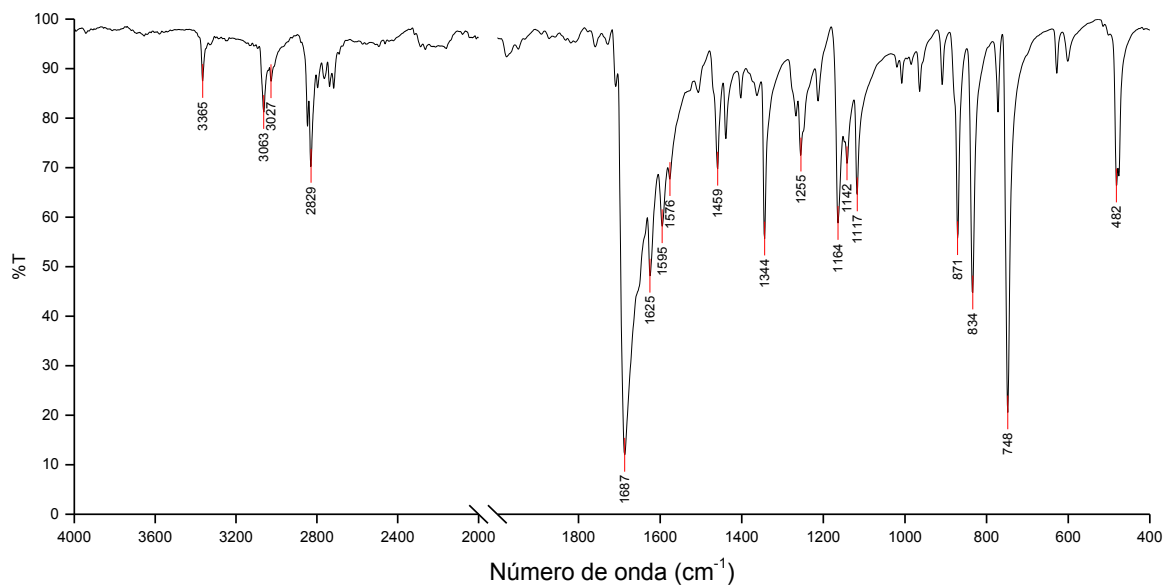
59. Günther, H. *NMR spectroscopy: basic principles, concepts, and applications in chemistry*. (Wiley-VCH, 2014).
60. Mabry, T. J., Markham, K. R. & Thomas, M. B. in *The Systematic Identification of Flavonoids* 274–343 (1970).
61. Saundane, A. R. & Mathada, K. N. Synthesis, characterization, and biological evaluation of some new chalcones containing indole moiety and their derivatives. *Monatshefte fur Chemie* **147**, 1291–1301 (2016).
62. Pelter, A., Ward, R. S. & Gray, T. I. The Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Flavonoids and Related Compounds.
63. Hoffmann, E. De & Stroobant, V. Mass Spectrometry - Principles and Applications. *Mass Spectrom. Rev.* **29**, 945–61 (2007).
64. Wiedemann, E. & Schmidt, G. C. Ueber Luminescenz von festen Körpern und festen Lösungen. *Ann. Phys.* **292**, 201–254 (1895).
65. Kim, H. N. *et al.* Fluorescent sensing of triphosphate nucleotides via anthracene derivatives. *J. Org. Chem.* **76**, 3805–3811 (2011).
66. Henderson, W. & McIndoe, J. S. *Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds: Tools - Techniques - Tips. Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds: Tools - Techniques - Tips* (2005).
67. García-Martínez, J. C. *et al.* A MALDI-TOF MS study of lanthanide(III)-cored poly(phenylenevinylene) dendrimers. *J. Mass Spectrom.* **44**, 613–620 (2009).
68. Cheng, X. *et al.* Emission behaviors of unsymmetrical 1,3-diaryl- β -diketones: a model perfectly disclosing the effect of molecular conformation on luminescence of organic solids. *Sci. Rep.* **5**, 9140 (2015).
69. Bain, G. A. & Berry, J. F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants. *J. Chem. Educ.* **85**, 532–536 (2008).

10 ANEXO 1: ESPECTROSCOPÍA DE IR

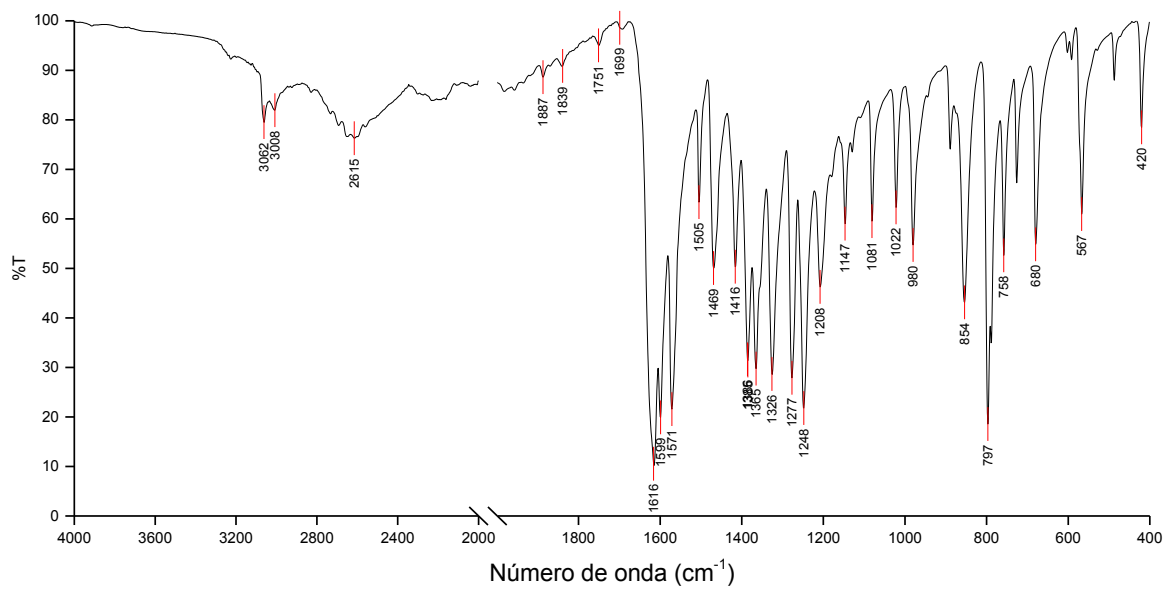
10.1 2-hidroxiacetofenona



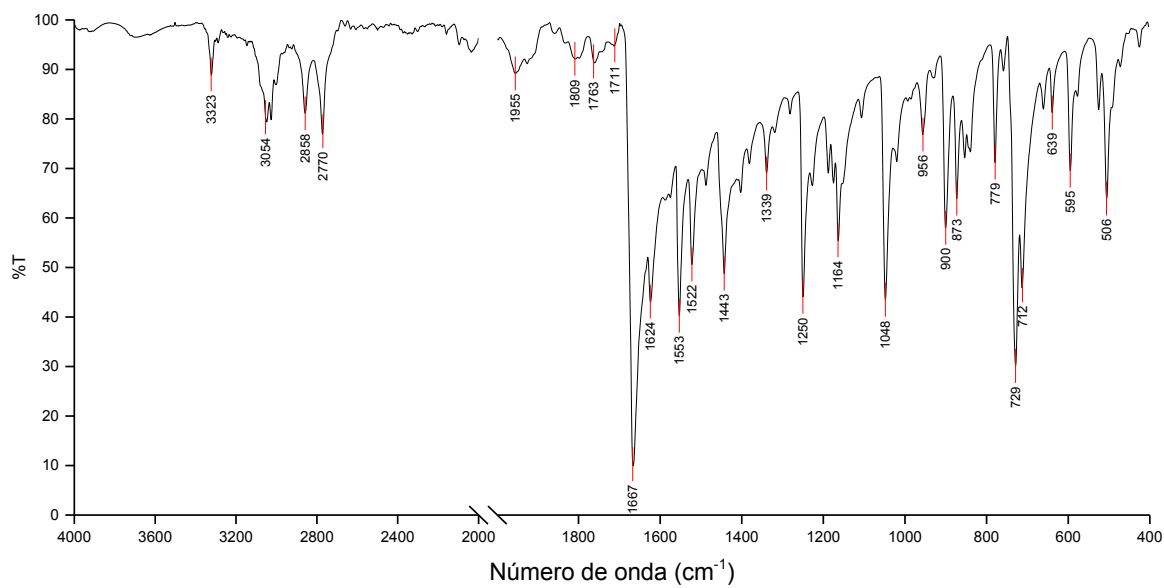
10.2 2-naftaldehido

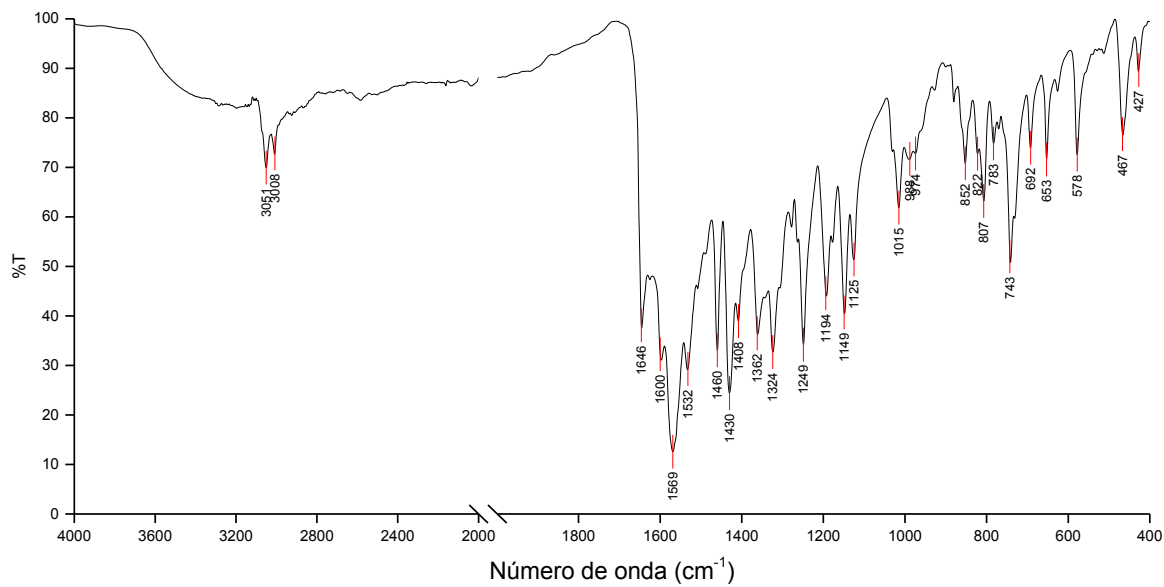
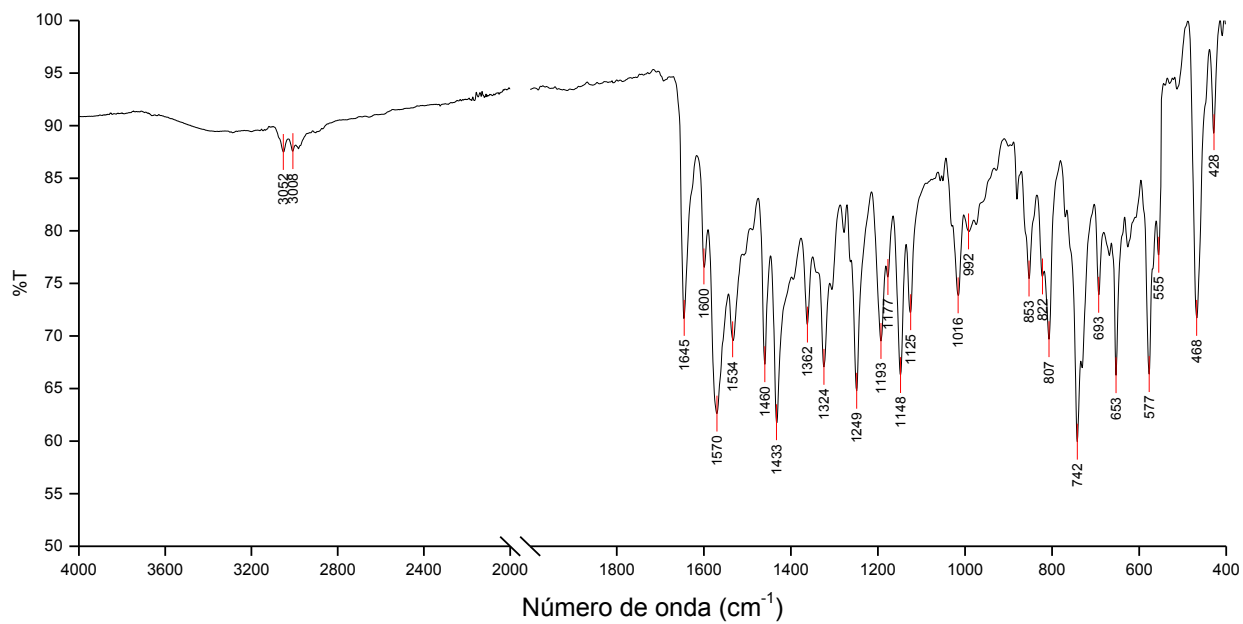


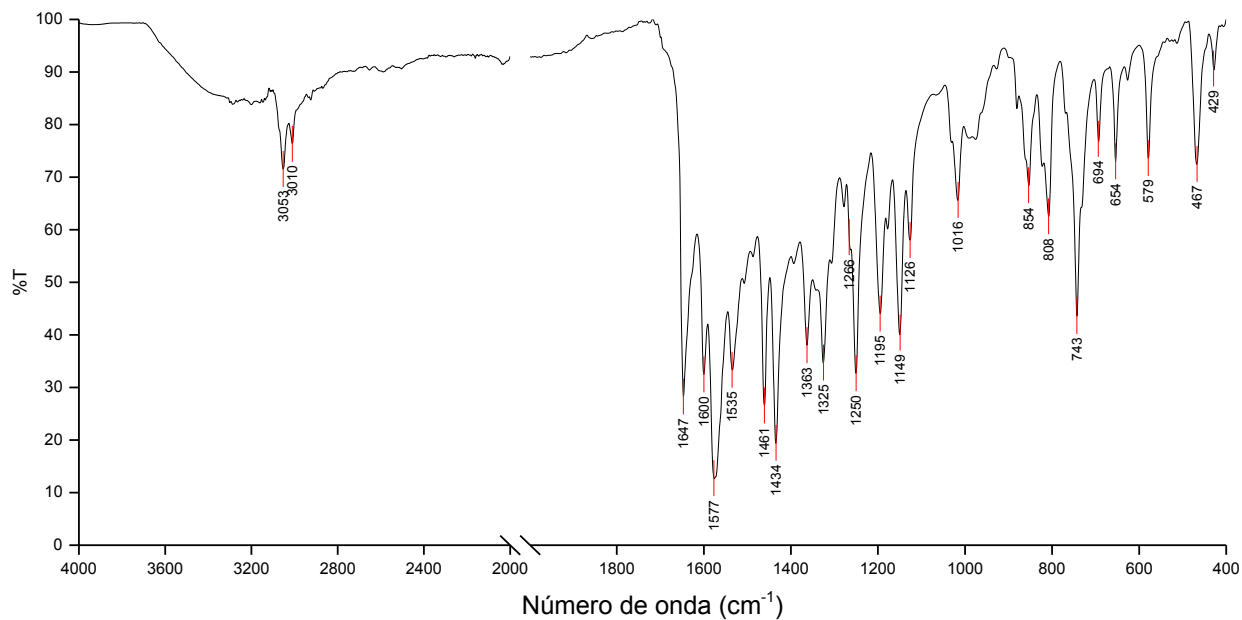
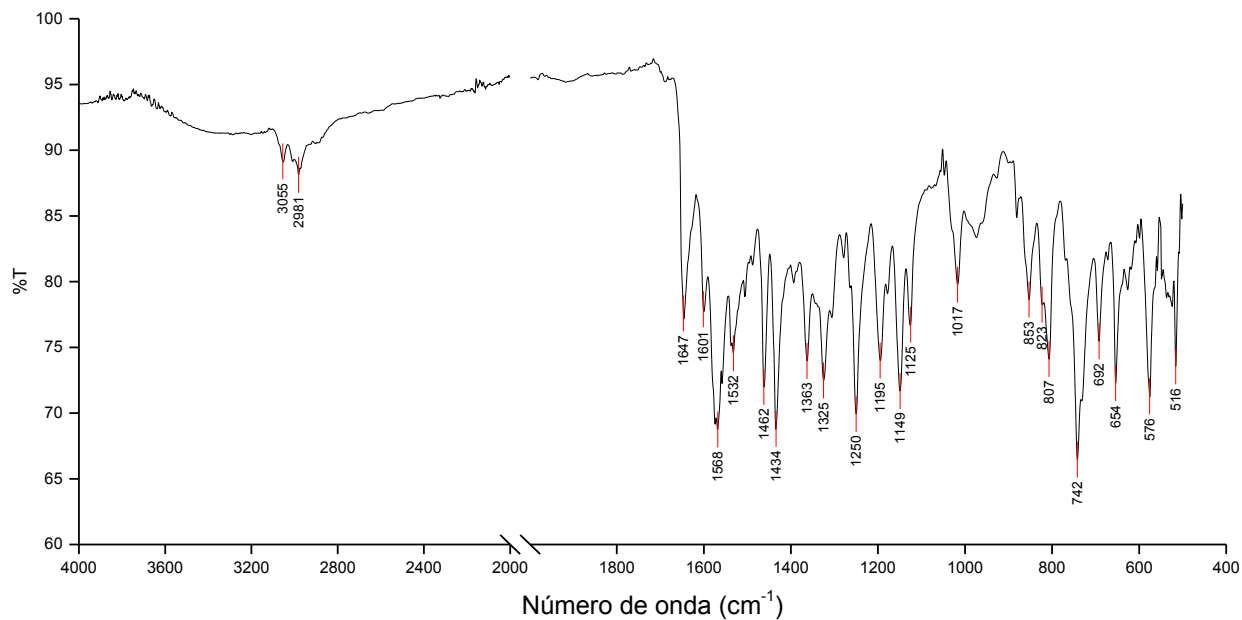
10.3 1-hidroxi-2-acetonaftona

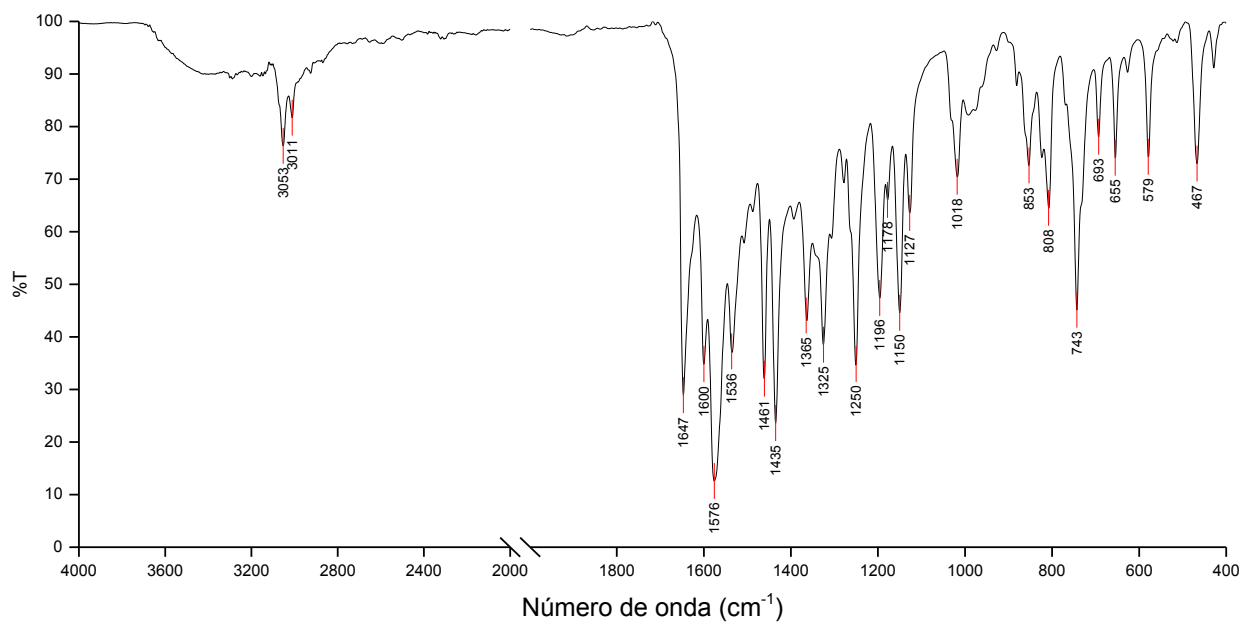
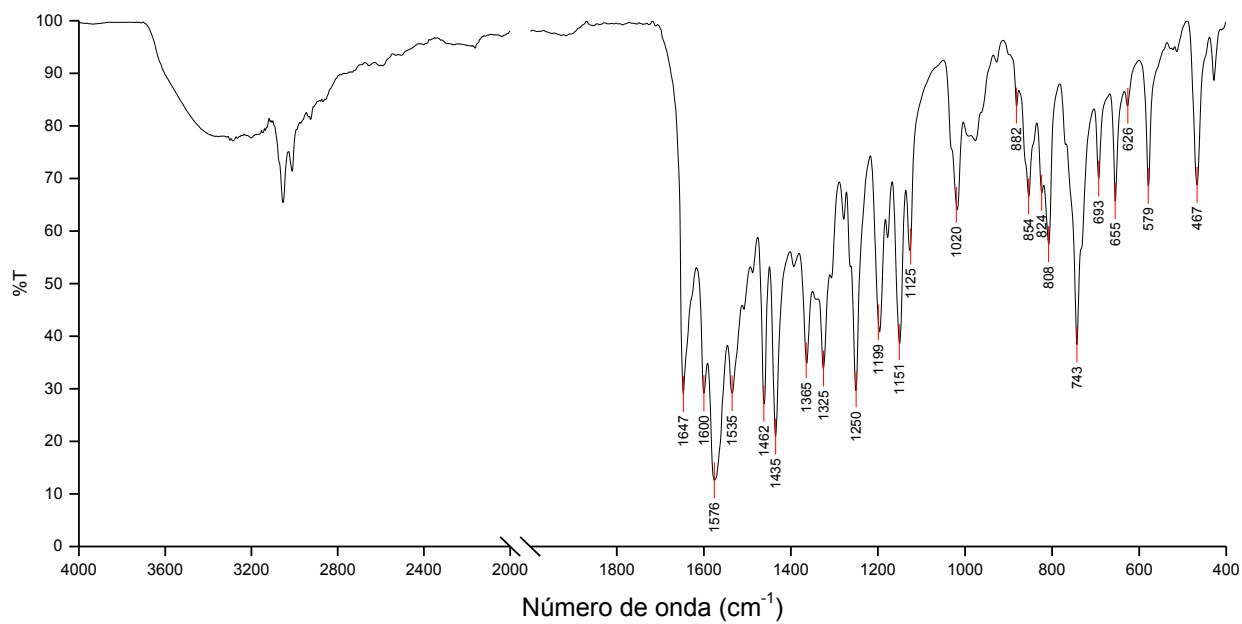


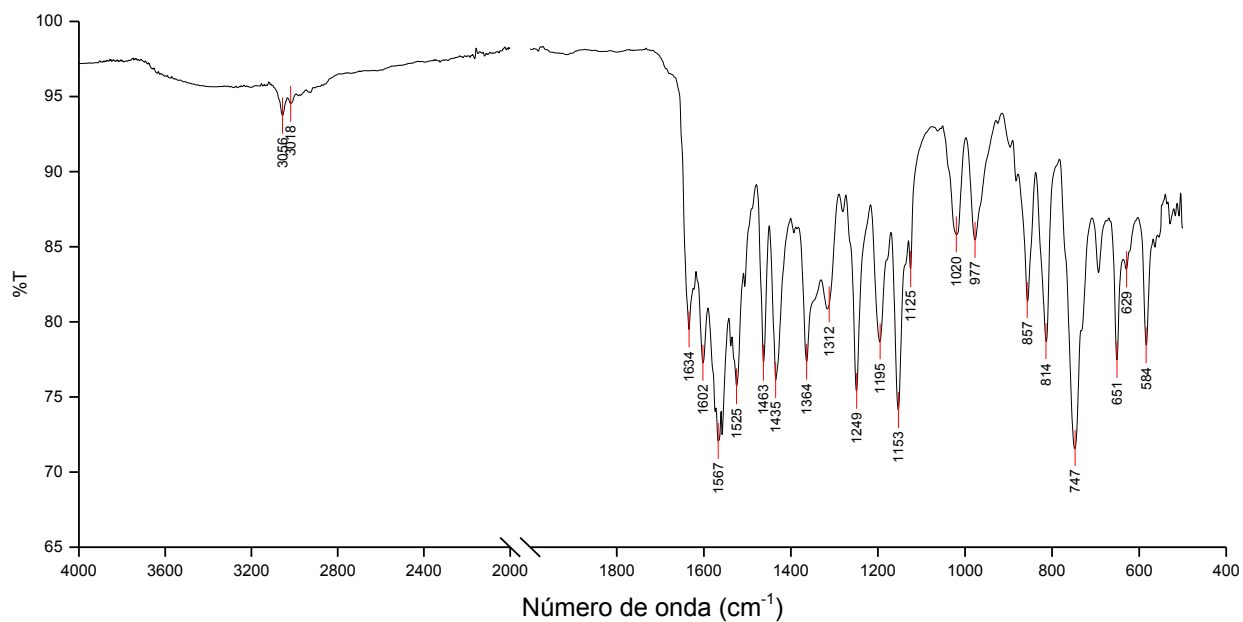
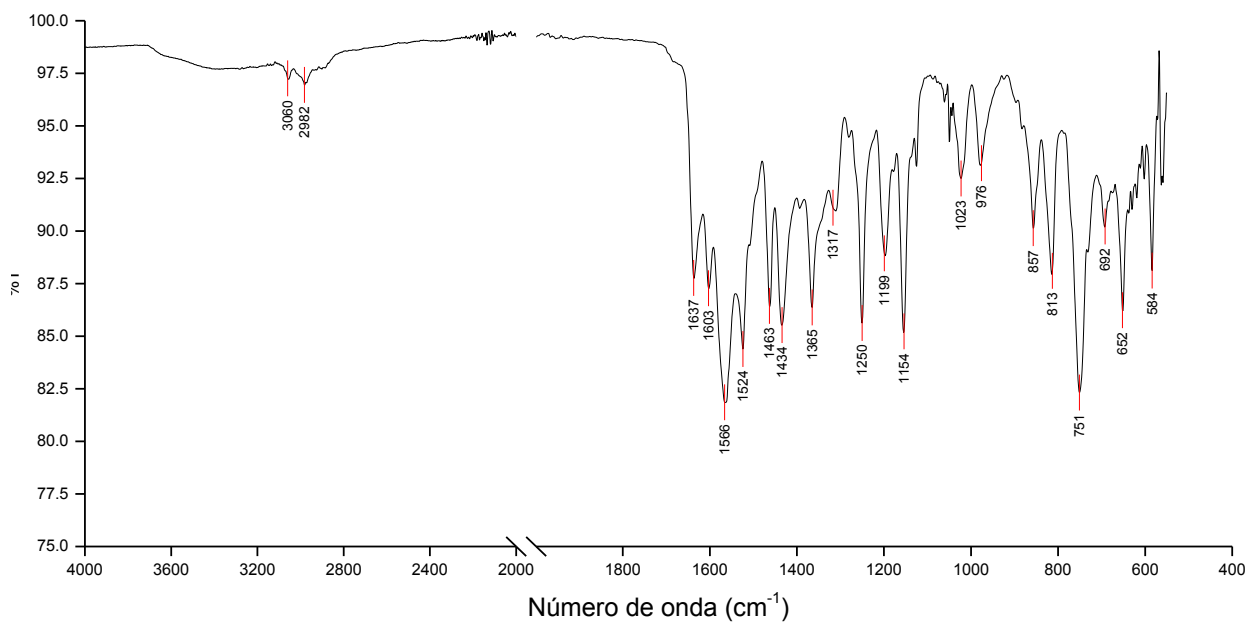
10.4 9-antracenaldehido

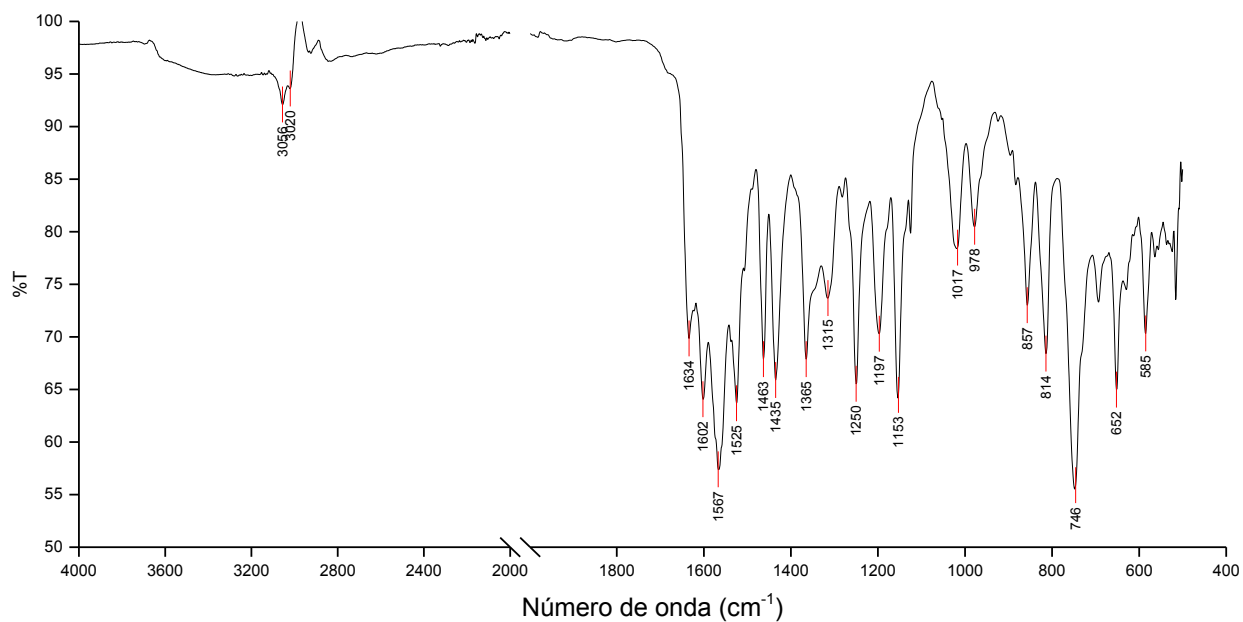
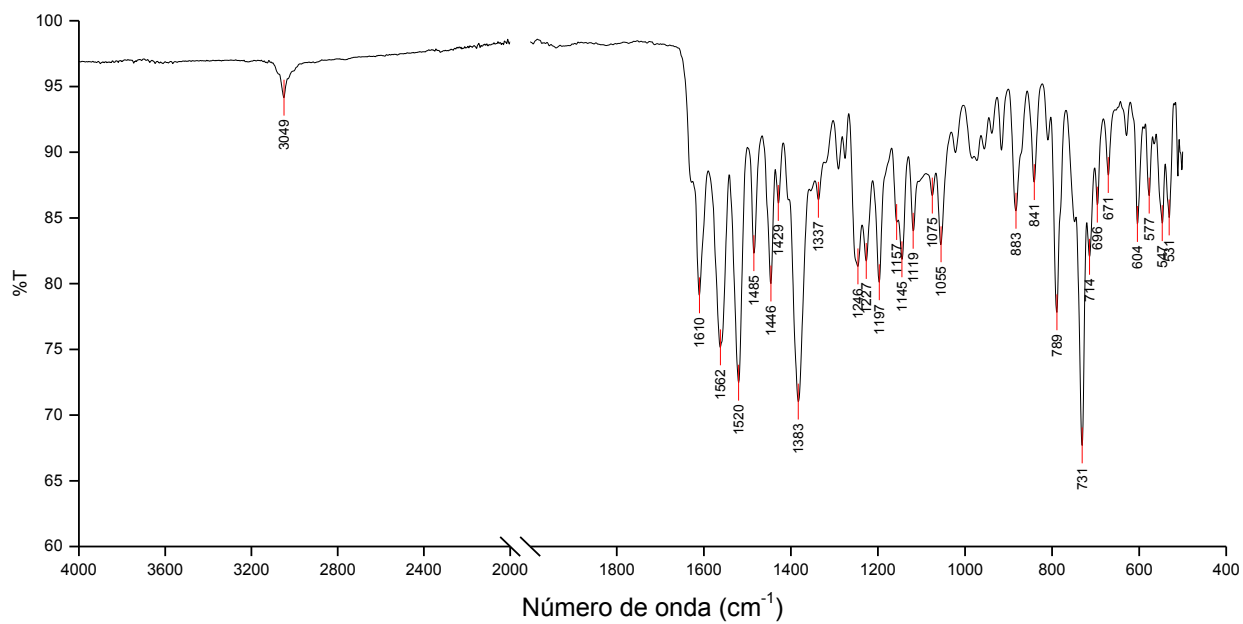


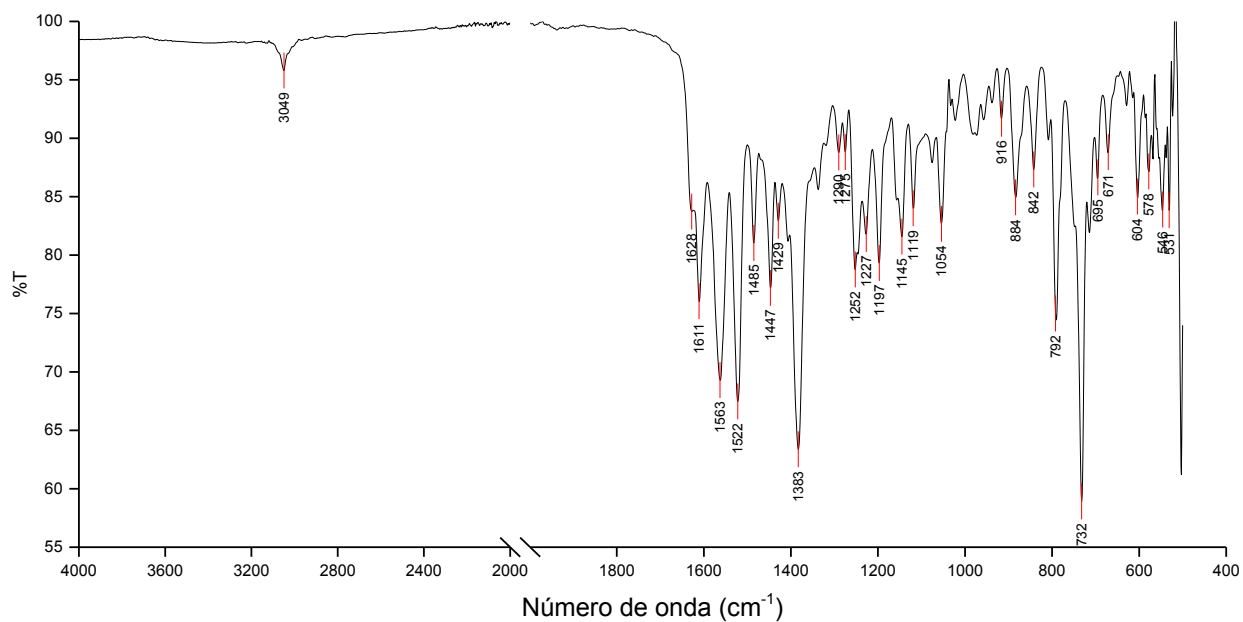
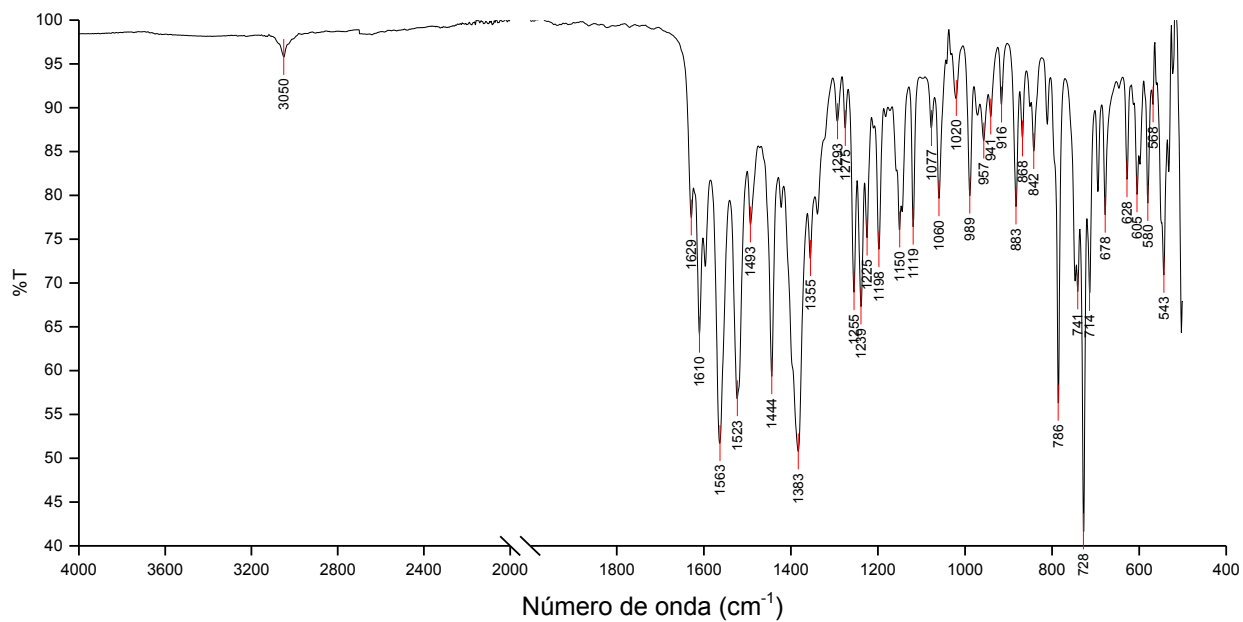
10.5 PrL₁₋₂10.6 NdL₁₋₂

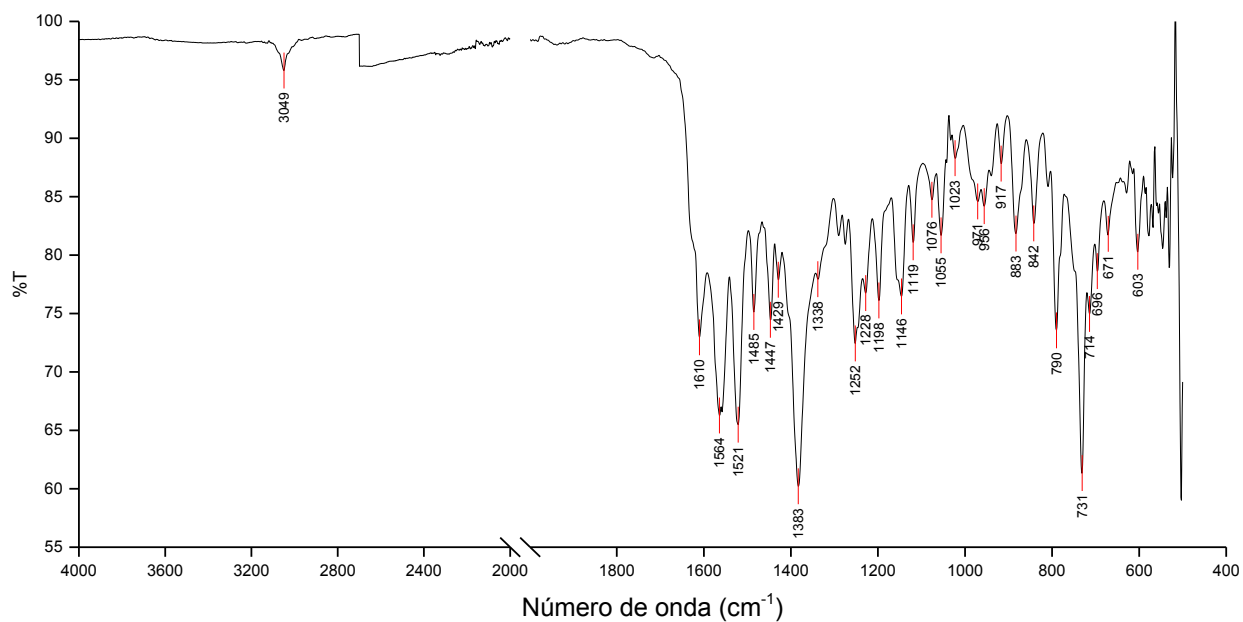
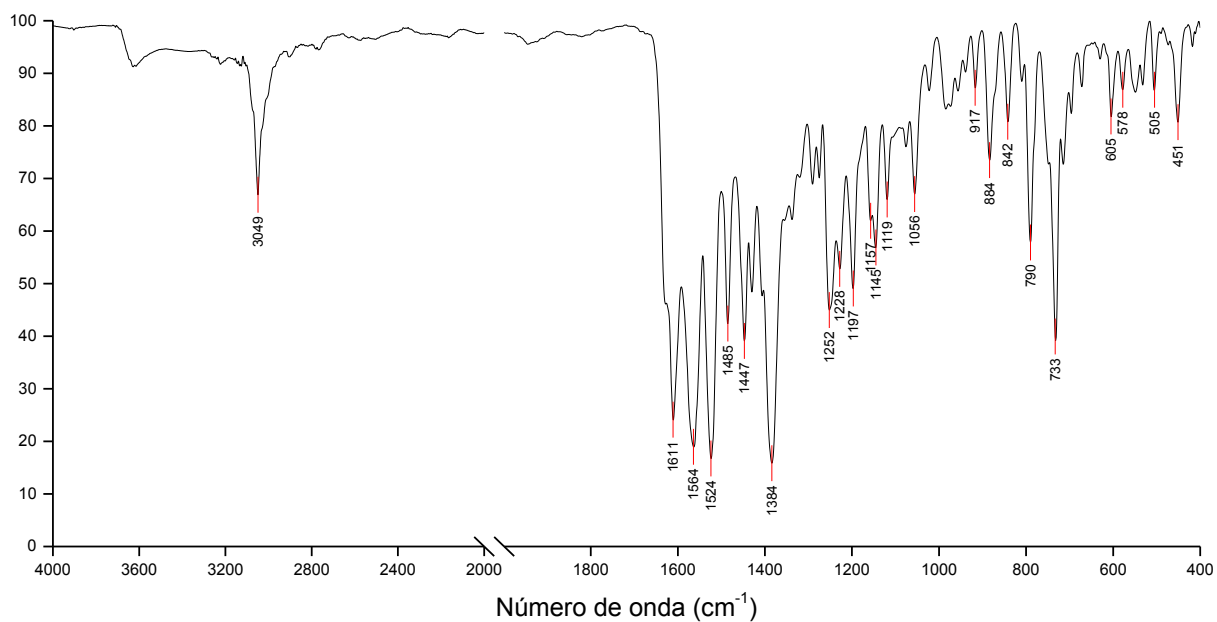
10.7 SmL₁₋₂10.8 EuL₁₋₂

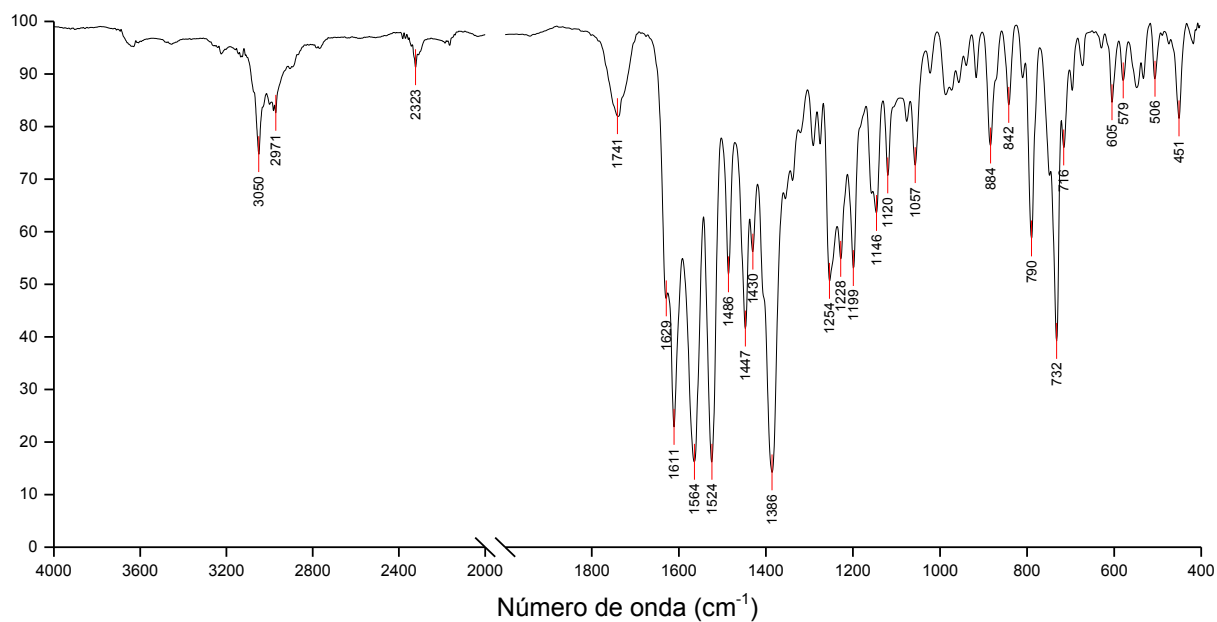
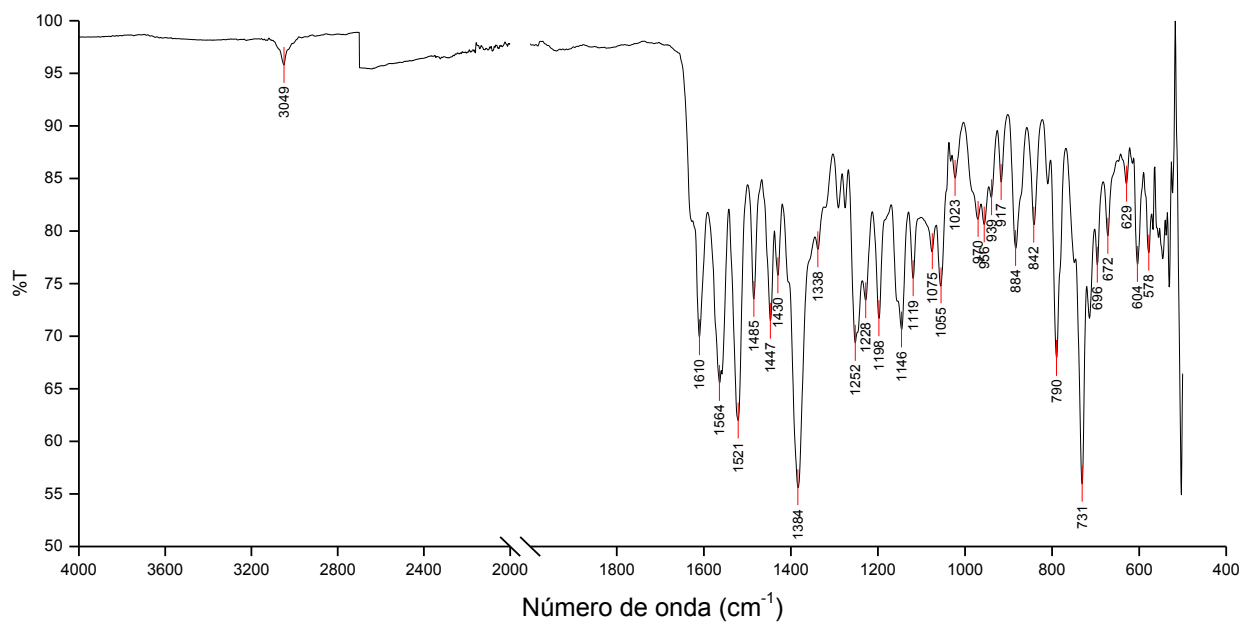
10.9 GdL₁₋₂10.10 TbL₁₋₂

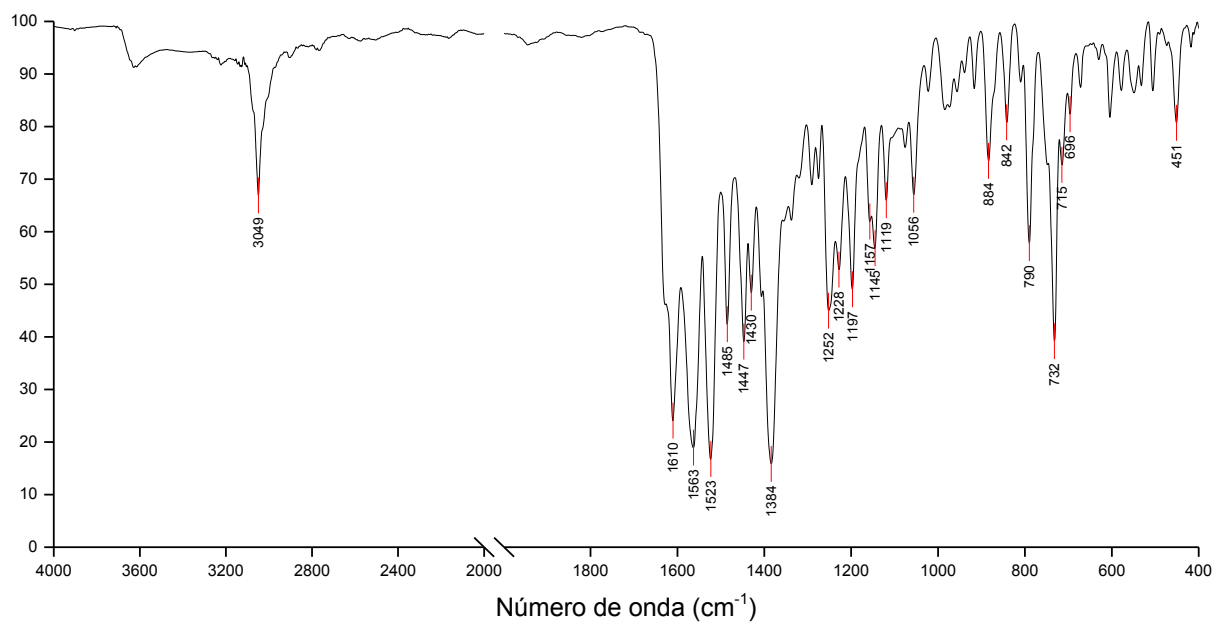
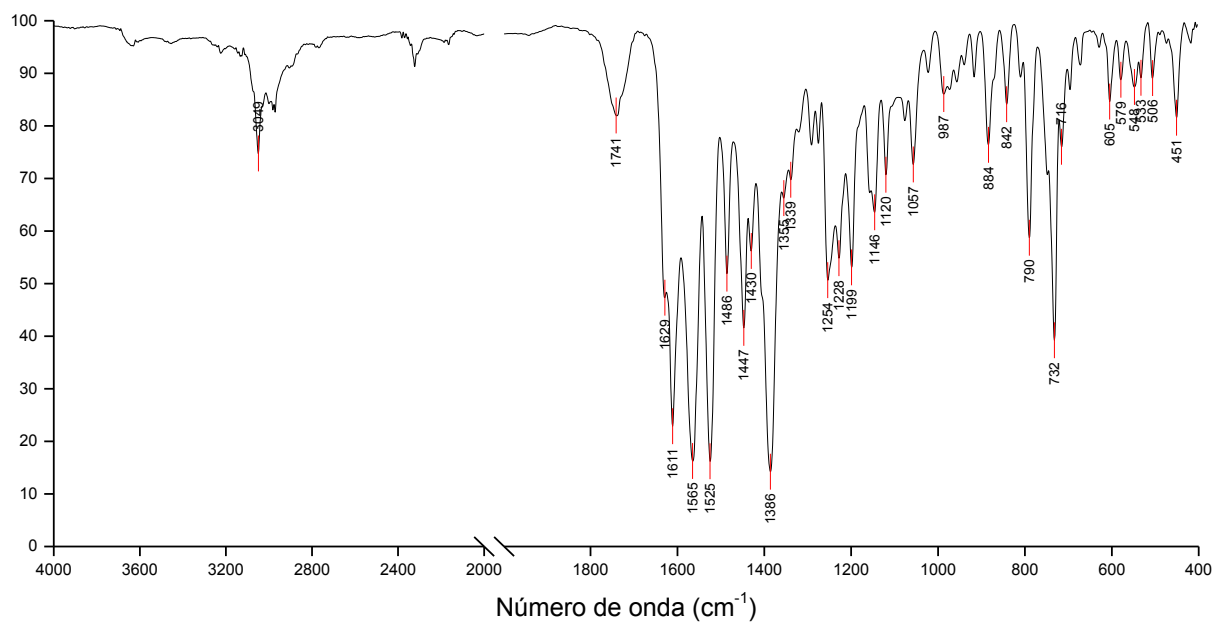
10.11 DyL₁₋₂10.12 ErL₁₋₂

10.13 YbL₁₋₂10.14 PrL₂₋₃

10.15 NdL₂₋₃10.16 SmL₂₋₃

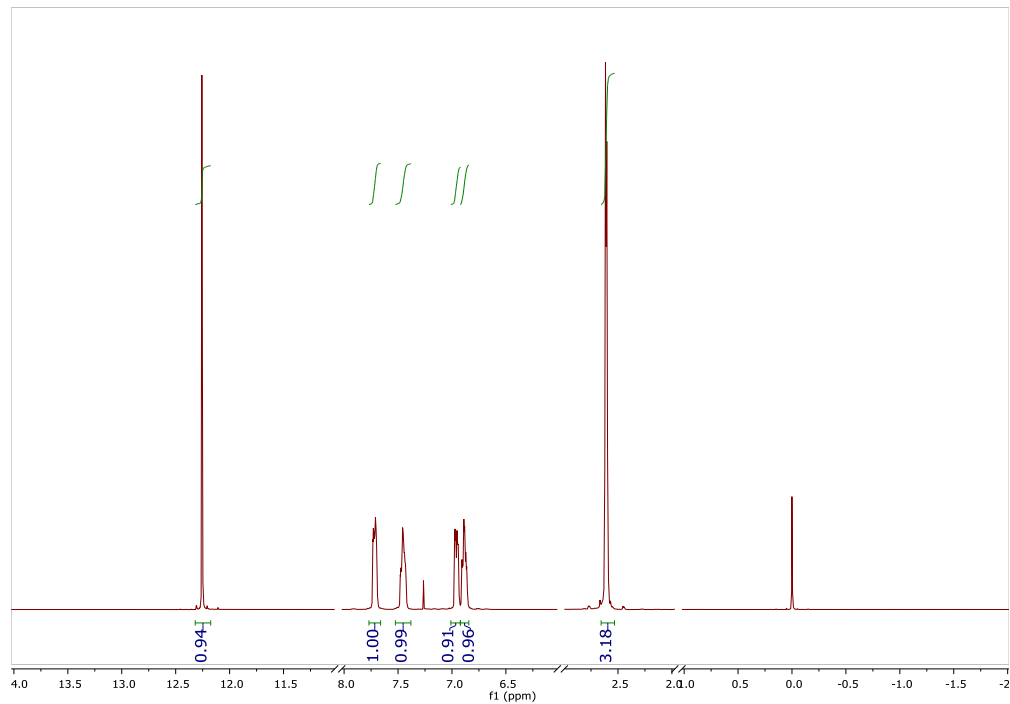
10.17 EuL_{2-3} 10.18 GdL_{2-3} 

10.19 TbL_{2-3} 10.20 DyL_{2-3} 

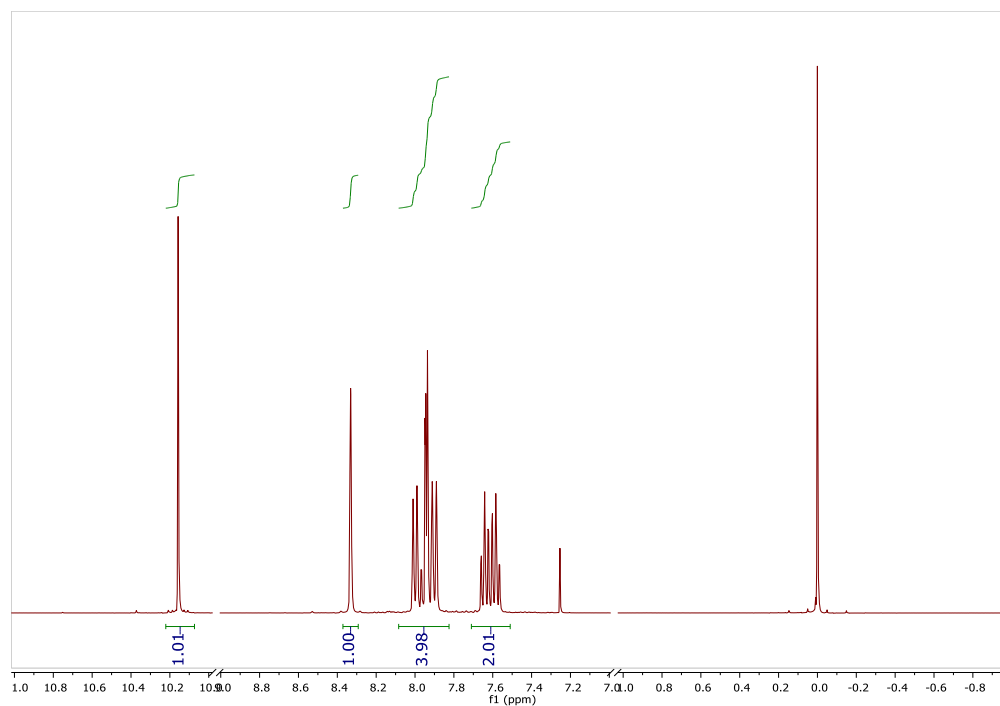
10.21 ErL₂₋₃10.22 YbL₂₋₃

11 ANEXO 2: RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

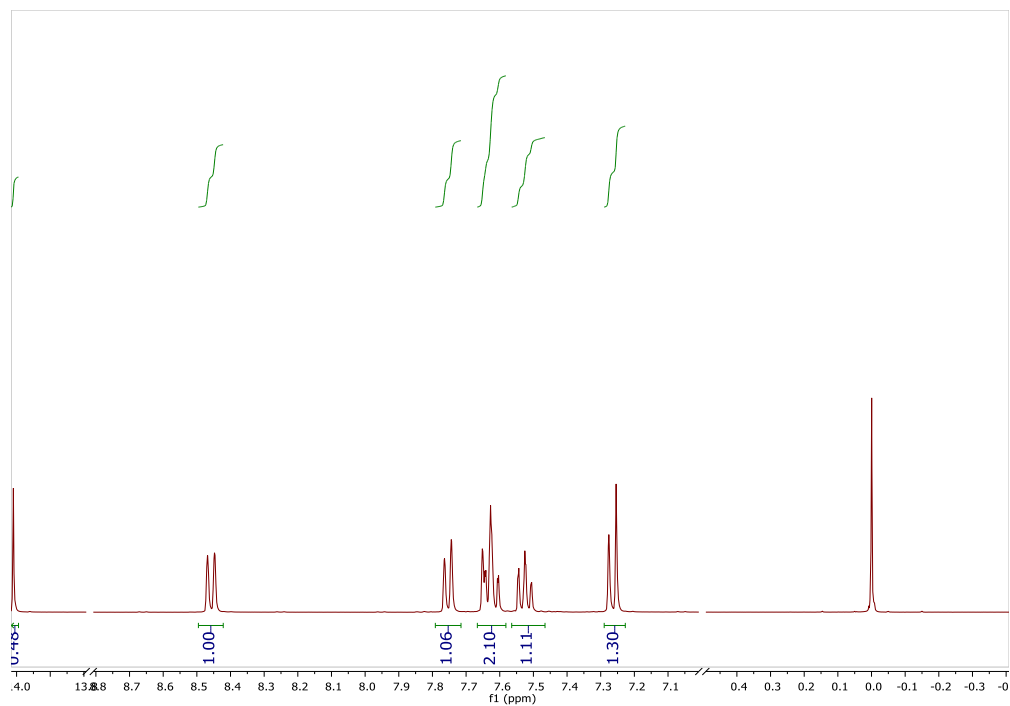
11.1 2-hidroxiacetofenona



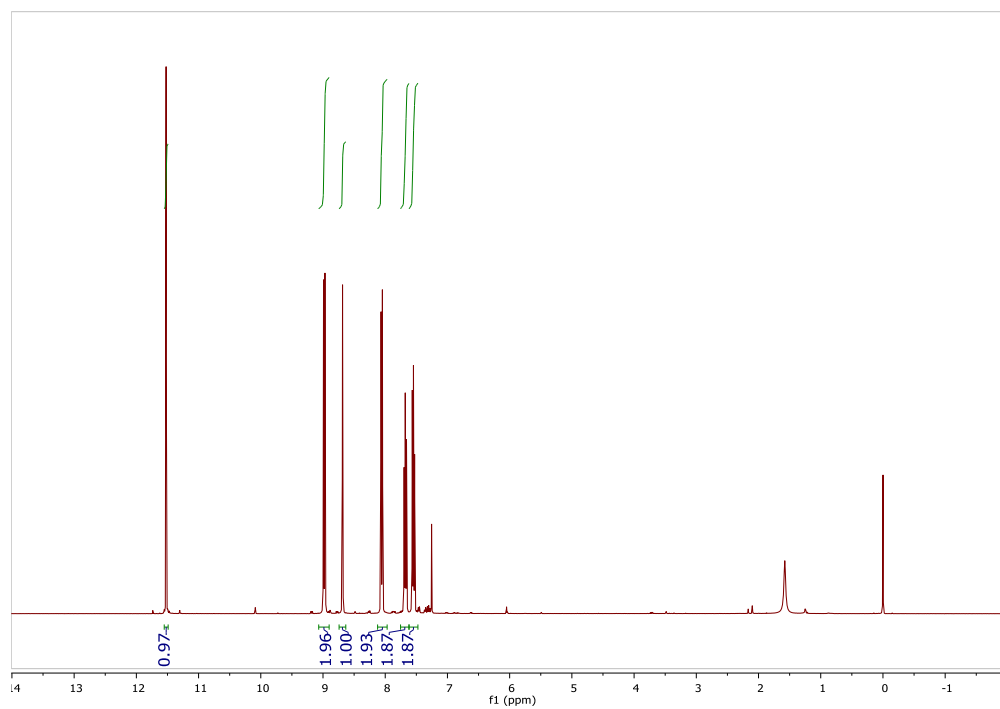
11.2 2-naftaldehido



11.3 1-hidroxi-2-acetonaftona

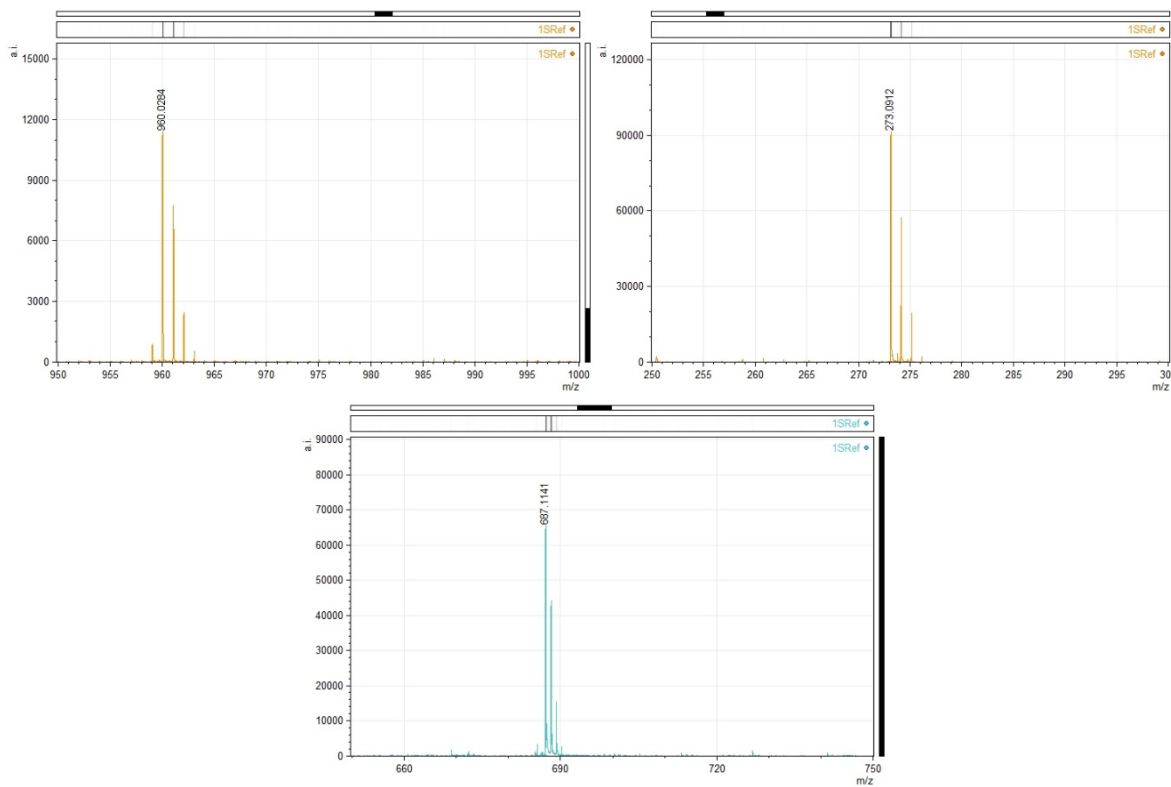


11.4 9-antracenaldehido

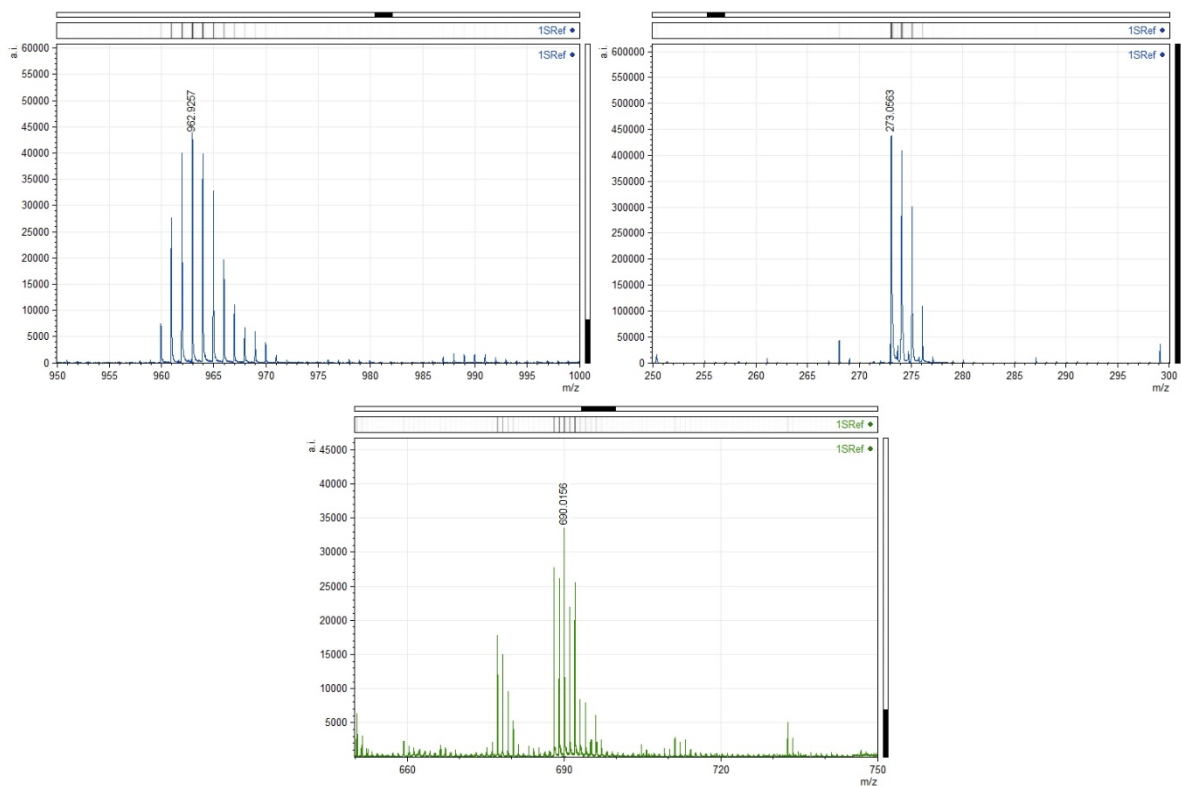


12 ANEXO 3: ESPECTROMETRÍA DE MASAS

12.1 Serie del ligante L1₂

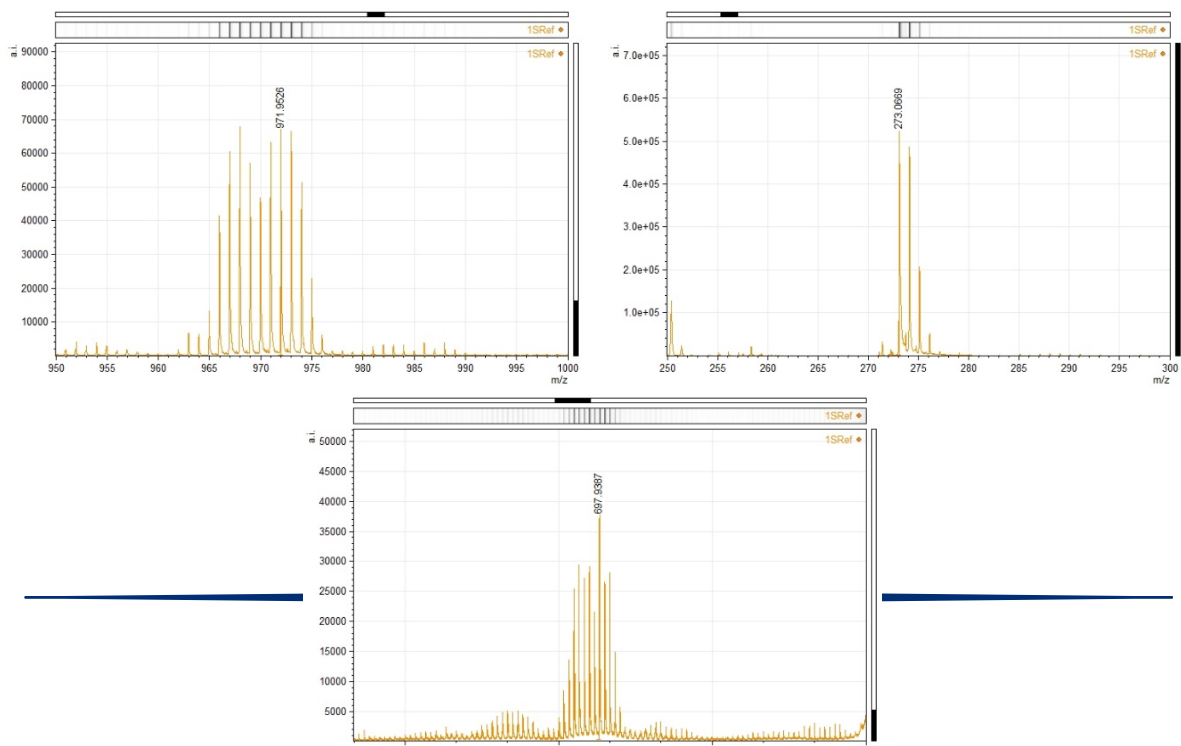


12.1.1 PrL₁₋₂

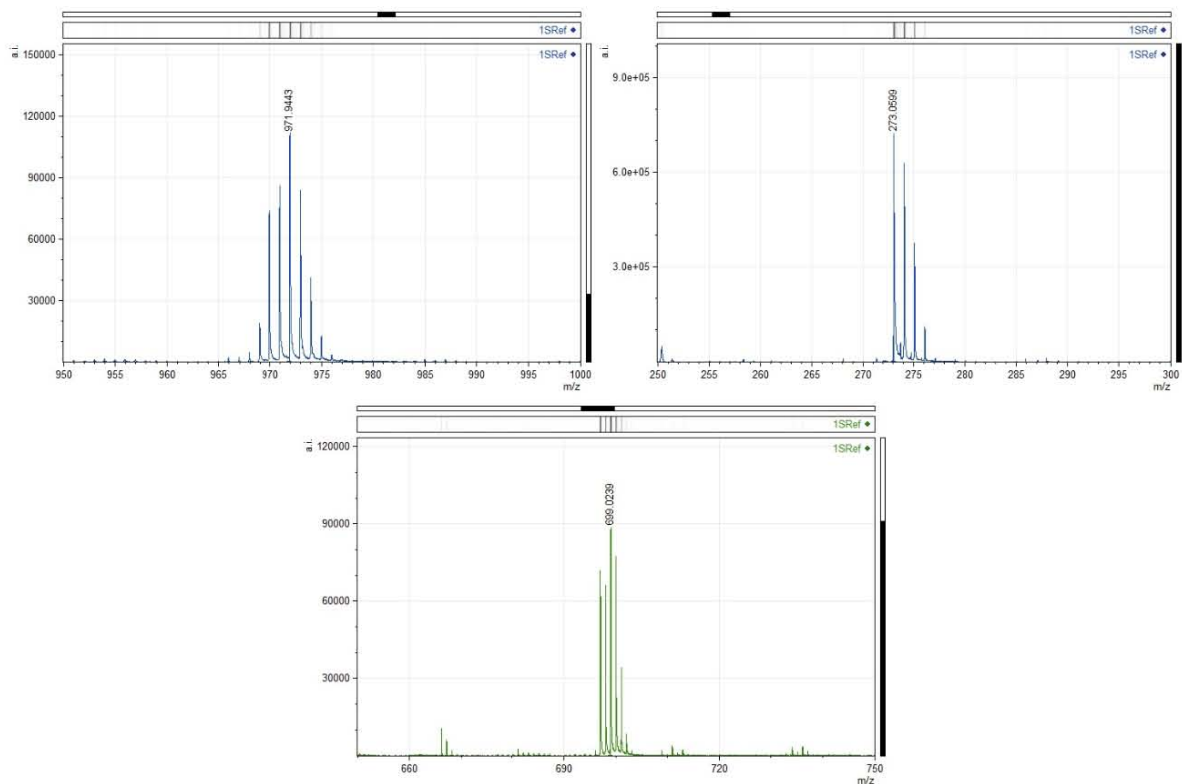


12.1.2 NdL1.2

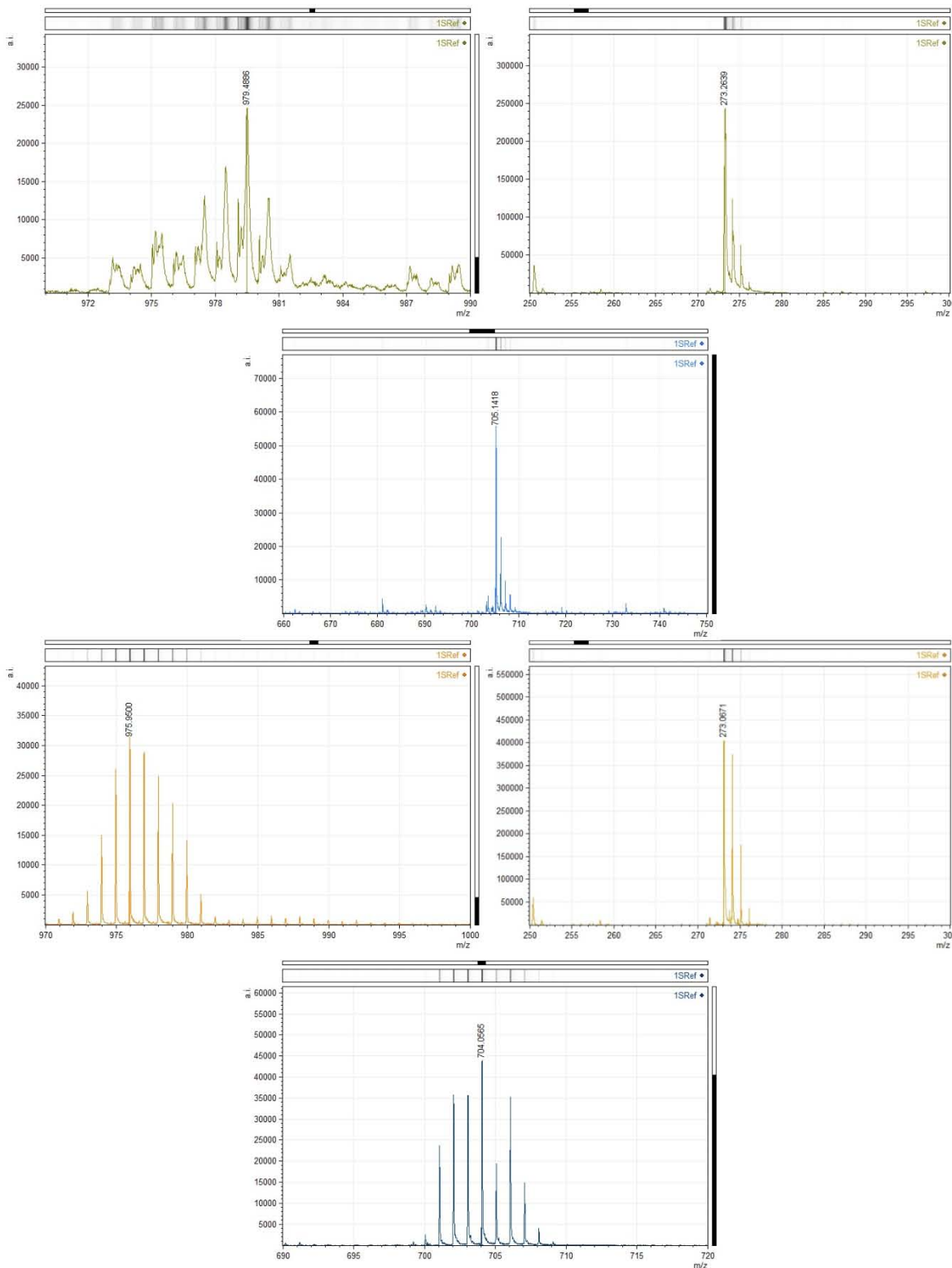
12.1.3 SmL1.2



12.1.4 EuL1.2



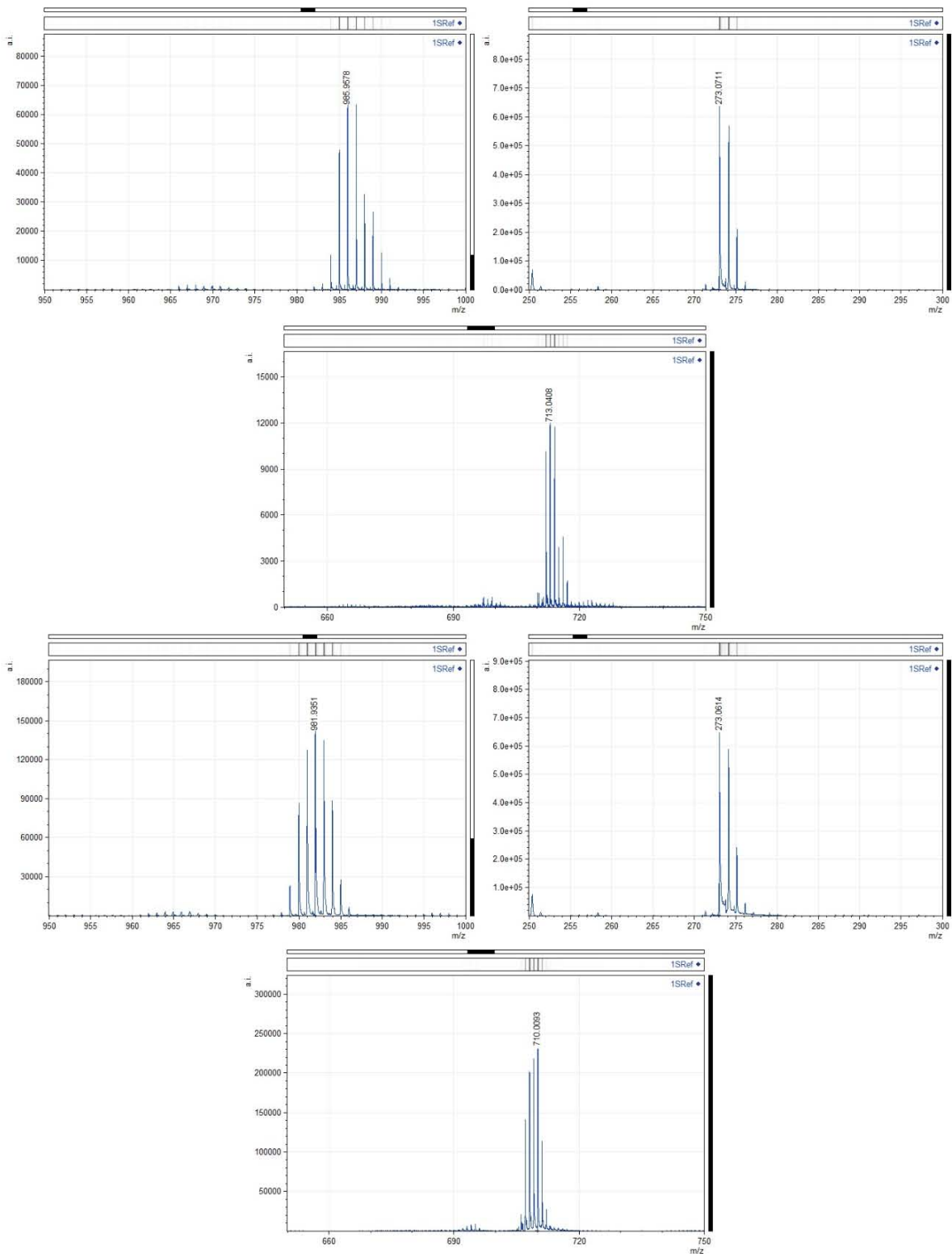
12.1.5 GdL1.2



12.1.6 TbL1.2



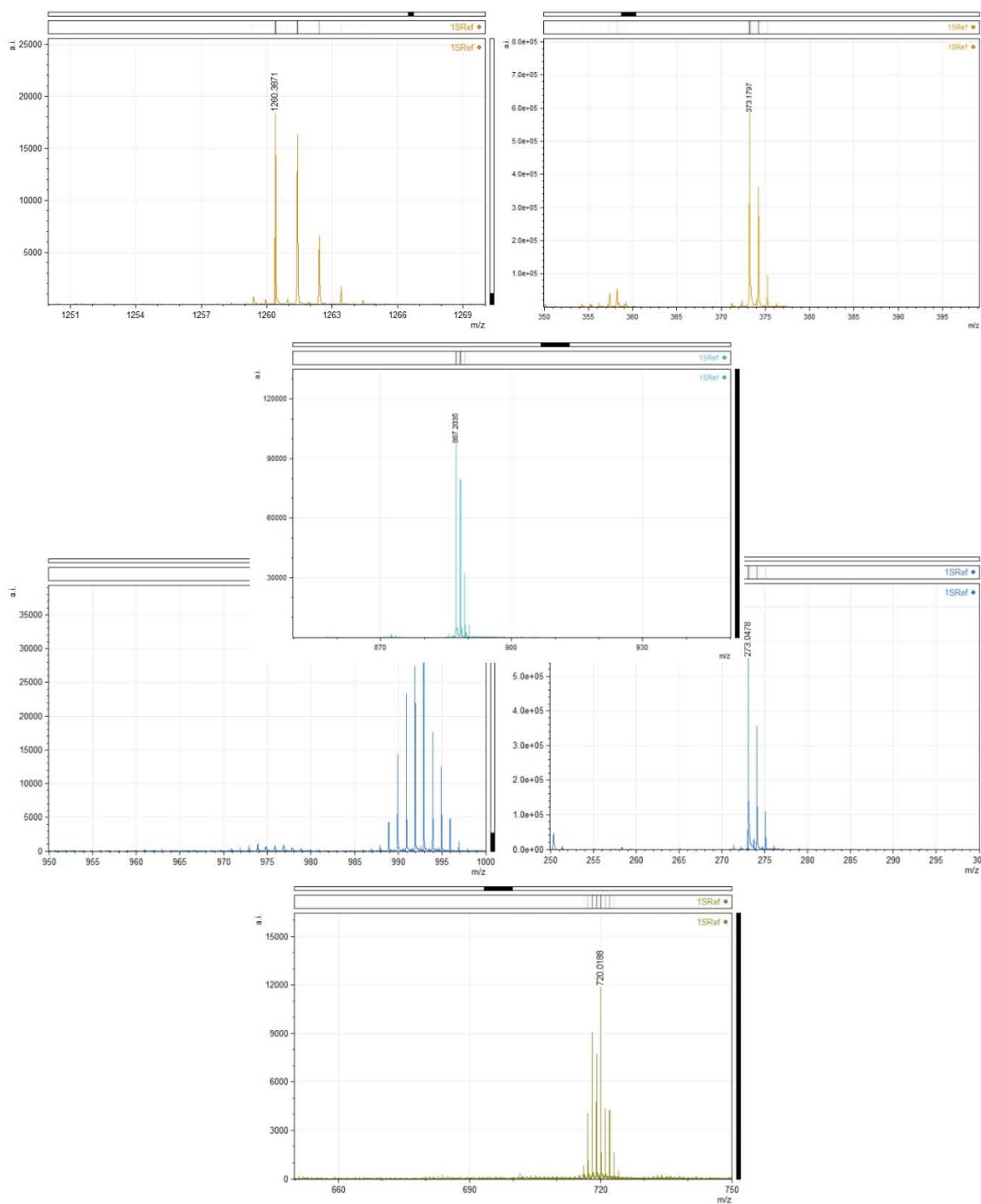
12.1.7 DyL1₂



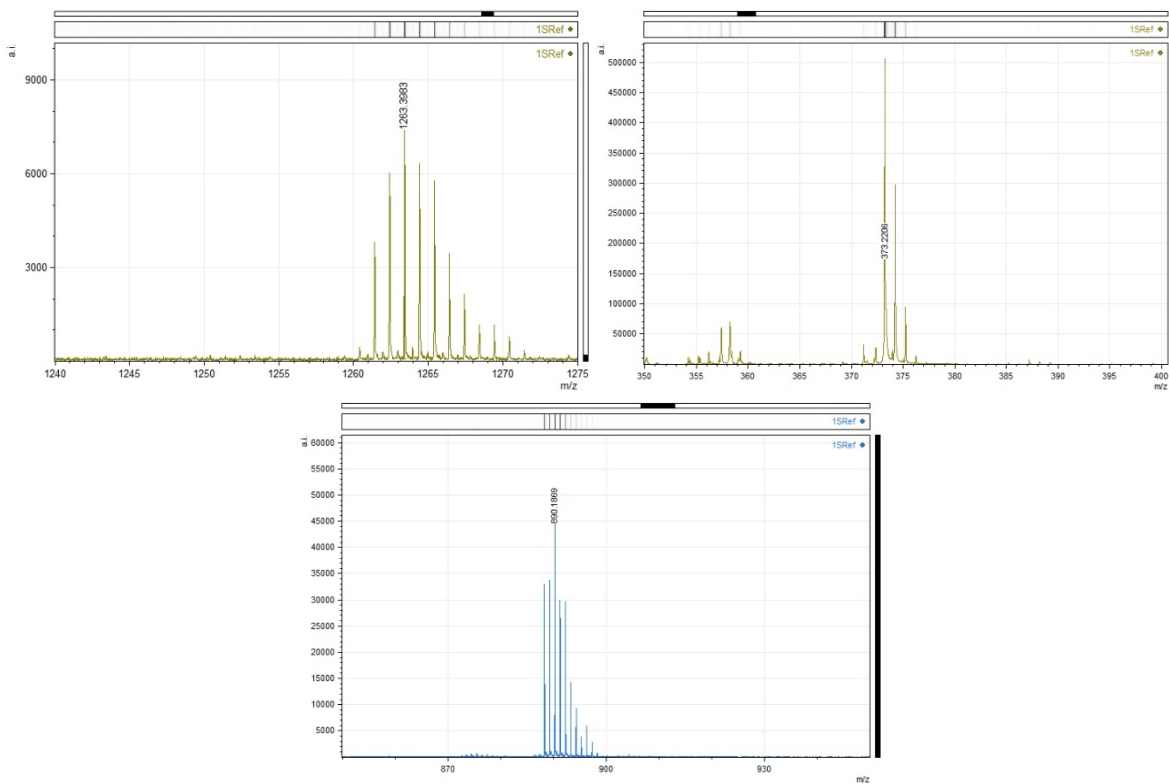
12.1.8 ErL1₂



12.1.9 YbL1.2

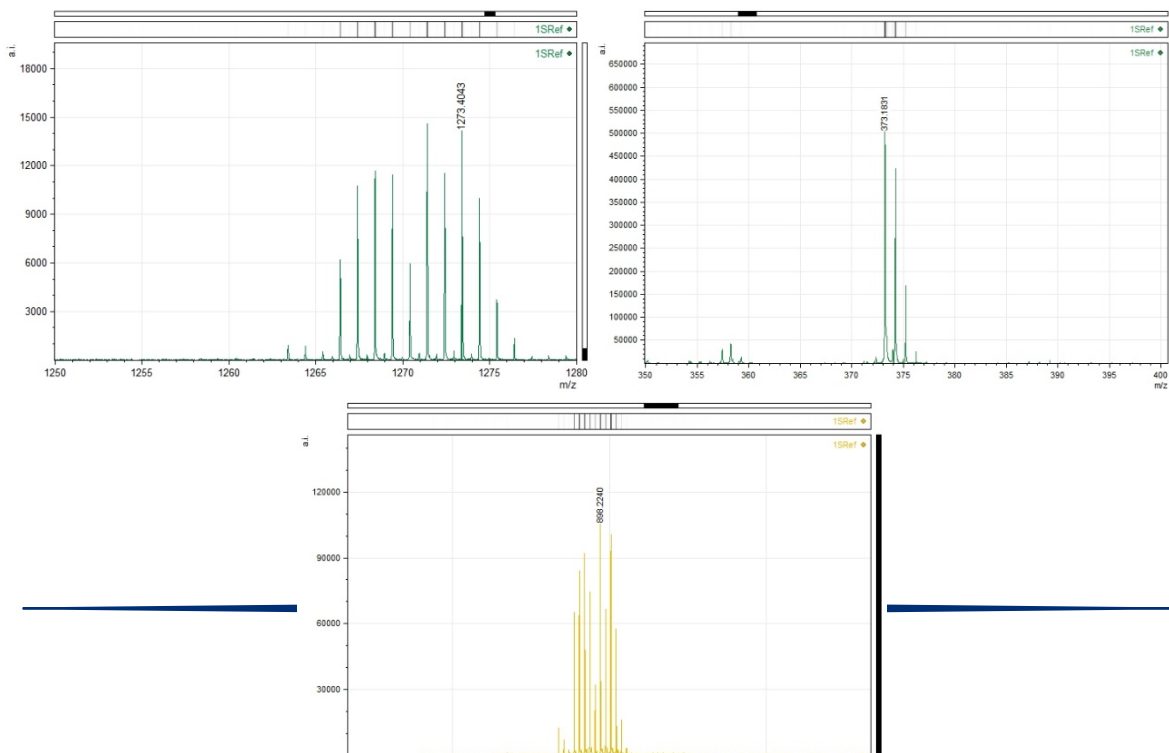
12.2 Serie del ligante L₂₋₃12.2.1 PrL₂₋₃

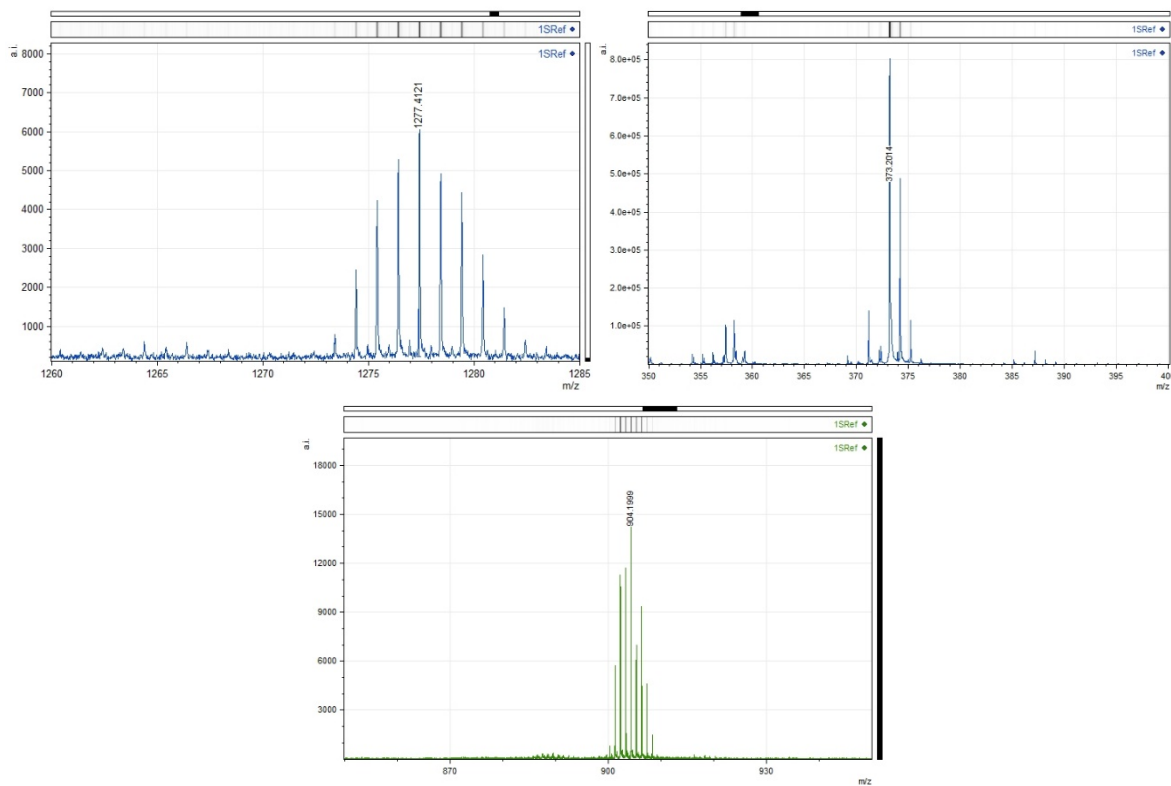




12.2.2 NdL₂₋₃

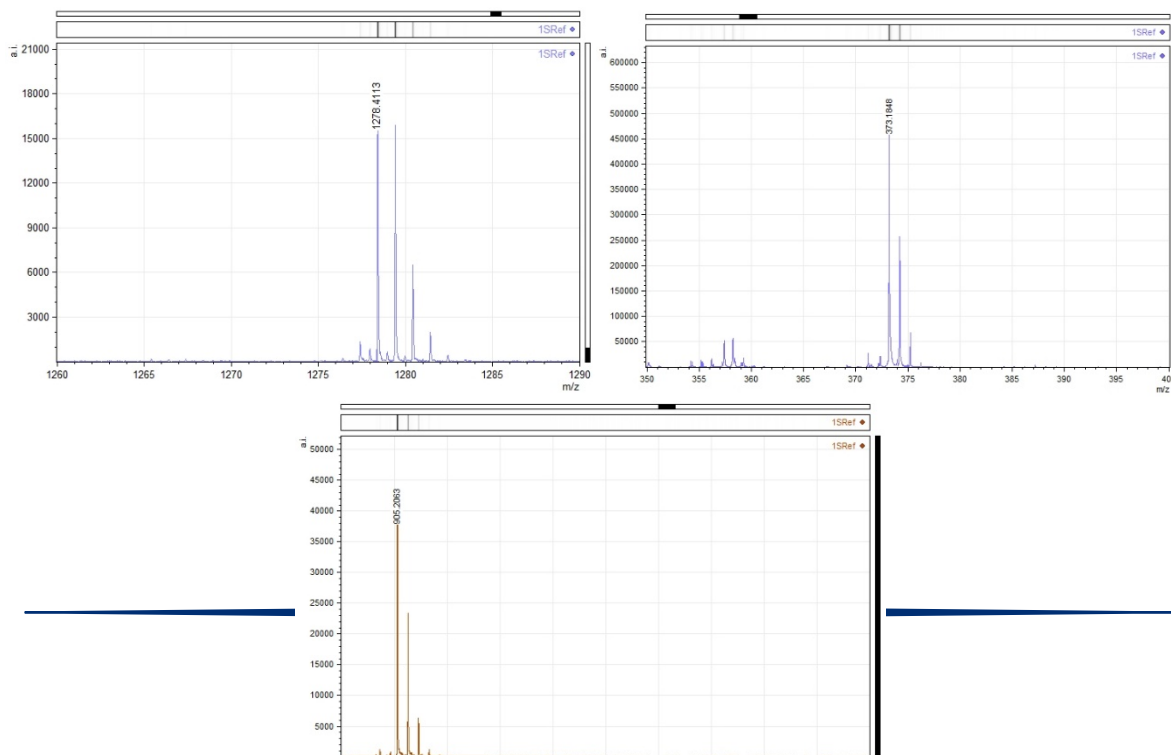
12.2.3 SmL₂₋₃

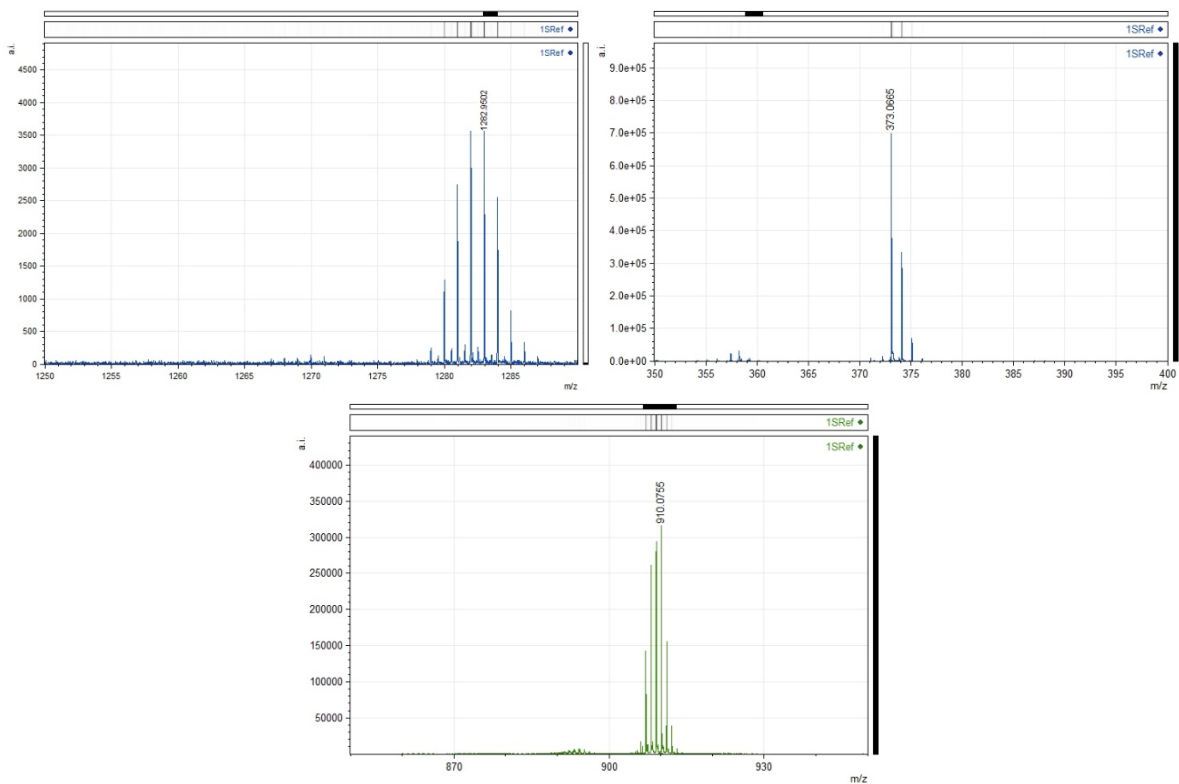




12.2.4 GdL₂₋₃

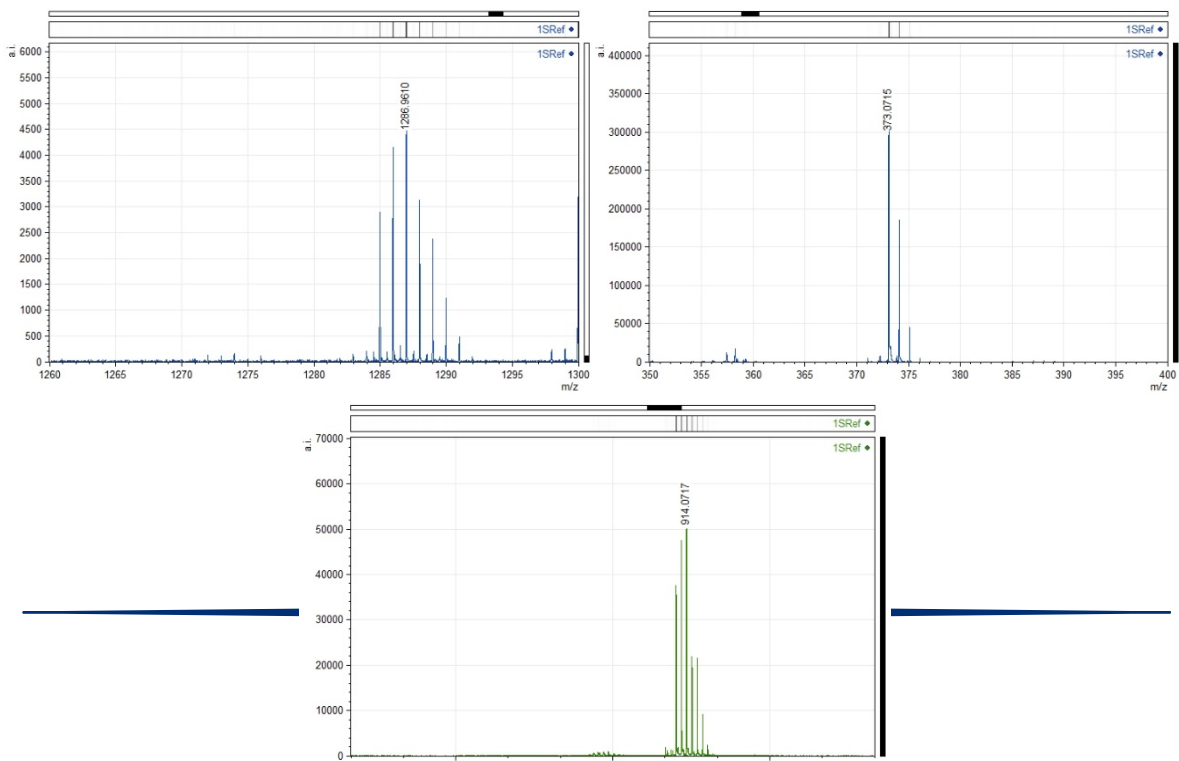
12.2.5 TbL₂₋₃

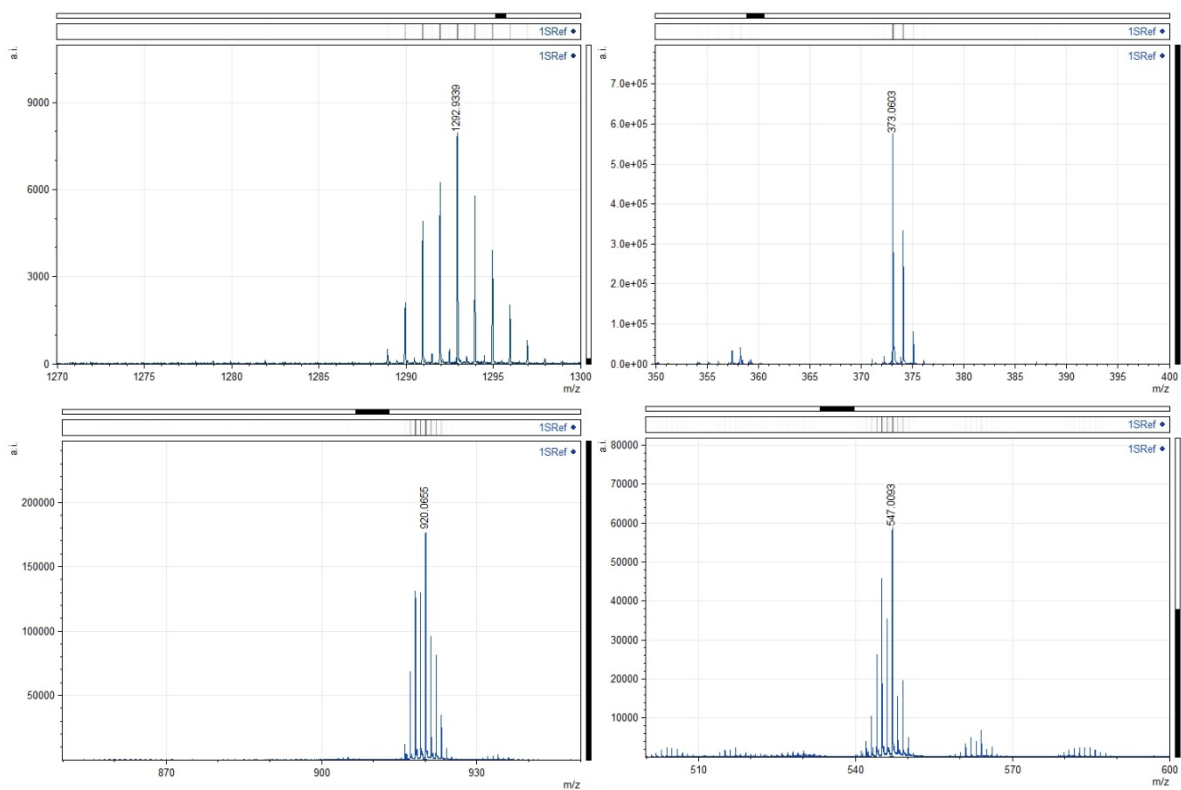




12.2.6 DyL₂₋₃

12.2.7 ErL₂₋₃





12.2.8 YbL₂₋₃