



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE IONES LANTÁNIDO (III) CON UN
LIGANTE DERIVADO DE CUMARINA. ESTUDIO DE PROPIEDADES ÓPTICAS.**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. ÓSCAR GUZMÁN MÉNDEZ

DRA. LAURA GASQUE SILVA

FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, NOVIEMBRE 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: Dra. Silvia Elena Castillo Blum

VOCAL: Dr. Alberto Rojas Hernández

VOCAL: Dr. Vojtech Jancik

VOCAL: Dra. Verónica García Montalvo

SECRETARIA: Dra. Claudia Paola Gómez Tagle Chávez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 216, División de estudios de posgrado, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Facultad de Química, UNAM.

Dra. Laura Gasque Silva

ASESORA DEL TEMA

Q. Óscar Guzmán Méndez

SUSTENTANTE

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por brindarme una formación de calidad de excelencia.

A CONACYT por la beca otorgada para la realización de estudios de posgrado.

A la Dra. Laura Gasque por su apoyo y asesoría en el desarrollo de este proyecto a lo largo de todos estos años.

Al jurado asignado por la Coordinación del Posgrado formado por la Dra. Silvia Castillo Blum, el Dr. Alberto Rojas, a la Dra. Verónica García Montalvo, al Dr. Vojtech Jancik y a la Dra. Paola Gómez-Tagle.

Al Dr. David Díaz por la facilitación del equipo de absorción.

Al Dr. Federico González García de la UAM-I por la excelente asesoría y apoyo para los estudios de fotoluminiscencia.

Al Dr. Héctor García Ortega por el apoyo para la síntesis del ligante orgánico.

Al Dr. Marcos Flores Álamo y Dr. Sylvain Bernés por los estudios de difracción de Rayos X de monocristal, a la Dra. Nuria Aliga Alcalde por los estudios de espectrometría de masas.

A Alberto Huerta por la facilitación de los equipos de IR y de susceptibilidad magnética.

A mis compañeros de laboratorio: Alan Mendieta, Juan Manuel Campos y Édgar Zermeño. Realmente fue una etapa única, intensa y divertida.

CONTENIDO

1	ABREVIATURAS	6
2	RESUMEN	7
3	MARCO TEÓRICO	8
3.1	Generalidades de los lantánidos	8
3.2	Contracción lantánida	9
3.3	Química de coordinación de iones lantánidos(III)	11
3.4	Propiedades luminiscentes	14
3.4.1	Luminiscencia	14
3.4.2	Niveles electrónicos.....	16
3.4.3	Transiciones electrónicas	19
3.5	Aplicaciones	20
3.6	Sensibilización de luminiscencia de lantánidos	21
3.6.1	Efecto antena.....	21
3.6.2	Emisión del lantánido vía efecto antena.....	22
3.6.3	Mecanismos de transferencia de energía.....	24
3.6.4	Eficiencia de luminiscencia	27
4	ANTECEDENTES	31
5	OBJETIVOS E HIPÓTESIS	37
5.1	Objetivo general	37
5.2	Objetivos particulares	37
5.3	Hipótesis	37
6	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	38
6.1	Información general	38
6.1.1	Reactivos	38
6.1.2	Equipos.....	38
6.2	Determinación de estructuras de Rayos X de monocristal	41
6.3	Detalles computacionales	44
6.4	Síntesis del ligante	44

6.5	Síntesis de compuestos de coordinación de iones lantánidos(III)	45
7	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	51
7.1	Espectroscopía vibracional	51
7.2	Espectrometría de masas	54
7.3	Resonancia magnética nuclear (¹ H-RMN)	58
7.4	Susceptibilidad magnética	60
7.5	Difracción de rayos X (monocristal)	61
7.6	Espectroscopía de absorción en estado sólido	76
7.7	Fotoluminiscencia en estado sólido	80
7.8	Espectroscopía de absorción en disolución	96
7.9	Fotoluminiscencia en disolución	99
7.9.1	Espectros de emisión.....	99
7.9.2	Espectros de excitación.....	104
7.9.3	Rendimientos cuánticos y tiempos de vida.....	105
7.10	Propuesta fotofísica del ligante HCum y los compuestos de coordinación LnCum	115
8	CONCLUSIONES, APORTACIONES Y PERSPECTIVAS	123
8.1	CONCLUSIONES	123
8.2	APORTACIONES	124
8.3	PERSPECTIVAS	124
9	ANEXOS	126
9.1	Ligante HCum	126
9.2	Espectroscopía vibracional	127
9.3	Espectrometría de masas	134
9.4	Tiempos de vida (estado sólido)	148
9.5	Espectroscopía electrónica (disolución)	150
9.6	Espectros comparativos de absorción vs excitación	153

1 ABREVIATURAS

Ln	Lantánido
Z	Número atómico
NC	Número de coordinación
NIR	<i>Near infrared</i> , Región del infrarrojo cercano
UV	Región del ultravioleta
DMSO-d6	Dimetilsulfóxido deuterado
ISC	<i>Intersystem crossing</i> , entrecruzamiento de sistemas
IC	<i>Internal conversion</i> , conversión interna
τ	Tiempo de vida
λ	Longitud de onda
ϵ	Coefficiente de absortividad molar
ϕ	Rendimiento cuántico
S _n	Estado singlete; donde n= 0, 1, 2...
T _n	Estado triplete; donde n= 0, 1, 2...
HCum	Ligante (3-acetil-4-hidroxi-2H-cromen-2-ona)
LnCum	Compuesto de coordinación
J	Constante de acoplamiento en RMN

2 RESUMEN

Dentro de este trabajo experimental se presenta la síntesis de una serie de compuestos de coordinación de iones lantánidos(III) y el ligante *HCum* (3-acetil-4-hidroxi-2H-cromen-2-ona), a los que se llamará *LnCum*, con fórmula general $\text{Ln}(\text{Cum})_3 \cdot \text{X} \cdot \text{Y}$, donde ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$; $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Y} = \text{EtOH}$ o MeOH). Éstos se caracterizaron mediante análisis elemental, espectroscopía vibracional (IR), susceptibilidad magnética, resonancia magnética nuclear (^1H -RMN) y espectrometría de masas.

Se obtuvieron monocristales de *CeCum* (**3**), *SmCum* (**6**), *EuCum* (**7**), *TbCum* (**9**), *DyCum* (**10**) e *YbCum* (**14**), los cuales fueron analizados por difracción de Rayos X. Para (**3**) el número de coordinación es nueve y la geometría es de antiprisma cuadrado monocubierto distorsionado. Para el resto de los compuestos, el número de coordinación fue ocho y su geometría es un prisma trigonal bicubierto con caras cuadradas. En todas las estructuras moleculares de los complejos se coordinan tres moléculas del ligante *Cum* de manera bidentada y el resto de posiciones son ocupadas por H_2O y metanol o etanol.

Los estudios de fotoluminiscencia en estado sólido muestran las emisiones típicamente observadas para cada uno de los iones lantánidos(III) excepto para *LaCum* (**2**), *CeCum* (**3**), *GdCum* (**8**) y *LuCum* (**15**). La fotoluminiscencia en disolución únicamente se estudió para el ligante *HCum* (**1**), *SmCum* (**6**), *EuCum* [**7**], *TbCum* [**9**], *DyCum* [**10**] y *TmCum* [**13**]. Se determinaron tiempos de vida en estado sólido y en disolución (etanol y THF). Los rendimientos cuánticos de estos compuestos de coordinación fueron medidos únicamente en etanol. A partir de los resultados experimentales, se propone un mecanismo fotofísico que apoyado con cálculos computacionales tipo TD- DFT trata de explicar el por qué *Cum* resultó ser una eficiente antena para la sensibilización de algunos iones lantánidos(III).

3 MARCO TEÓRICO

3.1 GENERALIDADES DE LOS LANTÁNIDOS

Los lantánidos o lantanoides son elementos químicos que forman parte de la primera serie de metales de transición interna. Esta serie está compuesta por 14 elementos químicos va desde Ce (Z=58) hasta Lu (Z= 71) y tiene una configuración electrónica general $[_{54}\text{Xe}]4f^n5d^16s^2$.

El estado de oxidación más común para estos elementos es de 3+. Los iones lantánidos, Ln^{3+} , poseen una configuración electrónica característica $[_{54}\text{Xe}]4f^n$, donde $n=1-14$, $n=1$ para Ce(III) y $n=14$ para Lu(III).^{1,2}

Tabla 3.1.1 Configuraciones electrónicas de los iones lantánidos en sus estados de oxidación más comunes. (Ref. 1)

Átomo	Ln^{3+}	Ln^{4+}	Ln^{2+}
La	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]$	
Ce	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^1$	
Pr	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^2$	
Nd	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^3$	$[\text{Xe}] 4f^4$
Pm	$[\text{Xe}] 4f^5 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^4$	
Sm	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^5$	$[\text{Xe}] 4f^6$
Eu	$[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^6$	$[\text{Xe}] 4f^7$
Gd	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^7$	
Tb	$[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^8$	
Dy	$[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^9$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$
Ho	$[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$	
Er	$[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$	
Tm	$[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{12}$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$
Yb	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$	$[\text{Xe}] 4f^{14}$
Lu	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{14}$	

¹ Huang, C., *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd., Peking, China **2010**, pp. 1-6.

² Housecroft, C. E., Sharpe, A. G., *Inorganic Chemistry*, Second Edition, Pearson, Inglaterra, Prentice Hall, **2005**.

El ordenamiento de los electrones 4f en las configuraciones electrónicas de los iones lantánidos(III) es perfectamente regular en los iones trivalentes desde $4f^1$, Ce(III), hasta $4f^{14}$, Lu(III).³

3.2 CONTRACCIÓN LANTÁNIDA

A lo largo de la serie lantánida, como en cualquier período de la tabla periódica, hay una reducción en el tamaño de los radios atómicos e iónicos, pues conforme se va agregando un electrón más a la subcapa 4f, la carga nuclear efectiva aumenta provocando tal disminución de los radios desde La (III) hasta Lu(III) pero ésta es menor que la que se lleva a cabo en los iones M^{2+} de la primera serie de transición, estos últimos iones tienen un tamaño similar al de los iones lantánidos(III).

La parte radial de los orbitales f es interesante si se compara su tamaño con el de los orbitales ocupados más externos de un átomo, pues para los lantánidos, los orbitales 4f son más internos que los orbitales 5d y 6s.

En algunos textos explican este fenómeno mediante la protección de los electrones f , pues a medida que aumenta la carga nuclear efectiva hay una reducción en el tamaño de estos orbitales, sin embargo, el hecho de que los electrones 4f sean poco penetrantes (ver figura 3.2.1) no provoca un gran efecto pantalla a los electrones 5s, 5p y 5d,⁴ pues el hecho de tener un núcleo altamente cargado produce que los electrones más internos estén sumamente atraídos por éste y necesiten aumentar su velocidad para evitar el colapso con el núcleo (efectos relativistas). Esto genera una alta reducción de estos orbitales y, simultáneamente, produce una expansión de los orbitales f . De esta manera, aunque existe tal reducción en los radios de estos elementos químicos, el porcentaje de reducción es apenas del 15% mientras que en

³ Moeller, T., *J. Chem. Educ.*, **1970**, *47*, 417-423.

⁴ Lloyd, D. R., *J. Chem. Educ.*, **1986**, *63*, 502-503.

la primera serie de transición es de 49% debido a este efecto de contracción de los orbitales más cercanos al núcleo vs la expansión de los orbitales f , es decir, el efecto total origina una menor contracción en la serie lantánida. ⁴

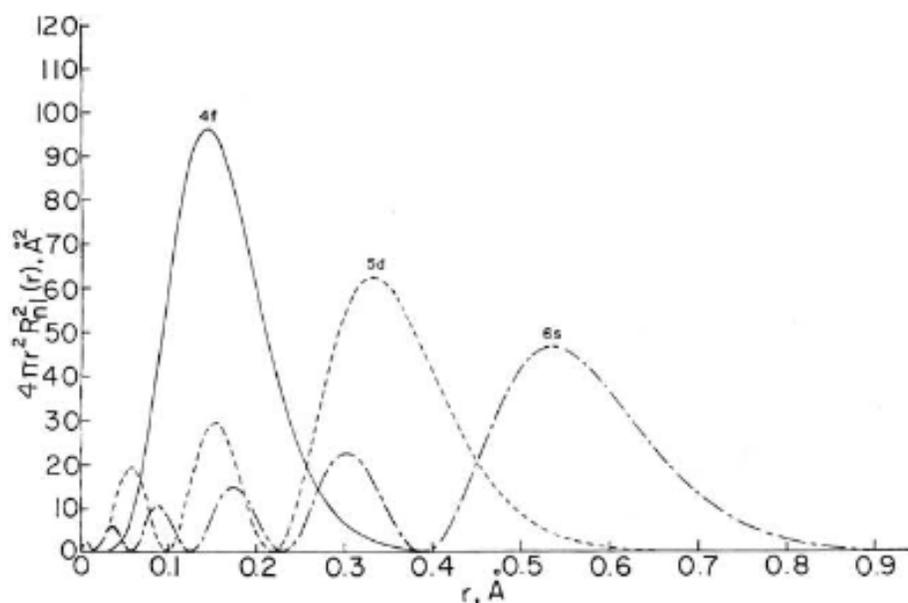


Figura 3.2.1 Función de distribución radial para los orbitales $4f$, $5d$ y $6s$ de Ce (Ref. 5).

En la siguiente figura se muestra la disminución paulatina del radio iónico en la serie lantánida y se observa que sigue una tendencia muy regular. ⁵

⁵ Artizzu, F., Quochi, F., Serpe, A., Sessini, E., Deplano P., *Inorg. Chem. Front.*, **2015**, 2, 213-222.

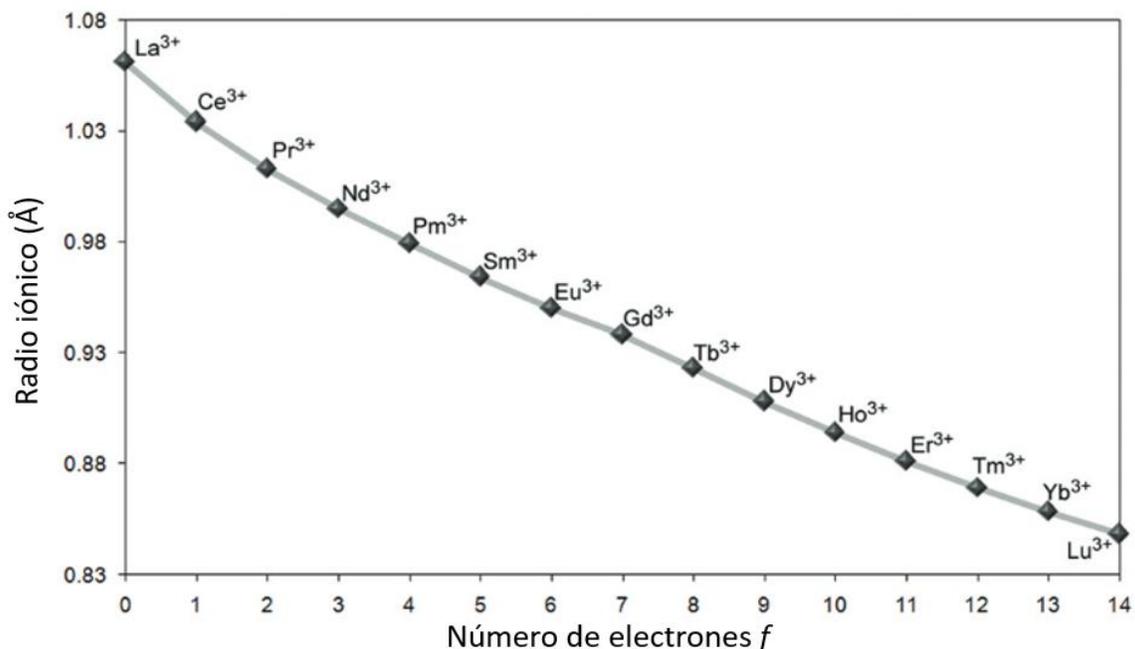


Figura 3.2.2 Radios iónicos de iones lantánidos trivalentes con número de coordinación de seis (Ref. 5).

3.3 QUÍMICA DE COORDINACIÓN DE IONES LANTÁNIDOS(III)

Las interacciones metal-ligante de los compuestos de coordinación de los iones Ln^{3+} pueden ser descritas mediante el modelo de enlace iónico; como consecuencia del alto carácter iónico de los enlaces metal-ligante, los iones Ln^{3+} no poseen marcadas preferencias por geometrías típicas como el caso de los iones de la primera serie de transición, lo cual explica la alta variedad de números de coordinación y geometrías para este tipo de compuestos.⁶

Debido a que los enlaces metal-ligante son principalmente de carácter iónico, los ligandos que coordinan al ion metálico minimizan las repulsiones ligante- ligante, es decir, el tipo de geometría que adoptan los compuestos de coordinación se regirá

⁶ Cotton, S., *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., 2006, pp. 1-7.

por efectos estéricos.⁷ Los números de coordinación (NC) descritos en la literatura para compuestos de coordinación de lantánidos(III) en estado sólido van de dos a doce, siendo los más comunes ocho y nueve.⁷

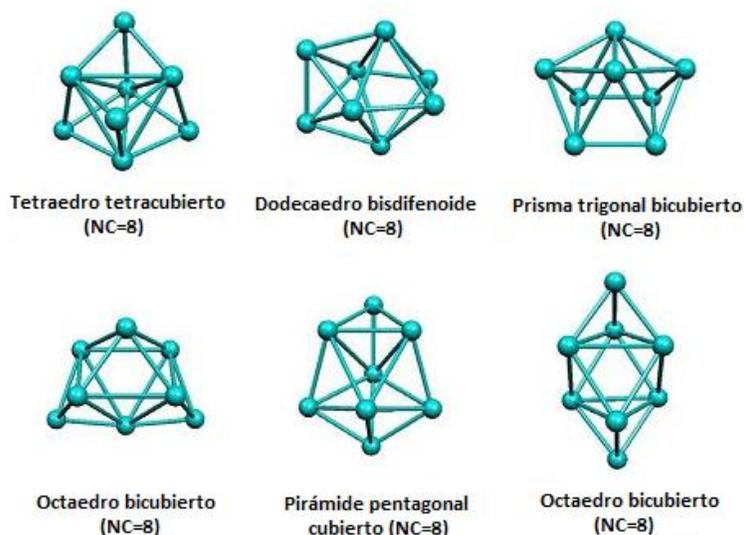


Figura 3.3.1 Geometrías más comunes de los compuestos de coordinación con iones lantánidos(III) con número de coordinación de ocho.

En disolución, los números de coordinación son más difíciles de predecir, pues los iones lantánidos completan sus esferas de coordinación con moléculas de disolvente y/o agua.⁷

Las propiedades de coordinación de los ligantes están determinadas por la naturaleza de los átomos donadores. Los iones lantánidos, según la teoría de ácidos y bases de Pearson y Parr, son ácidos duros y éstos tienen mayor preferencia por enlazarse a bases duras, es decir, prefieren ligantes donadores por átomos de oxígeno y nitrógeno.

Las moléculas de agua y los iones hidróxido son ligantes particularmente preferidos por los iones lantánidos. En disolución acuosa, los ligantes que contienen átomos de

⁷ Binnemans, K., *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 2592-2614.

oxígeno con carga negativa producen compuestos de coordinación con alta estabilidad termodinámica, es decir, son resistentes a la hidrólisis.^{7,8} En disolventes anhidros, los ligandos donadores por nitrógeno, pueden coordinar con mayor fuerza al ion lantánido, aunque éstos se someten a hidrólisis parcial incluso en pequeñas cantidades de agua.^{8,9}

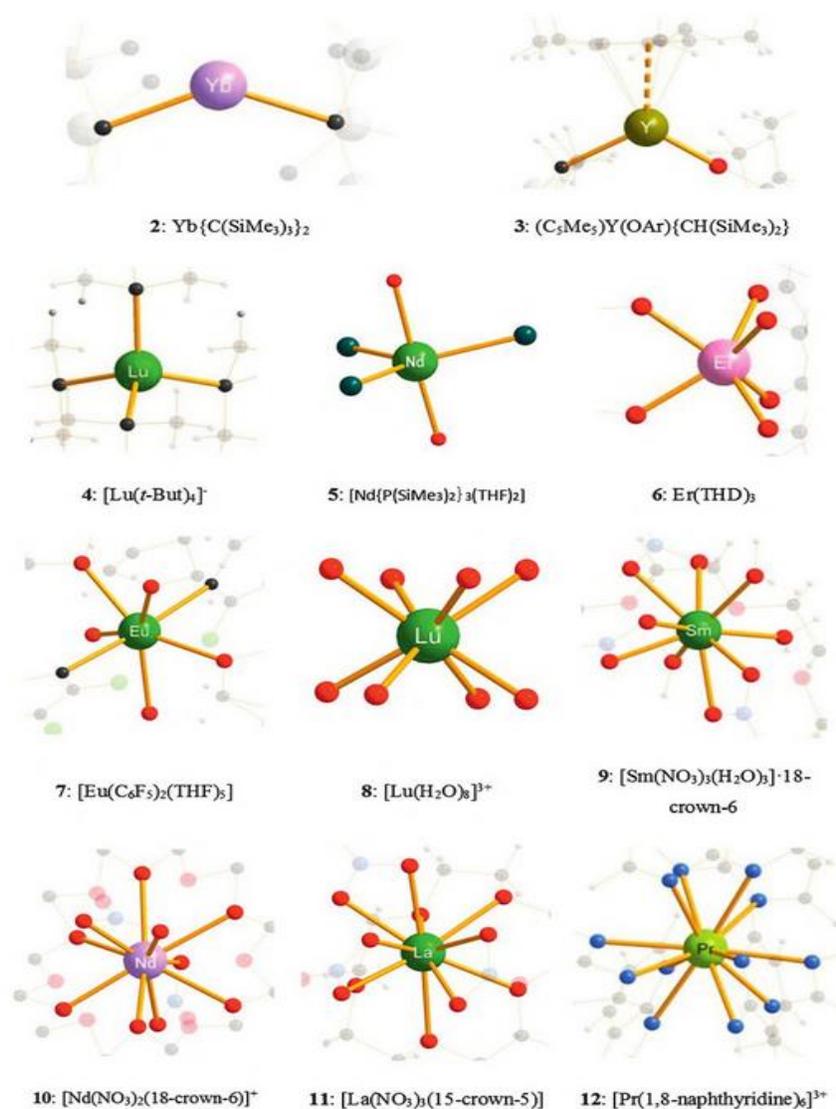


Figura 3.3.2 Ejemplos de compuestos de coordinación de lantánidos (III) con números de coordinación de dos a doce (Ref. 10).

⁸ Gaillard, C., Billard, I., Chaumont, A., Mekki, S., Ouadi, A., Denecke, M. A., Moutiers, G., Wipff, G., *J. Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 8355-8367.

⁹ Prodius, H., Mudrig, A. V., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, **2016**, *50*, 395-420.

3.4 PROPIEDADES LUMINISCENTES

3.4.1 Luminiscencia

Una de las principales características de los iones Ln(III) es su luminiscencia. La luminiscencia es definida como la emisión de luz a partir de un estado excitado electrónico de una molécula, usualmente producido por excitación con luz (fotoluminiscencia), corriente eléctrica o campo eléctrico (electroluminiscencia), o por una reacción química (quimioluminiscencia).¹⁰

Dependiendo del estado de espín inicial (estado emisor) y estado final (generalmente es el estado basal) existen dos categorías de emisión diferentes: fluorescencia y fosforescencia. En el caso de la fluorescencia, la transición no tiene asociado un cambio de espín ($\Delta S=0$) y para la fosforescencia, la transición tiene un cambio de espín asociado ($\Delta S\neq 0$). Con excepción de La(III) y Lu(III), el resto de los iones Ln(III) son luminiscentes y en los espectros de emisión de éstos las bandas asociadas a transiciones $f \rightarrow f$ cubren la región del ultravioleta para Gd(III), la región visible para Tm(III) (azul), Sm(III), (rosa), Eu(III) (rojo), Tb(III) (verde) y Dy(III) (amarillo) hasta la región del infrarrojo del espectro para Nd(III), Yb(III) y Er(III).^{11,12}

¹⁰ Bünzli, J. C., Eliseeva, S. V., *Basic of Lanthanide Photophysics*, Springer Series on Fluorescence Volume 7, **2010**, pp. 1-45.

¹¹ Souza, E. R., Zulato, C. H. F., Mazali, I. O., Sigoli, F. A., *J. Fluoresc.*, **2013**, 23, 939-946.

¹² Ver Ref. 6.

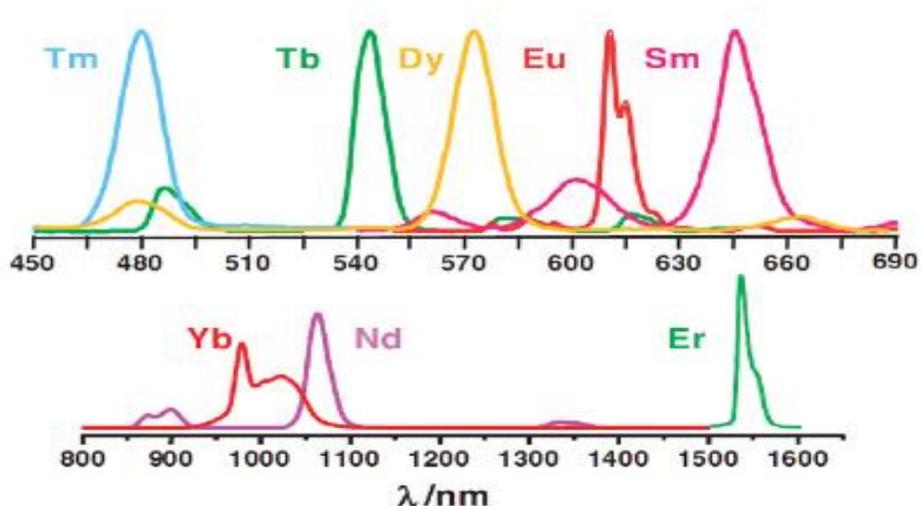


Figura 3.4.1.1 Espectros de emisión para diferentes iones lantánidos(III) (Ref. 10)

En los lantánidos, los orbitales $5s$ y $5p$ son más externos que los orbitales $4f$, éstos últimos están protegidos eficazmente de los efectos producidos por los ligantes y del ambiente químico por lo que los iones lantánidos en sus compuestos de coordinación conservan, en gran medida, las propiedades espectroscópicas de los iones libres.

Las bandas asignadas a transiciones emisivas $f \rightarrow f$ son estrechas porque el reordenamiento posterior a la promoción de un electrón dentro de un orbital $4f$ de alta energía no altera la geometría del estado excitado lo cual explica el por qué las bandas son estrechas y el pequeño desplazamiento de Stokes, el cual no es más que la diferencia de los máximos de longitud de onda entre el espectro de emisión y el espectro de absorción; esta diferencia está relacionada con el grado de distorsión de la molécula en el estado excitado.¹¹

Una situación diferente se observa en especies orgánicas donde la excitación frecuentemente conlleva cambios en la energía produciendo deformaciones en la geometría que conllevan a bandas anchas de emisión y generan grandes desplazamientos de Stokes.

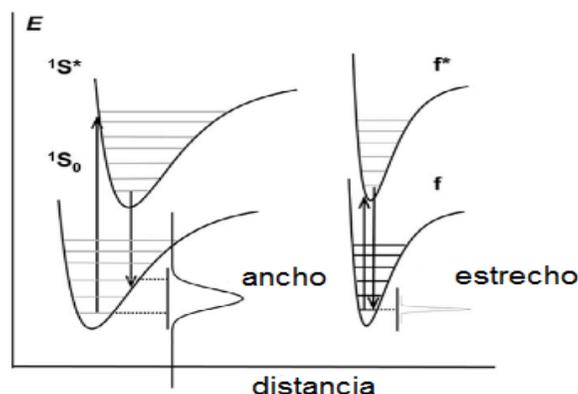


Figura 3.4.1.2 Diagrama comparativo de emisión entre una molécula orgánica (donde la transición que se representa es $1S^* \rightarrow 1S_0$) [izquierda] y un ion Ln^{3+} (donde la transición que se representa es $f^* \rightarrow f$) [derecha] (Ref. 14).

3.4.2 Niveles electrónicos

La estructura electrónica de los iones lantánidos se representa por términos espectroscópicos, los cuales son denotados como $(2S+1)L_J$, donde S es el espín total, L representa el momento orbital angular y J es el momento angular total, $L+S$.^{13,14}

La interacción coulómbica entre los electrones de la capa 4f tiene la mayor contribución al desdoblamiento de la energía generando la separación de términos en el orden de 10^4 cm^{-1} . Cada uno de estos términos es luego desdoblado en el orden de 10^3 cm^{-1} por interacciones de espín-órbita. El acoplamiento espín-órbita da origen a los niveles J de los términos espectroscópicos $(2S+1)L_J$ (ver Figura 3.4.1).⁷

La perturbación de los electrones 4f causada por algún campo cristalino, en un compuesto de coordinación, es muy débil si se compara con las interacciones coulómbicas entre los electrones y el acoplamiento espín-órbita,¹⁵ dicho efecto está en el orden de los cientos de cm^{-1} .

¹³ Ver Ref. 10.

¹⁴ Ver Ref. 6.

De acuerdo con la regla de Hund, el término basal para el ion libre es derivado de los valores más grandes de los números cuánticos L y S mientras que el número J toma valores entre $L-S \leq J \leq L+S$. Para el nivel fundamental, el valor de $J = L-S$ cuando $n < 7$ (La-Lu) y $J = L+S$ para $n \geq 7$ (Gd-Lu).¹⁵⁹

Debido a que la capa 4f en los iones lantánidos no está llena, excepto para Lu(III), existen diferentes arreglos de los electrones 4f que generan diferentes niveles energéticos. En la siguiente tabla se muestra el término espectroscópico y los valores de L, S y J del estado basal para cada uno de los iones trivalentes de la serie lantánida.¹⁵

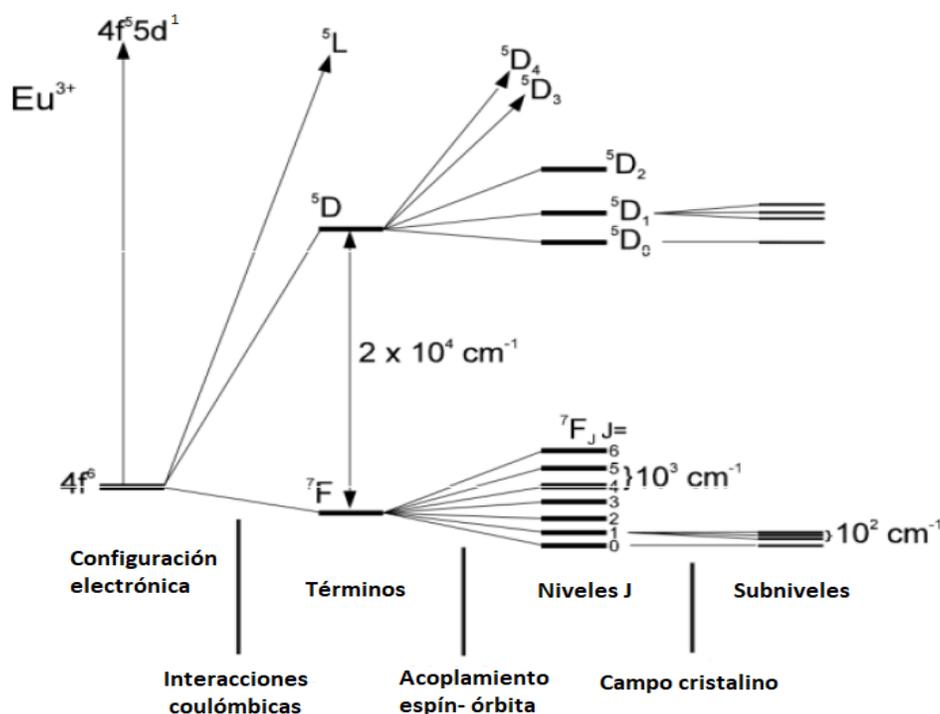


Figura 3.4.2.1 Diferentes niveles energéticos para Eu(III) (su configuración electrónica es $[\text{Xe}] 4f^6$).¹⁶

¹⁵ Bünzli, J. C., Piguet, C., *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 1048-1077.

¹⁶ Binnemans, K., *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *295*, 1-45.

Tabla 3.4.2.1 Configuraciones electrónicas y términos espectroscópicos de los iones lantánidos trivalentes en el estado basal (Ref. 15).

Ion	4f ^a	Número cuántico magnético de subnivel 4f							L	S	J	Término espectroscópico del estado basal
		3	2	1	0	-1	-2	-3				
<i>J = L - S</i>												
La ³⁺	0								0	0	0	¹ S ₀
Ce ³⁺	1	↑							3	1/2	5/2	² F _{5/2}
Pr ³⁺	2	↑	↑						5	1	4	³ H ₄
Nd ³⁺	3	↑	↑	↑					6	3/2	9/2	⁴ I _{9/2}
Pm ³⁺	4	↑	↑	↑	↑				6	2	4	⁵ I ₄
Sm ³⁺	5	↑	↑	↑	↑	↑			5	5/2	5/2	⁶ H _{5/2}
Eu ³⁺	6	↑	↑	↑	↑	↑	↑		3	3	0	⁷ F ₀
<i>J = L + S</i>												
Gd ³⁺	7	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	0	7/2	7/2	⁸ S _{7/2}
Tb ³⁺	8	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6	⁷ F ₆
Dy ³⁺	9	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	5	5/2	15/2	⁶ H _{15/2}
Ho ³⁺	10	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	6	2	8	⁵ I ₈
Er ³⁺	11	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	6	3/2	15/2	⁴ I _{15/2}
Tm ³⁺	12	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	5	1	6	³ H ₆
Yb ³⁺	13	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	3	1/2	7/2	² F _{7/2}
Lu ³⁺	14	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0	¹ S ₀

^a Número de electrones 4f

Desde 1950 se han hecho mediciones, modelos teóricos y modelaciones computacionales de los niveles de energía de los distintos iones lantánidos en diferentes sistemas químicos. Los valores de energía de tales niveles energéticos se resumen en el diagrama de Dieke, en el que se presenta la energía de los diferentes niveles J de todos los iones lantánidos(III).^{17,18}

Este diagrama se utiliza aún en la actualidad como una aproximación para la comprensión de la fotofísica y de las posibles transiciones electrónicas en compuestos de iones Ln(III), pues dichos niveles energéticos prácticamente no se modifican independientemente del tipo de ligante que se utilice.

¹⁷ Peijzel, P.S., Meijerink, A., Wegh, R.T., Reid, M. F., Burdick, G. W., *Journal of Solid State Chemistry*, **2005**, 178, 448-453.

¹⁸ Dieke, G., *American Journal of Physics*, **1970**, 38, 399-400.

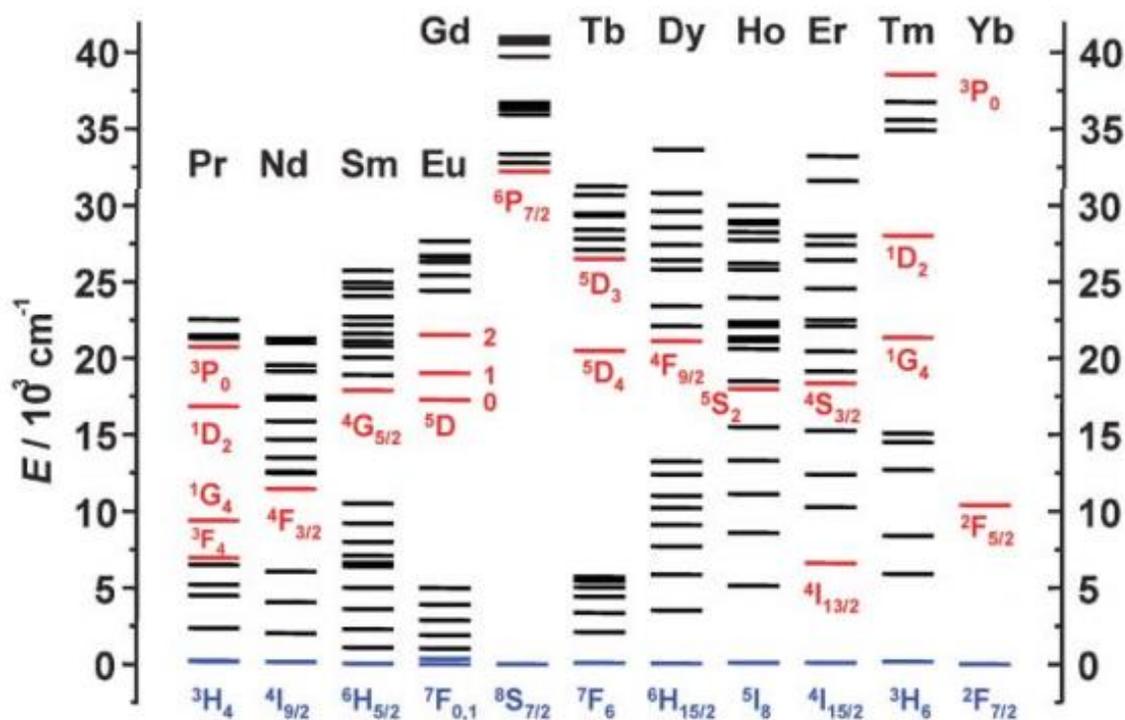


Figura 3.4.2.2 Diagrama de Dieke donde se muestran los principales niveles energéticos para los iones lantánidos(III) (Ref. 17).

3.4.3 Transiciones electrónicas

El hecho de que los orbitales $4f$ tengan una extensión radial pequeña, estén protegidos del ambiente químico por los orbitales $5s$ y $5p$, y, prácticamente, no estén involucrados en los enlaces de coordinación produce que el desdoblamiento por campo ligante sea pequeño ($100\text{-}250\text{ cm}^{-1}$).

Las transiciones $f \rightarrow f$ pueden llevarse a cabo por dipolo eléctrico o por dipolo magnético. Las transiciones por dipolo eléctrico son prohibidas por regla de Laporte, pues esta regla de selección no permite transiciones entre orbitales que tienen la misma simetría,¹⁹ sin embargo, cuando el ion lantánido se encuentra coordinado y bajo la influencia de algún campo ligante, las interacciones no-centrosimétricas relajan las reglas de selección y se inducen parcialmente las transiciones por dipolo

¹⁹ Ver Ref. 10.

eléctrico mientras que las transiciones por dipolo magnético son permitidas pero poco probables.²⁰

Las transiciones por dipolo eléctrico en un compuesto de coordinación de un ion lantánido(III) podrían ser poco permitidas, pues las reglas de selección se relajan por varios mecanismos tales como: efectos de campo cristalino, acoplamiento con estados vibracionales (acoplamientos vibriónicos) y por efecto de átomo pesado, es decir, por la presencia de un ion lantánido.²¹

Algunas transiciones $f \rightarrow f$ son afectadas por campo ligante y éstas exhiben bandas típicas en diferentes posiciones, dichas transiciones son llamadas hipersensitivas y tienen las siguientes características: $\Delta S = 0$ ó 2 , $|\Delta L| \leq 2$ y $|\Delta J| \leq 2$.^{21,22} Las bandas asociadas a transiciones hipersensitivas tienen las mayores intensidades de emisión, la intensidad de estas bandas está directamente relacionada con la simetría del complejo, pues su intensidad aumenta en medida que se reduce la simetría del compuesto de coordinación.²³

3.5 APLICACIONES

Debido a sus excelentes propiedades luminiscentes, los iones lantánidos han sido de gran interés y han sido ampliamente investigados en los últimos años, pues muestran aplicaciones potenciales en pruebas de inmunoensayos, láseres y telecomunicaciones. Los iones Eu(III) y Tb(III) han mostrado el mayor interés debido a sus excelentes propiedades en la región visible del espectro.²⁴

²⁰ Choppin, G. R., Peterman, D. R., *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *174*, 283-299.

²¹ Ver Ref. 6.

²² Fellows, R. L., Choppin, G. R., *Coord. Chem. Rev.*, **1976**, *18*, 199-224.

²³ Ver Ref. 10.

²⁴ Sun, L., Qui, Y., Liu, T., Feng, J., Deng, W., Shi, L., *Luminescence*, **2015**, *30*, 1071-1076.

En contraste, iones como Pr(III), Sm(III), Nd(III), Er(III), Tm(III) e Yb(III) presentan emisiones en la región visible y/o en la región de infrarrojo cercano; éstos han sido menos investigados, pero cada vez reciben más y más atención.²⁵

En espectroscopia RMN, los iones lantánidos han sido usados como mediadores de desplazamientos químicos y como agentes ampliadores de línea para la determinación de biomoléculas en disolución desde 1970.²⁵

Los materiales luminiscentes que emiten en la región del infrarrojo cercano (NIR) tienen aplicaciones potenciales en análisis bioquímico y en dispositivos de telecomunicaciones.²⁶

3.6 SENSIBILIZACIÓN DE LUMINISCENCIA DE LANTÁNIDOS

3.6.1 Efecto antena

Los coeficientes de absorptividad molar de las transiciones $f \rightarrow f$ son muy pequeños, éstos son del orden de $1-10 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, y la excitación directa dentro de los niveles 4f para estos iones difícilmente produce materiales altamente luminiscentes, sin embargo, una vía alterna ha sido desarrollada para sensibilizar de manera indirecta a los iones lantánidos(III): el efecto antena.²⁷

Esta manera indirecta de sensibilizar a los iones lantánidos (III) empezó en 1941 cuando Weissman²⁸ encontró que algunos ligantes orgánicos podían transferir la energía absorbida hacia los iones lantánidos, se han hecho esfuerzos considerables por diseñar ligantes que optimicen la transferencia de energía y las propiedades de

²⁵ Hinckley, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 5160-5162.

²⁶ Shavaleev, N. M., Scopelliti, R., Gummy, F., Bünzli, J. C., *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 2908-2918.

²⁷ Armelao, L., Quici, S., Barigelletti, F., Accorsi, G., Bottaro, G., Cavazzini, M., Tondello, E., *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, *254*, 487-505.

²⁸ Feng, J., Zhang, H., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 387-410.

luminiscencia de dichos iones sean más eficientes. Normalmente, en la mayoría de las investigaciones en este campo, se hace uso de ligantes con alta absorción en la región ultravioleta del espectro, voluminosos y muchas veces asimétricos.²⁹

En 1942, Weissman³⁰ informó que compuestos $[EuL_3]$, donde L era un ligante tipo β -dicetonato, mostraban alta fotoluminiscencia típica de Eu(III) en disolución. A partir de ello, se han estudiado diversos tipos de ligantes que sensibilicen a diferentes iones lantánidos.³¹

3.6.2 Emisión del lantánido vía efecto antena

En el efecto antena, la naturaleza electrónica del ligante desempeña un papel crucial en la fotofísica del compuesto de coordinación, es decir, si un complejo presenta propiedades luminiscentes seguramente será gracias a la presencia del ligante que coordine al ion lantánido.

En la siguiente figura se esquematiza un diagrama fotofísico para una molécula orgánica y los diferentes procesos que puede experimentar mediante la absorción de luz. Dicho esquema se llama diagrama de Jablonski, en honor al físico polaco Aleksander Jablonski (1898-1980).³²

La energía, en forma de fotones, es absorbida por la molécula orgánica cuando ésta es igual a la diferencia de energía entre el estado singulete basal, S_0 , y el estado singulete excitado, S_1 .

²⁹ Dossing, A., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, *8*, 1425-1434.

³⁰ Weissman, S. I., *J. Chem. Phys.*, **1942**, *10*, 214-217.

³¹ Lis, S., Elbanowski, M., Makowska, B., Hnatejko, Z., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2002**, *150*, 233-247.

³² Wardle, B., *Principles and Applications of Photochemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., Manchester, Reino Unido, Primera Edición, **2009**, pp. 1-45.

La regla de Kasha,³³ llamada así en honor al físico estadounidense Michael Kasha, establece que una molécula después de haber absorbido energía, decae al estado vibracional de menor energía del estado electrónico S_1 y de ahí puede poblar nuevamente al estado S_0 emitiendo fotones de menor energía. A este proceso radiativo se le conoce como fluorescencia; en este proceso, los estado energéticos inicial y final poseen la misma multiplicidad.³⁴

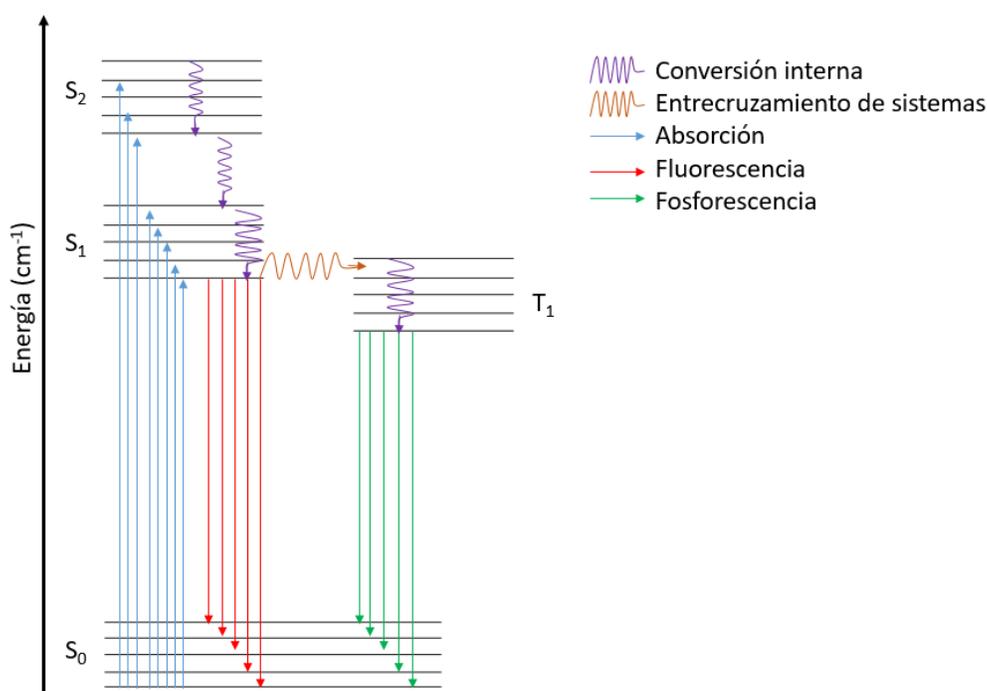


Figura 3.6.1 Diagrama de Jablonski que ilustra los procesos fotoquímicos que pueden ocurrir en una molécula orgánica (fluoróforo).³⁵

Cuando por la naturaleza de la molécula orgánica, la diferencia de energía entre el primer estado electrónico excitado singulete S_1 y algún estado electrónico excitado triplete T_1 (o algún T_n donde $n > 1$) es pequeña, puede llevarse a cabo un proceso no radiativo e irreversible conocido como entrecruzamiento de sistemas (*Intersystem*

³³ Kasha, M., *Discuss. Faraday Soc.*, **1950**, 9, 14-15.

³⁴ Ver Ref. 32.

³⁵ Ver Ref. 6.

Crossing, ISC, por sus siglas en inglés), en el cual hay un cambio de multiplicidad (de singulete a triplete). Si la molécula emite a partir del estado T_1 hacia el estado electrónico basal, S_0 , el proceso radiativo se conoce como fosforescencia. Cinéticamente la fosforescencia es un proceso más lento que la fluorescencia, pues los tiempos de vida de emisiones fluorescentes son del orden de los nanosegundos (10^{-9} s) mientras que los de fosforescencia son del orden de 10^{-6} - 10^{-3} s.³⁵

3.6.3 Mecanismos de transferencia de energía

La transferencia de energía desde la antena hacia el centro metálico puede, en principio, tener lugar desde un estado singulete o un estado triplete. La transferencia de energía desde un estado singulete no es eficiente, por lo que la transferencia de energía de ligante al metal ocurre generalmente desde el estado triplete.^{36,37}

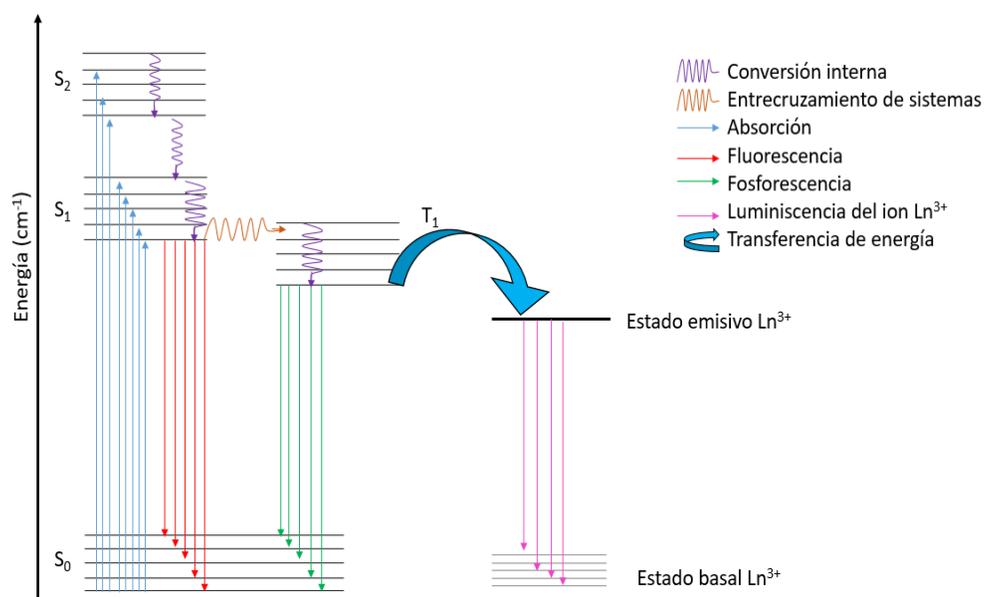


Figura 3.6.2 Diagrama de Jablonski que ilustra el efecto antena de compuestos de coordinación de algún ion Ln^{3+} .

³⁶ Ver Ref. 10.

³⁷ Binnemans, K., *Chemical Reviews*, **2009**, *9*, 4283-4374.

En un compuesto de coordinación, el alto acoplamiento espín-órbita favorece el mecanismo de entrecruzamiento de sistemas (por efecto de átomo pesado) el cual puebla el estado triplete del ligante coordinado y se transfiere la energía a los niveles $4f$ del ion lantánido.³⁸

M. Tanaka³⁹ en 1970 estableció que en general, la transferencia de energía en compuestos de coordinación se lleva a cabo desde el estado triplete del ligante.

Sato⁴⁰ en 1970 estudió una serie de compuestos de coordinación de tipo $[\text{EuL}_3]$, donde L= ligante tipo β -dicetonato, en diferentes disolventes y observó que la diferencia de energía entre el estado triplete del ligante y el estado emisor de Eu^{3+} es pequeña. En los complejos de Eu^{3+} , comúnmente la transferencia de energía ocurre desde el estado triplete del ligante al estado $^5\text{D}_1$ ($19\,000\text{ cm}^{-1}$) o al estado $^5\text{D}_0$ ($17\,500\text{ cm}^{-1}$) del ion Eu^{3+} . Sato y colaboradores concluyeron que la transferencia de energía es un proceso rápido e irreversible y la diferencia de energía entre el estado triplete de la antena y el estado $^5\text{D}_1$ de Eu^{3+} debería estar alrededor de $1\,500\text{ cm}^{-1}$.

Para este tipo de procesos fotofísicos, la energía del estado triplete de menor energía es de vital importancia, pues el estado triplete T_1 será el responsable de que se lleve a cabo o no la transferencia de energía hacia el centro metálico. Para que la transferencia de energía sea eficiente se requiere que la energía del estado triplete de menor energía esté alrededor de $2\,500\text{--}3\,000\text{ cm}^{-1}$ por encima del estado emisor del ion lantánido a sensibilizar.⁴¹

Lamentablemente en la literatura no existe un intervalo bien definido para la diferencia de energía entre el triplete de menor energía y el estado emisor del ion lantánido(III) para que la transferencia de energía se optimice, sin embargo, si la

³⁸ Ver Ref. 32.

³⁹ Tanaka, M., Yamaguchi, G., Shiokawa, J., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1970**, *43*, 549-555.

⁴⁰ Sato, S., Wada, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2013**, *117*, 1955-1962.

⁴¹ Ver Ref. 10.

diferencia de energía entre el estado triplete del ligante coordinado y el estado emisor del ion lantánido es menor a $1\ 850\ \text{cm}^{-1}$; como decía Sato, parte de la energía que había sido transferida al ion metálico puede ser devuelta al ligante repoblando el estado triplete del ligante para su posterior emisión en forma de fosforescencia. Dicho proceso se conoce como transferencia inversa (*back transfer*, término en inglés).⁴²

Si la diferencia de energía entre estos dos mismos estados es muy grande, la transferencia de energía es reducida y entonces la antena, en vez de sensibilizar al ion lantánido, sólo emite desde el estado triplete en forma de fosforescencia.

Independientemente del ion lantánido del que se trate, la transferencia de energía también dependerá de la facilidad que tenga el ligante por el entrecruzamiento de sistemas, pues si la energía de los estados S_1 y T_1 es muy grande, la probabilidad de que este proceso ocurra será pequeña.

Existen dos mecanismos que explican la transferencia de energía, el primero de ellos se conoce como mecanismo de Förster, este mecanismo de transferencia de energía es conocido también como mecanismo dipolo-dipolo. En éste se propone que el momento dipolar está asociado con el estado triplete de la antena que se acopla con el momento dipolar de los orbitales $4f$ del metal mientras que el mecanismo de Dexter, también conocido como mecanismo de intercambio, involucra una transferencia doble de electrones; requiere de un buen traslape entre los orbitales del ligante y del ion lantánido, pues propone una fuerte dependencia en e^{-r} , donde r es la distancia donador (ligante) - aceptor (ion Ln(III)).

⁴² Ahmed, Z., Iftikhar, K., *J. Phys. Chem. A*, **2013**, *117*, 11183-11201.

El mecanismo más utilizado para explicar la transferencia de energía desde el ligante coordinado hasta el ion metálico es por transferencia dipolo-dipolo debido al alto carácter iónico del enlace metal- ligante.⁴³

3.6.4 Eficiencia de luminiscencia

Los parámetros más importantes que caracterizan la emisión de luz de algún ion lantánido en un compuesto de coordinación son el tiempo de vida y el rendimiento cuántico φ .⁴⁴

Los tiempos de vida de los estados excitados en los iones lantánidos van desde los nanosegundos hasta los milisegundos; cuando éstos son del orden de los milisegundos incluso de los microsegundos facilitan su medición y se distinguen de la fluorescencia de muchas moléculas orgánicas ya que normalmente sus tiempos de vida están en el orden de los nanosegundos.^{45,46}

El rendimiento cuántico es la relación existente entre el número de fotones emitidos y los fotones absorbidos de una muestra.

$$\varphi = \frac{\text{número de fotones emitidos}}{\text{número de fotones absorbidos}}$$

El rendimiento cuántico relaciona la rapidez con la cual el nivel excitado es "despoblado", k_{obs} , y la rapidez de algún proceso radiativo de interés como fluorescencia o fosforescencia, k^{rad} .

⁴³ Ver Ref. 27.

⁴⁴ Ver Ref. 15.

⁴⁵ Parker, D., *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 205, 109-130.

⁴⁶ Hanaoka, K., Kikuchi, K., Kojima, H., Urano, Y., Nagano, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 12470-12476.

El rendimiento cuántico intrínseco es el rendimiento cuántico de la luminiscencia del centro metálico tras la excitación directa de los electrones $4f$. Este valor refleja el grado de procesos de desactivación no radiativos que ocurren en la esfera de coordinación del ion metálico.

$$\varphi_{Ln}^{Ln} = \frac{k^{rad}}{k_{obs}} = \frac{\tau_{obs}}{\tau^{rad}}$$

La constante de velocidad, k_{obs} , es la suma de las constantes de velocidad de las diferentes vías radiativas y no radiativas que pueden llevarse a cabo en un proceso fotofísico:

$$k_{obs} = k^{rad} + \sum_n k_n^{nr} = k^{rad} + \sum_i k_i^{vibr}(T) + \sum_j k_j^{pet}(T) + \sum_k k'_k{}^{nr}$$

Donde k_{rad} y k^{nr} son las constantes de velocidad radiativa y no radiativa respectivamente. El superíndice *vibr* se refiere a procesos vibracionales (conversión interna) y el subíndice *pet* se refiere a procesos de transferencia electrónica fotoinducidos tal como la transferencia de carga ligante-metal; la constante de velocidad k' está asociada con otras rutas de desactivación. En ausencia de procesos de desactivación no radiativos, $k_{obs} = k^{rad}$ y el rendimiento cuántico sería igual a uno.

Para la determinación experimental del rendimiento cuántico existe principalmente dos métodos: uno de los métodos más utilizados para determinar el rendimiento cuántico de un compuesto utiliza una esfera de integración introducida en el compartimento de muestras del fluorímetro y permite la determinación directa del rendimiento cuántico. La esfera de integración está revestida interiormente por un material altamente dispersante de tal manera que la luz en la esfera de integración se disperse y se dirija al detector.

El segundo método es mediante estándares los cuales funcionan como una referencia, para ser útil el compuesto de referencia tiene que emitir en la misma región que el ion lantánido de interés. La mayoría de los estándares de fluorescencia son compuestos orgánicos que muestran bandas anchas en sus espectros de emisión, por ejemplo, para la determinación de rendimientos cuánticos de compuestos de Eu(III) se utiliza rodamina en CH₂Cl₂ o para Tb(III) se puede utilizar 9,10-difenilantraceno en ciclohexano.^{47,48}

3.6.4.1 Mecanismos de desactivación de luminiscencia

Muchos procesos de desactivación no radiativos pueden disminuir el rendimiento cuántico de emisión del compuesto de coordinación de lantánido(III), los efectos de apagamiento de emisión producen tiempos de vida (τ_{obs}) varios órdenes de magnitud más pequeños que los tiempos de vida de radiación natural (τ^{rad}) del ion libre.⁴⁹

La luminiscencia de los compuestos de coordinación con iones Ln(III) es susceptible al apagamiento (*quenching*, término en inglés usualmente utilizado) por rutas no radiativas. Generalmente, los lantánidos en los óxidos de tipo Ln₂O₃ tienen tiempos de vida largos como el tiempo de vida en Eu(III) que en ausencia de rutas de apagamiento es de 9.7 ms, sin embargo, los valores experimentales para los compuestos de coordinación en disolución son alrededor de 0.1- 2.0 ms.⁵⁰

Dicha disminución o *quenching* es originada por varios factores: el primero es la desactivación vibracional debida a la misma diferencia de energía entre el estado excitado y el estado basal del ion metálico con la de los modos vibracionales de un

⁴⁷ Brouwer, A.M., *Pure Appl. Chem.*, **2011**, *3*, 2213-2228.

⁴⁸ Meech, S.R., Phillips, D., *J. Photochem.*, **1983**, *23*, 193-217.

⁴⁹ Law, G.L., Parker, D., Richardson, S.L., Wond, K.L., *Dalton Trans.*, **2009**, *43*, 8481-8484.

⁵⁰ Charreire, Y., Leskela, M., Niinisto, L., Loriers, J., *Analytica Chimica Acta*, **1980**, *118*, 123-128.

enlace cercano al sitio de coordinación, de forma que hay una disipación de energía del estado excitado como energía vibracional de las moléculas de disolvente principalmente.

El apagamiento de la luminiscencia de compuestos de iones lantánidos(III) por moléculas de agua es una de las principales rutas de desactivación no radiativa debido al alto acoplamiento entre los niveles de energía de los iones Ln^{3+} con osciladores de alta energía (O-H y N-H).

Algunas transiciones emisivas para algunos iones lantánidos(III) son del orden de las vibraciones de los enlaces O-H ($3\ 450\text{-}3\ 500\ \text{cm}^{-1}$) las que provocan el apagamiento de las transiciones de los iones metálicos. Por ello es necesario formar compuestos de coordinación con ligantes voluminosos que protejan al ion lantánido de moléculas de disolvente como el agua.

En la literatura, existen muchos estudios de luminiscencia en disolución con disolventes deuterados, pues la energía de vibración de los enlaces O-D es menor a la de los enlaces O-H evitando la desactivación de la luminiscencia por vías vibracionales.

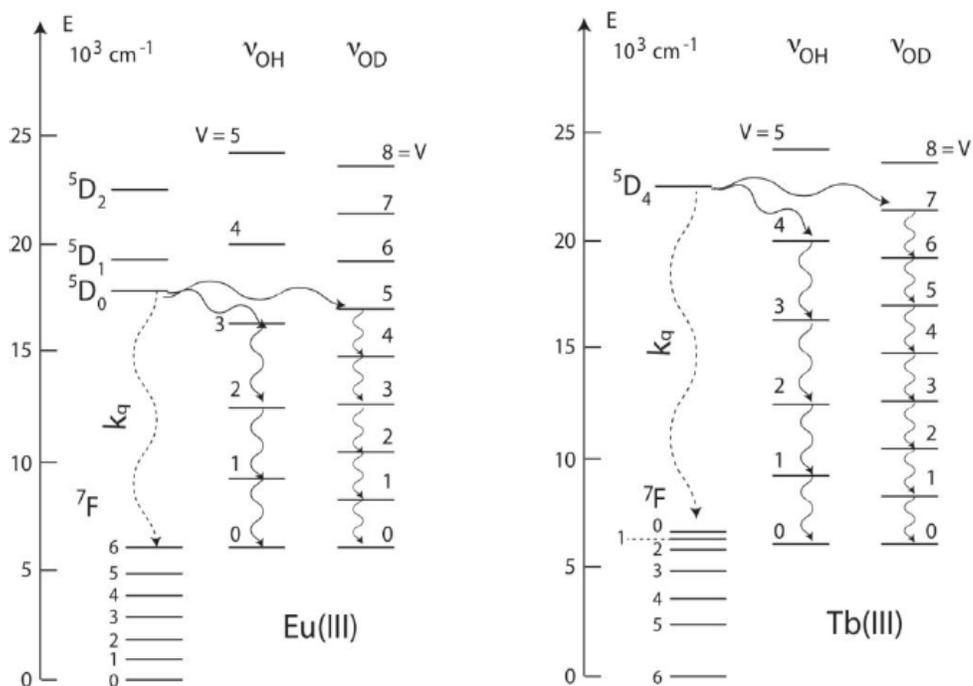


Figura 3.6.4 Desactivación no radiativa de los estados excitados de Eu(III) y Tb(III) por osciladores O-H y O-D.

4 ANTECEDENTES

La cumarina es un compuesto orgánico cuyo nombre según la IUPAC es 2H-cromen-2-ona. Más de 1300 derivados de ella han sido identificados en la naturaleza, especialmente en plantas. Las propiedades farmacológicas y bioquímicas como aplicaciones terapéuticas de cumarinas simples son un campo, hoy en día, donde las cumarinas se utilizan con gran interés.⁵¹

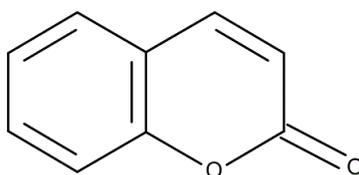


Figura 4.1.1 Estructura de la cumarina

⁵¹ Krzysztof, Z., Wiesław, W., *J. Fluoresc.*, **2014**, *24*, 713-718.

Desde la primera publicación sobre la fluorescencia de los derivados de cumarina, aumentó considerablemente el número de éstos. Muchos de ellos son naturales y son aislados de diversas matrices biológicas. El comportamiento fluorescente de dichos compuestos ha sido motivo del deseo por encontrar una pista para identificar sustancias fluorescentes en plantas.^{52,53} Las propiedades de los derivados de cumarina han recibido una particular atención debido a su habilidad para emitir en la región azul-verde del espectro visible.⁵⁴

A continuación se mencionarán brevemente los pocos trabajos que se han publicado a la fecha en los que se describe el comportamiento de derivados de cumarina como parte de ligantes en compuestos de coordinación con lantánidos(III).

En el año 2000 E. Brunet y colaboradores⁵⁵ publicaron un estudio en el que se sintetizaron ligantes derivados de 3-aroilcumarinas sustituidas que fueron incorporadas en un criptando polietilenoxi por el grupo 3-aroil. Posteriormente se estudiaron propiedades de luminiscencia de compuestos de coordinación de Eu(III) y Tb(III) con dichos ligantes.

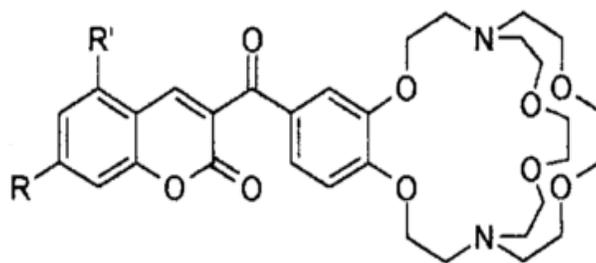


Figura 4.1.2 Derivado de 3-aroilcumarina el cual encripta iones Eu^{3+} y Tb^{3+} (Ref. 55)

⁵² Goodwin, R. H., Kavanagh, F., *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **1951**, *36*, 442-455.

⁵³ Goodwin, R. H., Pollock, B. M., *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **1953**, *49*, 1-6.

⁵⁴ Ismail, L. F., Antonious, M. S., Hassan, A. M., Abdel-Hay, A., *Chem, Sci.*, **1992**, *104*, 331-338.

⁵⁵ Rodriguez- Ubis, J. C., Alonso, M. T., Juanes, O., Brunet, E., *Luminescence*, **2000**, *15*, 331-340.

En el 2002 J. C. Rodríguez-Ubis y colaboradores⁵⁶ sintetizaron ligantes derivados de cumarina. El núcleo de cumarina es un cromóforo muy interesante debido a sus propiedades fotofísicas y fotoquímicas que ha sido usado en éteres corona para encriptar iones alcalinos, alcalinotérreos y lantánidos(III). En la siguiente figura se puede observar una estructura tipo donde se observa el ligante derivado de cumarina y la forma en que éste se coordina al ion metálico.

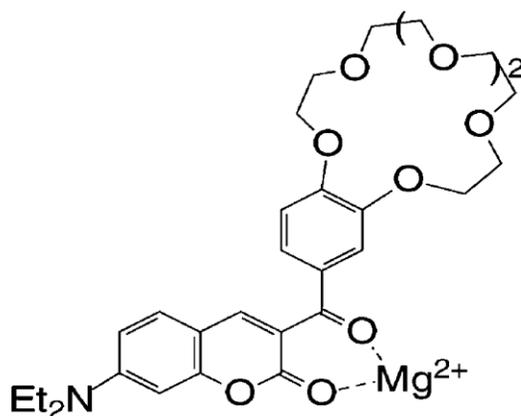


Figura 4.1.3 Derivado de cumarina el cual encripta iones lantánidos (III) en el éter corona
(Ref. 56)

En 2013 J. Andres y A. S. Chauvin⁵⁷ presentaron un informe, en éste hablan de la síntesis de una serie de compuestos de coordinación con Eu(III); los ligantes son compuestos derivados del ácido picolínico con un sustituyente polioxietileno y una cumarina en su extremo. Los rendimientos cuánticos medidos en disolución acuosa son menores al 2%. Además, trataron de racionalizar el mecanismo de transferencia de energía y mejorar la eficiencia de la sensibilización.

⁵⁶ Alonso, M. T., Brunet, E., Juanes, O., Rodríguez-Ubis, J. C., *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **2002**, *147*, 113-125.

⁵⁷ Andres, J., Chauvin, A. S., *Phys. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 15981-15994.

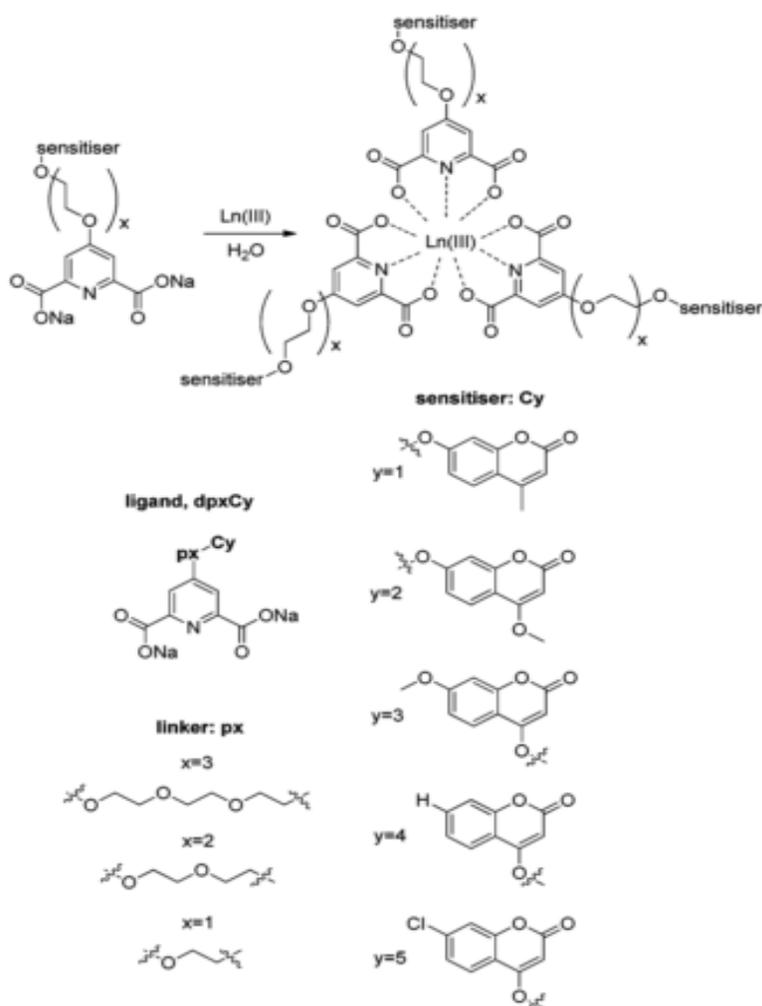


Figura 4.1.6 Esquema general de reacción para compuestos de coordinación con Eu(III) con ligantes derivados de ácido picolínico.

Después de haber revisado la literatura, se encontraron los siguientes artículos en los cuales se publicaron compuestos de coordinación en donde un ligante derivado de cumarina en donde el ligante está coordinado directamente al ion lantánido(III). El primero de ellos publicado en 2004 por H. K. Kim colaboradores⁵⁸ informan la síntesis de compuestos de coordinación de Er(III) y Eu(III) y 3-cumarina-carboxilato como ligante, además se publicaron estudios de fotoluminiscencia de ambos

⁵⁸ Roh, S. G., Baek, N. S., Hong, K. S., Kim, H. K., *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2004**, *25*, 343-344.

compuestos en disolución y en estado sólido, mientras que en el segundo artículo publicado por T., Grzyb y colaboradores⁵⁹ en 2008, utilizan el mismo ligante que el estudio anterior con Eu(III) y estudian sus propiedades electroluminiscentes, ellos informan un tiempo de vida de 411 μ s en estado sólido y concluyen diciendo que el ligante utilizado puede sensibilizar adecuadamente a este ion, sin embargo, en estos dos artículos no informan estructuras de Rayos X ni rendimiento cuántico por lo que no se puede evaluar totalmente la eficiencia de la transferencia de energía.

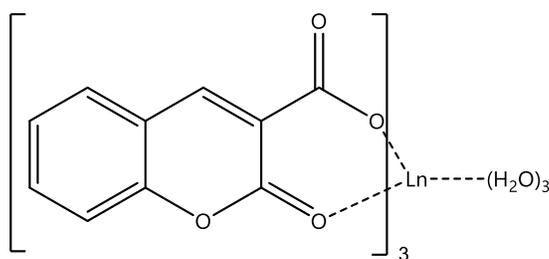


Figura. 4.1.7 Estructura de los compuestos de coordinación.

En 2010 D. Todorovsky y colaboradores⁶⁰ publicaron un informe acerca de una serie de compuestos de Eu(III) y Nd(III) con un ligante derivado de cumarina el cual sensibilizó a estos dos iones. Estos compuestos mostraron potencial para aplicaciones farmacéuticas.

⁵⁹ Lis, S., Staninski, K., Grzyb, T., *International Journal of Photoenergy*, **2008**, 1-6.

⁶⁰ Milanova, M., Zaharieva, J., Manolov, I., Getzova, M., Todorovsky, D., *Journal of Rare Earths*, **2010**, 2, 66-74.

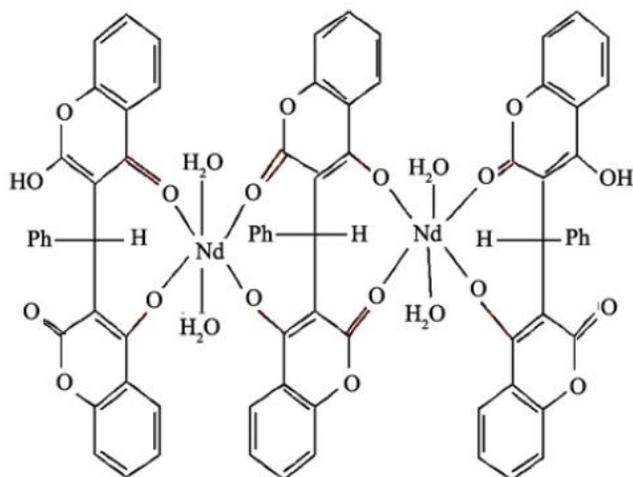


Figura. 4.1.8 Compuesto de Nd(III) con un ligante derivado de cumarina directamente coordinado al ion lantánido (Ref. 56).

Como se observa en líneas anteriores, hay pocos estudios con ligantes derivados de cumarina coordinados directamente a iones lantánidos(III) y los que se describen lo hacen de forma resumida. En este trabajo se utilizará el ligante, denominado para fines prácticos como *HCum*. En la literatura hay estudios de fluorescencia de la materia prima utilizada para la síntesis del ligante *HCum*: 4-hidroxycumarina; precisamente esto inspiró al estudio de compuestos de coordinación de lantánidos(III) con ligantes altamente fluorescentes.

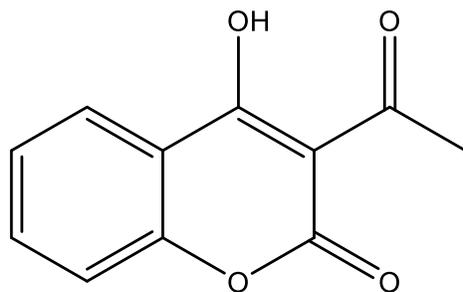


Figura 4.1.9 Estructura del ligante *HCum* utilizado en este trabajo.

5 OBJETIVOS E HIPÓTESIS

5.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar las propiedades ópticas de compuestos de coordinación de La(III) y de iones lantánidos(III) [Ln=Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu] enlazados al ligante *Cum* en estado sólido y en disolución.

5.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- ☞ Sintetizar compuestos de coordinación de un ligante derivado de cumarina (3-acetil-4-hidroxi-2H-cromen-2-ona) con los iones: Ln(III), donde Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu.
- ☞ Caracterizar los compuestos de coordinación mediante análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo (IR), espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear (¹H-RMN), espectroscopía electrónica de absorción y susceptibilidad magnética.
- ☞ Estudiar las propiedades fotoluminiscentes del ligante *HCum* y de los compuestos de coordinación en estado sólido y en disolución.
- ☞ Determinar tiempos de vida y rendimientos cuánticos de los compuestos de coordinación que presenten mejores propiedades fotoluminiscentes.

5.3 HIPÓTESIS

- ☞ Debido a las propiedades luminiscentes de derivados de cumarina es muy probable que el ligante *HCum* funja como un ligante bidentado donador por átomos de oxígeno el cual sensibilice a los iones lantánidos(III) y éstos presenten propiedades ópticas de interés.

6 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

6.1 INFORMACIÓN GENERAL

6.1.1 Reactivos

Las sales inorgánicas: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (donde $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$; y $\text{X} = 5$ ó 6) además de los disolventes (etanol y tetrahidrofurano) grado RA y HPLC fueron compraron a Sigma-Aldrich.

El ligante 3-acetil-4-hidroxi-2H-cromen-2-ona (*HCum*) fue sintetizado en el Laboratorio 225 del Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Química.

6.1.2 Equipos

Análisis elemental

Algunas muestras fueron analizadas en un Analizador elemental Perkin 2400 para C, H, N y S. Unidad de Servicios de Apoyo a la Industria e Investigación, Edificio H-Mario Molina de la Facultad de Química, UNAM. Otras muestras fueron analizadas en la Escuela de Ciencias Humanas de London Metropolitan University en la ciudad de Londres, Reino Unido. Los análisis elementales se hicieron de los productos crudos.

Espectroscopía vibracional (IR)

Espectrofotómetro de FTIR/FIR Spectrum 400 de Perkin Elmer. Unidad de Servicios de Apoyo a la Industria e Investigación, Edificio H-Mario Molina.

Resonancia Magnética Nuclear

Espectrómetro de 9.4 T (400 MHz) Varian VNMRS de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Industria e Investigación, Edificio H-Mario Molina.

Espectrometría de masas- MALDI-TOF

Espectrómetro Ultrafle Xtreme MALDI-TOF/TOF Bruker Daltonics. Servicio de Proteómica y Biología Estructural de la Universidad Autónoma de Barcelona.

Espectroscopía electrónica de absorción

Espectrofotómetro Ocean Optics DT 1000 CE en modo de reflectancia difusa en el intervalo de 200 – 850 nm para muestras en estado sólido del Laboratorio 213, mientras que la espectroscopía electrónica de absorción en disolución se utilizó un espectrofotómetro Agilent 8453 en el laboratorio 216, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Unidad de Estudios de Posgrado, Facultad de Química.

Susceptibilidad magnética

Balanza de susceptibilidad magnética Mark 1 Sherwood Scientific. Las mediciones se llevaron a cabo en el laboratorio C-2, Edificio C, Facultad de Química.

Fotoluminiscencia

Los espectros de emisión y excitación, las curvas de decaimiento de fotoluminiscencia y las mediciones de rendimientos cuánticos fueron llevados a cabo en un espectrofluorómetro Edinburgh Instruments FSP920 en la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM-I) basado en el método de conteo de fotones el cual combina mediciones de estado estacionario y mediciones de tiempo de vida en modo fosforescencia. En este último caso, la electrónica funciona en modo de escala multicanal.

El espectrofluorómetro está equipado con una lámpara de xenón de 450 W como una fuente de luz de onda continua, un fotomultiplicador PMT- R928P para la región UV- Visible y un fotodiodo tipo InGaAs (Hamamatsu G8605-23) con una ventana espectral entre 900 nm y 1650 nm.

Para minimizar la dispersión de la luz, se utilizó un doble monocromador para la luminiscencia de muestras en estado sólido y en disolución. Todos los espectros de excitación y emisión se corrigieron para las respuestas dependientes de la longitud de onda de la lámpara Xe y del detector. Los espectros de emisión y excitación se registraron en el intervalo de longitud de onda entre 200 nm y 1650 nm.

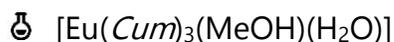
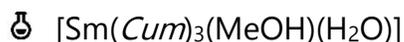
Para las mediciones de tiempos de vida de la luminiscencia, los fotones de excitación fueron proporcionados por una lámpara de flash Xe pulsada μ F920H de 60 W con un ancho de pulso de alrededor de 1.5 μ s y una frecuencia de repetición de 100 Hz.

Para la determinación del rendimiento cuántico absoluto, se empleó una esfera integradora revestida BenFlect de 150 mm de diámetro. La sensibilidad espectral del espectrofluorómetro y la esfera se corrigió utilizando datos ad hoc para el rendimiento de la luz espectral. Estos datos fueron obtenidos con una lámpara calibrada por el fabricante cuando la esfera fue utilizada por primera vez. La longitud de onda de excitación se eligió de acuerdo con la respuesta de luminiscencia específica de cada complejo para evitar la presencia de armónicos en los espectros de emisión. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

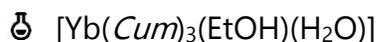
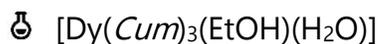
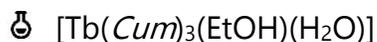
Para el estudio de fotoluminiscencia en disolución, se decidió preparar las disoluciones a partir de los cristales de los compuestos obtenidos. Los disolventes utilizados (etanol y THF) fueron grado HPLC.

6.2 DETERMINACIÓN DE ESTRUCTURAS DE RAYOS X DE MONOCRISTAL

Los cristales de los siguientes compuestos de coordinación se obtuvieron mediante el método de evaporación lenta en metanol para:



De la misma manera, pero en etanol se obtuvieron cristales de los siguientes compuestos:



Los cristales de los compuestos de coordinación de Ce, Sm, Eu e Yb se analizaron con un difractómetro de Rayos X de monocristal Xcalibur con detector de área en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Industria e Investigación, Edificio H- Mario Molina y los cristales de los compuestos de coordinación de Tb y Dy fueron analizados en un difractómetro Stadivari en el Instituto de Física Luis Rivera Terrazas de la BUAP en la Cd. de Puebla.

A continuación se presenta la información cristalográfica para todos los cristales obtenidos.

Tabla 6.2.1 Información cristalográfica para los monocristales obtenidos de CeCum, SmCum y EuCum.

	Ce	Sm	Eu
Fórmula	C ₄₆ H ₃₉ O ₁₉ Ce	C ₃₅ H ₃₁ O ₁₅ Sm	C ₃₅ H ₃₁ O ₁₅ Eu
Masa molar (g/mol)	1035.89	841.95	843.56
Tamaño del cristal	0.44 x 0.29 x 0.17	0.34×0.23×0.16	0.41×0.20×0.09
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	9.7146(7)	10.3935(10)	10.3827(8)
<i>b</i> (Å)	15.1105(10)	11.2447(6)	11.2506(6)
<i>c</i> (Å)	c16.7156(13)	15.6207(13)	15.5640(13)
α (°)	63.280(7)	101.720(6)	101.503(7)
β (°)	76.507(6)	94.122(7)	94.193(7)
γ (°)	76.939(6)	110.978(7)	111.221(6)
<i>V</i> (Å³)	2110.4(3)	1648.1(2)	1639.6(2)
<i>Z</i>	2	2	2
Difractómetro	Xcalibur	Xcalibur	Xcalibur
Radiación	Cu- <i>K</i> α	Mo- <i>K</i> α	Cu- <i>K</i> α
<i>T</i> (K)	130	130	130
Coefficiente de Absorción (mm⁻¹)	1.163	1.858	14.361
Núm. de reflexiones	19710	17485	13410
Completeness	99.70%	99.80%	99.90%
Datos/ parámetros	9921 / 616	6720 / 477	6390 / 477
Restricciones	5	5	5
<i>R</i>₁, <i>wR</i>₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	4.42, 9.25	3.27, 6.33	4.47, 11.18
<i>R</i>₁, <i>wR</i>₂ [all data]	5.96, 1.026	4.39, 6.84	4.88, 11.75
GOF on <i>F</i>²	1.112	1.04	1.034

Tabla 6.2.2 Información cristalográfica para los monocristales obtenidos de TbCum, DyCum e YbCum.

	Tb	Dy	Yb
Fórmula	C ₃₇ H ₃₅ O ₁₅ Tb	C ₃₇ H ₃₅ O ₁₅ Dy	C ₃₇ H ₃₅ O ₁₅ Yb
Masa molar (g/mol)	878.57	882.15	892.69
Tamaño del cristal	0.14×0.10×0.05	0.20×0.18×0.10	0.40 x 0.34 x 0.30
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	11.4836(16)	11.5408(4)	10.7579(18)
<i>b</i> (Å)	31.857(4)	31.8890(10)	31.308(3)
<i>c</i> (Å)	10.8278(17)	10.8335(4)	11.4692(14)
α (°)	90	90	90
β (°)	113.645(11)	113.556(3)	114.305(18)
γ (°)	90	90	90
<i>V</i> (Å³)	3628.6(9)	3654.8(2)	3520.5(9)
<i>Z</i>	4	4	4
Difractómetro	Stadivari	Stadivari	Stadivari
Radiación	Ag- <i>K</i> α	Ag- <i>K</i> α	Cu- <i>K</i> α
<i>T</i> (K)	253	295	130
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	1.085	1.14	2.731
Número de reflexiones	51696	54604	19519
Completeness	98.80%	98.60%	99.50%
Datos/ parámetros	7346 / 495	7395 / 495	8316 / 495
Restricciones	6	6	4
<i>R</i>₁, <i>wR</i>₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	5.42, 12.88	3.45, 6.87	5.98, 1.218
<i>R</i>₁, <i>wR</i>₂ [all data]	8.36, 15.37	5.37, 7.39	7.70, 1.295
GOF on <i>F</i>²	1.046	0.978	1.145

6.3 DETALLES COMPUTACIONALES

A partir del método de funcionales de la densidad, DFT-B3LYP, se utilizó una base de tipo 6-311G (d, p) la cual ha sido empleada en la optimización de las geometrías de estructuras moleculares. A partir de la optimización de la geometría en el estado basal y excitado del ligante *HCum*, las propiedades de absorción y emisión en disolventes como etanol y THF pueden ser calculadas con la teoría de funcionales de la densidad dependiente del tiempo, TD-DFT, usando un conjunto de bases G-311G (d, p) asociado con un modelo continuo polarizable (PCM).

Todos los cálculos fueron realizados usando Gaussian, para facilitarlos únicamente se hicieron cálculos del ligante *HCum* puesto que las bases utilizadas para iones lantánidos son complejas, y, a partir de esta aproximación, se extrapolaron los resultados a los compuestos de coordinación.

6.4 SÍNTESIS DEL LIGANTE

Se lleva a cabo la reacción de obtención del ligante a partir de 4 g de 4-hidroxicumarina (0.0243 mol) añadiendo 2.28 mL de anhídrido acético (0.0243 mol). Se utilizó piridina (32 mL) como disolvente y piperidina (4 gotas) como catalizador. El tiempo de reacción fue de 48 horas a 40°C con agitación vigorosa. Se purificó mediante cristalización por par de disolventes (H₂O/EtOH), se filtró y finalmente se secó. El punto de fusión experimental es 135-136 °C.

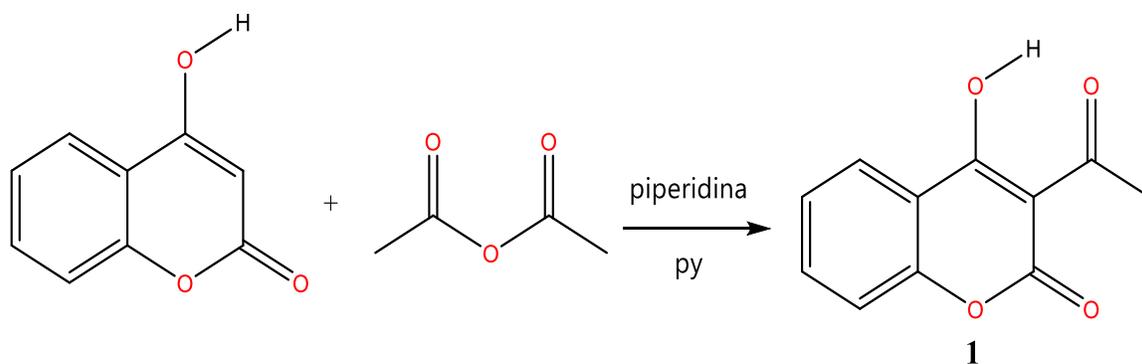
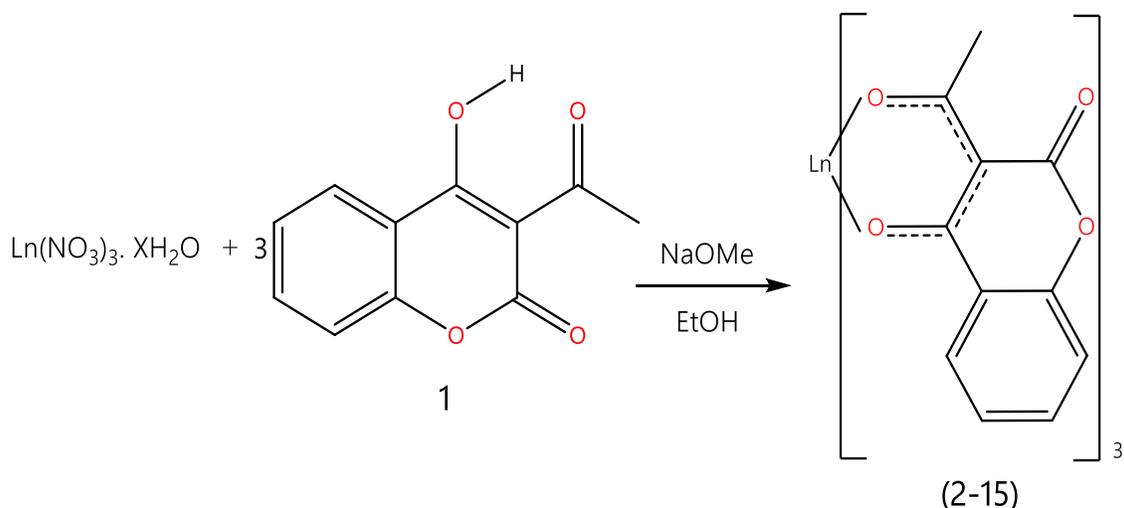


Figura 6.4.1 Esquema de reacción para la obtención del ligante H*Cum* (**1**).

La síntesis del ligante H*Cum* no es parte del trabajo experimental de esta tesis. Su respectiva caracterización por ^1H -RMN se encuentra en la sección de Anexos 9.1.

6.5 SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE IONES LANTÁNIDOS(III)

Se disuelven tres equivalentes del ligante H*Cum* (0.1531 g, 0.75 mmol) en 40 mL de etanol y tres equivalentes de metóxido de sodio (0.0406 g, 0.75 mmol). Posteriormente se agrega un equivalente del nitrato del ion lantánido correspondiente (0.25 mmol) disuelto en etanol y se agrega gota a gota a la primera disolución. El tiempo de reacción fue de 5 horas a 60°C y agitación vigorosa. Finalmente, se evapora el disolvente hasta 5 mL y se agregan 15 mL de agua destilada. Se obtiene un sólido, éste se lava, se filtra y se seca (ver figura 6.4.1).



Ln= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm, Ho, Er, Yb, Lu
 X = 5 ó 6

Figura 6.5.1 Esquema general de reacción para la obtención de los compuestos de coordinación LnCum.

A continuación se presentan los detalles de la caracterización para cada uno de los compuestos de coordinación obtenidos:

LaCum (2) 0.1531g (0.75 mmol) de *HCum*, 0.0406 g (0.75 mmol) de NaOMe, 0.1083g (0.25 mmol) de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Rendimiento=0.1245g (66.54%). Análisis Elemental Calculado para $[\text{LaC}_{33}\text{H}_{21}\text{O}_{12}(\text{EtOH})_2]$ (%): C: 52.87, H: 3.96, Experimental: C: 53.473, H: 3.26. IR- ATR (cm^{-1}): 1608 ($\nu\text{C}=\text{O}$, COCH_3), 1672 ($\nu\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 1390 ($\delta_s \text{CH}_3$), 1465 ($\delta_{as} \text{CH}_3$), 3408 ($\nu\text{O}-\text{H}$). MALDI-TOF (m/z): 545 $[\text{M}-\text{L}]^+$, 567 $[\text{M}-\text{HL}+\text{Na}]^+$, 771 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. ^1H -RMN (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 7.89 (dd, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1H), 7.58 (t, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.21 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.16 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 2.48 (s, 3H). μ_{eff} (23°C) =0.00 MB.

CeCum (3) 0.1531g (0.75 mmol) de *HCum*, 0.0406 g (0.75 mmol) de NaOMe, 0.1086g (0.25 mmol) de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Rendimiento=0.1106g (59.02%). Análisis Elemental Calculado para $[\text{CeC}_{33}\text{H}_{21}\text{O}_{12}(\text{EtOH})_2]$ (%): C: 51.61, H: 3.59. Experimental: C: 53.045, H: 2.555. IR- ATR (cm^{-1}): 1607 ($\nu\text{C}=\text{O}$, COCH_3), 1672 ($\nu\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 1388 ($\delta_s \text{CH}_3$), 1466

($\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$), 3401 ($\nu_{\text{O-H}}$). MALDI-TOF (m/z): 546 $[\text{M-L}]^+$, 568 $[\text{M-HL+Na}]^+$, 772 $[\text{M+Na}]^+$. $\mu_{\text{eff}} (23^\circ\text{C}) = 2.62 \text{ MB}$.

PrCum (4) 0.1531g (0.75 mmol) de *HCum* 0.0406 g (0.75 mmol) de NaOMe, 0.1088g (0.25 mmol) de $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Rendimiento= 0.1063g (56.66%). Análisis Elemental Calculado para $[\text{PrC}_{33}\text{H}_{21}\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$ (%): C: 51.16, H: 3.59. Experimental: C: 51.875, H: 2.445. IR- ATR (cm^{-1}): 1607 ($\nu_{\text{C=O}}$, COCH_3), 1673 ($\nu_{\text{O-C=O}}$), 1386 ($\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$), 1465 ($\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$), 3414 ($\nu_{\text{O-H}}$). MALDI-TOF (m/z): 569 $[\text{M-HL+Na}]^+$, 773 $[\text{M+Na}]^+$. $\mu_{\text{eff}} (23^\circ\text{C}) = 3.29 \text{ MB}$.

NdCum (5) 0.1531g (0.75 mmol) de *HCum*, 0.0406 g (0.75 mmol) de NaOMe, 0.1096g (0.25 mmol) de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Rendimiento= 0.1249g (66.28%). Análisis Elemental Calculado para $[\text{Nd}(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_4)_3(\text{EtOH})_2]$ (%): C: 52.54, H: 3.93. Experimental: C: 53.225, H: 2.45. IR- ATR (cm^{-1}): 1611 ($\nu_{\text{C=O}}$, COCH_3), 1680 ($\nu_{\text{O-C=O}}$), 1387 ($\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$), 1466 ($\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$), 3387 ($\nu_{\text{O-H}}$). MALDI-TOF (m/z): 550 $[\text{M-L}]^+$, 572 $[\text{M-HL+Na}]^+$, 776 $[\text{M+Na}]^+$. $\mu_{\text{eff}} (23^\circ\text{C}) = 3.64 \text{ MB}$.

SmCum (6) 0.1531g (0.75 mmol) de *HCum*, 0.0406 g (0.75 mmol) de NaOMe, 0.1086g (0.25 mmol) de $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Rendimiento=0.1356g (71.38%). Análisis Elemental Calculado para $[\text{SmC}_{33}\text{H}_{21}\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$ (%): C: 51.02, H: 3.55. Experimental: C: 52.08, H: 3.76. IR- ATR (cm^{-1}): 1610 ($\nu_{\text{C=O}}$, COCH_3), 1679 ($\nu_{\text{O-C=O}}$), 1389 ($\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$), 1466 ($\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$), 3418 ($\nu_{\text{O-H}}$). UV-Vis (10^{-5}M , etanol, λ [nm]/ ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]): 301 (36 091), 316 (31 538), (10^{-5}M , THF, ϵ [nm], $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 306 (33 988), 320 (37 664), 322 (31 705). MALDI- TOF (m/z): 580 $[\text{M-HL+Na}]^+$, 784 $[\text{M+Na}]^+$. $\mu_{\text{eff}} (23^\circ\text{C}) = 1.45 \text{ MB}$.

EuCum (7) 0.1531g (0.75 mmol) de *HCum*, 0.0406 g (0.75 mmol) de NaOMe, 0.1086g (0.25 mmol) de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Rendimiento= 0.1516g (79.63%). Análisis Elemental Calculado para $[\text{Eu C}_{33}\text{H}_{21}\text{O}_{12}(\text{EtOH})_2]$ (%): C: 52.18, H: 3.67, Experimental: C: 54.30, H:

3.35. IR- ATR (cm^{-1}): 1611 ($\nu\text{C}=\text{O}$, COCH_3), 1675 ($\nu\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 1387 ($\delta_s \text{CH}_3$), 1464 ($\delta_{as} \text{CH}_3$), 3422 ($\nu\text{O}-\text{H}$). UV-Vis (10^{-5}M , etanol, λ [nm]/ ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]): 301 (36 882), 314 (35 043), (10^{-5}M , THF, λ [nm]/ ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]): 302 (42 721), 320 (46 698), 322 (40 525), MALDI-TOF (m/z): 565 [$\text{M}-\text{L}$] $^+$, 786 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$. μ_{eff} (23°C) = 3.50 MB.

GdCum (8) 0.1531g (0.75 mmol) de *HCum*, 0.0406 g (0.75 mmol) de NaOMe, 0.1129g (0.25 mmol) de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Rendimiento=0.1719g (89.68%). Análisis Elemental Calculado para [$\text{GdC}_{33}\text{H}_{21}\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_2$] (%): C: 49.37, H: 3.14. Experimental: C: 50.99, H: 2.56. IR- ATR (cm^{-1}): 1609 ($\nu\text{C}=\text{O}$, COCH_3), 1679 ($\nu\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 1389 ($\delta_s \text{CH}_3$), 1466 ($\delta_{as} \text{CH}_3$), 3397 ($\nu\text{O}-\text{H}$). MALDI-TOF (m/z): 586 [$\text{M}-\text{HL}+\text{Na}$] $^+$, 790 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$. μ_{eff} (23°C) = 7.90 MB.

TbCum (9) 0.1531g (0.75 mmol) de *HCum*, 0.0406 g (0.75 mmol) de NaOMe, 0.1086g (0.25 mmol) de $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Rendimiento=0.1647g (85.63%). Análisis Elemental Calculado para [$\text{TbC}_{33}\text{H}_{21}\text{O}_{12}(\text{EtOH})_2$] (%): C: 51.64, H: 3.86, Experimental: C: 53.1, H: 3.44. IR- ATR (cm^{-1}): 1608 ($\nu\text{C}=\text{O}$, COCH_3), 1679 ($\nu\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 1389 ($\delta_s \text{CH}_3$), 1466 ($\delta_{as} \text{CH}_3$), 3369 ($\nu\text{O}-\text{H}$). UV-Vis (10^{-5}M , etanol, λ [nm]/ ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]): 301 (43 148), 312 (41 672), (10^{-5}M , THF, λ [nm]/ ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]): 304 (33 096), 319 (36 730), 322 (31 315). MALDI-TOF (m/z): 565 [$\text{M}-\text{L}$] $^+$, 769 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$, 791 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$. μ_{eff} (23°C) = 9.30 MB.

DyCum (10) 0.1531g (0.75 mmol) de *HCum*, 0.0406 g (0.75 mmol) de NaOMe, 0.1141g (0.25 mmol) de $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Rendimiento= 0.1184g (61.34%). Análisis Elemental Calculado para [$\text{DyC}_{33}\text{H}_{21}\text{O}_{12}(\text{EtOH})_2$]: C: 51.43, H: 3.88. Experimental: C: 51.32, H: 3.70. IR- ATR (cm^{-1}): 1609 ($\nu\text{C}=\text{O}$, COCH_3), 1676 ($\nu\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 1389 ($\delta_s \text{CH}_3$), 1464 ($\delta_{as} \text{CH}_3$), 3379 ($\nu\text{O}-\text{H}$). UV-Vis (10^{-5}M , etanol, λ [nm]/ ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]): 300 (43 736), 323 (35 741), (10^{-5}M , THF, λ [nm]/ ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]): 304 (38 620), 319 (41 539), 322 (35 382). MALDI-TOF (m/z): 592 [$\text{M}-\text{HL}+\text{Na}$] $^+$, 796 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$. μ_{eff} (23°C) = 10.48 MB.

HoCum (11) 0.1225g (0.60 mmol) de *HCum*, 0.324g (0.60 mmol) de NaOMe, 0.0882g (0.20 mmol) de $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Rendimiento= 0.1095g (56.56%). Análisis Elemental Calculado para $[\text{HoC}_{33}\text{H}_{21}\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$ (%): C: 50.13, H: 3.49. Experimental: C: 50.16, H: 2.755. IR- ATR (cm^{-1}): 1608 ($\nu\text{C}=\text{O}$, COCH_3), 1680 ($\nu\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 1389 ($\delta_s \text{CH}_3$), 1464 ($\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$), 3418 ($\nu\text{O}-\text{H}$). MALDI-TOF (m/z): 593 $[\text{M}-\text{HL}+\text{Na}]^+$, 797 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. μ_{eff} (23°C) = 10.3 MB.

ErCum (12) 0.1225g (0.60 mmol) de *HCum*, 0.0324 g (0.60 mmol) de NaOMe, 0.0887g (0.20 mmol) de $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Rendimiento=0.1097g (56.50%). Análisis Elemental Calculado para $[\text{ErC}_{33}\text{H}_{21}\text{O}_{12}(\text{EtOH})_2]$ (%): C: 51.14, H: 3.83, Experimental: C: 51.335, H: 2.885. IR- ATR (cm^{-1}): 1608 ($\nu\text{C}=\text{O}$, COCH_3), 1679 ($\nu\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 1394 ($\delta_s \text{CH}_3$), 1467 ($\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$), 3412 ($\nu\text{O}-\text{H}$). MALDI-TOF (m/z): 596 $[\text{M}-\text{HL}+\text{Na}]^+$, 800 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. μ_{eff} (23°C) = 9.85 MB.

TmCum (13) 0.1531g (0.75 mmol) de *HCum*, 0.0406 g (0.75 mmol) de NaOMe, 0.1113g (0.25 mmol) de $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Rendimiento= 0.1182g (60.74%). Análisis Elemental Calculado para $[\text{TmC}_{33}\text{H}_{21}\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$ (%): C: 49.82, H: 3.47, Experimental: C: 49.80, H: 2.64. IR- ATR (cm^{-1}): 1605 ($\nu\text{C}=\text{O}$, COCH_3), 1683 ($\nu\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 1389 ($\delta_s \text{CH}_3$), 1468 ($\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$), 3347 ($\nu\text{O}-\text{H}$). UV-Vis (10^{-5}M , etanol, λ [nm]/ ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]): 301 (43148), 312 (41 672), (10^{-5}M , THF, λ [nm]/ ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]): 304 (33 096), 319 (36 730), 322 (31 315). MALDI-TOF (m/z): 597 $[\text{M}-\text{HL}+\text{Na}]^+$, 801 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. μ_{eff} (23°C) = 7.47 MB.

YbCum (14) 0.1225g (0.60 mmol) de *HCum*, 0.0324 g (0.60 mmol) de NaOMe, 0.0899g (0.20 mmol) de $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Rendimiento=0.0913g (58.30%). Análisis Elemental Calculado para $[\text{YbC}_{33}\text{H}_{21}\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_2]$ (%): C: 48.42, H: 3.08. Experimental: C: 47.73, H: 2.52. IR- ATR (cm^{-1}): 1610 ($\nu\text{C}=\text{O}$, COCH_3), 1680 ($\nu\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 1388 ($\delta_s \text{CH}_3$), 1467 ($\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$), 3400 ($\nu\text{O}-\text{H}$). MALDI-TOF (m/z): 602 $[\text{M}-\text{HL}+\text{Na}]^+$, 806 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. μ_{eff} (23°C) = 4.90 MB.

LuCum (15) 0.1102g (0.54 mmol) de *HCum*, 0.0292 g (0.54 mmol) de NaOMe, 0.0844g (0.18 mmol) de Lu(NO₃)₃·6H₂O. Rendimiento= 0.0650g (46.03%). Análisis Elemental Calculado para [LuC₃₃H₂₁O₁₂(H₂O)₂] (%): C: 48.31, H: 3.07. Experimental: C: 50.04, H: 2.80. IR- ATR (cm⁻¹): 1610 (νC=O, COCH₃), 1683 (νO-C=O), 1392 (δ_s CH₃), 1467 (δ_{as} CH₃), 3397 (νO-H). MALDI-TOF (m/z): 807 [M+Na]⁺. ¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.89 (dd, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 1H), 7.62 (t, *J* = 8.4. Hz, 1H), 7.21 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.16 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 2.48 (s, 3H). μ_{eff} (23°C) =0.00 MB.

A partir de los porcentajes de composición de carbono e hidrógeno, se hizo la siguiente propuesta de la composición para cada complejo. En la siguiente tabla se muestran las fórmulas propuestas para cada compuestos y sus porcentajes de composición.

Tabla 6.5 Análisis elemental de los compuestos LnCum.

Fórmula propuesta	Calculado		Experimental	
	%C	%H	%C	%H
[LaC ₃₃ H ₂₁ O ₁₂ (EtOH) ₂]	52.87	3.96	53.47	3.26
[CeC ₃₃ H ₂₁ O ₁₂ (EtOH) ₂]	51.61	3.59	53.05	2.56
[PrC ₃₃ H ₂₁ O ₁₂ (EtOH)(H ₂ O)]	51.16	3.59	51.88	2.45
[NdC ₃₃ H ₂₁ O ₁₂ (EtOH) ₂]	52.54	3.93	53.23	2.45
[SmC ₃₃ H ₂₁ O ₁₂ (EtOH)(H ₂ O)]	51.02	3.55	52.08	3.76
[EuC ₃₃ H ₂₁ O ₁₂ (EtOH) ₂]	52.18	3.67	54.30	3.35
[GdC ₃₃ H ₂₁ O ₁₂ (H ₂ O) ₂]	49.37	3.14	50.99	2.56
[TbC ₃₃ H ₂₁ O ₁₂ (EtOH) ₂]	51.64	3.86	53.1	3.44
[DyC ₃₃ H ₂₁ O ₁₂ (EtOH) ₂]	51.43	3.88	51.32	3.70
[HoC ₃₃ H ₂₁ O ₁₂ (EtOH) (H ₂ O)]	50.13	3.49	50.16	2.76
[ErC ₃₃ H ₂₁ O ₁₂ (EtOH) ₂]	51.14	3.83	51.34	2.89
[TmC ₃₃ H ₂₁ O ₁₂ (EtOH)(H ₂ O)]	49.82	3.47	49.80	2.64
[YbC ₃₃ H ₂₁ O ₁₂ (H ₂ O) ₂]	48.42	3.08	47.73	2.52
[LuC ₃₃ H ₂₁ O ₁₂ (H ₂ O) ₂]	48.31	3.07	50.04	2.80

7 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

7.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Para el ligante *HCum*, se obtuvo un espectro vibracional (ver figura 7.1.1) donde se puede ver en 1726 cm^{-1} una banda característica del estiramiento C=O, la cual se asignó al grupo carbonilo del éster cíclico (lactona) mientras que en $\bar{\nu}=1605\text{ cm}^{-1}$ se observa una banda menos intensa que se asignó al estiramiento del enlace C=O del grupo acetilo.^{61,62,63}

Además, se identificaron dos bandas delgadas de intensidad media que fueron asignadas a las flexiones simétrica y asimétrica del metilo del grupo acetilo en $\bar{\nu}=1364$ y $\bar{\nu}=1495\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. También se observan una banda muy poco intensa en $\bar{\nu}=3071$ y fue asignada a las vibraciones del enlace C-H (anillo aromático).

Si se comparan los espectros de IR de los compuestos de coordinación con el ligante *HCum* se puede ver un desplazamiento mínimo a menor número de onda, pues el oxígeno del carbonilo del grupo acetilo del ligante se coordina al ion lantánido junto con el oxígeno del enolato formando un anillo de seis miembros, el cual es análogo a un anillo quelato formado por un ligante acetilacetato, sin embargo, el hecho de que se desplace muy poco es un indicio de la naturaleza de los enlaces predominantemente iónicos entre el ligante orgánico y el ion lantánido(II).⁶⁴

A continuación, en la tabla 7.1.1 se muestran algunas bandas de interés en el ligante como en los compuestos de coordinación. Se observa que los números de onda para

⁶¹ Rexalin, A., *Cauvery Research Journal*, **2007**, *1*, 75-81.

⁶² Abdou, M. M., *Arabian Journal of Chemistry*, **2017**, *10*, 3664-3675.

⁶³ Tanaka, T., Yamashita, K., Hayashi, M., *Heterocycles*, **2010**, *80*, 631-636.

⁶⁴ Stuart, B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Sydney, Wiley, Australia. **2004**.

las vibraciones y/o flexiones son casi las mismas para todos los compuestos LnCum. Para evitar la repetición de los espectros, únicamente se muestra en la figura 7.1.2 (en la región de interés) la comparación entre el ligante HCum y LuCum.

Tabla 7.1.1 Principales vibraciones y flexiones encontradas en los espectros vibracionales del ligante HCum y de los compuestos de coordinación.

Compuesto	$\nu\text{C}=\text{O}$ (COCH₃) (cm⁻¹)	$\nu\text{C}=\text{O}$ (lactona) (cm⁻¹)	$\nu\text{O}-\text{H}$ (cm⁻¹)	$\delta\text{s CH}_3$ (cm⁻¹)	$\delta\text{as CH}_3$ (cm⁻¹)
HCum (1)	1608	1726	----	1393	1436
LaCum (2)	1608	1672	3408	1390	1465
CeCum (3)	1607	1672	3401	1388	1466
PrCum (4)	1607	1673	3414	1386	1465
NdCum (5)	1611	1680	3387	1387	1466
SmCum (6)	1610	1679	3418	1389	1466
EuCum (7)	1611	1675	3422	1387	1464
GdCum (8)	1609	1679	3397	1389	1466
TbCum (9)	1608	1679	3369	1389	1466
DyCum (10)	1609	1676	3379	1389	1464
HoCum (11)	1608	1680	3418	1389	1464
ErCum (12)	1605	1679	3412	1394	1467
TmCum (13)	1605	1683	3347	1389	1468
YbCum (14)	1610	1680	3400	1388	1467
LuCum (15)	1610	1683	3397	1392	1467

Los espectros IR del resto de los compuestos de coordinación se presentan en la sección de Anexos 9.2 ya que la forma de los espectros del resto de los compuestos de coordinación es exactamente la misma independientemente del ion lantánido.

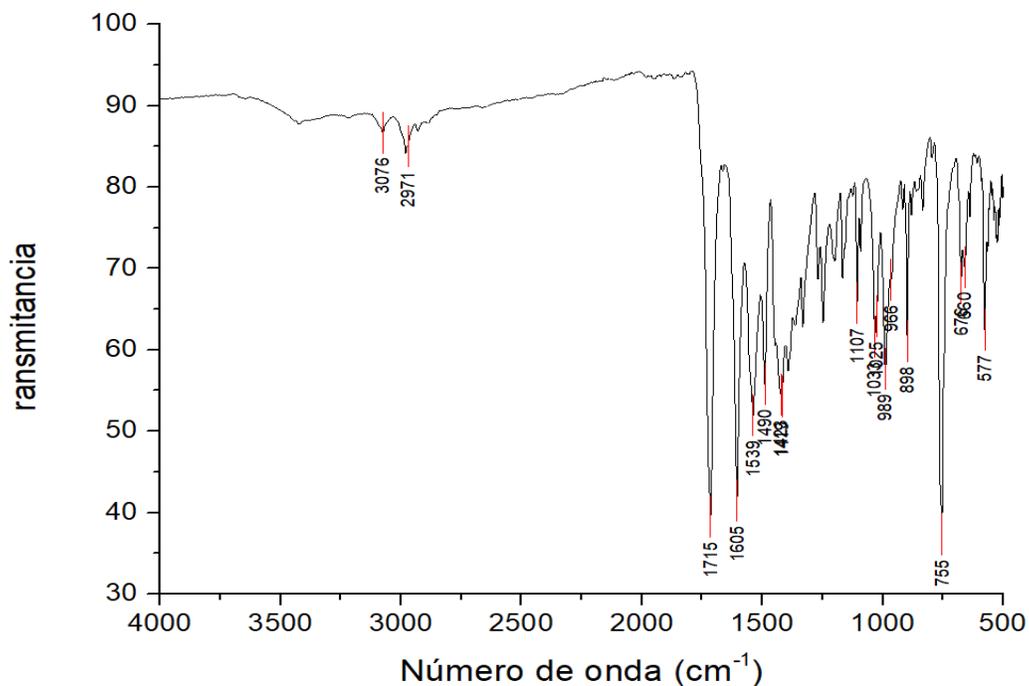


Figura 7.1.1 Espectro vibracional del ligante H*Cum*.

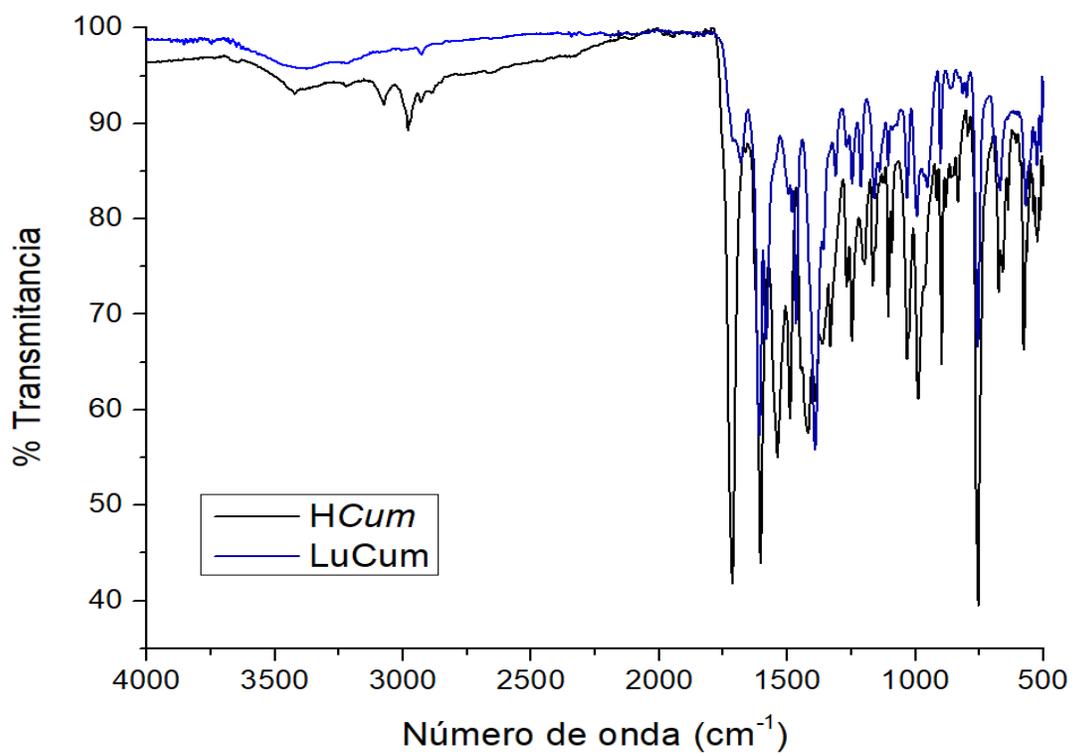


Figura 7.1.2 Espectro comparativo de IR entre H*Cum* y Lu*Cum*.

7.2 ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Se obtuvieron los espectros de masas de todos los compuestos de coordinación mediante la técnica MALDI-TOF. Los picos encontrados y las especies asignadas para cada valor m/z se resumen en la tabla 7.2.1.

Para el análisis de los espectros de masas y para la simulación de los espectros teóricos se utilizó el software mMass; posteriormente, ambos espectros se normalizaron y se graficaron juntos para facilitar su comparación.

De manera general, para la interpretación de todos los espectros de masas, se definió M como el compuesto tris-quelato ($[\text{Ln}(\text{Cum})_3]$) con la siguiente fórmula molecular: $[\text{LnC}_{33}\text{H}_{21}\text{O}_{16}]$.

Se utilizó un detector de iones positivos y negativos, y se detectaron especies del tipo $[\text{M}+\text{Na}]^+$ y $[\text{M}-\text{H}]^-$ que confirman la formación de los compuestos tris-quelatos, sin embargo, es necesario mencionar que para ningún compuesto se encontró un pico asignado a la especie $[\text{Ln}(\text{Cum})_3\text{XY}]$ donde X, Y pueden ser EtOH y/o H_2O , esto indica que estos enlaces son más lábiles que los enlaces de coordinación del ligante Cum y el ion Ln(III).

Cabe destacar que en los espectros de masas se encontraron otras especies menos predominantes que las especies $[\text{M}+\text{Na}]^+$ y $[\text{M}-\text{H}]^-$ como $[\text{M}-\text{L}]^+$, $[\text{M}-\text{H}-\text{L}+\text{Na}]$ que son resultado de la ionización de los compuestos de coordinación mediante esta técnica.⁶⁵

⁶⁵ Bartkowiak, G., Gawron, K., Jurga, S., Schroeder, G., *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **2015**, *29*, 1696-1702.

En esta sección únicamente se ejemplifica dicha comparación para el compuesto LaCum. En la sección de Anexos 9.3 se encuentran todos los espectros comparativos entre los experimentales y los simulados para los catorce compuestos de coordinación. Los patrones isotópicos son muy similares para especies positivas como para las negativas.

Tabla 7.2.1 Valores de picos encontrados (m/z) y sus asignaciones en espectrometría de masas mediante MALDI- TOF(+).

Compuesto	Masa molar Ln(cum) ₃ (g/mol)	Valores de picos encontrados (m/z)	Especies detectadas
LaCum (2)	748.42	545, 567, 771	[M-L] ⁺ , [M-H-L+Na] ⁺ , [M+Na] ⁺
CeCum (3)	749.63	546, 568, 772	[M-L] ⁺ , [M-H-L+Na] ⁺ , [M+Na] ⁺
PrCum (4)	750.42	569, 773	[M-H-L+Na] ⁺ , [M+Na] ⁺
NdCum (5)	753.75	550, 572, 776	[M-L] ⁺ , [M-H-L+Na] ⁺ , [M+Na] ⁺
SmCum (6)	759.87	580, 784	[M-H-L+Na] ⁺ , [M+Na] ⁺
EuCum (7)	761.48	565, 786	[M-L] ⁺ , [M+Na] ⁺
GdCum (8)	766.76	586, 790	[M-H-L+Na] ⁺ , [M+Na] ⁺
TbCum (9)	768.44	565, 769, 791	[M-L] ⁺ , [M+H] ⁺ , [M+Na] ⁺
DyCum (10)	772.01	592, 796	[M-H-L+Na] ⁺ , [M+Na] ⁺
HoCum (11)	774.44	593, 797	[M-H-L+Na] ⁺ , [M+Na] ⁺
ErCum (12)	776.77	596, 800	[M-H-L+Na] ⁺ , [M+Na] ⁺
TmCum (13)	778.45	597, 801	[M-H-L+Na] ⁺ , [M+Na] ⁺
YbCum (14)	783.04	602, 806	[M-H-L+Na] ⁺ , [M+Na] ⁺
LuCum (15)	784.48	807	[M+Na] ⁺

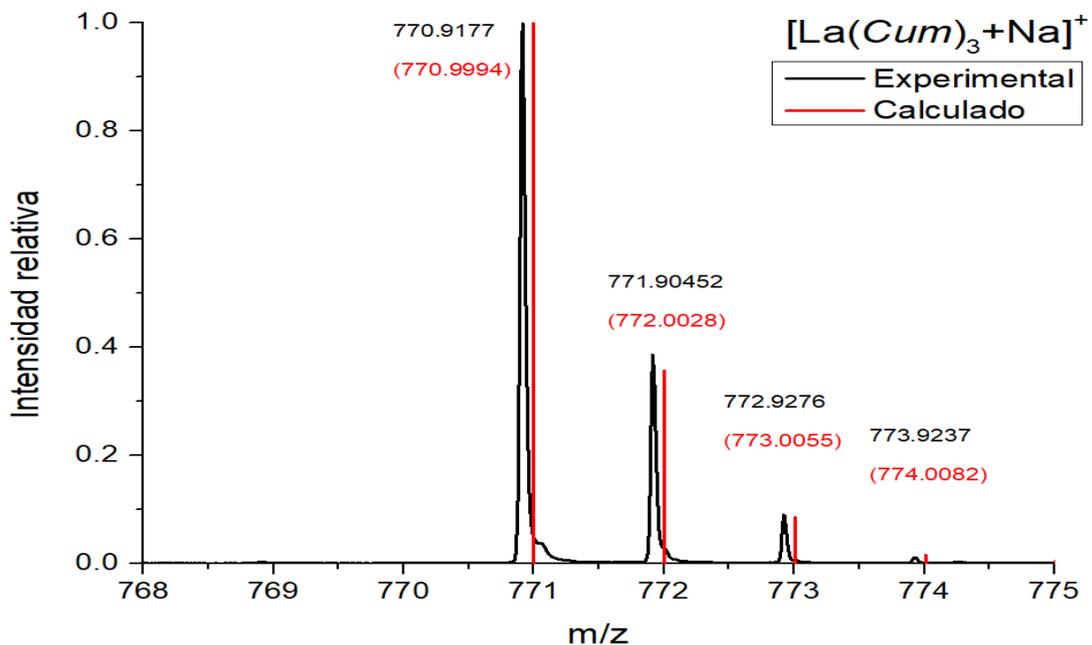


Figura 7.2.1 Espectrograma **experimental** y **calculado** para el compuesto LaCum (**2**). Se presenta el fragmento asignado a $[\text{La}(\text{Cum})_3+\text{Na}]^+$.

A continuación se muestra una tabla para las especies negativas detectadas, en este caso todas se asignaron a la especie $[\text{M}-\text{H}]^-$, es decir, mediante esta técnica de análisis, el complejo de la forma $\text{Ln}(\text{Cum})_3$ pierde uno de los protones alfa al grupo carbonilo.[REF] el resto de los espectros se encuentra en la sección de anexos 9.3 y, para los catorce complejos el patrón isotópico para los espectros calculados y experimentales son iguales.

En la figura 7.2.2 se muestra el espectrograma de LaCum en el que se observa la similitud de los patrones isotópicos para la especie $[\text{LaC}_{33}\text{H}_{20}\text{O}_{12}]$ que posee un pico de mayor intensidad en la distribución isotópica en 777 m/z.

Tabla 7.2.1 Valores de picos encontrados (m/z) y sus asignaciones en espectrometría de masas mediante MALDI- TOF(-).

Compuesto	Masa molar Ln(Cum) ₃ (g/mol)	Valores del fragmento encontrados (m/z)
LaCum (2)	748.42	747
CeCum (3)	749.63	748
PrCum (4)	750.42	749
NdCum (5)	753.75	752
SmCum (6)	759.87	760
EuCum (7)	761.48	761
GdCum (8)	766.76	766
TbCum (9)	768.44	767
DyCum (10)	772.01	771
HoCum (11)	774.44	773
ErCum (12)	776.77	776
TmCum (13)	778.45	777
YbCum (14)	783.04	782
LuCum (15)	784.48	783

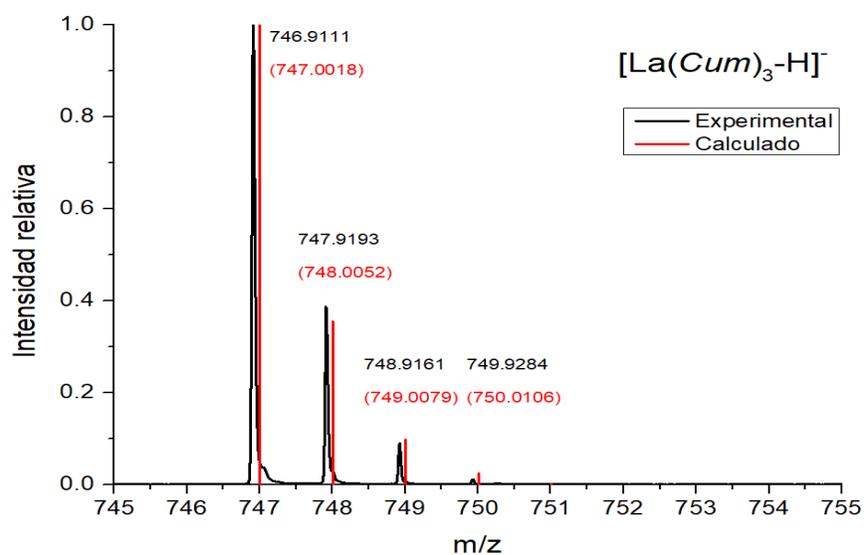


Figura 7.2.2 Espectrograma **experimental** y **calculado** para el compuesto LaCum (2). Se presenta el fragmento asignado a $[La(Cum)_3-H]^-$.

7.3 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (^1H -RMN)

Para la serie de compuestos de coordinación, únicamente se obtuvieron los espectros de ^1H -RMN para LaCum (**2**) y LuCum (**15**), pues estos iones son diamagnéticos y se pueden estudiar fácilmente mediante esta técnica. Para tales espectros, se asignó cada señal a un grupo de hidrógenos equivalentes. En la tabla 7.3.1 se asignan dichas señales para ambos compuestos.

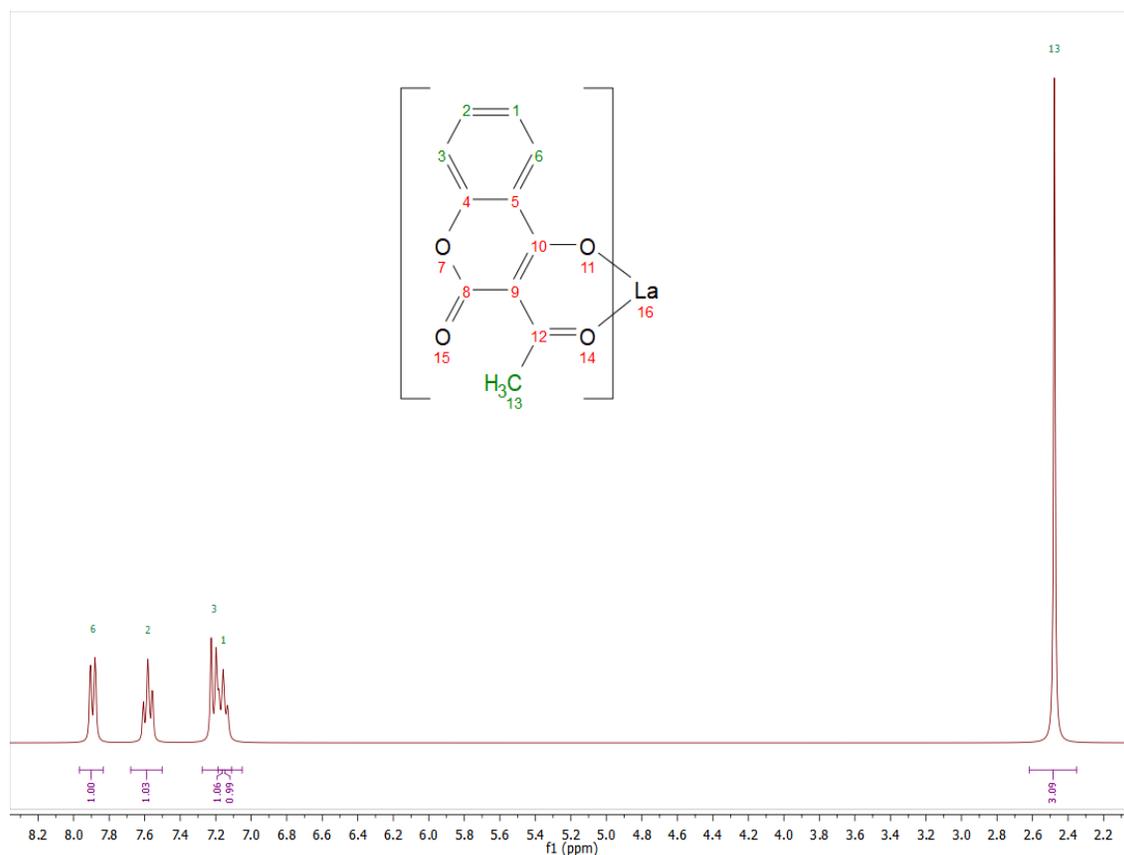


Figura 7.3.1 Espectro de ^1H -RMN del compuesto LaCum [2] en DMSO- d_6 .

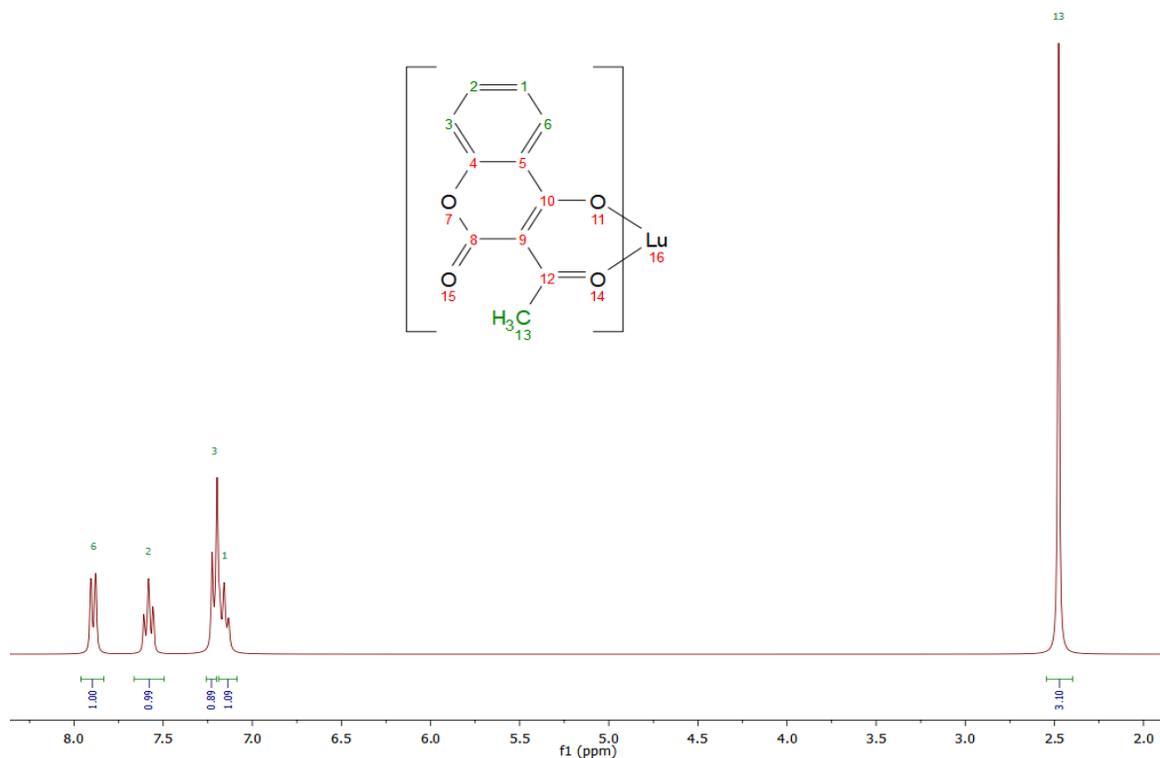


Figura 7.3.2 Espectro de ^1H - RMN del compuesto LuCum (**15**) en DMSO- d_6 .

Tabla 7.3.1 Tabla de asignación del espectro de ^1H - RMN de los compuestos LaCum y LuCum en DMSO- d_6 .

No. H	Multiplicidad	LaCum		LuCum	
		δ (ppm)	J (Hz)	δ (ppm)	J (Hz)
1	t	7.16	7.3	7.16	7.4
2	t	7.58	8.5	7.62	8.4
3	d	7.21	8.3	7.21	8.3
6	dd	7.89	7.7, 1.7	7.89	7.7, 1.7
13	s	2.48		2.48	

Con esto se confirma la formación de los dos compuestos de coordinación diamagnéticos: LaCum y LuCum. Respecto al espectro de ^1H -RMN del ligante H*Cum*, (ver figura 9.1.1) el singulete en $\delta = 3.18$ ppm no se observa en los espectros de LaCum (**2**) y LuCum (**15**) debido a que para la reacción del complejo, el ligante se desprotona para su posterior coordinación.

7.4 SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

Una característica importante de los iones lantánidos(III) es su paramagnetismo, excepto para La(III) y Lu(III). Mediante esta técnica se determinaron los valores de momento magnético para todos los compuestos de coordinación obtenidos a partir del método de la balanza de Gouy.

Tabla 7.3.1 Resultados de momento magnético para la serie completa de compuestos de coordinación a 293 K.

Compuesto	μ_{exp} (MB)	$\mu_{\text{calculado}}$ (MB)	μ_{esperado} (MB) ⁶⁶
LaCum (2)	0.00	0.0	0.0
CeCum (3)	2.62	2.54	2.3-2.5
PrCum (4)	3.29	3.58	3.4-3.6
NdCum (5)	3.64	3.62	3.5-3.6
SmCum (6)	1.45	0.84	1.5-1.6
EuCum (7)	3.50	2.74	3.4-3.6
GdCum (8)	7.91	7.94	7.8-8.0
TbCum (9)	9.30	9.72	9.4-9.6
DyCum (10)	10.48	10.63	10.4-10.5
HoCum (11)	10.29	10.60	10.3-10.5
ErCum (12)	9.85	9.58	9.4-9.6
TmCum (13)	7.47	7.56	7.1-7.4
YbCum (14)	4.90	4.54	4.4-4.9
LuCum (15)	0.00	0.0	0.0

Como se puede observar en la tabla anterior, los valores de momento magnético son muy similares a los valores esperados informados en la literatura. Los valores de momento magnético para cada ion se calculan a partir de las siguientes ecuaciones:

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

⁶⁶ Ver Ref. 2.

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

Donde:

g= Factor de Landé.

J= Momento angular orbital.

L= Momento angular orbital.

S= Momento angular de espín.

7.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (MONOCRISTAL)

Se obtuvieron cristales de seis compuestos de coordinación mediante evaporación lenta del disolvente: CeCum **(3)**, SmCum **(6)** y EuCum **(7)** en metanol y TbCum **(9)**, DyCum **(10)** e YbCum **(14)** en etanol.

La fórmula molecular de LnCum para los compuestos con número de coordinación de ocho es $[\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{H}_2\text{O})\text{Z}]$, donde Z=MeOH para SmCum **(6)** y EuCum **(7)** Z= EtOH para TbCum **(9)**, DyCum **(10)** e YbCum **(14)**. De los ocho enlaces Ln-O, seis de ellos son enlaces formados entre el ion lantánido(III) y el ligante *Cum* de manera bidentada formando tres anillos de seis miembros; en todos ellos hay una molécula de agua de cristalización. La geometría local para estos cinco compuestos es un prisma trigonal bicubierto con caras cuadradas la cual es mejor conocida con el símbolo poliédrico TPRS-8 de la nomenclatura IUPAC.⁶⁷

⁶⁷ Leigh, G. J., Favre, H. A., Metanovski, W. V., *Principles of Chemical Nomenclature, A Guide to IUPAC Recommendations*, Blackwell Science Ltd Editorial, **1998**.

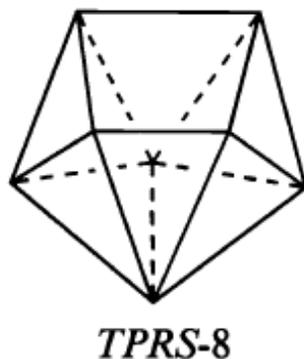


Figura 7.5.1 Geometría tipo TPRS-8 para las estructuras moleculares de algunos compuestos obtenidos (Ref. 65)

La fórmula molecular de CeCum (**3**) es $[\text{Ce}(\text{Cum})_3(\text{HCum})(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})_2]$. Dentro de la estructura molecular existe una cuarta molécula de HCum pero no está enlazada directamente a Ce(III). Este compuesto fue el único que presentó una geometría de antiprisma cuadrado monocubierto distorsionado que es diferente al resto de los complejos.⁵⁶

Salvo CeCum, el resto de los compuestos son muy similares en su geometría local, pues la diferencia en la composición es bastante pequeña, pero suficiente para provocar la modificación de la simetría cristalina ya que los compuestos cristalizados en metanol lo hacen en un sistema triclínico mientras que los compuestos cristalizados en etanol lo hacen en un sistema monoclinico.

A continuación, en forma de exhibición, se muestran las estructuras moleculares de los cristales obtenidos y sus respectivas celdas unitarias. Posteriormente, en la figura 7.5.14 se muestra la estructura molecular del compuesto EuCum y DyCum y se puede observar los poliedros de coordinación distinguiendo que el entorno de coordinación es muy similar independiente de la molécula de disolvente de cristalización.

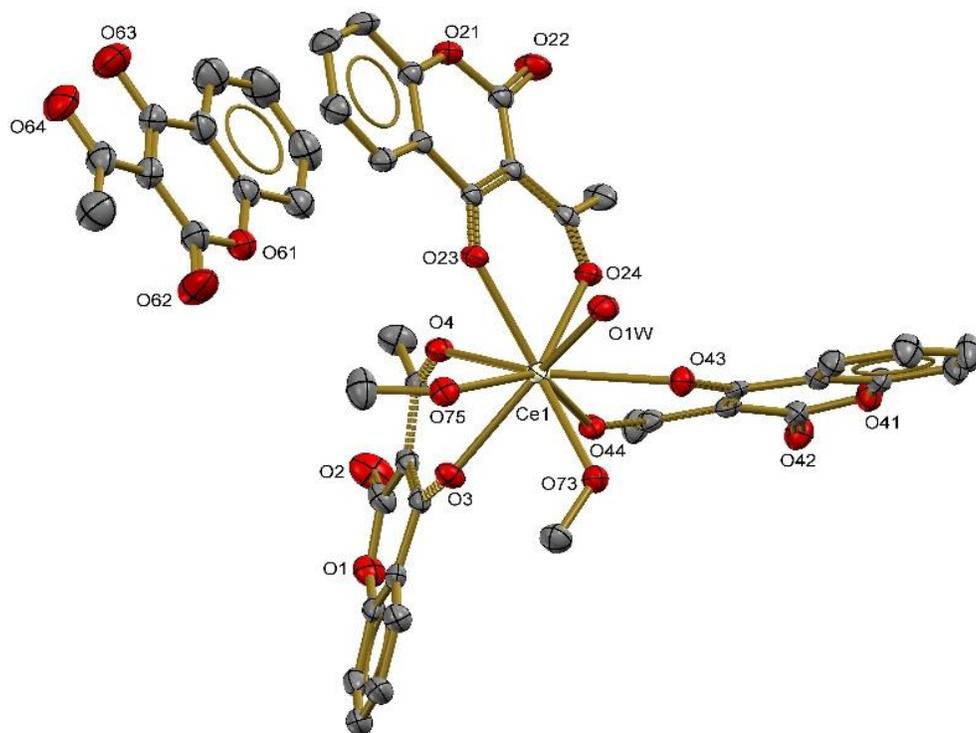


Figura 7.5.2 Estructura molecular del compuesto CeCum (**3**).

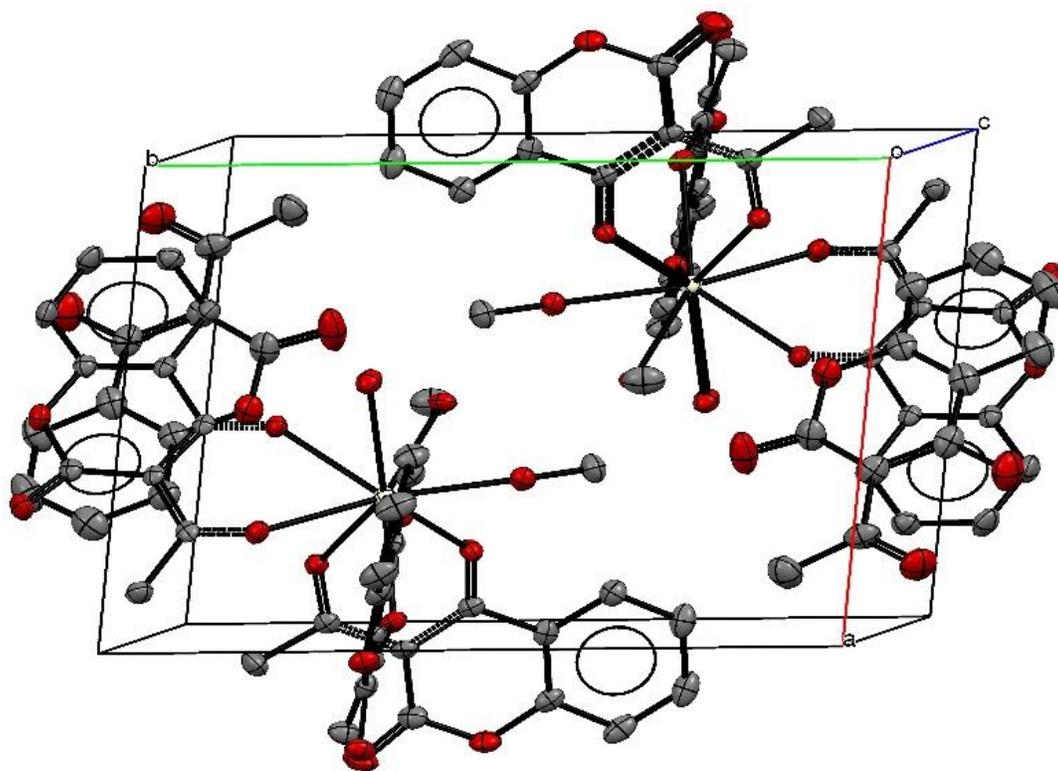


Figura 7.5.3 Celda unitaria del compuesto CeCum (**3**).

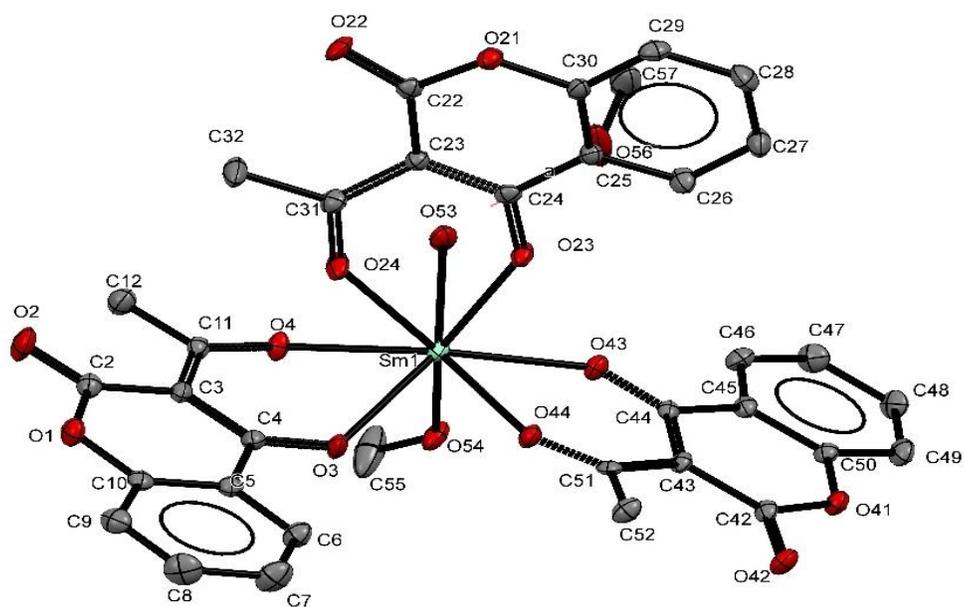


Figura 7.5.4 Estructura molecular del compuesto SmCum (6).

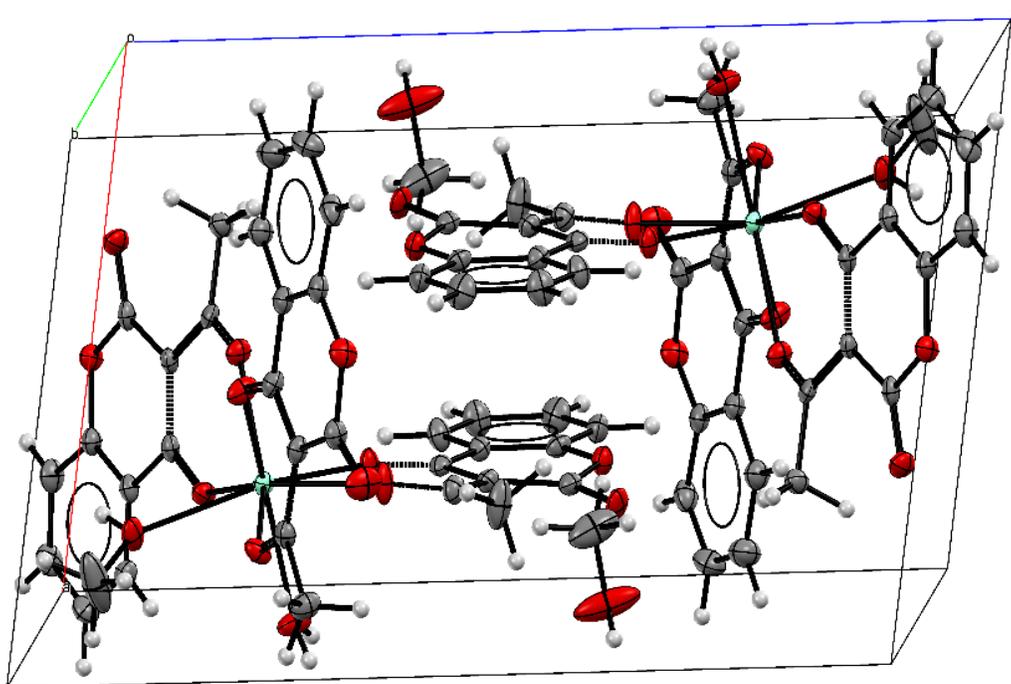


Figura 7.5.5 Celda unitaria del compuesto SmCum (6).

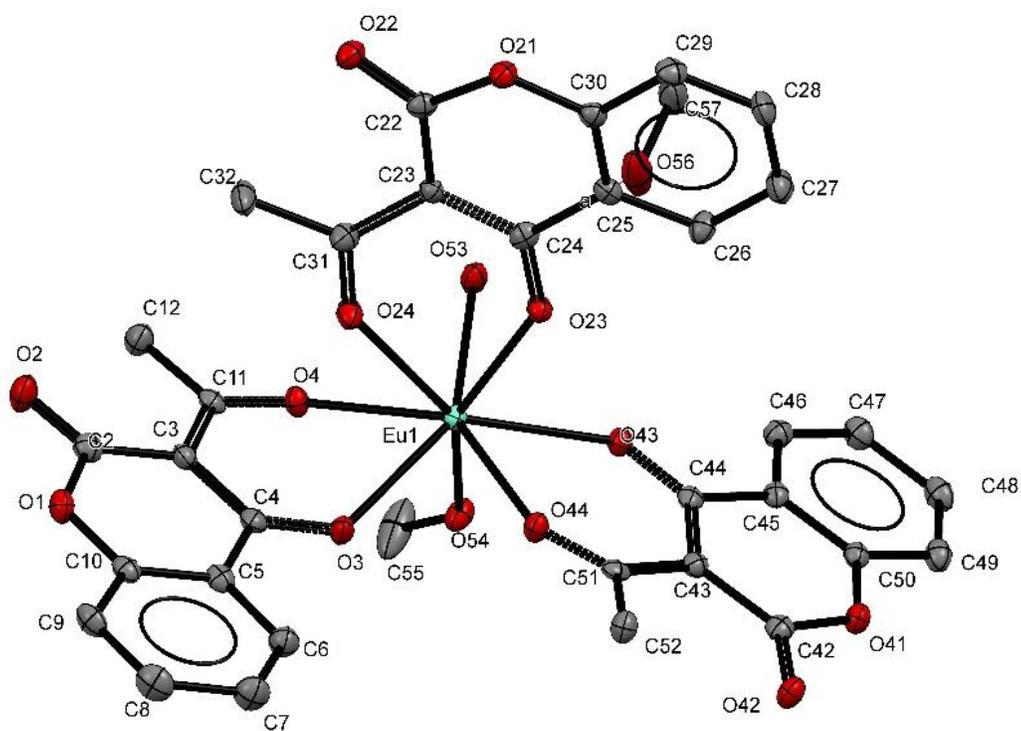


Figura 7.5.6 Estructura molecular del compuesto EuCum (7).

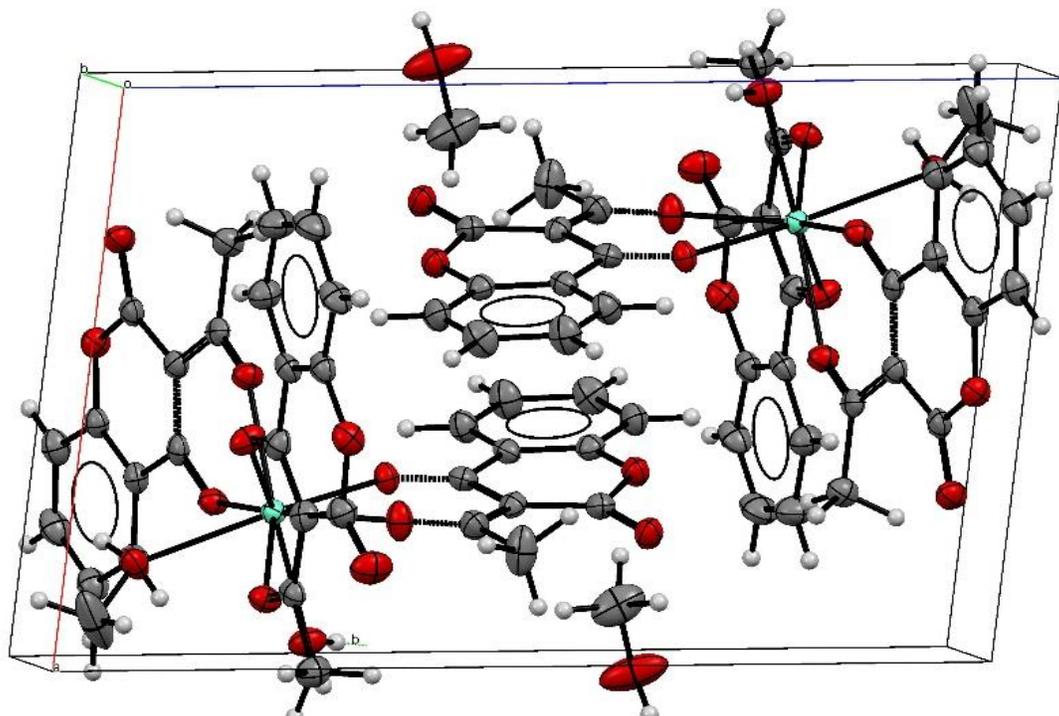


Figura 7.5.7 Celda unitaria del compuesto EuCum (7).

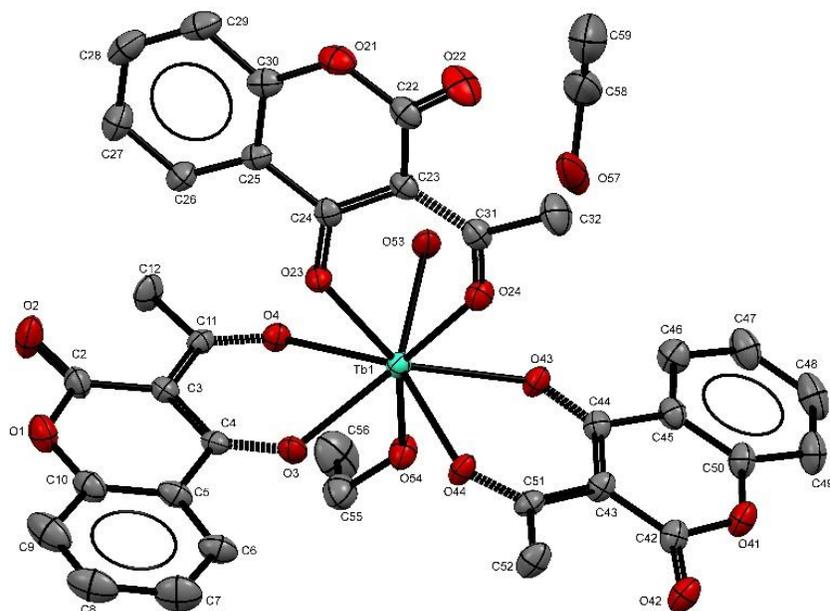


Figura 7.5.8 Estructura molecular del compuesto TbCum (9).

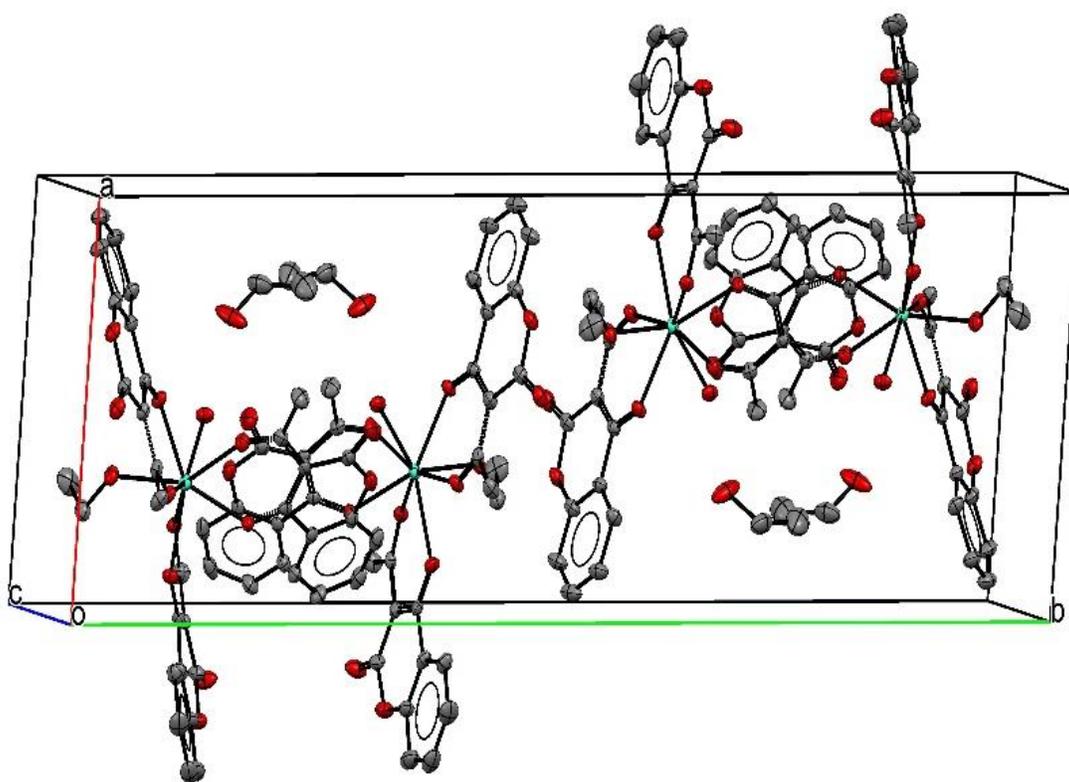


Figura 7.5.9 Celda unitaria del compuesto TbCum (9).

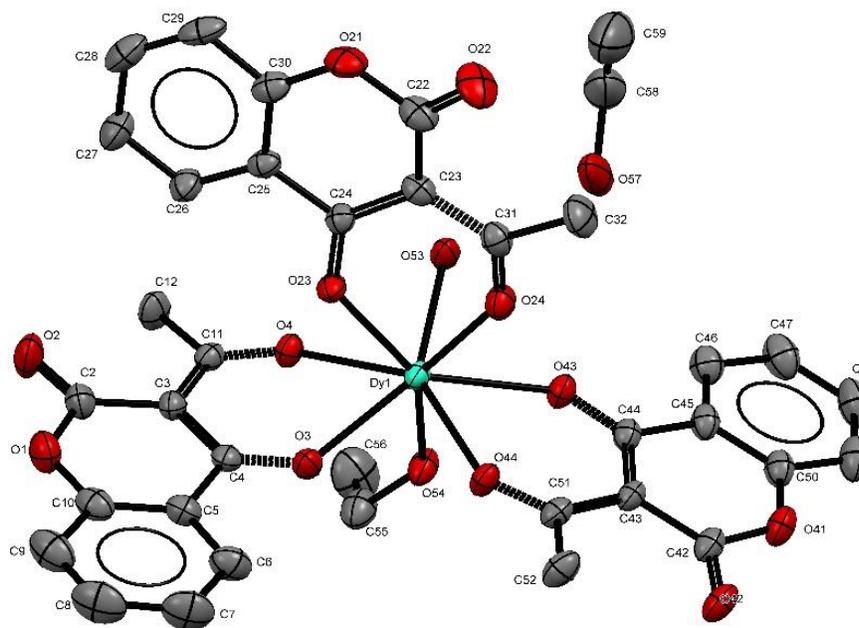


Figura 7.5.10 Estructura molecular del compuesto DyCum (10).

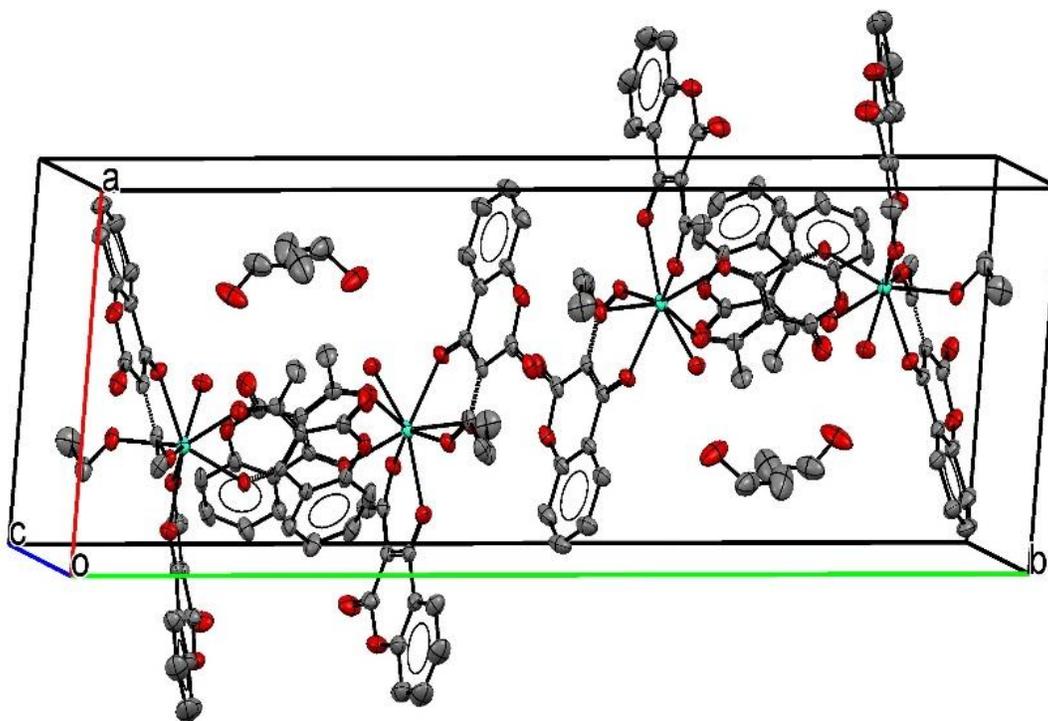


Figura 7.5.11 Celda unitaria del compuesto DyCum (10).

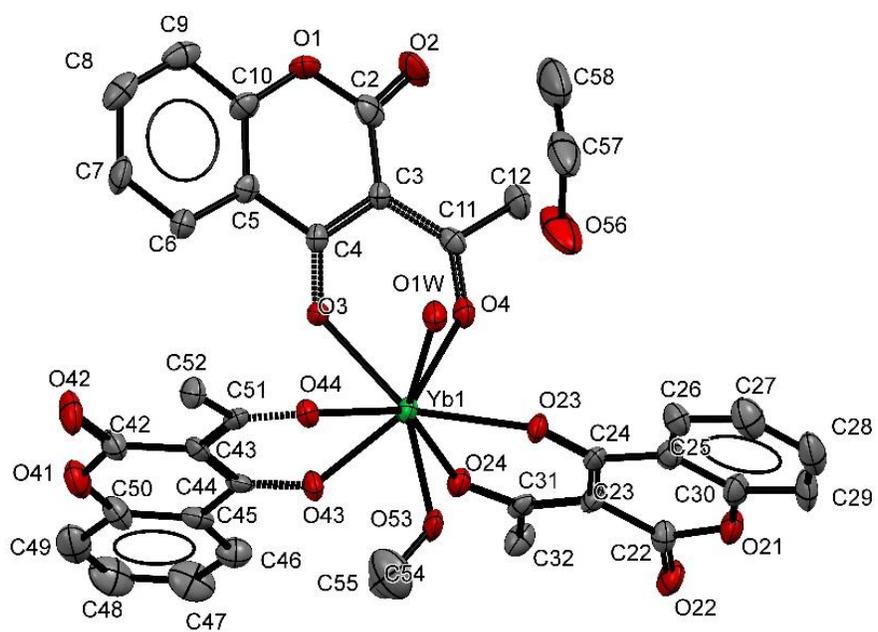


Figura 7.5.12 Estructura molecular del compuesto YbCum (**14**).

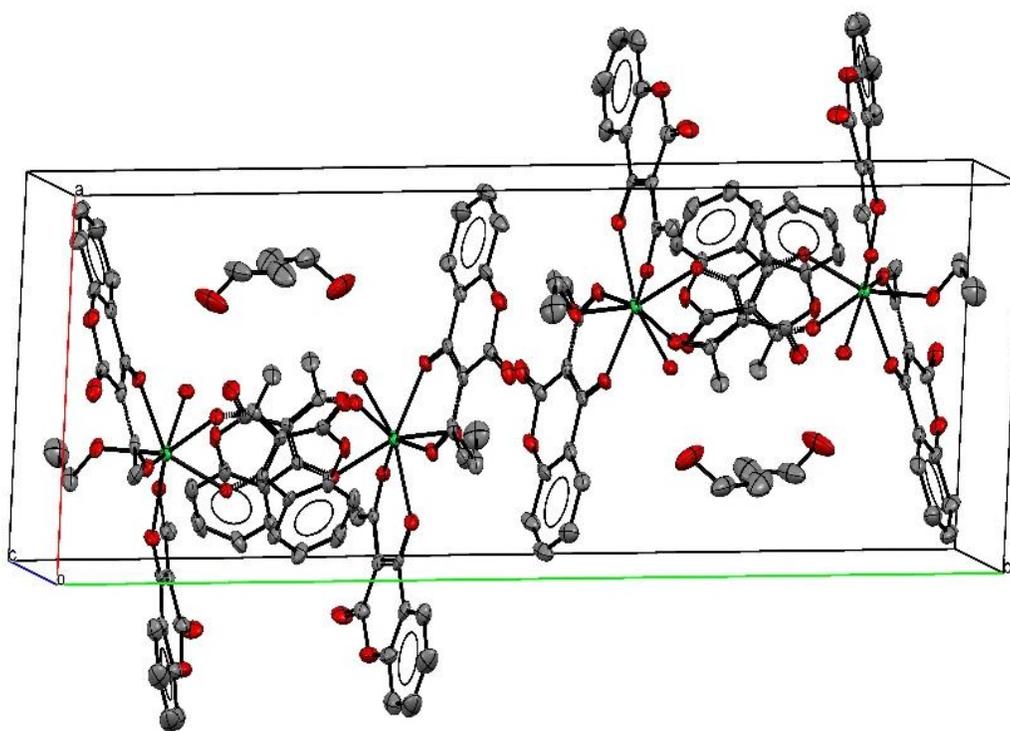


Figura 7.5.13 Celda unitaria del compuesto YbCum (**14**).

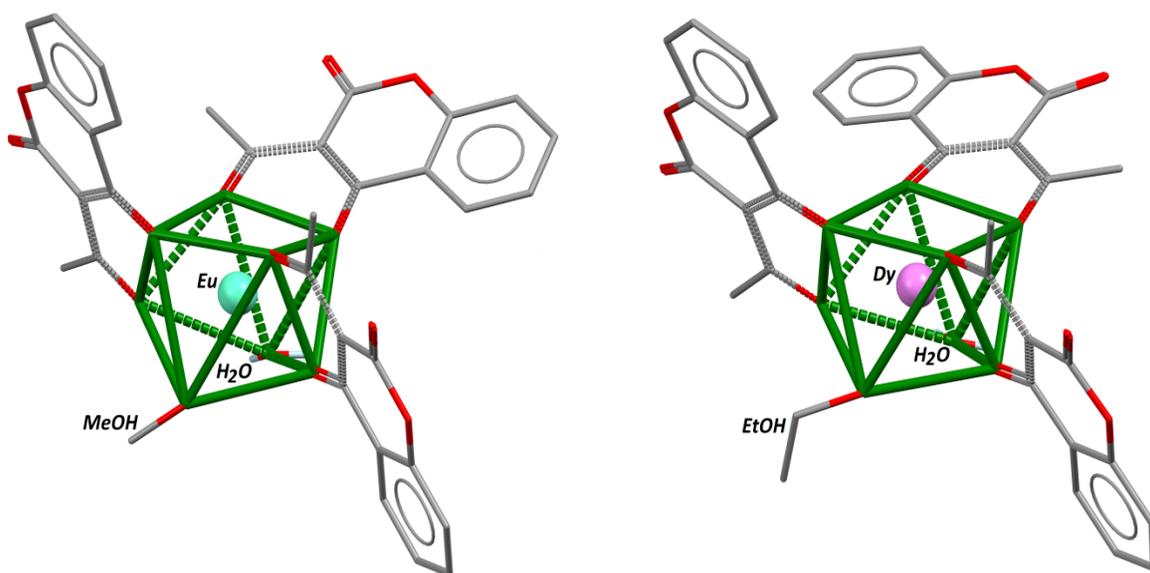


Figura 7.5.14 Estructuras moleculares para los complejos de Eu(III) (izquierda) y Dy(III) (derecha). Los poliedros de coordinación se representan con barras verdes y los enlaces Ln-O son omitidos para mayor claridad. Ambos compuestos de coordinación se muestran con la misma orientación para fines de comparación.

Las distancias de enlace Ln-O son similares entre sí para un mismo ion lantánido(III) y son independientes de los diferentes tipos de átomo de oxígeno donador (O de grupo carbonilo, O del enolato, o bien, O de agua o de alcohol), pues éstas no siguen una tendencia particular. En la siguiente tabla se muestran las distancias de enlace Ln-O en donde de manera general se observa una disminución en el promedio de las distancias de enlace Ln-O.

En la figura 7.5.15 se puede ver la numeración que se utilizó para las estructuras moleculares de los compuestos de coordinación, en todos los casos fue la misma para su fácil comparación. En la tabla 7.5.1 se pueden ver las distancias de enlace Ln-O de interés. Para el caso del complejo de Ce(III) al tener un número de coordinación de nueve tiene un enlace Ln- O extra.

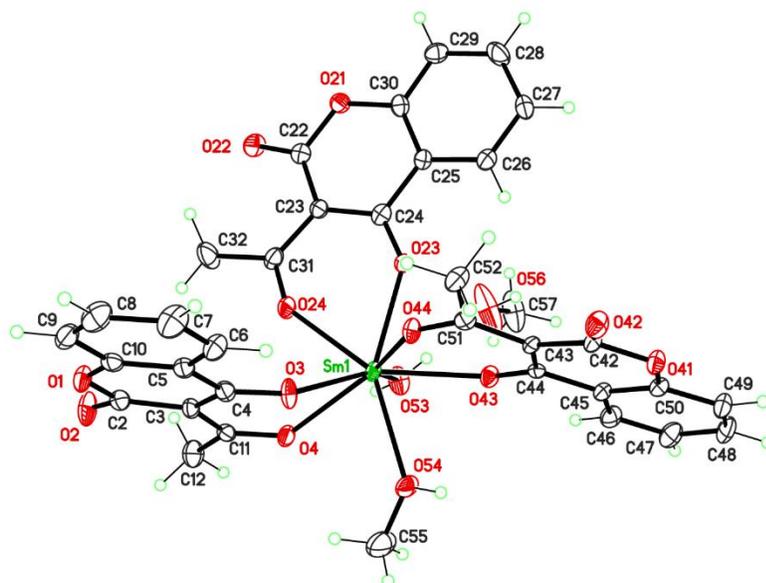


Figura 7.5.15 Vista ORTEP de la unidad asimétrica para $[\text{Sm}(\text{Cum})_3(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})]$ al 50% de probabilidad.

Tabla 7.5.1 Distancias de enlace Ln-O en las diferentes estructuras moleculares.

Enlace	Distancia de enlace (Å)					
	Ce	Sm	Eu	Tb	Dy	Yb
Ln(1)-O(23)	2.456(2)	2.386(2)	2.370(3)	2.309(5)	2.292(3)	2.218(4)
Ln(1)-O(3)	2.454(2)	2.352(2)	2.331(4)	2.316(4)	2.311(3)	2.146(5)
Ln(1)-O(43)	2.482(2)	2.392(2)	2.362(3)	2.338(4)	2.334(3)	2.160(4)
Ln(1)-O(44)	2.494(3)	2.384(2)	2.381(3)	2.355(4)	2.343(2)	2.438(5)
Ln(1)-O(24)	2.457(3)	2.376(2)	2.362(4)	2.372(5)	2.356(3)	2.308(4)
Ln(1)-O(53)	2.597(3)	2.397(2)	2.379(4)	2.375(4)	2.357(3)	2.367(5)
Ln(1)-O(4)	2.483(2)	2.436(2)	2.429(3)	2.381(4)	2.372(2)	2.365(5)
Ln(1)-O(54)	2.533(3)	2.457(2)	2.440(4)	2.409(6)	2.392(3)	2.341(5)
Ln(1)-O(1W)	2.573(3)					

A partir del promedio de las distancias de enlace Ln-O, se encontró una tendencia en función del radio iónico del ion lantánido(III). En la siguiente figura se observa una relación lineal y ésta sigue la misma tendencia que la contracción lantánida.

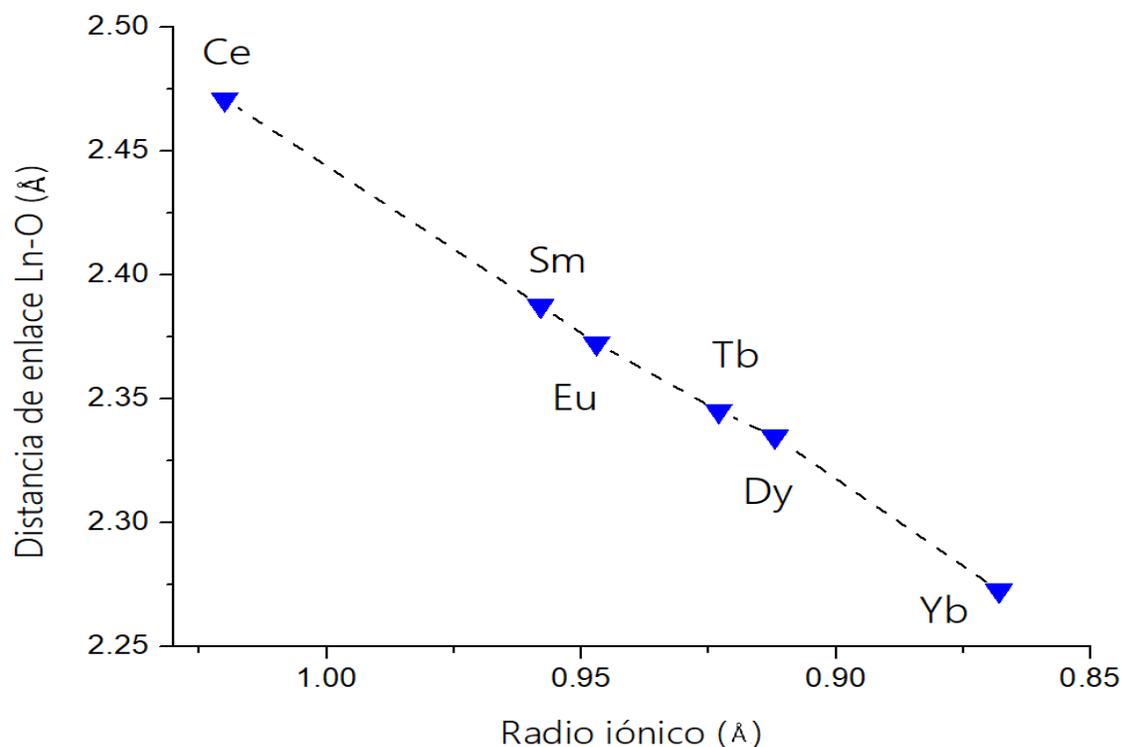


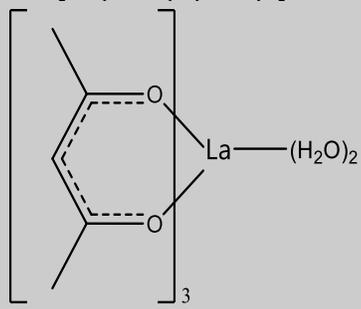
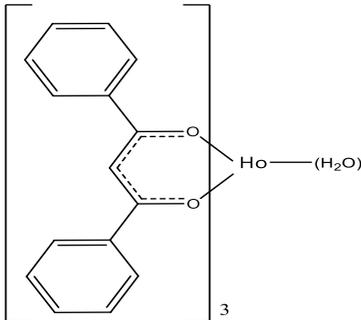
Figura 7.5.16 Relación entre la distancia promedio de enlace Ln-O y el número de atómico del ion lantánido(III).

Las distancias de los enlaces Ln-O con los oxígenos del ligante *Cum* son consistentes con una carga negativa totalmente deslocalizada sobre el fragmento O-C-C-C-O (ver figuras de las estructuras moleculares), permitiendo así la formación de metalociclos fuertemente estabilizados de 6 miembros muy similares a los formados por ligantes tipo β -dicetonato. Ahora bien, respecto a los ángulos de mordida O-Ln-O de los anillos formados quelato, éstos se ubican en la tabla 7.5.1 y se observa una disminución de éstos cuando se incrementa el número atómico de los iones lantánidos(III).

Tabla 7.5.2 Ángulos de enlace O-Ln-O de los anillos quelatos, Ln= Ce, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb.

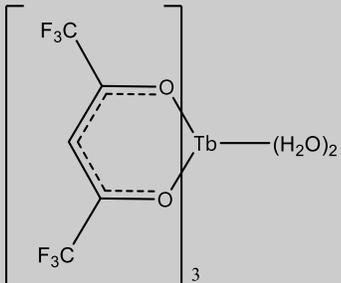
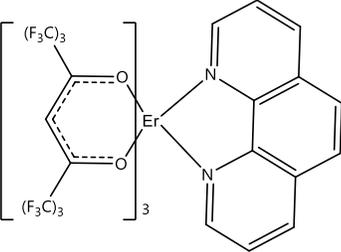
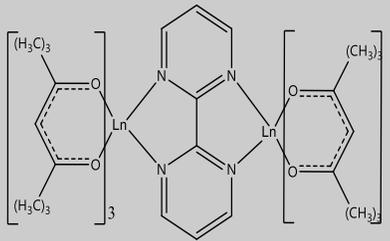
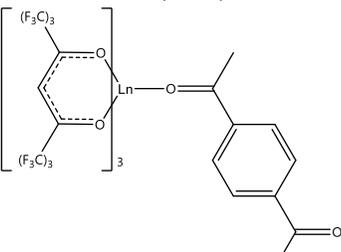
Ln(III)	Ángulos de enlace O-Ln-O (°)
Ce	65.11(8)-66.38(8)
Sm	66.84(8)-68.14(7)
Eu	67.16(12)-68.57(11)
Tb	68.36(16)-70.02(15)
Dy	68.94(10)-70.16(9)
Yb	70.14(17)-71.98(16)

Tabla 7.5.3 Intervalo de distancias de enlace Ln-O y ángulos de mordida O-Ln-O para diferentes compuestos de coordinación de tipo LnL₃, donde L es un ligante β-dicetonato, tomados de la literatura para su comparación (en negritas se muestran los datos para los compuestos de este trabajo).

Compuesto	Distancia de enlace Ln-O (Å)	Ángulo de enlace O-Ln-O (°)
$[La(acac)_3(H_2O)_2]^{68}$ 	2.427-2.584	68.0-69.1
$[Ho(L)_3(H_2O)]^{69}$ 	2.275-2.390	74.6-75.1

⁶⁸ Phillips, T., Sands, D.E., Wagner, F., *J. Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 2295-2299.

⁶⁹ Zalkin, A., Templeton, D. H., Karraker, D. G., *J. Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 2680-2684.

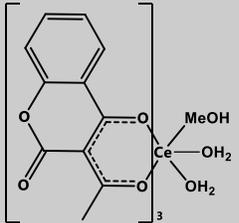
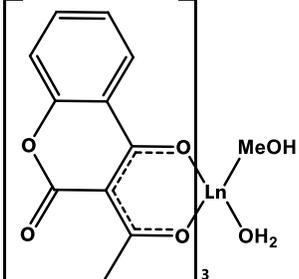
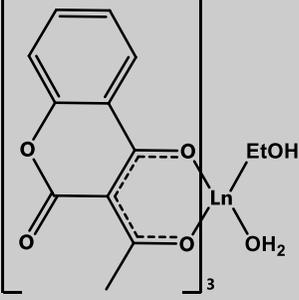
<p>$[\text{Tb}(\text{hfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{70}$</p> 	2.321-2.403	71.9-73.0
<p>$[\text{Er}(\text{hfdp})_3(\text{phen})]^{71}$</p> 	2.266-2.321	72.1-74.4
<p>$[\text{Ln}(\text{thmd})_3]_2\text{bmp}^{72}$ Ln = Sm, Eu, Yb.</p> 	Sm: 2.292-2.367 Eu: 2.288-2.357 Yb: 2.220-2.295	70.99-71.35 71.42-71.84 73.51-73.97
<p>$[\text{Ln}(\text{hfa})_3(\text{acbz})]^{73}$ Ln = Eu, Gd, Tb.</p> 	Eu: 2.354-2.414 Gd: 2.332-2.402 Tb: 2.323-2.384	71.02-72.84 71.29-73.13 71.68-73.38

⁷⁰ Drake, S. R., Lyons, A., Otway, D. J., Williams, D. J., *J. Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 1230-1233.

⁷¹ Van Staveren, D. R., Van Albada, G. A., Haasnoot, J. G., Kooijman, H., Manotti Lanfredi, A. M., Nieuwenhuizen, P. J., Spek, A. L., Ugozzoli, F., Weyhermüller, T., Reedijk, J., *Inorganica Chimica Acta*, **2001**, *315*, 163-171.

⁷² Baker, M. H., Dorweiler, J.D., Ley, A. N., Pike, R. D., Steve, S. M., *Polyhedron*, **2009**, *28*, 188-194.

⁷³ Eliseeva, V. S., Pleshkov, N. D., Lyssenko, A. K., Lepnev, S. L., Bünzli, G. J., Kuzmina, P. N., *J. Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 9300-9311.

$[Ce(Cum)_3(MeOH)(H_2O)_2]$ 	2.456-2.597	65.11-66.38
$[Ln(Cum)_3(H_2O)(MeOH)]$ Ln= Sm, Eu. 	Sm: 2.352-2.436 Eu: 2.331-2.429	66.84-68.14 67.16-68.57
$[Ln(Cum)_3(H_2O)(EtOH)]$ Ln= Tb, Dy, Yb. 	Tb: 2.309-2.381 Dy: 2.292-2.372 Yb: 2.146-2.438	68.36-70.02 68.94-70.16 70.14-71.98

A partir de los datos de la tabla anterior, se puede observar que las distancias Ln-O de los compuestos LnCum tienen distancias de enlace en un intervalo muy parecido a algunos complejos de la literatura el cual va de 2.200 a 2.584 Å, sin embargo, algunos de los compuestos de coordinación de la literatura con β-dicetonato como ligante poseen grupos –CF₃ los cuales producen efectos electrónicos respecto a los enlace Ln-O los cuales son ligeramente más pequeños a su vez existen ángulos de enlace O-Ln-O ligeramente mayores que los compuestos de este trabajo, mientras que ligantes β-dicetonato con grupos voluminosos, por efectos estéricos, producen

distancias de enlace Ln-O ligeramente menores y ángulos de mordida poco más grande respecto a los compuestos LnCum.

Finalmente el ligante *Cum* reúne así dos características atractivas para su aplicación como sensibilizador de energía: el ligante está estrechamente unido al ion lantánido(III), motivo que favorece en muchas ocasiones la transferencia de energía, y la segunda es que el sistema de electrones π del núcleo de cumarina es adecuado para proporcionar el efecto de antena en el ion lantánido(III).

Las estructuras cristalinas de los compuestos LnCum son dependientes del disolvente, puesto que se modifica la red de enlaces de hidrógeno dentro de la celda unitaria, sin embargo, una característica común en todos ellos es los grupos carbonilo del grupo lactona (O no coordinado al ion Ln(III)) y los grupos -OH de las moléculas de agua y de disolvente (MeOH o EtOH) participan en la formación de la estructura supramolecular con fuerzas intermoleculares de tipo puente de hidrógeno que van desde fuertes hasta moderadas además de apilamiento π - π que ayuda a la estabilización de la red cristalina de los compuestos de coordinación.

7.6 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN EN ESTADO SÓLIDO

Antes de estudiar las propiedades emisivas de los compuestos en estado sólido, es necesario saber en qué longitudes de onda absorben los compuestos de coordinación, pues estos valores se utilizarán como longitudes de onda de excitación para obtener los espectros de emisión.

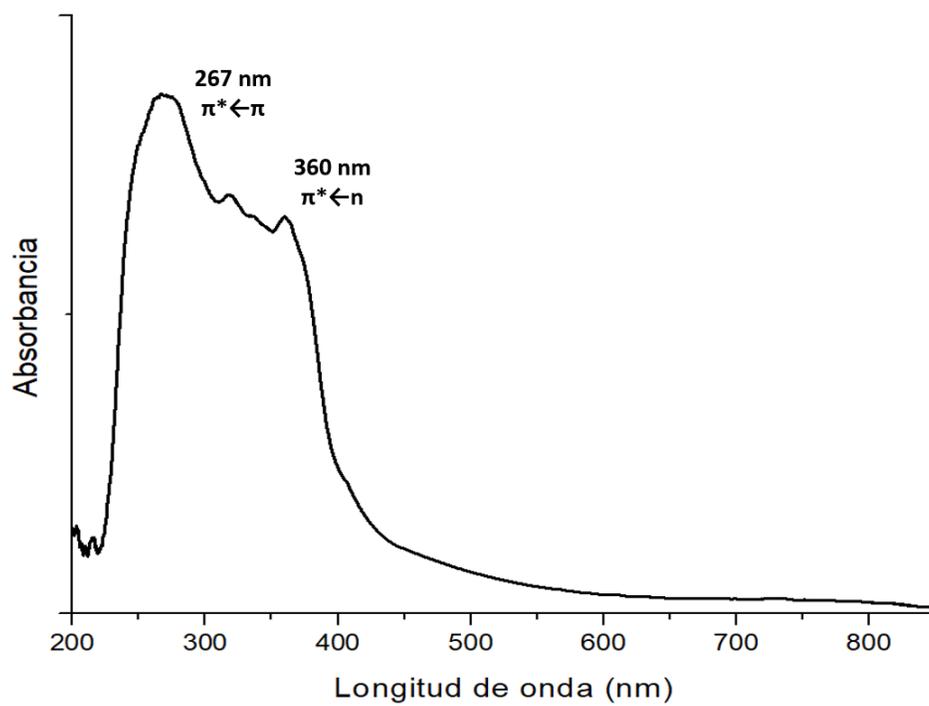


Figura 7.6.1 Espectro electrónico por reflectancia difusa del ligante *HCum* (**1**) en estado sólido a 300 K.

En la figura anterior se presenta el espectro electrónico de absorción del ligante *HCum* (**1**) en estado sólido, en el que se puede observar un máximo de absorción en 360 nm; a esta banda se asignó la transición $\pi^* \leftarrow n$, existe también una segunda

banda de mayor energía localizada alrededor de 267 nm que se asignó a la transición $\pi^* \leftarrow \pi$.^{74,75}

En la figura 7.6.2 se muestran los espectros de absorción de todos los compuestos de coordinación LnCum, en donde se puede observar un desplazamiento a mayor energía de la banda asociada a la transición $S_1 \leftarrow S_0$ respecto al ligante HCum que corresponde a una transición de tipo $\pi^* \leftarrow n$.

Para todos los compuestos de coordinación, prácticamente se ve la misma banda del ligante coordinado alrededor de 330-340 nm. En algunos espectros de absorción de los compuestos de coordinación se pueden ver pequeñas bandas que se asignaron a algunas transiciones $f \rightarrow f$ en la región visible e infrarrojo cercano del espectro electromagnético debido a la presencia de determinados iones lantánidos(III).

En la mayoría de los casos, las transiciones que ocurren principalmente son transiciones $f \rightarrow f$ permitidas por regla de selección de espín, es decir, son transiciones electrónicas donde no hay un cambio de multiplicidad en los estados involucrados. Tales transiciones se resumen en la tabla 7.6.1.

⁷⁴ Abu- Eitatah, R. H., El- Tawil, A. H., *Can. J. Chem.*, **1985**, *63*, 1173-1179.

⁷⁵ Traven, V. F., Vorobjeva, L. I., Chibisova, T. A., Carberry, E. A.; Beyer, N. *J. Can. J. Chem.*, **1997**, *75*, 365-376.

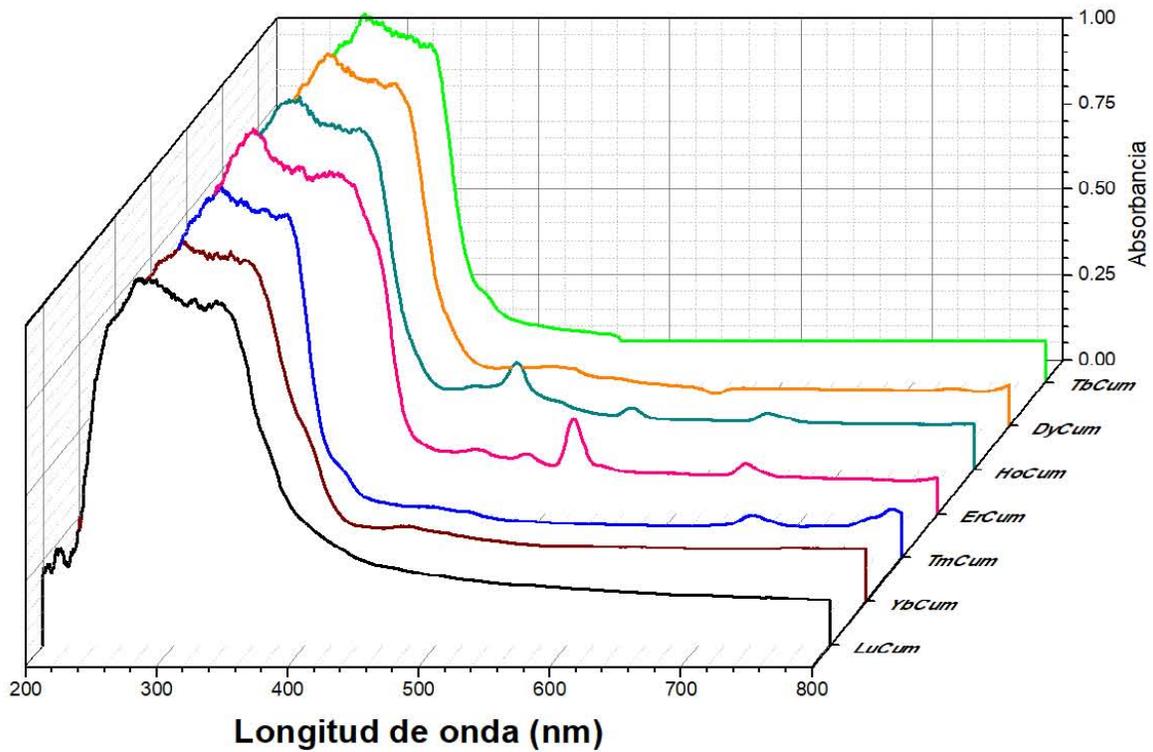
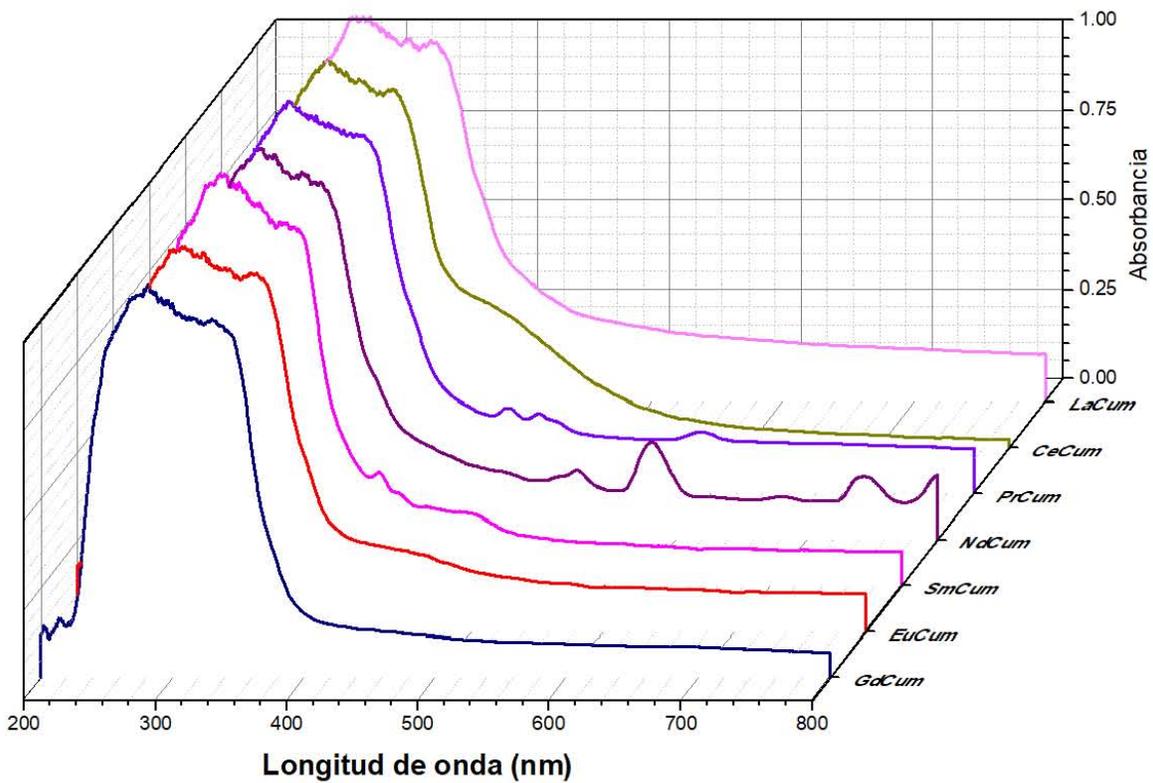


Figura 7.6.2 Espectros de absorción por reflectancia difusa de todos los compuestos de coordinación LnCuM en estado sólido a 300 K.

Tabla 7.6.1 Principales transiciones $f \leftarrow f$ asignadas en los espectros de **absorción** de los diferentes compuestos de coordinación en estado sólido.

Compuesto	Ln(III)	Transición	λ (nm)
PrCum (4)	Pr	$^3P_2 \leftarrow ^3H_4$	447
		$^3P_1 + ^1I_6 \leftarrow ^3H_4$	470
		$^3P_0 \leftarrow ^3H_4$	483
		$^1D_2 \leftarrow ^3H_4$	594
NdCum (5)	Nd	$^4G_{9/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$	525
		$^4G_{5/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$	582
		$^4F_{3/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$	680
		$^4F_{7/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$	745
		$^4F_{5/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$	800
SmCum (6)	Sm	$^6P_{9/2} \leftarrow ^6H_{5/2}$	402
		$^6P_{5/2} \leftarrow ^6H_{5/2}$	417
DyCum (10)	Dy	$^4I_{15/2} \leftarrow ^4H_{15/2}$	452
		$^6F_{3/2} \leftarrow ^4H_{15/2}$	756
		$^6F_{5/2} \leftarrow ^4H_{15/2}$	810
HoCum (11)	Ho	$^5G_8 \leftarrow ^5I_8$	450
		$^5F_3 \leftarrow ^5I_8$	486
		$^5F_4 \leftarrow ^5I_8$	539
		$^5F_5 \leftarrow ^5I_8$	642
ErCum (12)	Er	$^4F_{5/2} \leftarrow ^4I_{15/2}$	449
		$^4F_{7/2} \leftarrow ^4I_{15/2}$	487
		$^2H_{11/2} \leftarrow ^4I_{15/2}$	523
		$^4F_{9/2} \leftarrow ^4I_{15/2}$	654
		$^4I_{9/2} \leftarrow ^4I_{15/2}$	800
TmCum (13)	Tm	$^1G_4 \leftarrow ^3H_6$	470
		$^3F_3 \leftarrow ^3H_6$	686
		$^3F_4 \leftarrow ^3H_6$	793

7.7 FOTOLUMINISCENCIA EN ESTADO SÓLIDO

A continuación, se presenta el espectro de emisión del ligante *HCum* **[1]** en estado sólido excitando a 360 nm. Como se muestra en la figura 7.7.1 se distinguen dos bandas importantes: la primera en 407 nm (de mayor energía) la cual se asigna a la transición $S_1 \rightarrow S_0$ (fluorescencia) mientras que la segunda banda en 430 nm se podría asignar tentativamente a la transición $T_1 \rightarrow S_0$ (fosforescencia).

El ligante *HCum* podría experimentar el entrecruzamiento de sistemas y, emitir tanto en forma de fluorescencia como de fosforescencia. A pesar de que las transiciones de diferente multiplicidad en moléculas orgánicas están prohibidas por regla de selección de espín, este fenómeno sucede y la facilidad del ligante orgánico de experimentar dicho proceso fotofísico no es despreciable.

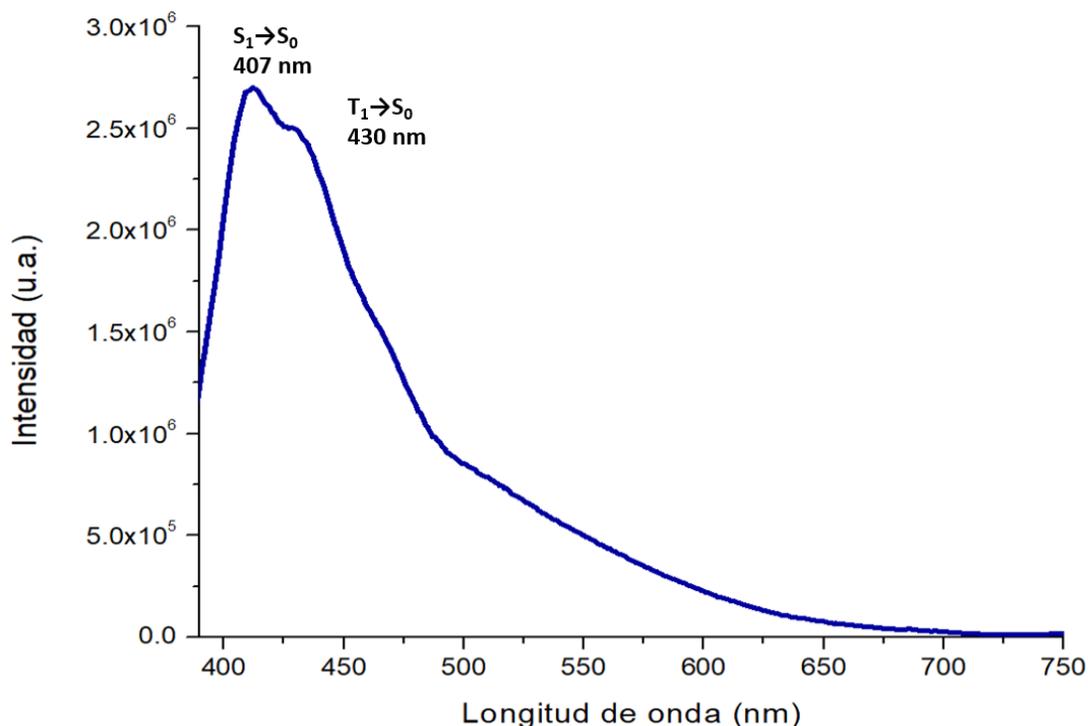


Figura 7.7.1 Espectro de emisión en estado sólido de *HCum* **(1)** ($\lambda_{exc} = 360$ nm)

En la figura 7.7.2 se presentan los espectros de emisión de LaCum **(2)**, GdCum **(8)** y LuCum **(15)** en estado sólido. El ion La^{3+} tiene una configuración electrónica $[\text{Xe}]4f^0$ (capa vacía) y el ion Lu^{3+} tiene una configuración electrónica $[\text{Xe}]4f^{14}$ (capa llena) por ello no se espera ninguna banda asociada a alguna transición emisiva de tales iones metálicos.

Para el compuesto de GdCum **[8]**, no se observó ninguna banda asociada a alguna transición del ion Gd^{3+} porque el nivel emisor ${}^6\text{P}_{7/2}$ está alrededor de $32\,000\text{ cm}^{-1}$ y éste está seguramente por encima de la energía del estado triplete del ligante coordinado.⁷⁶ Por ello, en este compuesto de coordinación no hay transferencia de energía al centro metálico, sin embargo, se midió el tiempo de vida del estado excitado del ligante coordinado localizado en 430 nm, para esta medición se excitó en 330 nm, se obtuvo un valor de $\tau = 15\ \mu\text{s}$, dicha banda se asignó a la transición $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$ corroborando la fosforescencia del ligante coordinado.

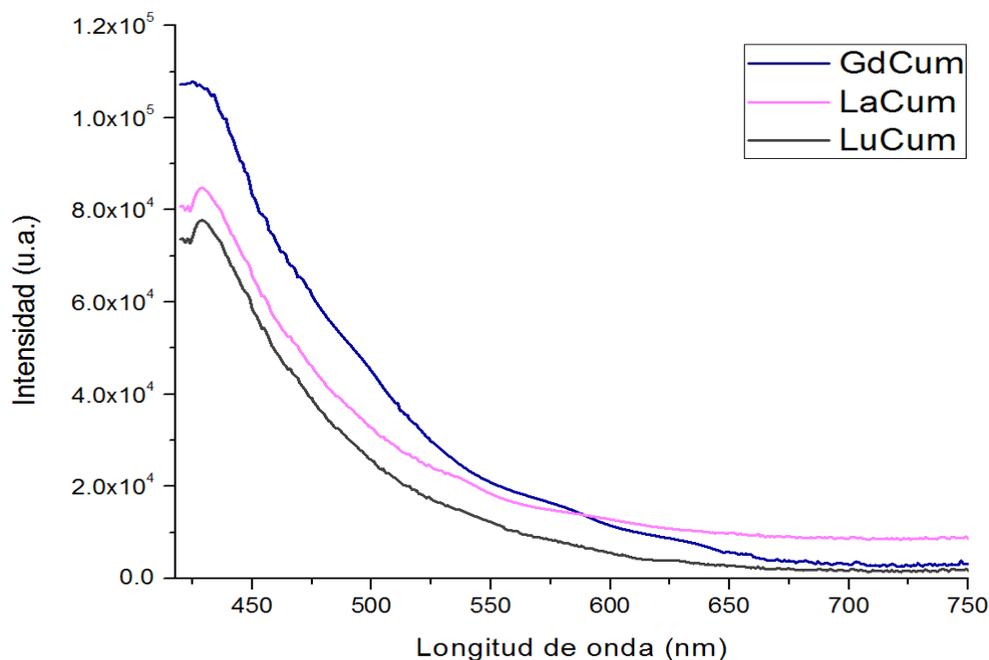


Figura 7.7.2 Espectro de emisión en estado sólido de LaCum **(2)**, GdCum **(8)** y LuCum **(15)** ($\lambda_{\text{exc}} = 330\text{ nm}$).

⁷⁶ Strasser, A., Vogler, A., *Inorganica Chimica Acta*, **2004**, *357*, 2345-2348.

Para los siguientes compuestos de coordinación no se midió el tiempo de vida del estado excitado localizado entre 422- 440 nm, únicamente fue medido para GdCum.

En la figura 7.7.3 se presenta el espectro de emisión de CeCum (**3**), en donde tampoco se observa transición alguna del ion Ce(III) ya que dicha transición se vería alrededor de $2\ 500\ \text{cm}^{-1}$ ($4\ 000\ \text{nm}$)⁷⁷ y no se cuenta con el equipo necesario para observar dicha transición. Únicamente para este compuesto se observa una banda alrededor en 440 nm que se asignó a la transición $T_1 \rightarrow S_0$.

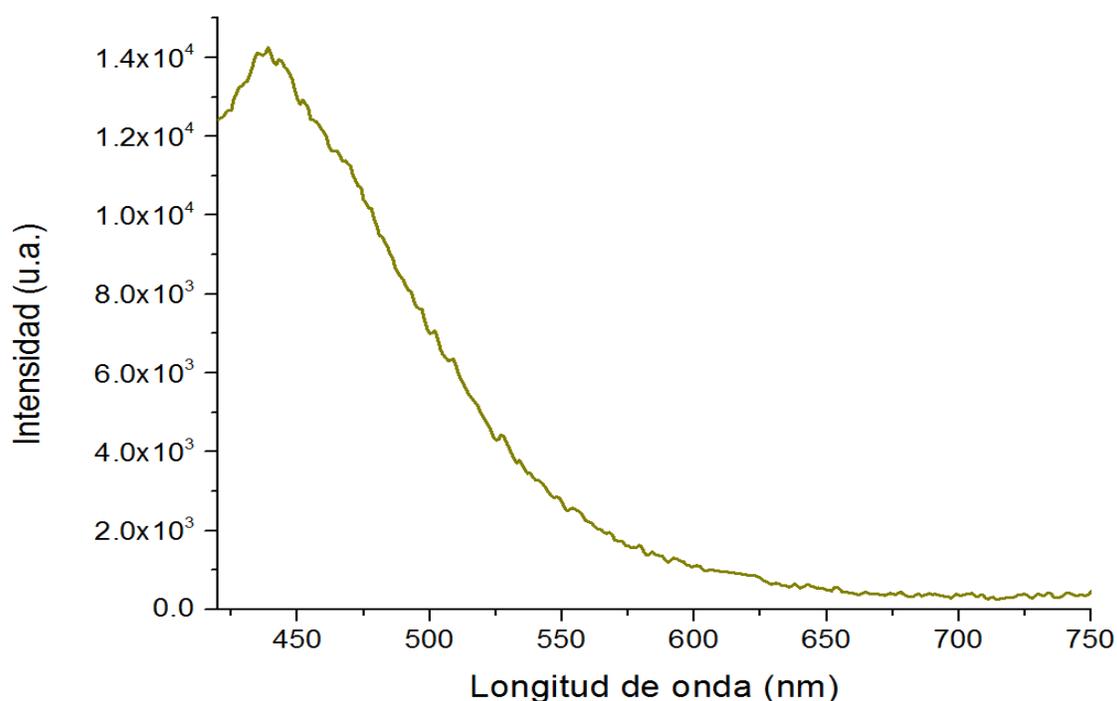


Figura 7.7.3 Espectro de emisión en estado sólido de CeCum (**3**) ($\lambda_{\text{exc}} = 330\ \text{nm}$).

En el espectro de emisión en estado sólido de PrCum (**4**), se observa que, aunque hay transferencia de energía, ésta no es muy eficiente, pues la intensidad de la banda asignada a la transición $T_1 \rightarrow S_0$ localizada en 425-430 nm es mayor que las bandas emisivas del ion Pr(III). Las bandas más energéticas para este compuesto se ubican

⁷⁷ Binnemans, K., Van Deun, R., Görlner- Wallrand, C., Adam, J. L., *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1998**, 238, 11-29.

entre 454-492 nm se asignaron a las transiciones ${}^3P_J \rightarrow {}^3H_4$ (donde $J = 2, 1, 0$) pero no son completamente definidas porque están traslapadas con la banda emisiva del ligante coordinado. Estas tres transiciones provienen desde el nivel 3P_J , que se encuentra alrededor de los $22\,000\text{--}20\,000\text{ cm}^{-1}$ respecto al estado basal 3H_4 .^{78,79} En la región del infrarrojo cercano aparece una transición en $1\,017\text{ nm}$ ($9\,832\text{ cm}^{-1}$) la cual se asignó a la transición ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$.⁸⁰

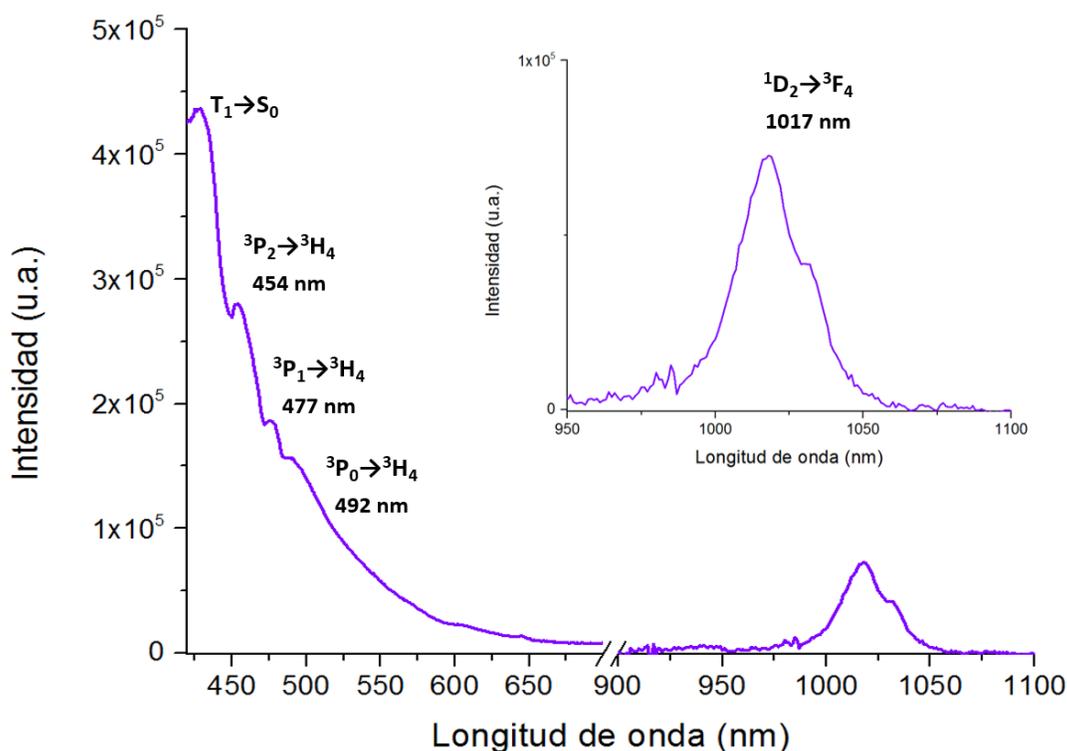


Figura 7.7.4 Espectro de emisión estado sólido de PrCum (**4**) ($\lambda_{\text{exc}} = 330\text{ nm}$).

En la literatura existen estudios para el ion Pr(III) y se sabe que éste tiene tres posibles estados emisivos: 3P_0 , 1D_2 y 1G_4 ,^{66,68} sin embargo, este ion emite generalmente con

⁷⁸ Meshkova, S. B., Topilova, Z. M., Bolshoi, D. V., Nazarenko, N. A., *Journal of Applied Spectroscopy*, **2000**, *67*, 893-897.

⁷⁹ Irfanullah, M., Iftikhar, K., *J. Fluoresc.*, **2011**, *21*, 673-686.

⁸⁰ Pereira, V. M., Costa, A. L., Feldl, J., Maria, T. M. R., Sexias de Melo, J. S., Martín-Ramos, P., Martín-Gil, J., Ramos Silva, M., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2017**, *172*, 25-33.

mejores eficiencias desde dos estados excitados (3P_0 y 1D_2).⁸¹ La transición típica de Pr(III) alrededor de 600 nm ($^1D_2 \rightarrow ^4H_4$) no se observa en el espectro anterior.

En la figura 7.7.5 se presenta el espectro de emisión en estado sólido de NdCum (**5**), en el que se pueden observar las transiciones características del ion Nd(III).⁸² Todas las transiciones en este compuesto se caracterizan por tener un $\Delta S=0$, es decir, la luminiscencia de este ion se lleva a cabo en forma de fluorescencia porque no hay cambio en la multiplicidad de los niveles energéticos. Para la transición $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ se ve un desdoblamiento.

En la región del visible se puede ver la banda asignada a la transición $T_1 \rightarrow S_0$ alrededor de 430 nm pero resulta de mayor importancia la región del NIR para ver si el ligante *Cum* era capaz o no de sensibilizar al ion Nd(III). Dado que estas transiciones son débiles para observarlas en el equipo de luminiscencia se tuvo que ampliar los slits hasta 5 nm (mientras que el utilizado para el resto de los compuestos fue de 0.2-1.0 nm) para ver con mayor claridad las bandas de las transiciones intraconfiguracionales de este ion.

El nivel emisor del Nd(III) ($^4F_{3/2}$) está alrededor de $11\,460\text{ cm}^{-1}$ respecto al estado basal ($^4I_{9/2}$)⁸³ y la transferencia de energía en este compuesto no es tan buena comparada con la de los siguientes compuestos de coordinación de esta serie, pues la diferencia de energía del estado triplete del ligante y el estado $^4F_{3/2}$ seguramente es bastante grande.

Se han encontrado en la literatura estudios de compuestos de Nd(III) en estado sólido y en ellos se estima que la energía del estado triplete de una "buena" antena

⁸¹ Voloshin, A. I., Shavaleev, N. M., Kazakov, V. P., *Journal of Luminescence*, **2001**, *93*, 199-204.

⁸² Berezhnytska, O., Savchenko, I., Ivakha, N., Trunova, O., Rusakova, N., Smola, S., Rogovtosov, O., *Nanoscale Research Letters*, **2017**, *12*.

⁸³ Ver Ref. 27.

orgánica debe estar alrededor de $16\,000\text{ cm}^{-1}$,⁸⁴ por lo que se propone que el estado triplete del ligante utilizado está muy por encima de este valor.

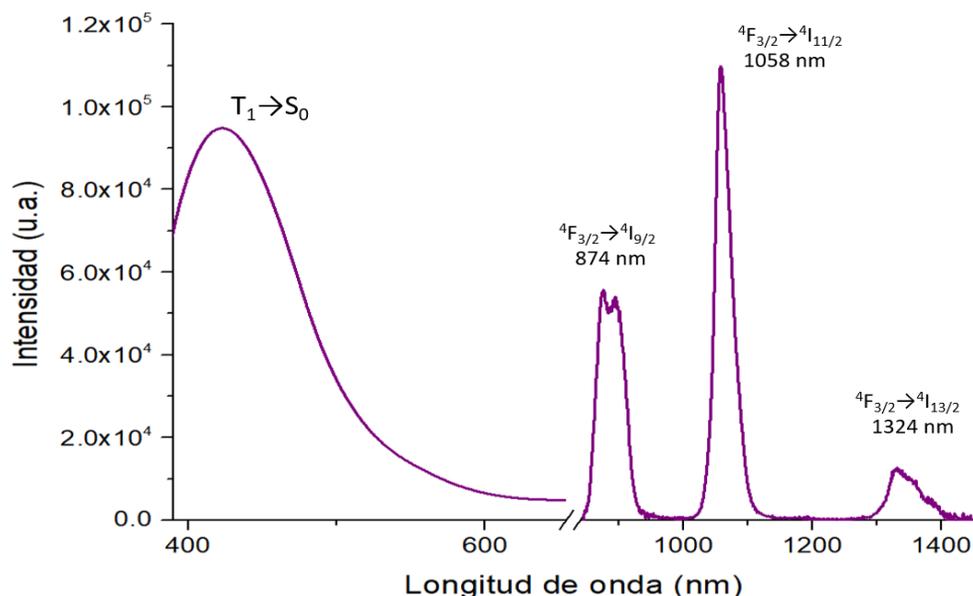


Figura 7.7.5 Espectro de emisión en estado sólido de NdCum (**5**) ($\lambda_{\text{exc}} = 330\text{ nm}$).

El hecho de haber sensibilizado mejor a otros iones lantánidos con el ligante *Cum* implica que la energía del estado triplete del ligante coordinado debe estar muy por arriba de los $16\,000\text{ cm}^{-1}$ (625 nm).

En la figura 7.7.6 se observa el espectro de emisión en estado sólido de SmCum (**6**) en el que se pueden ver diversas bandas tanto en la región visible como en el NIR.

En este trabajo el hecho de observar una contribución relevante de la banda asociada a la fosforescencia del ligante orgánico en el espectro de emisión indica que la eficiencia de la transferencia de energía del estado triplete del ligante al estado emisor del ion Sm(III), $^4G_{5/2}$, no es tan buena si se compara con Tb(III) o Dy(III).

⁸⁴ Shavaleev, N. M., Scopelliti, R., Gumy, F., Bünzli, J. C., *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 9055-9068.

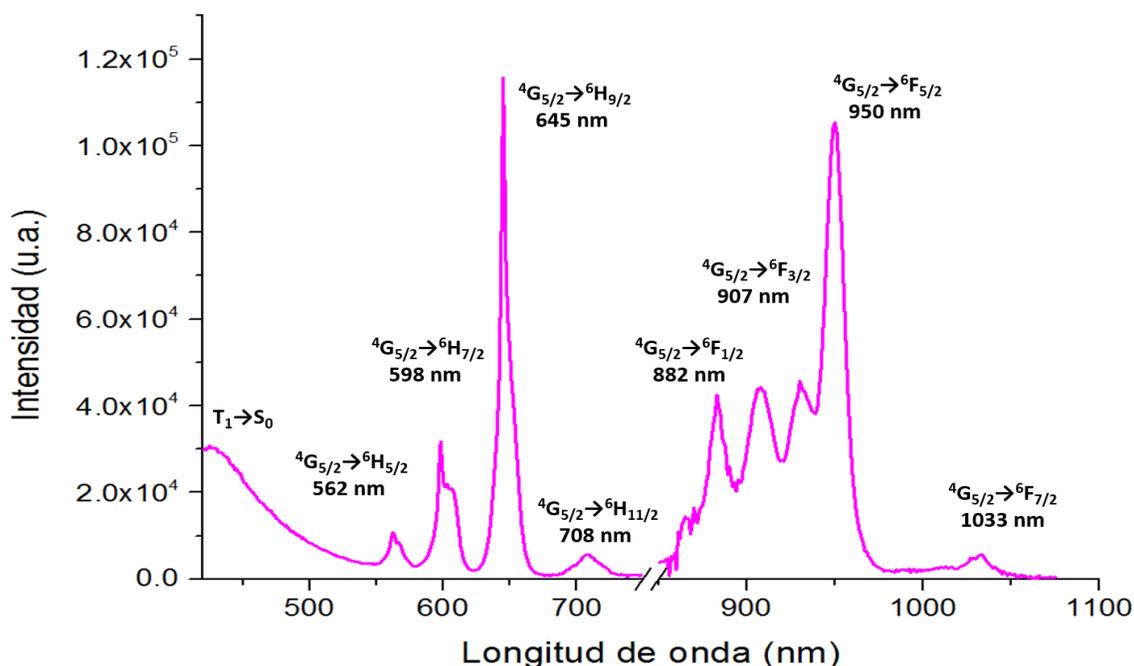


Figura 7.7.6 Espectro de emisión de SmCum **(6)** en estado sólido ($\lambda_{exc} = 330$ nm).

En la figura 7.7.7 se puede ver el espectro de emisión en estado sólido de EuCum **(7)**, donde se observan bandas emisivas en 578, 592, 611, 650 y 702 nm, que se asignaron a transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, donde $J = 0, 1, 2, 3, 4$ respectivamente.⁸⁵ Se puede notar que la banda de fosforescencia del ligante coordinado se minimiza, lo que significa que la eficiencia es buena si se compara con la de otros metales de esta serie de compuestos de coordinación, pues la banda asignada a la fosforescencia del ligante no se observa.

La banda asociada a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ se denomina como hipersensitiva. Como se mencionó en la Sección 3.4, las llamadas bandas hipersensitivas son las que tienen las mayores intensidades de emisión y su intensidad está directamente relacionada

⁸⁵ Santos, G., Fonseca, F. J., Andrade, A. M., Braga, S.S., Coelho, A.C., Gonzalez, I.S., Simoes, W., Pereira, L., *ECS Transactions*, **2007**, *9*, 243-247.

con la simetría del complejo, pues su intensidad aumenta en medida que se reduce la simetría del compuesto de coordinación.⁸⁶

En este espectro, la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ es la de mayor intensidad, lo cual indica que el ambiente de Eu(III) es asimétrico.⁸⁷ En la literatura se ha propuesto que normalmente la transferencia de energía en compuestos de europio se lleva a cabo desde el estado triplete del ligante hacia los estados 5D_2 y 5D_1 y, que posteriormente, mediante conversión interna, la energía decae de manera no radiativa hasta el estado 5D_0 y, finalmente a partir de este nivel empieza el decaimiento de la energía en forma de fosforescencia.

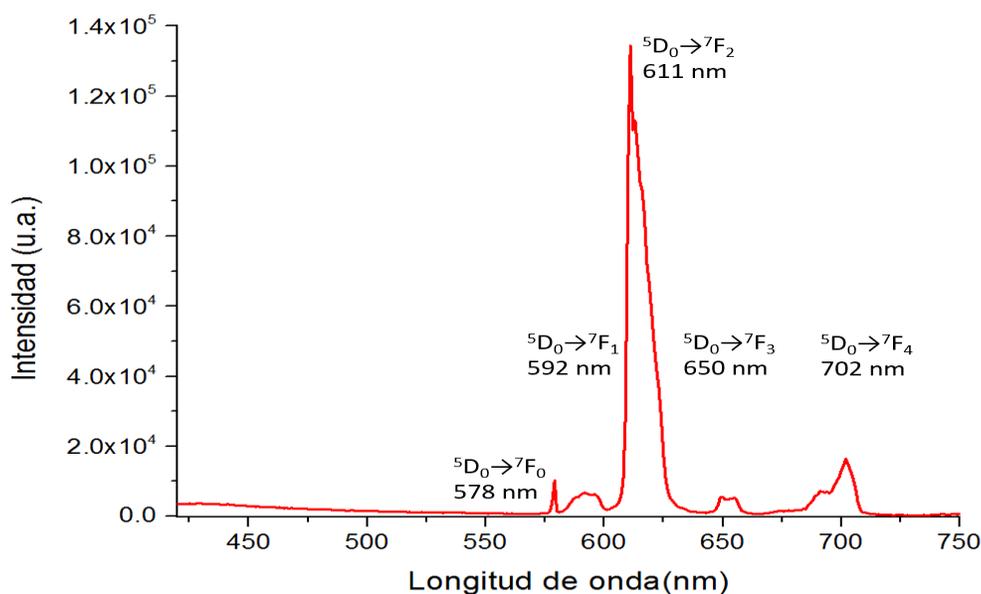


Figura 7.7.7 Espectro de emisión de EuCum (**7**) en estado sólido ($\lambda_{exc} = 330$ nm).

En la figura 7.7.8 se muestra el espectro de emisión en estado sólido de TbCum (**9**) donde se observan diferentes transiciones a partir del estado emisor 5D_4 a los estados 7F_J (donde $J = 6, 5, 4, 3, 2, 1$). También para este compuesto se observa que

⁸⁶ Ver Ref. 23.

⁸⁷ Ver Ref. 16.

la banda de fosforescencia del ligante coordinado desaparece, indicando una buena eficiencia para la transferencia de energía. Se asignó a la banda de 544 nm como hipersensitiva ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$). El espectro que se muestra a continuación para TbCum, es un espectro de emisión típico de Tb(III).⁸⁸

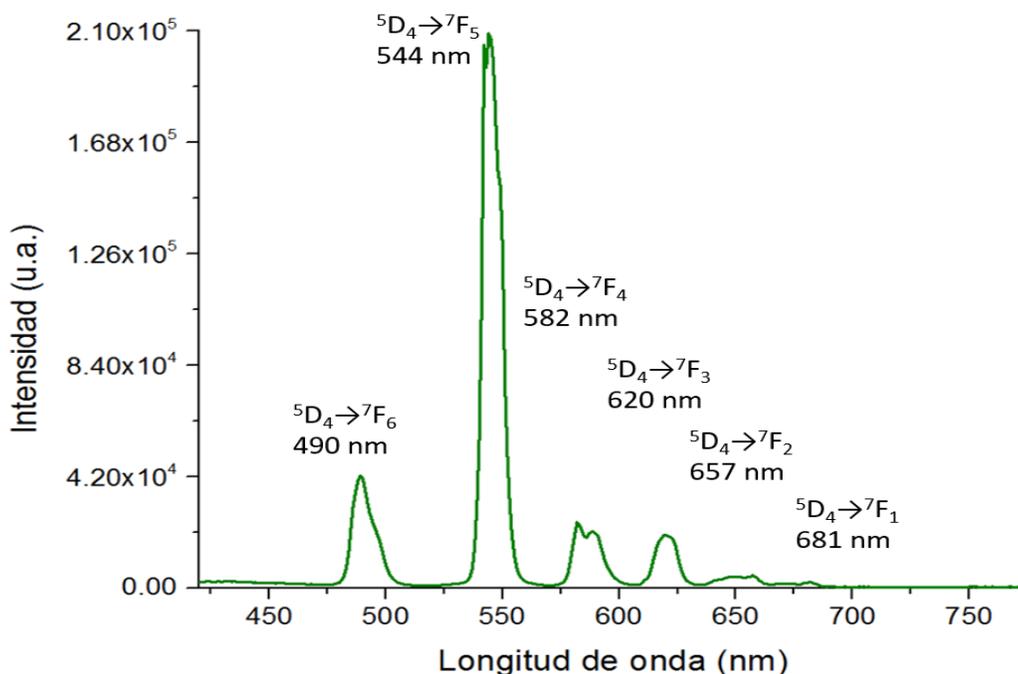
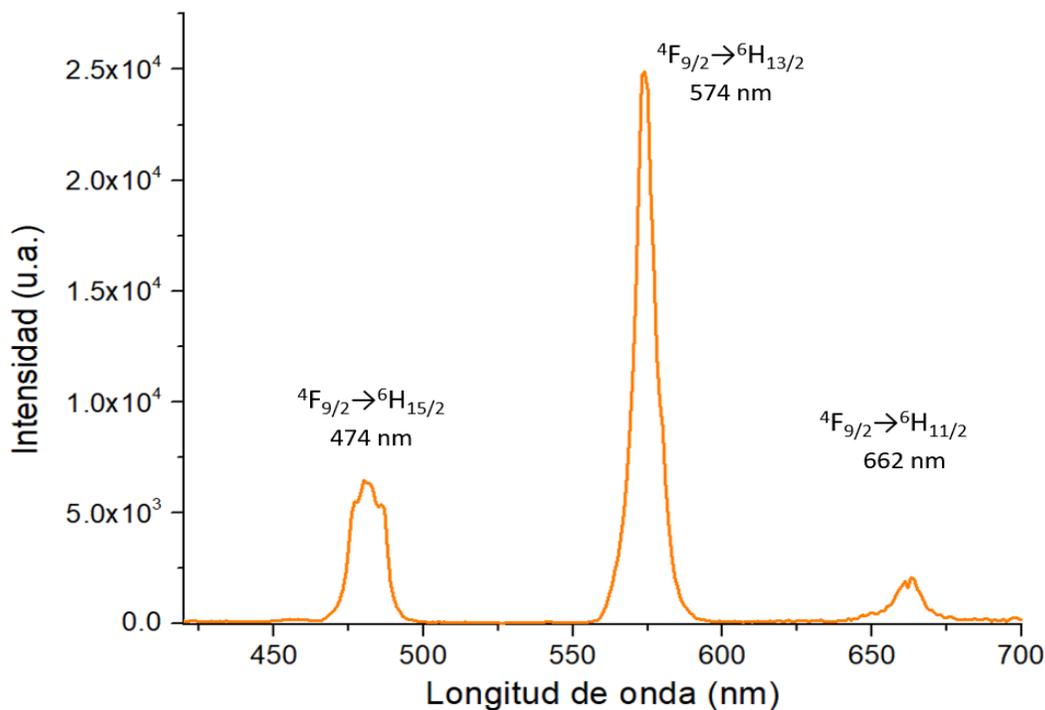


Figura 7.7.8 Espectro de emisión de TbCum (**9**) en estado sólido ($\lambda_{exc} = 330$ nm).

En la literatura, la banda más intensa en los espectros de emisión de los compuestos de Dy(III) se observa en 575 nm. Esta banda corresponde a la transición hipersensitiva para este ion y se observa en la región visible correspondiente al color amarillo.⁸⁹ En la figura 7.7.9 se observan tres bandas que se asignaron a las transiciones que van desde el estado emisor $^4F_{9/2}$ hasta los niveles 6H_J , donde $J = 15/2, 13/2$ y $11/2$.

⁸⁸ Yan, B., Bai, Y., *Journal of Fluorescence*, **2005**, 4, 605-611.

⁸⁹ Lemánski, K., Derén, P. J., *Journal of Rare Earths*, **2011**, 29, 1195-1197.



1

Figura 7.7.9 Espectro de emisión de DyCum (**10**) en estado sólido ($\lambda_{exc} = 330$ nm).

En la figura 7.7.10 se muestra el espectro de emisión en estado sólido de HoCum (**11**). Generalmente, los compuestos de coordinación de Ho(III) poseen emisiones únicamente en la región del infrarrojo,⁹⁰ mientras que en el espectro de emisión de HoCum (**11**) se observan tres bandas de pequeña intensidad en la región visible y una última en 970 nm ($^5F_5 \rightarrow ^5I_7$) en la región del NIR. De hecho, tal banda es la más común de encontrar en los espectros de emisión cuando se sensibiliza al ion Ho(III) en compuestos de coordinación.^{91,92}

La banda más intensa ubicada en 462 nm fue asignada a la transición más energética, sin embargo, es de menor intensidad que la banda de la transición $T_1 \rightarrow S_0$ del ligante,

⁹⁰ Dang, S., Sun, L. N., Song, S. Y., Zhang, H. J., Zheng, G. L., Bi, Y. B., Guo, H. D., Guo, Z. Y., Feng, J., *Inorganic Chemistry Communications*, **2008**, *11*, 531-534.

⁹¹ Moore, E. G., Szigethy, G., Xu, J., Palsson, L. O., Beeby, A., Raymond, K. N., *Angew. Chem.*, **2008**, *47*, 9500-9503.

⁹² Lenaerts, P., Storms, A., Mullens, J., D'Haen, J., Görller, C., Binnemans, K., Driesen, K., *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 5194-5201.

lo que indica que la transferencia de energía del estado triplete de menor energía hacia el estado emisor, 5F_3 , del ion Ho(III) es poco eficiente.

Algunos estudios en la literatura mencionan que el estado triplete de una "antena eficiente" para Ho(III) debe estar alrededor de los $20\ 000\ \text{cm}^{-1}$.⁸² Los tiempos de vida para las transiciones de este ion están en el orden de los nanosegundos debido a que las transiciones presentes para este ion indican únicamente fluorescencia ($\Delta S=0$),⁹³ lo cual impidió poder determinarlas con el equipo utilizado.

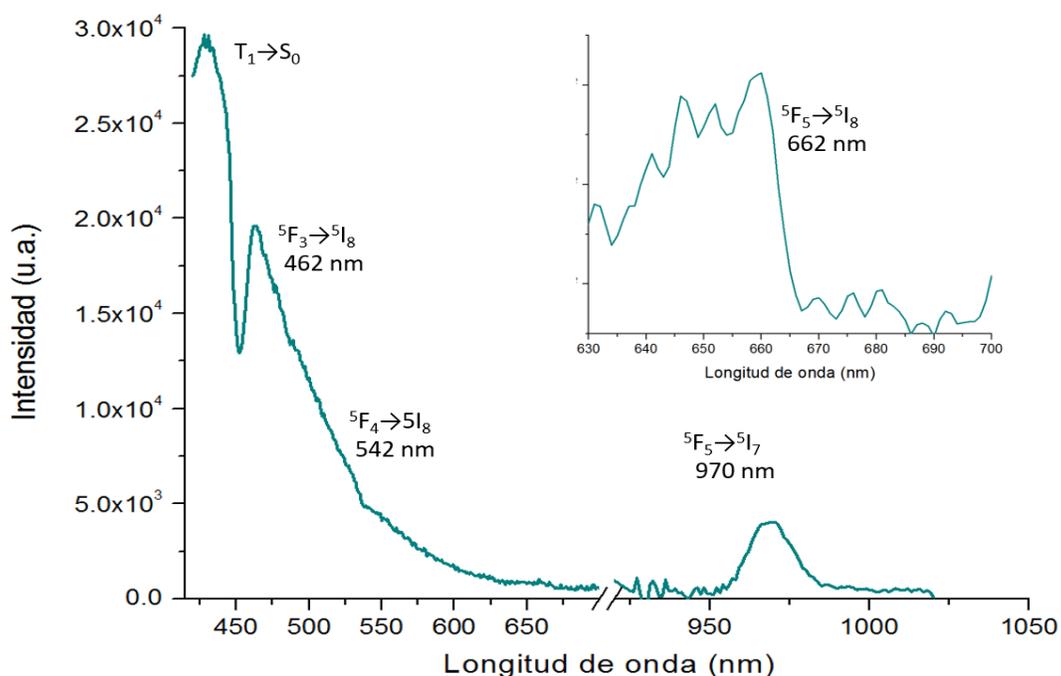


Figura 7.7.10 Espectro de emisión de HoCum (11) en estado sólido ($\lambda_{\text{exc}} = 330\ \text{nm}$).

En la figura 7.7.11 se observa el espectro de emisión en estado sólido de ErCum (12), que presenta algunas bandas emisoras del ion Er(III) de muy baja intensidad. El hecho de que éstas sean de menor intensidad que la transición $T_1 \rightarrow S_0$ refleja la baja eficiencia de transferencia de energía del ligante *Cum* al ion Er(III).

⁹³ Ver Ref. 68.

Frecuentemente, la única transición que se ve en los espectros de emisión de compuestos de coordinación para Er(III) es aquella de la región del NIR alrededor de 1530 nm ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$).

La banda asignada a la transición de mayor energía de este ion se observa en 451 nm ($22\,000\text{ cm}^{-1}$), dicha banda en el espectro de emisión apenas se logra distinguir. La transferencia de energía del estado triplete hacia el estado emisor del ion Er^{3+} no es eficiente.

El hecho de que la energía del estado T_1 esté muy cercana al estado $^4F_{5/2}$ puede producir pérdidas de transferencia mediante *back transfer*, es decir, la energía transferida al estado emisor del ion Er(III) puede poblar nuevamente el estado T_1 y, en lugar de observar bandas emisivas del ion lantánido, se favorece la emisión del ligante en forma de fosforescencia.

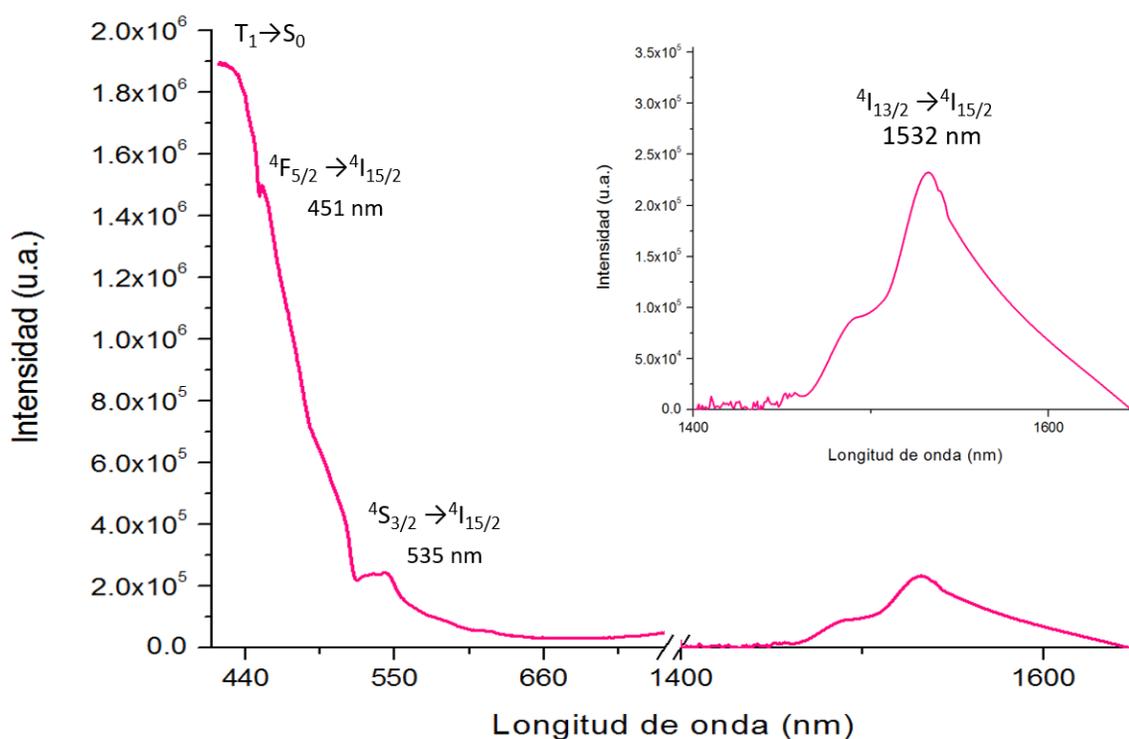


Figura 7.6.11 Espectro de emisión de ErCum (12) en estado sólido ($\lambda_{\text{exc}} = 330\text{ nm}$).

En la figura 7.7.12 se muestra el espectro de emisión en estado sólido de TmCum (13) donde se observan algunas bandas, por ejemplo, se observa la banda asignada a la transición $T_1 \rightarrow S_0$ alrededor de 422 nm para el ligante coordinado. De esta manera se puede ver que la transferencia de energía del estado triplete de menor energía hacia los estados emisivos del ion Tm(III) no es tan eficiente.

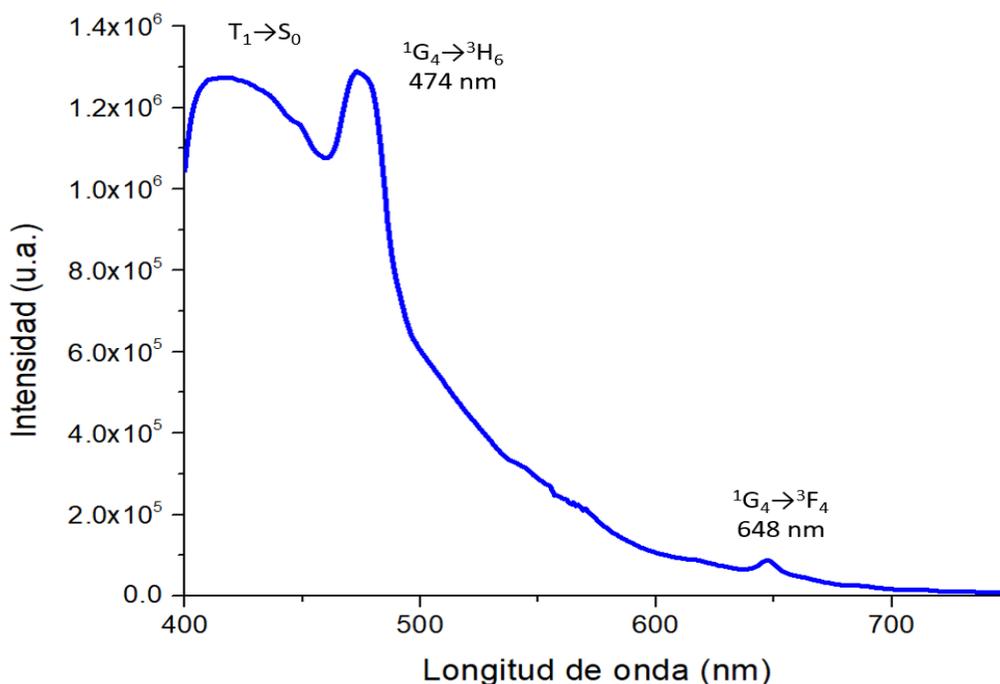


Figura 7.7.12 Espectro de emisión de TmCum (13) en estado sólido ($\lambda_{exc} = 330$ nm).

En los espectros de emisión de algunos estudios de complejos β -dicetonatos con Tm(III) se muestra la transición ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ en 475 nm,⁹⁴ que es una de las transiciones emisivas características para los compuestos de coordinación de Tm(III) y la banda en 645 nm asignada a la transición ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$.

⁹⁴ Meshkova, S. B., Topilova, Z. M., Bolshoi, D. V., Nazarenko, N. A., *Journal of Applied Spectroscopy*, **2000**, 67, 893-897.

Muchas veces se observan transiciones emisivas en la región del NIR,⁹⁵ sin embargo, con este ligante únicamente se pudieron observar transiciones en la región del visible. Se midió el tiempo de vida para la transición de 474 nm y se obtuvo un valor de $\tau = 30.2 \mu\text{s}$, esto confirma la fosforescencia de dicha transición.

Finalmente, en la figura 7.7.13 se muestra el espectro de emisión del compuesto YbCum (**14**). Para este compuesto únicamente se esperaba una transición en 975 nm y se asignó a la única transición posible para el ion Yb(III), ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ en 10250 cm^{-1} . En la región del visible hay una gran contribución de la fosforescencia del ligante coordinado. Al igual que para el compuesto NdCum (**5**), se tuvo que abrir mucho el slit para poder apreciar mejor las bandas emisivas en la región del NIR.

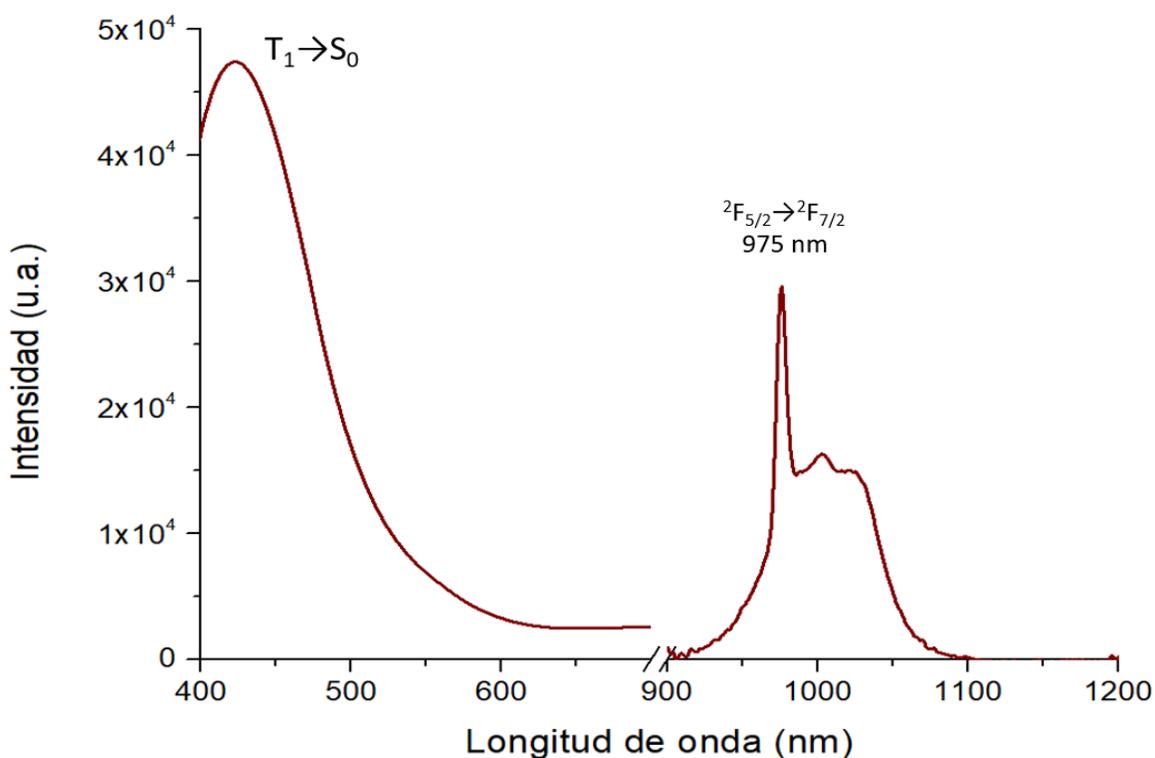


Figura 7.7.13 Espectro de emisión de YbCum (**14**) en estado sólido ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$).

⁹⁵ Blackburn, O. A., Tropiano, M., Sorensen, T. J., Thom, J., Beeby, A., Bushby, L. M., Parker, D., Natrajan, L. S., Faulkner, S., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 13378–13384.

Se midieron los tiempos de vida de las transiciones hipersensitivas para algunos compuestos de coordinación (ver la Tabla 7.7.2).

Tabla 7.7.2 Tiempos de vida medidos para los compuestos SmCum, EuCum, TbCum, DyCum y TmCum en estado sólido ($\lambda_{exc}=330$ nm).

SmCum (6)	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$	645	15.3
EuCum (7)	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	611	441.0
TbCum (9)	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	544	398.0
DyCum (10)	$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$	575	26.1
TmCum (13)	$^1G_4 \rightarrow ^3H_6$	474	30.2

A partir de los resultados obtenidos para estos compuestos en absorción y en fotoluminiscencia en estado sólido se puede estimar la fotofísica de los compuestos de coordinación en estado sólido. Para esto se construyó un diagrama de Dieke acoplado con el diagrama de Jablonski que se muestra en la Figura 7.7.14.

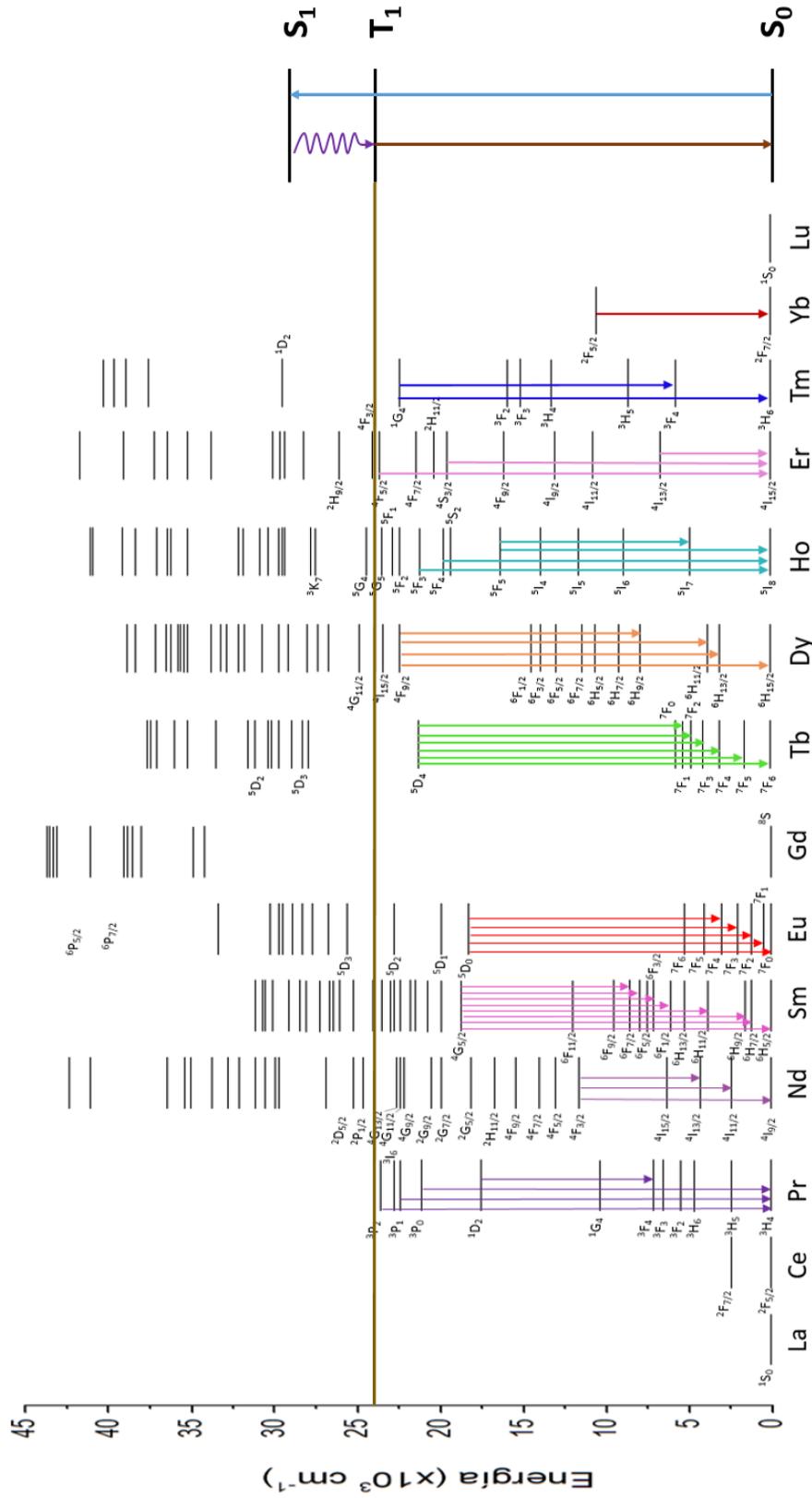


Figura 7.7.14 Diagrama de Dieke acoplado con el diagrama de Jablonski, las flechas de diferentes colores indican cada una de las transiciones en los iones Ln(III) a partir de su sensibilización mediante efecto antena.

Del lado derecho es el diagrama fotofísico del ligante coordinado, para el cual existen transiciones de interés: $S_1 \leftarrow S_0$, absorción en 330 nm y fosforescencia alrededor de 420- 430 nm, $T_1 \rightarrow S_0$.

7.8 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN EN DISOLUCIÓN

Se prepararon disoluciones del ligante *HCum* en tanto etanol como en THF con concentraciones entre de 1×10^{-5} y 5×10^{-5} M y se obtuvieron los espectros electrónicos correspondientes. Se determinaron los coeficientes de absorptividad molar en los máximos de absorción a partir de la ley de Lambert- Beer- Bouger.

Tabla 7.8.1 Valores de absorptividad molar del ligante *HCum* en etanol y THF y la asignación de las principales bandas de absorción.

Etanol	211 nm (21 645) 300 nm (14 589), 322 nm (10 050)	$\pi^* \leftarrow \pi$ $\pi^* \leftarrow n$ $\pi^* \leftarrow n$
THF	216 nm (19 050) 301 nm (10 400) 327 nm (8 680)	$\pi^* \leftarrow \pi$ $\pi^* \leftarrow n$ $\pi^* \leftarrow n$

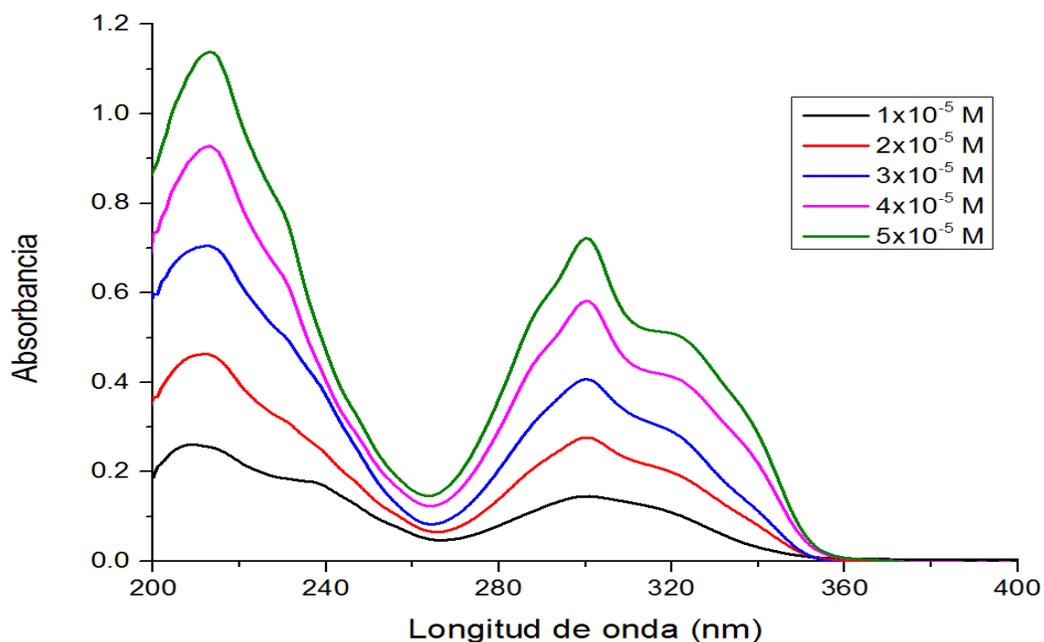


Figura 7.8.1 Espectro electrónico en disolución del ligante *HCum* en etanol.

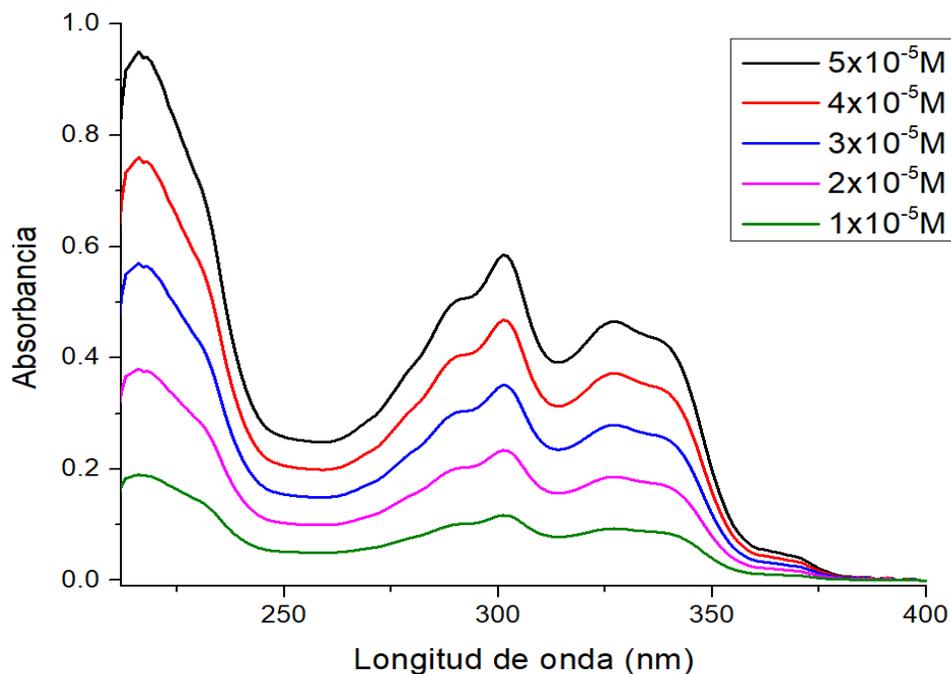


Figura 7.8.2 Espectro electrónico en disolución del ligante *HCum* en THF.

En disolución únicamente se estudiaron aquellos compuestos de coordinación que presentaron los mayores valores de intensidad en los espectros de emisión en estado sólido y la mejor eficiencia en la transferencia de energía; éstos resultaron ser los que comúnmente presentan bandas emisivas en la región visible del espectro electromagnético: *SmCum* (**6**), *EuCum* (**7**), *TbCum* (**9**), *DyCum* (**10**) y *TmCum* (**13**). A estos cinco complejos se les estudió la fotoluminiscencia en disolución en los mismos dos disolventes: etanol y tetrahidrofurano (THF).

En la tabla 7.8.2 se muestran los valores de absorptividad molar para los compuestos de coordinación estudiados. Los espectros electrónicos del ligante *HCum* y los compuestos de coordinación *LnCum* en disolución, tienen prácticamente la misma morfología. Todos los espectros de absorción en disolución se encuentran en la sección de Anexos 9.6.

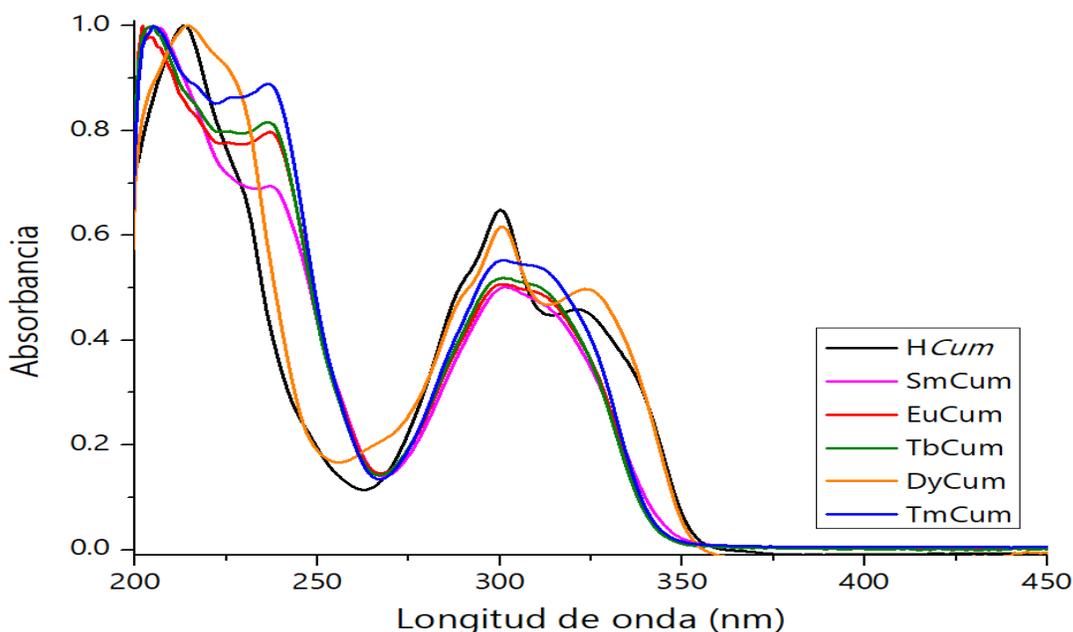


Figura 7.8.3 Espectro electrónico normalizado en disolución del ligante HCum y de los compuestos LnCum (donde Ln= Sm, Eu, Tb, Dy y Tm) en etanol.

Tabla 7.8.2 Valores de absorptividad molar de los diferentes compuestos de coordinación en etanol y THF.

SmCum (6)	36 091 (301 nm) 31 538 (316 nm)	33 988 (306 nm) 37 664 (320 nm) 31 705 (332 nm)
EuCum (7)	36 882 (301 nm) 35 043 (314 nm)	42 721 (302 nm) 46 698 (320 nm) 40 525 (332 nm)
TbCum (9)	43 148 (301 nm) 41 672 (312 nm)	33 096 (304 nm) 36 730 (319 nm) 31 315 (332 nm)
DyCum (10)	43 736 (300 nm) 35 741 (323 nm)	38 620 (304 nm) 41 539 (319 nm) 35 382 (332 nm)
TmCum (13)	50 432 (301 nm) 46 898 (317 nm)	34 483 (302 nm) 37 843 (319 nm) 31 779 (332 nm)

7.9 FOTOLUMINISCENCIA EN DISOLUCIÓN

7.9.1 Espectros de emisión

Para obtener los espectros de emisión del ligante *HCum* en los dos diferentes disolventes, se utilizaron dos longitudes de onda de excitación: 322 y 326 nm para etanol y THF respectivamente. Los espectros de emisión de los compuestos de coordinación, los tiempos de vida y los rendimientos cuánticos en disolución fueron obtenidos excitando en 340 nm. Para la determinación de los rendimientos cuánticos se utilizó una esfera de integración. Las especificaciones del equipo, lámparas y detectores utilizados se mencionan en la Sección 6.1.2.

En la figura 7.9.1.1 se muestra el espectro de emisión del ligante *HCum* en disolución y para ambos disolventes se observa una banda de emisión centrada en 380 nm; ésta fue asignada a la transición $S_1 \rightarrow S_0$ (fluorescencia). Como se puede ver en la figura 7.9.1.2 existe un desplazamiento de Stokes de 60 nm.

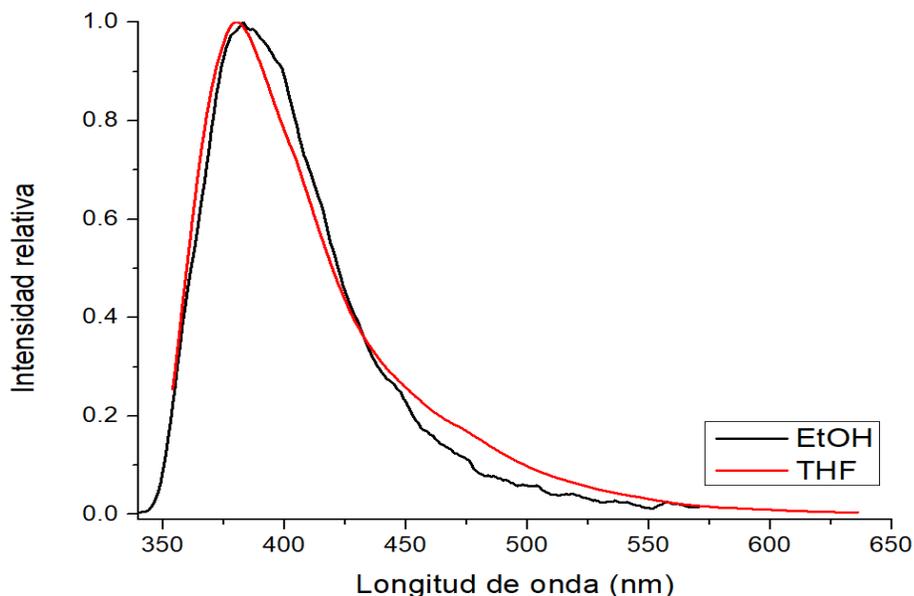


Figura 7.9.1.1 Espectros de emisión normalizados del ligante *HCum* 10^{-5} M en etanol y THF.

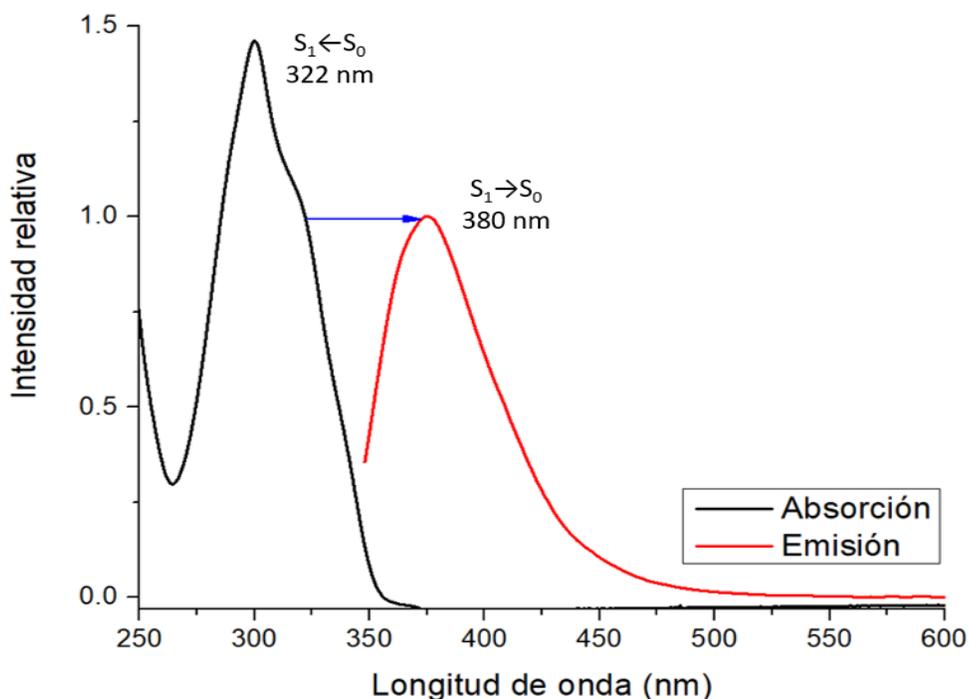


Figura 7.9.1.2 Espectro electrónico de absorción y emisión de H*Cum* 10^{-5} M en etanol.

En la figura 7.9.1.3 se muestra el espectro de Sm*Cum* (**6**), en éste se observan las bandas típicas para Sm(III) en compuestos de coordinación, prácticamente no hay diferencias en la morfología del espectro de emisión respecto al espectro obtenido del compuesto en estado sólido en la región del visible; las bandas en el NIR no se observan en disolución, pues en disolventes próticos como el etanol, el número de moléculas con enlaces O-H se incrementa y esto puede explicar el por qué las bandas emisivas que en estado sólido se observaban, ahora, en disolución no se observan ya que la vía de desactivación mediante rutas vibracionales aumenta lo que favorece la disipación de la energía por esta ruta y, finalmente, las bandas en la región del infrarrojo del espectro electromagnético disminuyen.

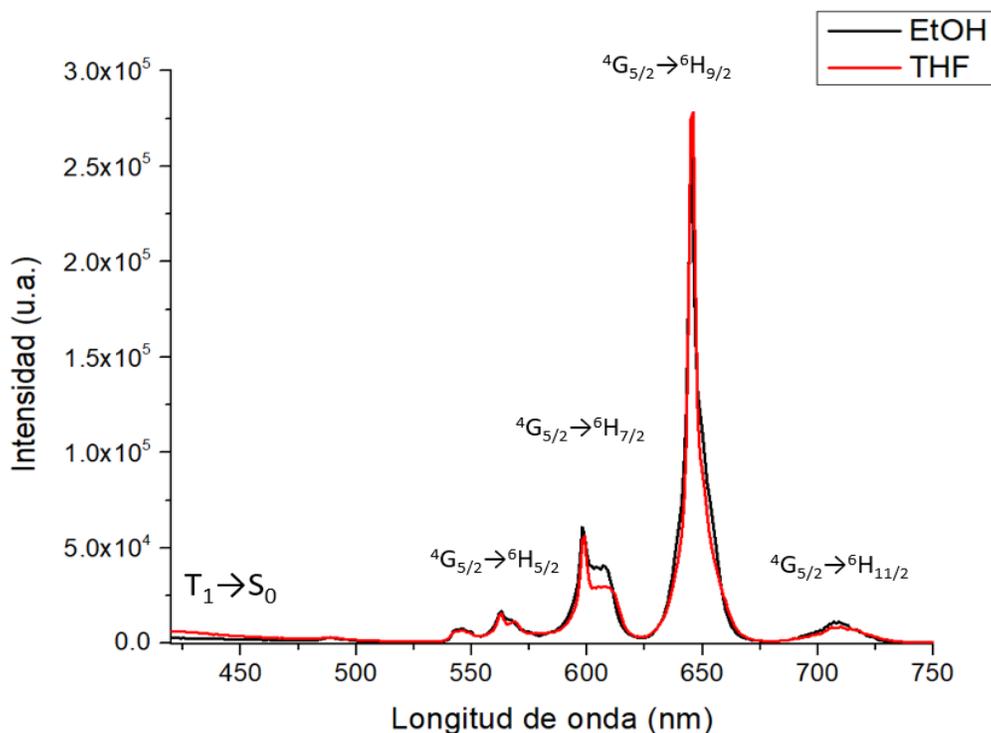


Figura 7.9.1.3 Espectro de emisión de SmCum en disolución 2×10^{-4} M.

En la figura 7.9.1.4 se observa que el espectro de emisión de EuCum (**7**) en disolución; tiene el aspecto típico para compuestos de Eu(III), pues se observa una banda muy intensa en 611 nm asociada a la transición hipersensitiva ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ que explica el alto ambiente asimétrico de este ion en disolución. Este espectro es prácticamente el mismo que el obtenido en estado sólido para este compuesto.

En la figura 7.9.1.5 se muestra el espectro de emisión de TbCum (**9**), que presenta el espectro de emisión típico de compuestos de Tb(III) y se observan las seis bandas más comunes. La banda más intensa se localiza en 545 nm y se asignó a la transición ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$.

Como se puede observar la banda emisiva del ligante alrededor de 430 nm prácticamente no se observa lo que indica que la transferencia de energía en este complejo es muy eficiente, de lo contrario hubiese aparecido una banda debida a la emisión del ligante coordinado (fluorescencia y/o fosforescencia).

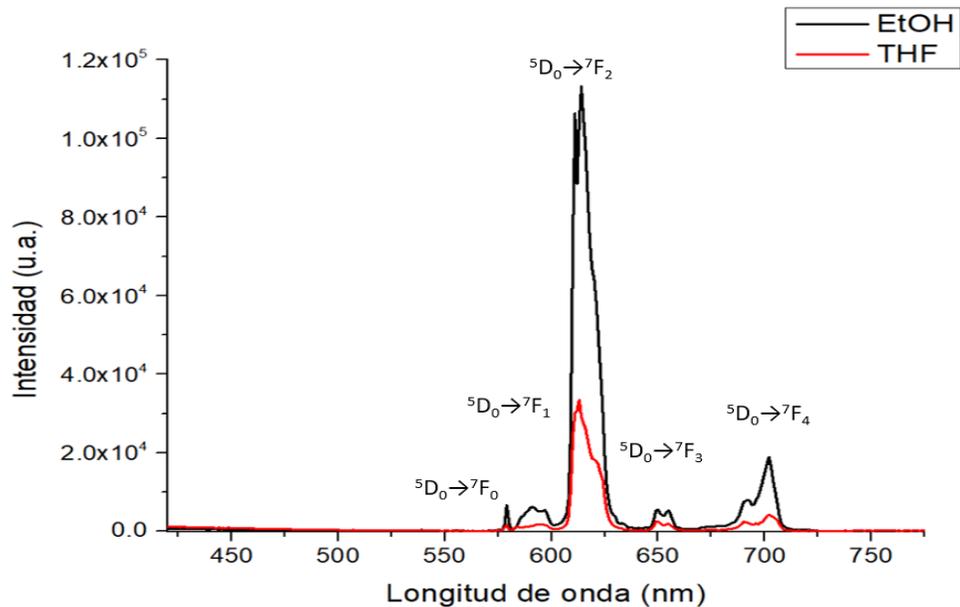


Figura 7.9.1.4 Espectro de emisión de EuCum (**6**) en disolución $2 \times 10^{-4} \text{M}$.

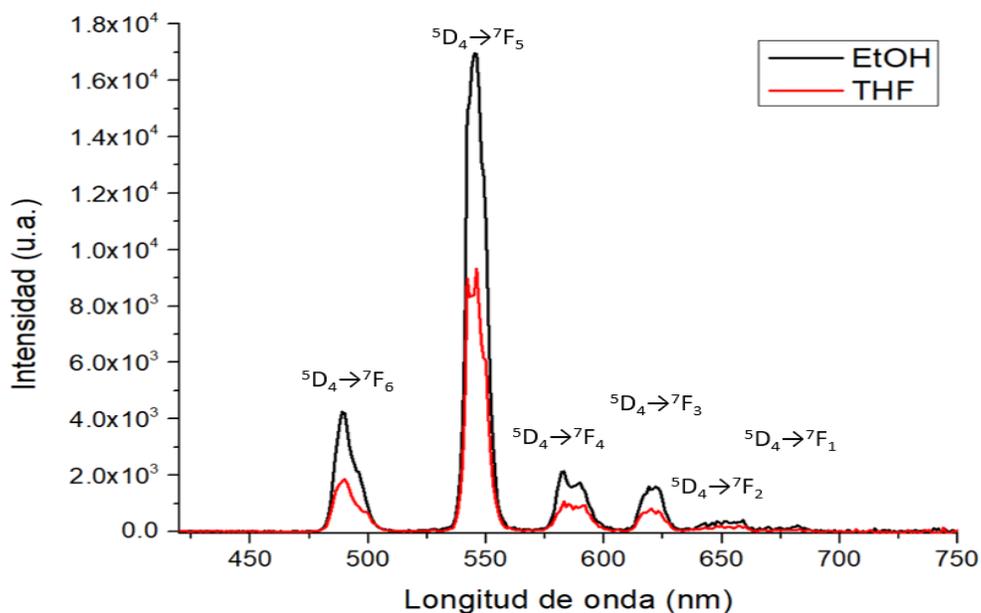


Figura No. 7.9.1.5 Espectro de emisión de TbCum (**8**) en disolución $2 \times 10^{-4} \text{M}$.

En la figura 7.9.1.6 se muestra el espectro de emisión de DyCum en disolución, se observan cuatro bandas, a las cuales se asignaron a las transiciones ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_j$, donde $J=15/2, 13/2$ y $11/2$ y $9/2$, siendo la segunda (574 nm) la más intensa. También se

puede notar que la banda asignada a la fosforescencia del ligante coordinado prácticamente no se observa, esto indica que la transferencia de energía es muy eficiente.

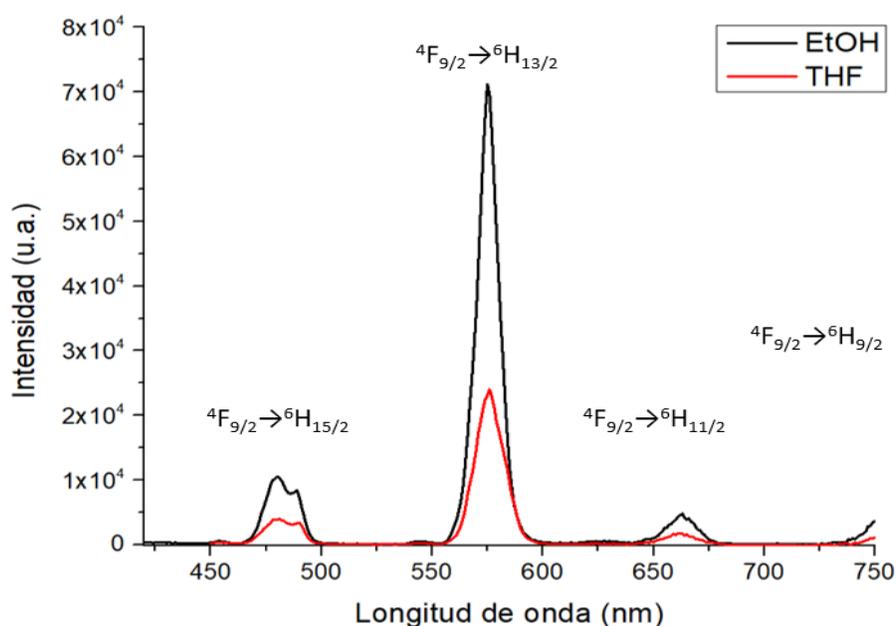


Figura 7.9.1.6 Espectro de emisión de DyCum (**9**) en disolución 2×10^{-4} M.

Para el resto de los iones lantánidos(III) que sí fueron sensibilizados en estado sólido, no fue posible ver en disolución las transiciones emisivas para cada ion lantánido(III). Esto puede deberse a que para muchos de ellos, sobre todo para los que emiten en la región del NIR, las transiciones son más sensibles al apagamiento de luminiscencia dado que, en energía, coinciden con el segundo armónico de las vibraciones de los enlaces C-H y O-H ($5\,900\text{ cm}^{-1}$ y $6\,900\text{ cm}^{-1}$, respectivamente),^{55,56} y que la eficiencia de la transferencia de energía es muy baja.

Finalmente, en la figura 7.9.1.7 se muestra el espectro de emisión de TmCum (**13**) en disolución, se observan dos bandas: la más intensa en 474 nm y la segunda en 648 nm que corresponden a las transiciones $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ y $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, respectivamente.

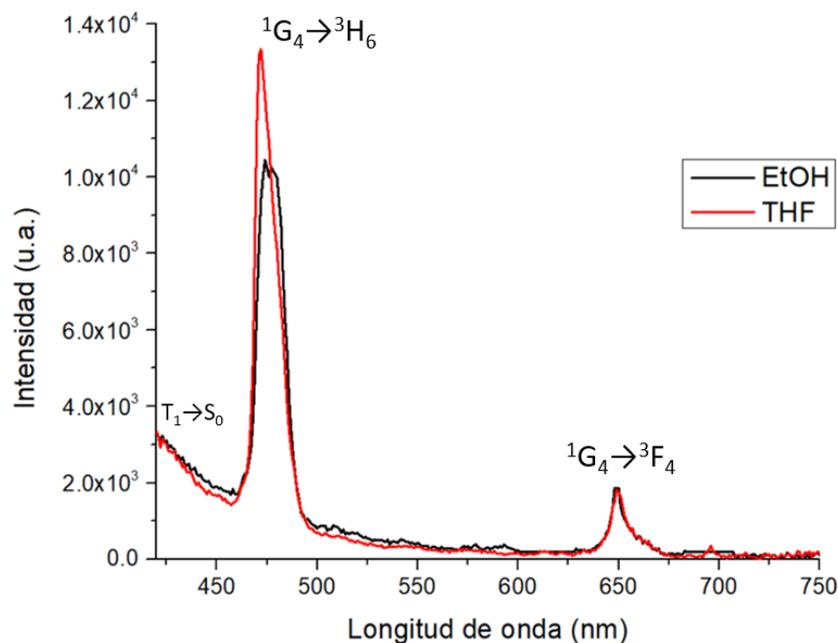


Figura 7.9.1.7 Espectro de emisión de TmCum (**13**) en disolución $2 \times 10^{-4} \text{M}$.

7.9.2 Espectros de excitación

Además de los espectros de emisión, también se hicieron espectros de excitación de los diferentes compuestos de coordinación utilizando los máximos de las bandas asignadas como las transiciones hipersensitivas para cada ion lantánido(III).

Tabla 7.9.2.1 Longitudes de onda de emisión utilizadas los espectros de excitación.

Compuesto	Longitud de onda de emisión (nm)
SmCum (6)	645
EuCum (7)	611
TbCum (9)	545
DyCum (10)	575
TmCum (13)	474

La superposición de los espectros de absorción y excitación de los compuestos de coordinación es una aproximación mecánica para la transferencia de energía de

los ligantes hacia el centro metálico.⁵⁸ Los espectros de absorción y de excitación fueron obtenidos para los compuestos de coordinación sintetizados disueltos en los mismos disolventes.

Para evitar la repetición de los espectros comparativos normalizados de absorción y de excitación, únicamente se muestra el espectro de SmCum (**6**) en etanol (ver figura 7.9.2.1) en el cual se puede observar que los espectros de absorción y excitación son imágenes superponibles, lo que demuestra que el ligante *Cum*, realmente está funcionando como antena sensibilizando a varios iones Ln(III) en disolución. El resto de los espectros comparativos están ubicados en la sección de Anexos 9.7.

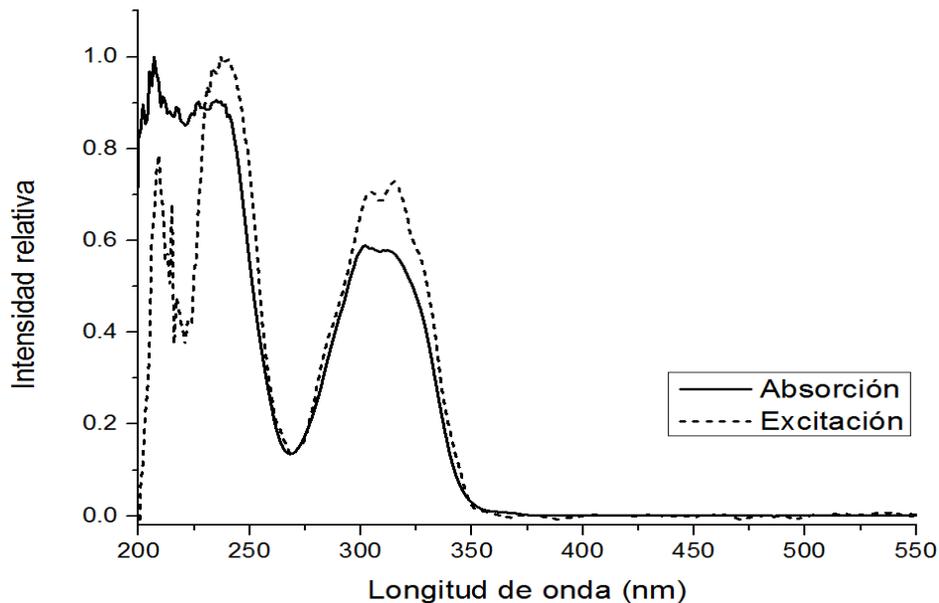


Figura 7.9.2.1 Espectro normalizado comparativo de absorción y excitación de SmCum (**6**) 5×10^{-5} M en etanol.

7.9.3 Rendimientos cuánticos y tiempos de vida

En la tabla 7.9.3.1 se muestran los valores de rendimiento cuántico obtenidos para cada uno de los compuestos estudiados en etanol. Además en esta misma tabla se añaden diferentes compuestos similares de la literatura, sus valores de rendimiento cuántico y el disolvente o disolventes en donde fueron medidos. Posteriormente, en

la tabla 7.9.3.2 se insertan las estructuras de dichos compuestos descritos en la literatura.

Tabla 7.9.3.1 Valores de rendimiento cuántico de los compuestos SmCum, EuCum, TbCum, DyCum y TmCum en etanol.

Compuesto	ϕ (%)	Compuestos reportados	ϕ (%)
SmCum (6)	0.49	[Sm ₂ (L33) ₃ (phen)] ⁹⁶ (MeCN) [a]	13.0
		Sm [b] ⁹⁷ (MeOH)	0.2
		(piridina)	4.5
EuCum (7)	11.59	[Eu ₂ (L33) ₃ (L)] [c] (MeCN)	
		L= H ₂ O	13.0
		L= bipy	55.0
		L=phen	65.0
		[Eu(TTA) ₃ (phen)] ⁹⁸ [d]	51.0
		Eu [e] ⁹⁹ (H ₂ O) pH= 10.0	0.39
		Eu [e] (H ₂ O) pH=4.0	0.11
		Eu [f] ¹⁰⁰ , estado sólido	66.0
Eu [f] THF	54.0		
Eu [f] MeOH	23.0		
Eu [f] MeOH+30% H ₂ O	13.0		
TbCum (9)	29.15	Tb [g] (H ₂ O) pH= 10.0	3.50
		Tb [g] (H ₂ O) pH=4.0	1.70
		Tb [h] , estado sólido	13.0
DyCum (10)	21.96	Dy [i] ¹⁰¹ (H ₂ O)	7.1
		Dy [j] ¹⁰² (CHCl ₃ /CH ₃ CN)	7.6
TmCum (13)	0.56		0.042
			0.050
		[Tm(acac) ₃] [k]	0.053
			0.460

⁹⁶ Shi, J., Hou, Y., Chu, W., Shi, X., Gu, H., Wang, B., Sun, Z., *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 5013-5022.

⁹⁷ Lo, W.-S., Zhang, J., Wong, W.-T., Law, G.-L., *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 3725–3727

⁹⁸ Freund, C., Porzio, W., Giovanella, U., Vignali, F., Pasini, M., Destri, S., *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 5417-5429.

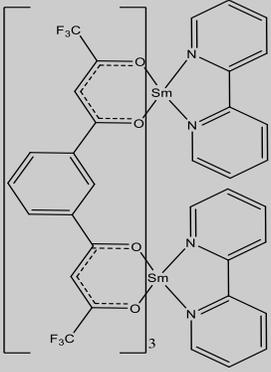
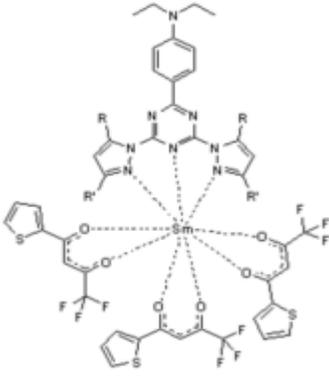
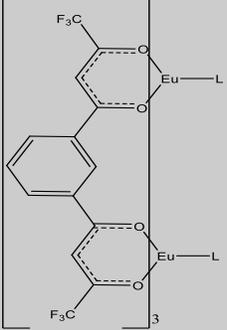
⁹⁹ Lowe, M.P., Rarker, D., *Chem. Commun.*, **2000**, *8*, 707–708

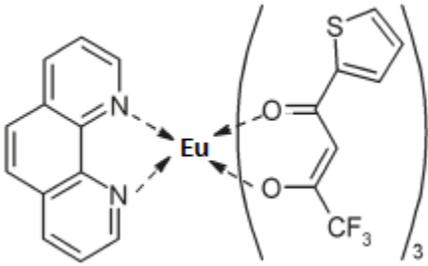
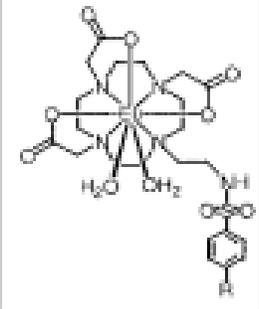
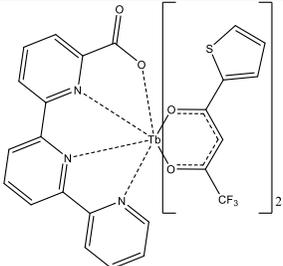
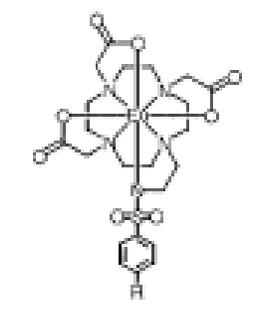
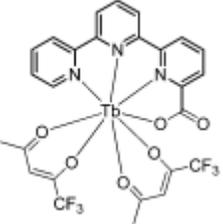
¹⁰⁰ Andreiadis, E. S., Gauthier, N., Imbert, D., Demadrille, R., Pecaut, J., Mazzanti, M., *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 14382-14390.

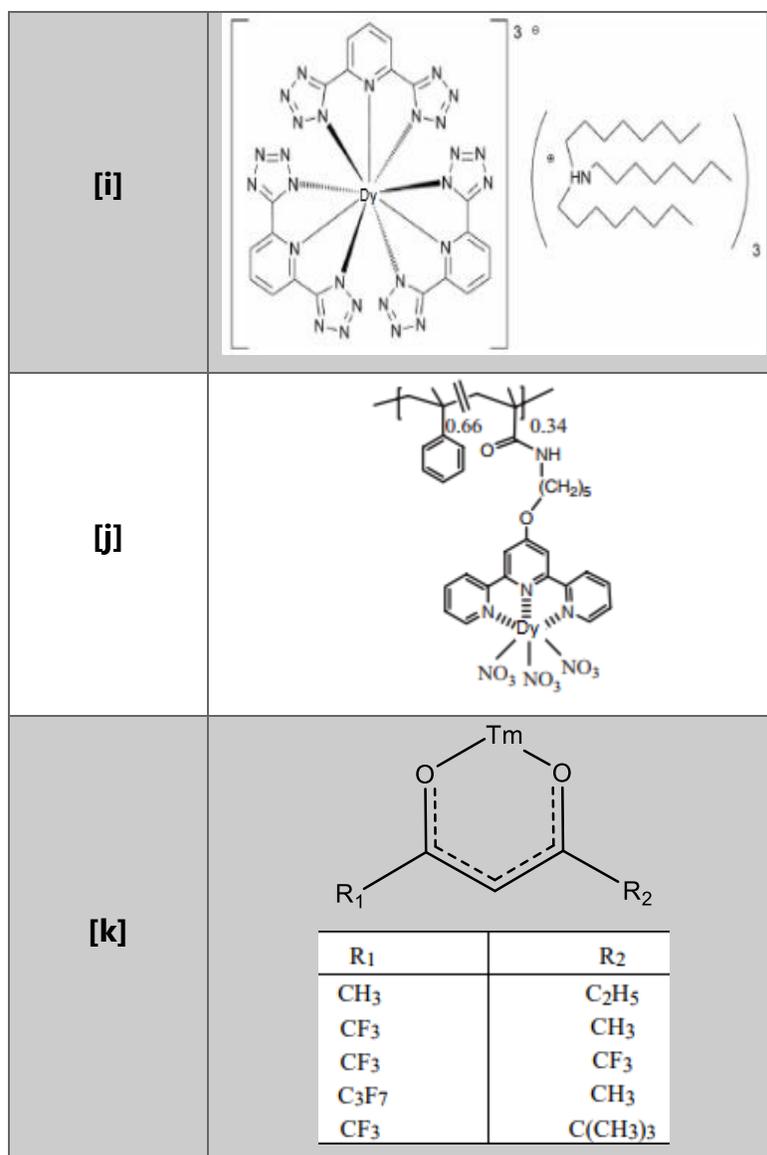
¹⁰¹ Wartenberg, N., Raccurt, O., Bourgeat-Lami, E., Imbert, D., Mazzanti, M., *J. Chem. Eur.*, **2013**, *19*, 3477-3482.

¹⁰² Shunmugam, R., Tew., G. N., *Polym. Adv. Technol.*, **2017**, *18*, 940-945.

Tabla 7.9.3.2 Estructuras moleculares de los compuestos descritos en la literatura con los cuales se hizo la tabla anterior para la comparación de sus rendimientos cuánticos con los compuestos de este trabajo.

Compuesto	Estructura molecular
[a]	
[b]	
[c]	 <p data-bbox="799 1579 1026 1612">L= H₂O, bipy, phen.</p>

[d]	
[e]	
[f]	
[g]	
[h]	



A continuación se presentan las curvas de decaimiento exponencial para la determinación del tiempo de vida de cada uno de los estados excitados de los iones lantánidos en los compuestos de coordinación. Este parámetro está directamente relacionado con la eficiencia de la transferencia de energía desde el ligante coordinado hasta el ion lantánido(III). Para todos ellos se determinó el tiempo de vida utilizando una longitud de onda de excitación de 340 nm y las longitudes de emisión en cada una de las bandas asignadas como transiciones hipersensitivas (longitudes de onda utilizadas para los espectros de excitación).

Estas curvas de decaimiento son curvas de tipo exponencial con una cinética de primer orden, es decir, no es dependiente de la concentración de la muestra.

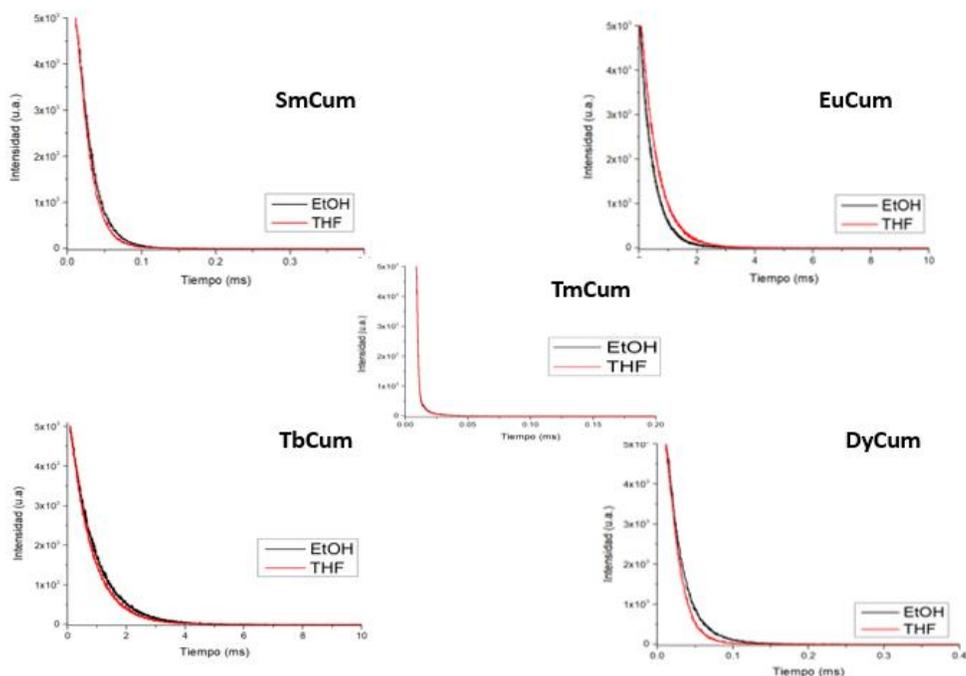
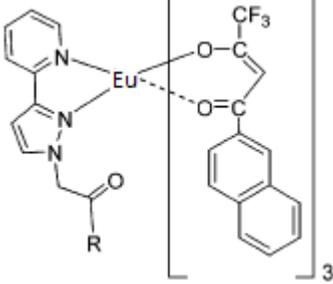
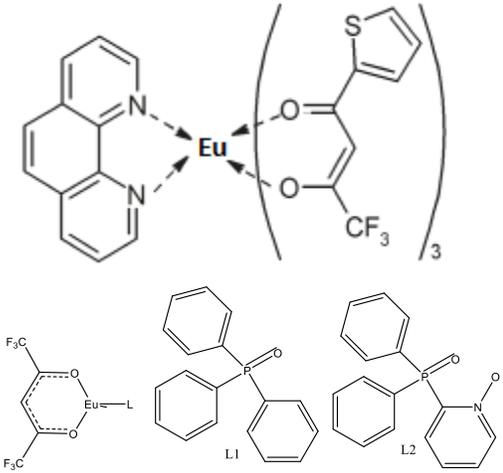
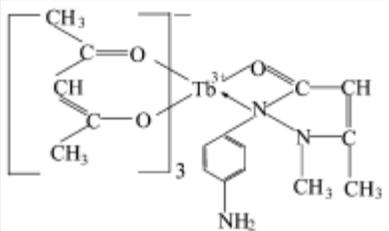


Figura 7.9.3.1 Curvas de decaimiento de fotoluminiscencia para los compuestos LnCum estudiados en disolución.

Tabla 7.9.3.3 Tiempos de vida para los compuestos SmCum, EuCum, TbCum, DyCum y TmCum en etanol y THF.

Compuesto	$\tau_{\text{EtOH/THF}}$ (μs)	Compuesto reportado	τ (μs)
SmCum (6)	20.9/ 19.0		74.1
			61.7
			59.7
En metacrilato de metilo ¹⁰³			

¹⁰³ Liang, H., Xie, F., *Spectrochimica Acta Part A*, **2009**, 79, 309-312.

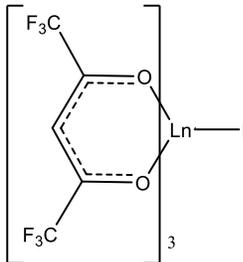
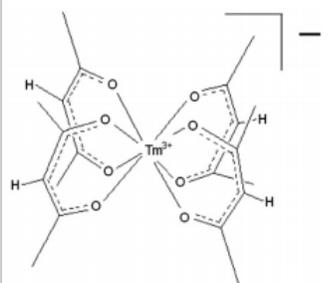
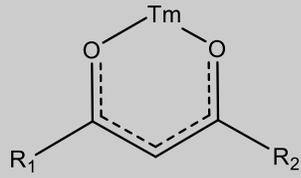
<p>EuCum (7)</p>	<p>456.0/566.0</p>	 <p>$[Eu_2(L33)_3(L)]^{104}$ (MeCN) L = H₂O L = bipy L = phen</p>  <p>$[Eu(htf)_3(L1)]^{105}$ $[Eu(htf)_3(L1)_2]$</p>	<p>637.0¹⁰⁶</p> <p>131.0 486.0 906.0</p> <p>713.0</p> <p>370.0 343.0</p>
<p>TbCum (9)</p>	<p>874.0/748.0</p>	<p>$[Tb(acac)_3APP]^{107}$</p> 	<p>1220.0</p>

¹⁰⁴ Ver Ref. 15.

¹⁰⁵ Vats, B.G., Kannan, S., Kumar, M., Drew, M.G.B., *Chemistry Select* **2017**, 2, 3683 – 3689

¹⁰⁶ Gago, S., Fernandes, J. A., Rainho, J.P., Ferreira, R. A., Pillinger, M., Valente, A. A., Santos, T. L., Carlos, L. D., Ribero-Claro, J. A., Gonzalez, I. S., *Chem. Mat.*, **2005**, 17, 5077-5084.

¹⁰⁷ Zheng, Y., Lin, J., Liang, Y., Lin, Q., Yu, Y., Shu,bin, H.G., Zhang, G., *Materials Letters*, **2002**, 54, 424-429.

DyCum (10)	22.3/17.8	 <p>L = H₂O, bipy, phen.¹⁰⁸</p>	2.5, 2.9, 2.9												
TmCum (13)	1.7/1.7	 <p>M[Tm(acac)₄]¹⁰⁹, M = Li, Na, K</p> <p>Li⁺ Na⁺ K⁺</p>  <table border="1" data-bbox="722 1165 1161 1417"> <thead> <tr> <th>R₁</th> <th>R₂</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>CH₃</td> <td>C₂H₅</td> </tr> <tr> <td>CF₃</td> <td>CH₃</td> </tr> <tr> <td>CF₃</td> <td>CF₃</td> </tr> <tr> <td>C₃F₇</td> <td>CH₃</td> </tr> <tr> <td>CF₃</td> <td>C(CH₃)₃</td> </tr> </tbody> </table>	R ₁	R ₂	CH ₃	C ₂ H ₅	CF ₃	CH ₃	CF ₃	CF ₃	C ₃ F ₇	CH ₃	CF ₃	C(CH ₃) ₃	<p>0.35 0.36 0.40</p> <p>NA 0.71 0.85 0.77 0.98</p>
R ₁	R ₂														
CH ₃	C ₂ H ₅														
CF ₃	CH ₃														
CF ₃	CF ₃														
C ₃ F ₇	CH ₃														
CF ₃	C(CH ₃) ₃														

El rendimiento cuántico obtenido para la disolución de SmCum en etanol fue muy bajo, pues éste sólo fue del 0.49%, con este valor se puede inferir que la transferencia de energía del triplete de menor energía no es tan eficiente puesto que la diferencia

¹⁰⁸ Chu, W., Sun, Q., Yao, X., Yan, P., An, G, Li, G., *Royal Society of Chemistry Adv.*, **2015**, *5*, 94802–94808.

¹⁰⁹ Guedes, M.A., Paolini, T.B., Felinto, M.C.F.C., Nunes, L.A.O., Brito, H.F., *Journal of Luminescence*, **2011**, *131*, 99-103.

de energía entre el estado triplete, T_1 , y el estado emisor del ion Sm(III), $^4G_{5/2}$, es grande, sin embargo, existen pocos informes de compuestos de samario con rendimientos cuánticos superiores al que se obtuvo en este trabajo. Los valores más grandes de rendimiento cuántico para complejos de samario en disolución: 13% en acetonitrilo.

El rendimiento cuántico obtenido fue del 11.6% para el compuesto EuCum mientras que para TbCum éste fue de 29.15%. En la literatura existe una cantidad vasta de estudios de compuestos de coordinación con estos dos iones, sin embargo, hay estudios que informan valores tan pequeños, incluso menores al 1%, pero también existen informes con valores mucho más grandes que los rendimientos cuánticos para los iones arriba mencionados.

Para el compuesto DyCum, el rendimiento cuántico experimental fue de casi 22%. Este valor de rendimiento cuántico es el mayor que se ha encontrado en la literatura para un complejo de disprosio en disolución. Para este compuesto se hizo una búsqueda amplia en la literatura de los rendimientos cuánticos en disolución y no se ha encontrado un valor más grande que el obtenido para este compuesto.¹¹⁰ Los compuestos, en general, de disprosio son muy valorados debido a su emisión blanca la cual resulta de la combinación de sus dos principales bandas emisoras.^{111,112}

Finalmente, el rendimiento cuántico medido para TmCum fue 0.56% en etanol. Este valor a pesar de muy pequeño, es muy parecido a los rendimientos cuánticos en la literatura para compuestos análogos.

¹¹⁰ Bünzli, J.-C. G., *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, *293*, 19-47.

¹¹¹ Chemingui, S., Ferhi, M., Horchani-Naifer, K., Férid, M., *J. Lumin.*, **2015**, *166*, 82-87.

¹¹² Hong, Z., Li, W. L., Zhao, D., Liang, C., Liu, X., Peng, J., Zhao, D., *Synthetic Metals*, **2000**, *111-112*, 43-45.

A partir de los resultados de rendimiento cuántico y de los tiempos de vida en disolución, se puede notar que el rendimiento cuántico más grande fue para el complejo de Tb(III) lo que indica que la transferencia de energía, desde el ligante *Cum* hasta el ion lantánido(III), fue la más eficiente. Respecto a los valores de rendimiento cuántico obtenido, los complejos de Dy(III) y Eu(III) fueron el segundo y tercer mejor respectivamente. Con base en estos valores experimentales, se puede pensar tentativamente que la diferencia de energía entre el estado emisor del ion Tb(III) y el estado triplete de menor energía del ligante *Cum* es pequeña y la necesaria para sensibilizar de manera importante a este ion.

De manera semejante a lo que sucede con el Sm(III), los informes de luminiscencia de complejos de Tm(III) son escasos comparativamente con los encontrados para Eu(III) y Tb(III) y también muchos de los valores de rendimiento cuántico encontrados en la literatura para este ion son considerablemente más bajos que el obtenido en este trabajo.

Respecto a los tiempos de vida en etanol y en THF, éstos no siguen una tendencia, pues tres de ellos tienen valores más grandes en etanol y sólo uno de ellos en THF. El hecho de que los tiempos de vida no sean tan diferentes entre sí, infiere que la esfera de coordinación del compuesto de coordinación no se modifica, es decir, a pesar que los enlaces Ln-O son de naturaleza predominantemente iónica, el hecho de que las distancias de enlaces de coordinación son cortos indica que los complejos sean estables en disolución, es decir, el ambiente de coordinación no se modifica confiriéndole a los compuestos LnCum cierta estabilidad termodinámica en disolución.

En la siguiente figura se observan disoluciones 2×10^{-4} M del ligante *HCum* y de los compuestos de coordinación en etanol bajo la lámpara UV a 365 nm.



Figura 7.9.4.1 Disoluciones del ligante *HCum* (**1**) y de los complejos SmCum (**6**) EuCum (**7**), TbCum (**9**), DyCum (**10**) y TmCum (**13**) (de izquierda a derecha) bajo la lámpara UV a 365 nm.

7.10 PROPUESTA FOTOFÍSICA DEL LIGANTE HCUM Y LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN LNCUM

El espectro de absorción del ligante *HCum* en THF tiene una banda alrededor de 365 nm con un valor de $\epsilon = 895 \text{ Lcm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ (ver figura 7.10.1) que no aparece en etanol.

El espectro de emisión de una disolución de ligante *HCum* en THF 5×10^{-5} M excitando en 365nm (ver figura 7.10.2) tiene una morfología muy diferente respecto al espectro de emisión obtenido a 326 nm (ver figura 7.10.2).

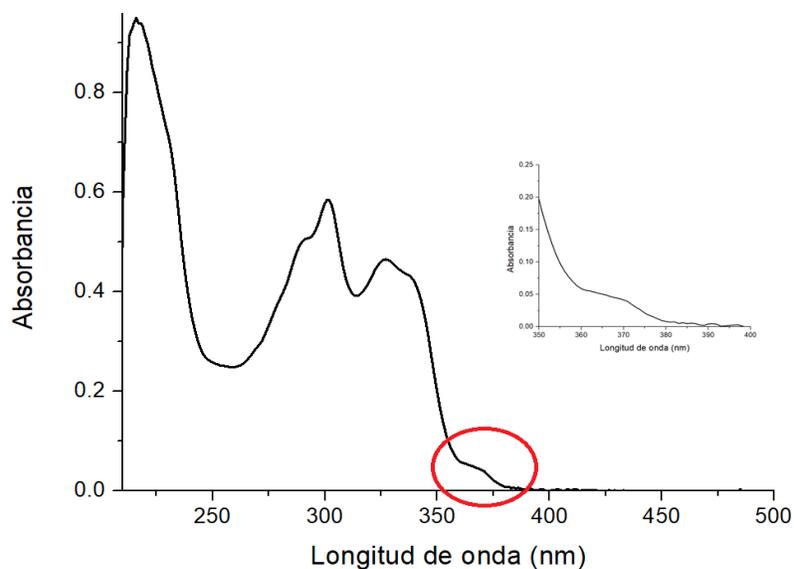


Figura 7.10.1 Espectro de absorción de *HCum* en THF 5×10^{-5} M.

En la figura 7.10.2 se observa una banda en 410 nm que se asignó tentativamente a la transición $T_1 \rightarrow S_0$, que corresponde a una transición donde existe un cambio de multiplicidad, es decir, fosforescencia. El tiempo de vida medido en 410 nm fue de $1.8 \mu\text{s}$, lo cual podría corresponder a una transición de fosforescencia.

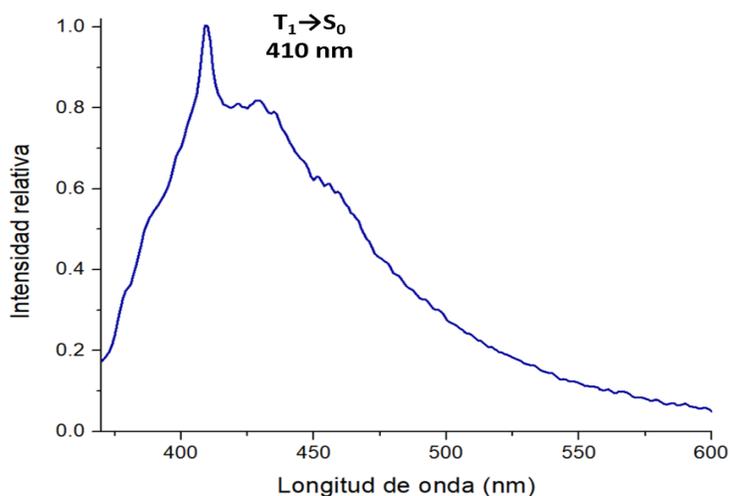


Figura 7.10.2 Espectro de fosforescencia de *HCum* en THF 5×10^{-5} M a 365 nm.

En la literatura se encuentran muchos trabajos que utilizan cálculos teóricos para comprender los aspectos fotofísicos de mejor manera. En este trabajo, de igual

forma, se hicieron cálculos computacionales utilizando TD-DFT mediante el funcional B3LYP y la base 6-311g (d, p) para *HCum*. En la figura 7.10.3 se puede ver que el espectro calculado simula muy bien al espectro experimental.

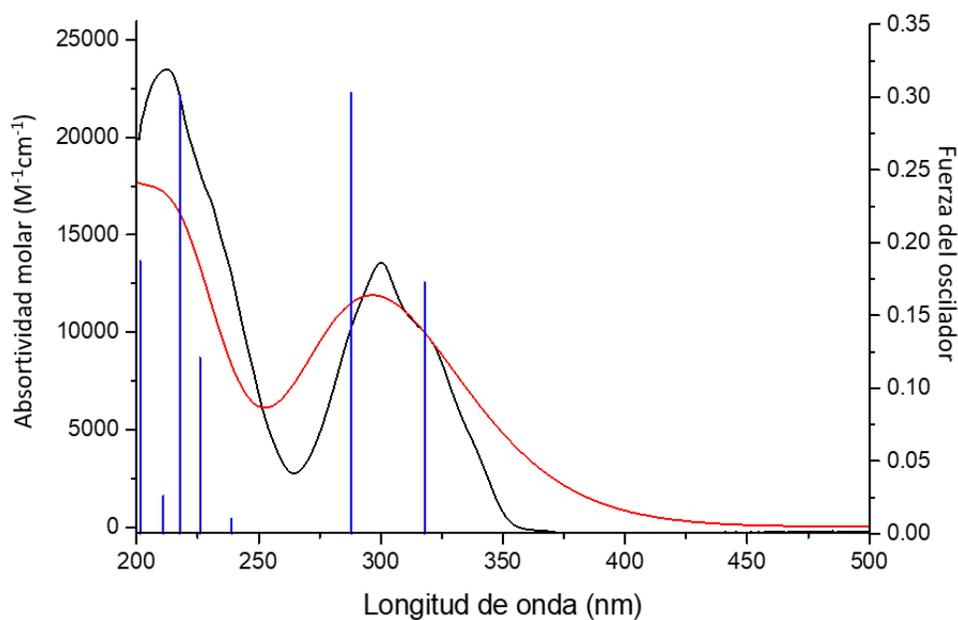


Figura 7.10.3 Espectro de absorción UV-Visible del ligante *HCum* en EtOH **experimental** ($5 \times 10^{-5} \text{M}$) y **teórico** (TD-DFT, PCM, B3LYP/6-311g (d, p)).

A partir de los cálculos teóricos y de los espectros de emisión y absorción, se propuso el mecanismo fotofísico para el ligante *HCum*, ilustrado en el esquema de la siguiente figura.

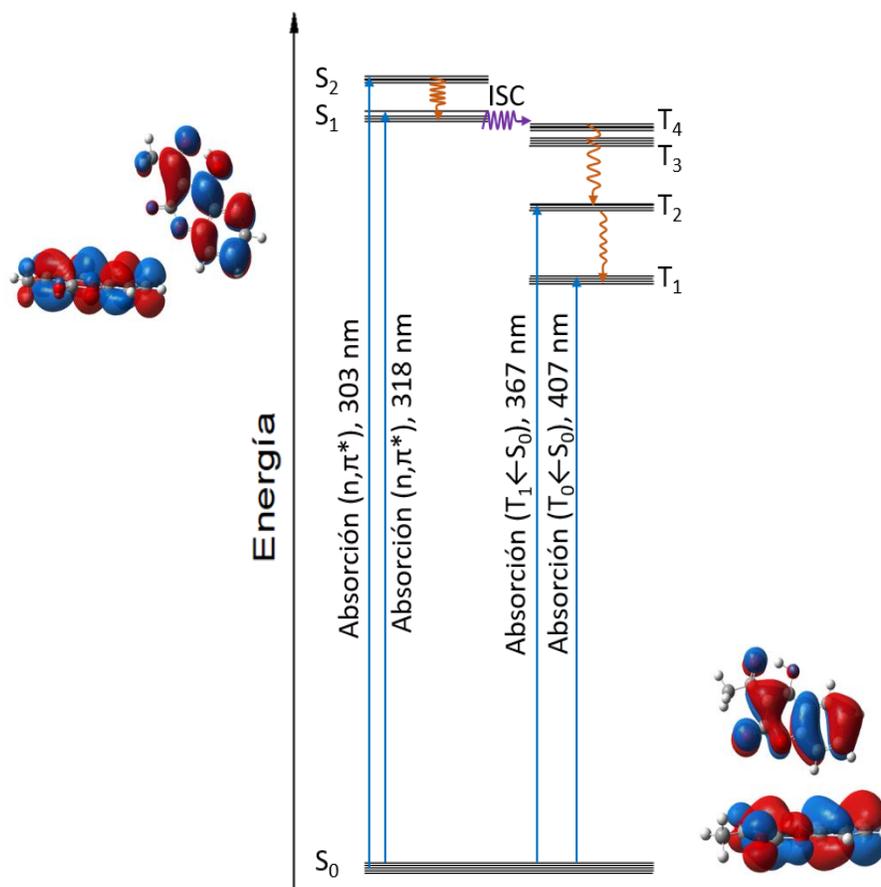


Figura 7.10.4 Diagrama fotofísico propuesto para el ligante *HCum* en disolución.

Del cálculo se obtiene que la transición HOMO-LUMO ($S_1 \leftarrow S_0$) se localiza en 318 nm, muy cercano a la transición obtenida experimentalmente en el espectro de absorción y asignada como $\pi^* \leftarrow n$ en 324 nm.

A partir de lo observado en THF y de los diferentes estados tripletes calculados, la banda de absorción en 365 nm se asoció a la transición $T_2 \leftarrow S_0$, aunque las transiciones con diferentes multiplicidades están prohibidas por regla de selección de espín. Ésta se lleva a cabo con una baja probabilidad (eso explica por qué el coeficiente de absorción molar es pequeño).

Se observa que excitando a esta longitud de onda (365nm), la energía es absorbida por el ligante *HCum*, llevándose a cabo la transición $T_2 \leftarrow S_0$, predicha por los cálculos

computacionales. Luego mediante conversión interna, la energía decae de manera no radiativa hasta el nivel vibracional de menor energía del estado T_1 del ligante y finalmente, la molécula emite en forma de fosforescencia hasta el estado S_0 . El cálculo predijo una energía de 407 nm para la transición $T_1 \rightarrow S_0$ mientras que el valor experimental (máximo en el espectro de emisión) está en 410 nm.

Para los diferentes compuestos de coordinación, independientemente del disolvente, se puede ver una banda de absorción que se asignó a la transición $T_2 \leftarrow S_0$ alrededor de 365-368 nm, lo cual indica que, por efecto de átomo pesado (presencia de ion lantánido), las reglas de selección se relajan y las transiciones de diferente multiplicidad son ahora ligeramente permitidas. En la siguiente figura se puede ver el espectro de EuCum (**7**) en etanol donde se ve la banda de absorción de interés.

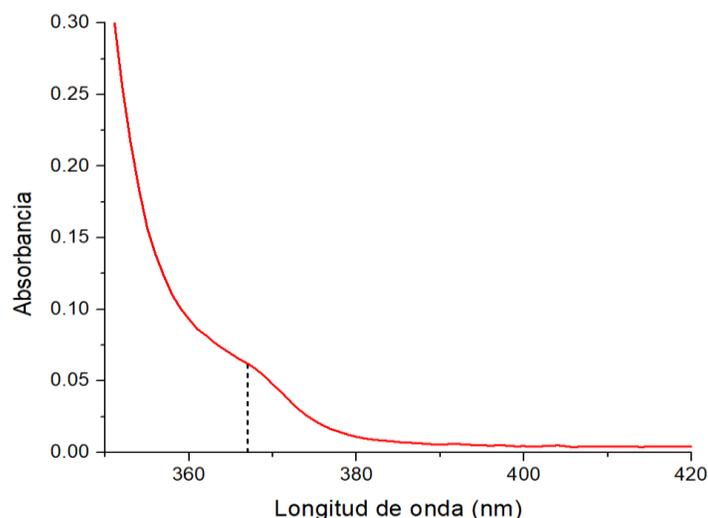


Figura 7.10.5 Espectro electrónico ampliado de EuCum 10^{-4} M en etanol.

A través de los cálculos computacionales se propone que la diferencia de energía del estado triplete T_1 del ligante H*Cum* esté alrededor de los $24\,390\text{ cm}^{-1}$. En la siguiente tabla se puede observar la diferencia de energía entre el estado T_1 y el estado emisor de los diferentes iones lantánidos(III). Se puede notar que la diferencia para muchos

de ellos es relativamente pequeña como para los compuestos donde aún en disolución se obtuvieron resultados satisfactorios: SmCum, EuCum, TbCum, DyCum y TmCum. Para GdCum la diferencia es negativa y esto indica que la transferencia de energía es prácticamente imposible para este ion.

En compuestos como NdCum e YbCum donde la diferencia de energía es de 12 032 y 13 218 cm^{-1} respectivamente, la transferencia de energía es muy baja. Para compuestos como PrCum, HoCum y ErCum donde la diferencia de energía es menor a 1 850 cm^{-1} , la transferencia de energía es pobre y estos iones tienen la capacidad de poblar nuevamente el estado T_1 del ligante coordinado mediante transferencia inversa (*back transfer*). Esto explica por qué dichos compuestos no presentaron bandas emisivas para cada ion lantánido(III) y en este trabajo únicamente se presentaron los resultados de los complejos que si presentaron dichas transiciones.

Tabla 7.10.1 Diferencia entre el estado triplete de menor energía propuesto del ligante coordinado, T_1 , y el estado emisor de mayor energía de los diferentes iones de la serie lantánida.

Especie	Transición	Energía estado emisor (cm^{-1} / nm)	ΔE (cm^{-1})
HCum	$T_1 \rightarrow S_0$	24 390 / 410	-----
Ce(III)	$^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$	2 500 / 4 000	20 974
Pr(III)	$^3P_2 \rightarrow ^3H_4$	22 027 / 454	1 447
Nd(III)	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	11 442 / 874	12 032
Sm(III)	$^4F_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$	17 794 / 561	6 596
Eu(III)	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	17 500 / 577	6 890
Gd(III)	$^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$	32 050 / 312	-7 576
Tb(III)	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	20 408 / 490	3 066
Dy(III)	$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$	21 097 / 474	2 377
Ho(III)	$^5F_3 \rightarrow ^5I_8$	21645 / 462	1 829
Er(III)	$^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	22 173 / 451	1 301
Tm(III)	$^1G_4 \rightarrow ^3H_6$	21 008 / 476	2 466
Yb(III)	$^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$	10 256 / 975	13 218

A partir de los resultados obtenidos en los espectros de absorción y emisión y de los cálculos TD-DFT se presenta el siguiente diagrama y se propone que el mecanismo fotofísico que se lleva cabo para la sensibilización de algunos iones lantánidos comienza por la absorción del ligante en 324-326 nm ($S_1 \leftarrow S_0$) seguido de un cambio de multiplicidad de $S_1 \rightarrow T_4$, este proceso llamado entrecruzamiento de sistemas es favorecido cuando la diferencia de energía entre el estado singulete S_1 y el estado triplete de mayor energía es muy pequeña, en el caso de este ligante es de sólo 4 nm.

Después del entrecruzamiento de sistemas, el ligante ya en estado triplete y mediante conversión interna, se relaja vibracionalmente hasta el estado T_1 y éste es el responsable de la transferencia de energía hacia los estados emisivos de los diferentes iones lantánidos. De esta manera podría llevarse a cabo la sensibilización de los iones lantánidos mediante efecto antena; para su ejemplificación, se tomó un diagrama de Dieke de la literatura¹¹³ y se acopló al diagrama de Jablonski obtenido de los cálculos computacionales.

¹¹³ Ver Ref. 17 y 18.

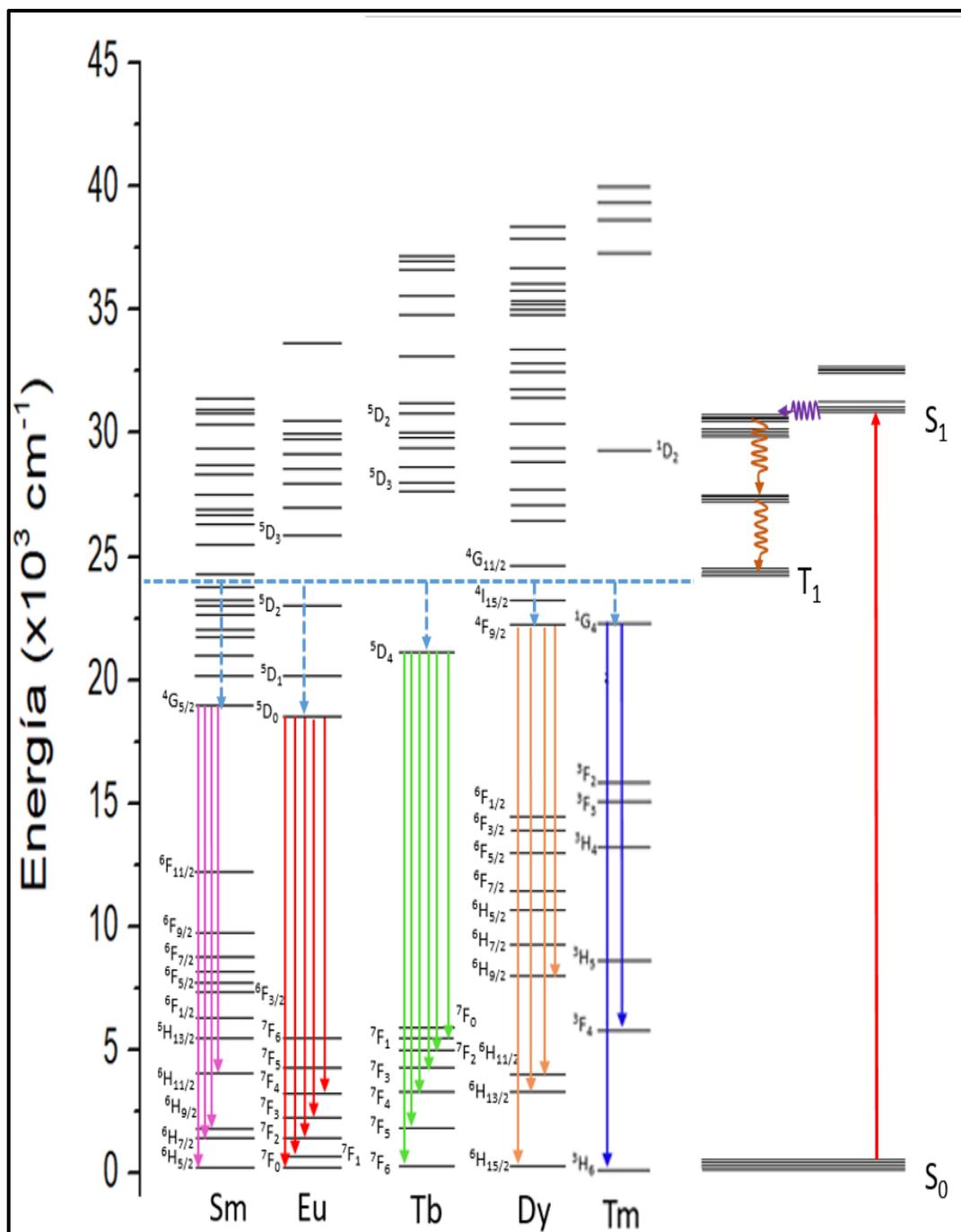


Figura 7.10.6 Diagrama de Dieke acoplado con el diagrama de Jablonski a partir de los resultados obtenidos de la fotoluminiscencia en disolución y de los cálculos teóricos TD-DFT para el ligante *HCum*.

8 CONCLUSIONES, APORTACIONES Y PERSPECTIVAS

8.1 CONCLUSIONES

- Se sintetizaron catorce nuevos compuestos de coordinación de lantánidos(III) con un ligante derivado de cumarina los cuales fueron caracterizados completamente.
- Se obtuvieron cristales adecuados de los compuestos: CeCum **(2)**, SmCum **(6)**, EuCum **(7)**, TbCum **(9)**, DyCum **(10)** e YbCum **(14)** para un estudio de difracción de rayos X de monocristal. Mediante este estudio se logró establecer la estructura cristalina de éstos, observándose que de los complejos **(6)**, **(7)**, **(8)**, **(10)** y **(14)** presentan el mismo ambiente geométrico local, una estructura de prisma trigonal bicubierto con caras cuadradas; para el caso del complejo **(2)** la geometría es antiprisma cuadrado monocubierto distorsionado.
- Mediante estudios de fotoluminiscencia en estado sólido, se observó que diez de los catorce compuestos de la serie fueron sensibilizados debido a la coordinación del ligante *Cum*.
- Los estudios de fotoluminiscencia en disolución arrojaron información interesante relacionada con la emisión de los complejos observándose que sólo cinco de ellos son sensibilizados lo que comprueba la importancia del ligante en el complejo, es decir, el ligante *Cum* es una muy buen candidato para ser utilizado como antena.

8.2 APORTACIONES

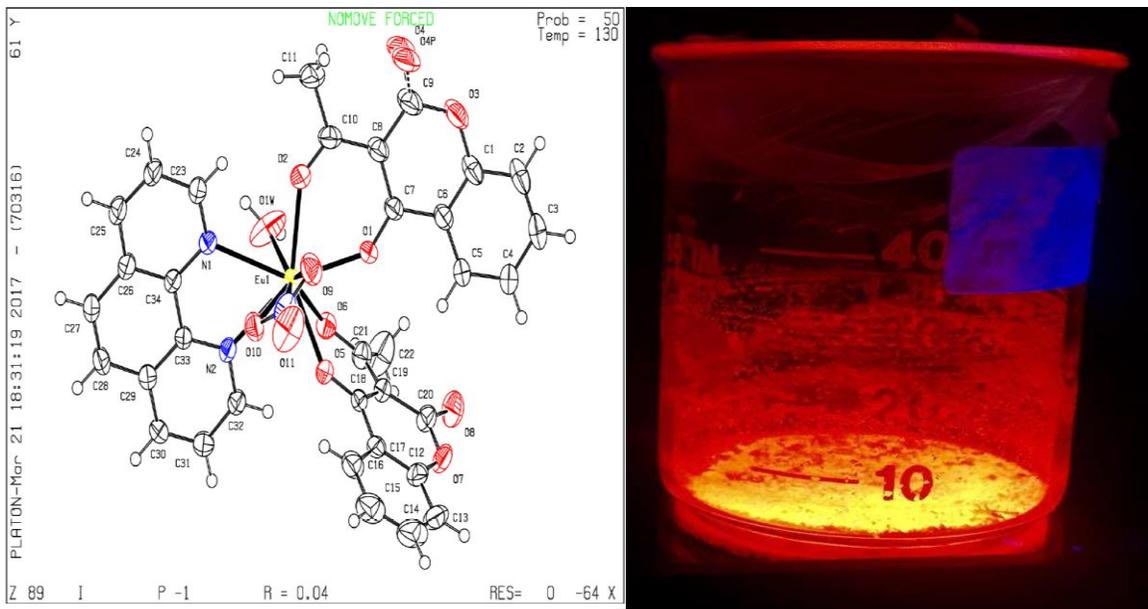
- ☞ En la literatura existen escasos informes de ligantes que sensibilicen al menos diez iones lantánidos; la mayoría de éstos contienen como átomos donadores nitrógeno y oxígeno, sin embargo, no existen complejos descritos con ligantes donadores únicamente por átomos de oxígeno, como se muestra en esta investigación.
- ☞ Se realizaron estudios computacionales para el ligante *HCum* y mediante éstos se propuso un posible mecanismo fotofísico que explica la transferencia de energía hacia los iones lantánidos (III) sensibilizados por el ligante orgánico.
- ☞ Los tiempos de vida de dos compuestos de coordinación de iones lantánidos son bastante grandes comparados con muchos análogos a los que se encuentran en la literatura y tales compuestos son muy buenos candidatos para ser utilizados como sensores y OLEDs.
- ☞ El complejo DyCum **[10]** presenta un rendimiento cuántico de casi 22%; hasta el momento no existen informes de algún compuesto de Dy(III) que presente un rendimiento cuántico tan alto en disolución.

8.3 PERSPECTIVAS

Para los compuestos de coordinación de los iones que tienen emisiones típicamente en la región visible del espectro electromagnético se pudo observar su luminiscencia en estado sólido y en disolución.

Como perspectiva de esta línea de investigación se tiene pensado realizar la síntesis de compuestos de coordinación con los iones anteriores, el ligante *Cum* y además un cuarto ligante neutro bidentado como fenantrolina y/o bipyridina para mejorar

las propiedades ópticas de estos sistemas. Durante el desarrollo de este trabajo se obtuvieron cristales de $[\text{Eu}(\text{Cum})_2(\text{fen})\text{NO}_3]$, donde fen= 1,10- fenantrolina; y se observó una aparente mejora en la fotoluminiscencia cuando se comparó con la emisión de $[\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})]$; hasta el momento, estos experimentos se encuentran en desarrollo.



9 ANEXOS

9.1 LIGANTE H *CUM*

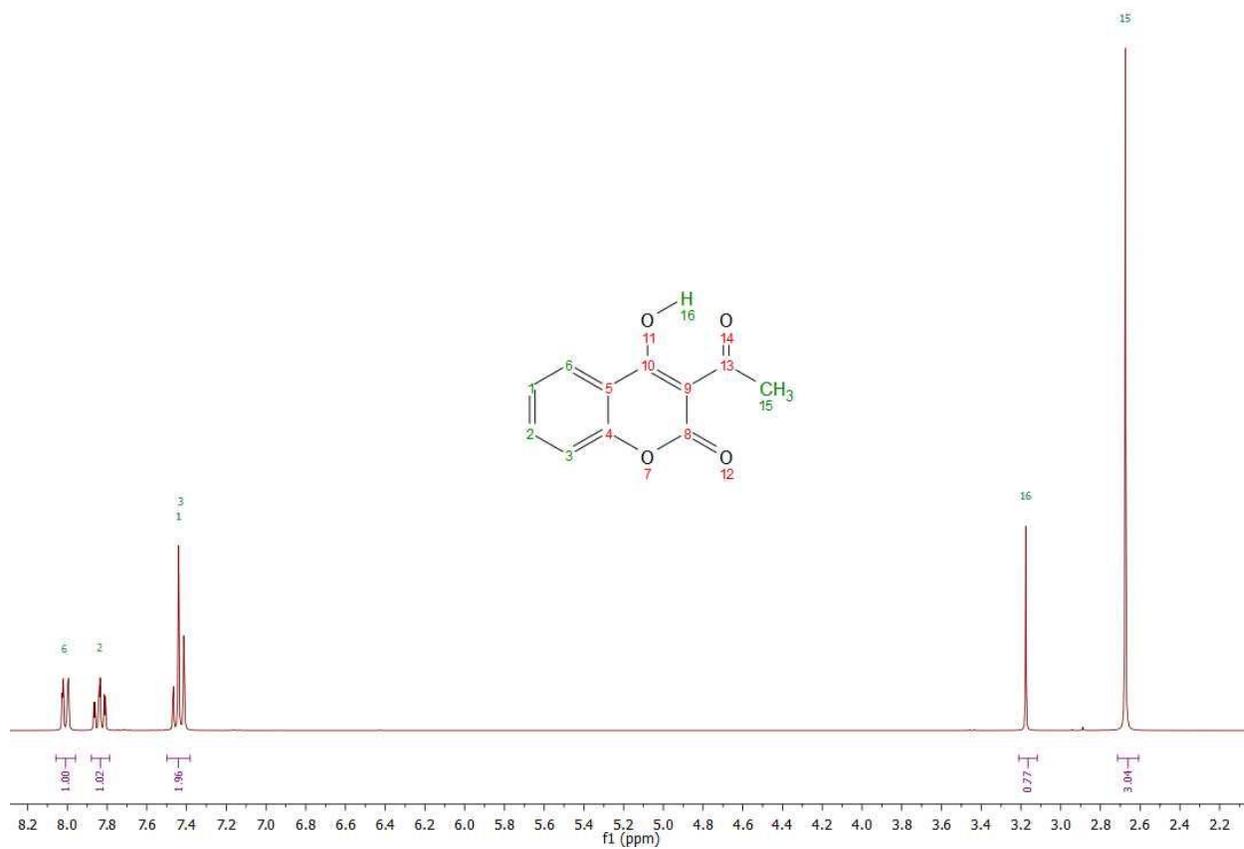


Figura 10.1.1 Espectro de RMN- ^1H del ligante *Cum*.

Asignación:

No. de H	Multiplicidad	δ (ppm)	Integración	J (Hz)
1,3	m	7.50-7.38	2	
3	td	7.84	1	7.84, 1.4
6	ddd	8.01	1	7.9, 1.7, 0.8
13	s	2.67	3	
16	s	3.18	1	

9.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

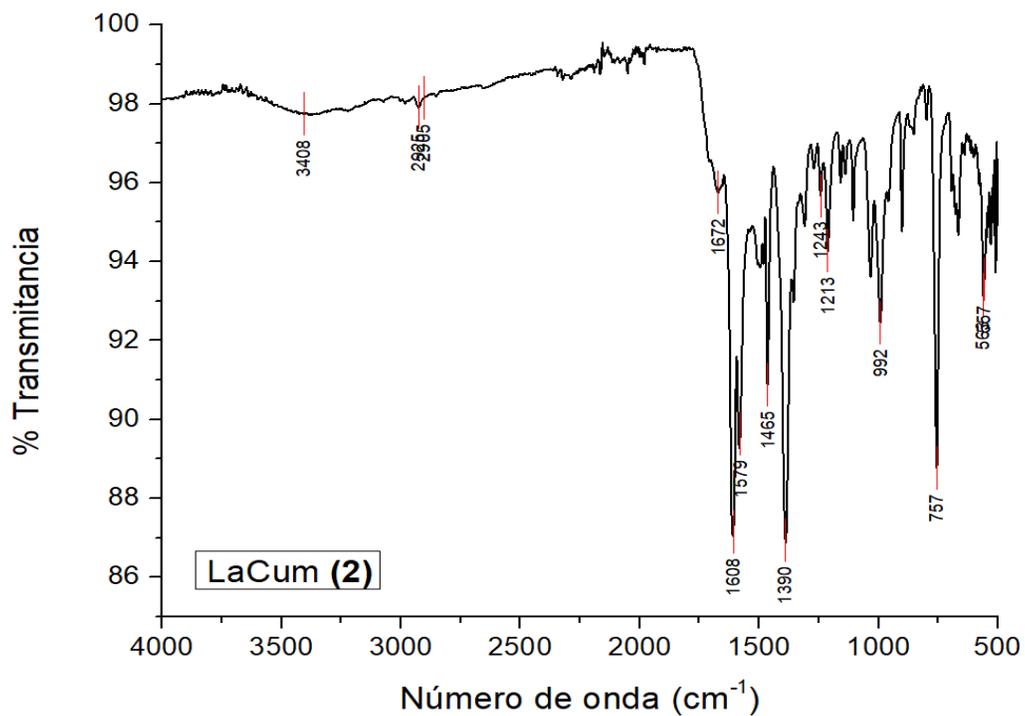


Figura 9.2.1 Espectro vibracional IR de LaCum.

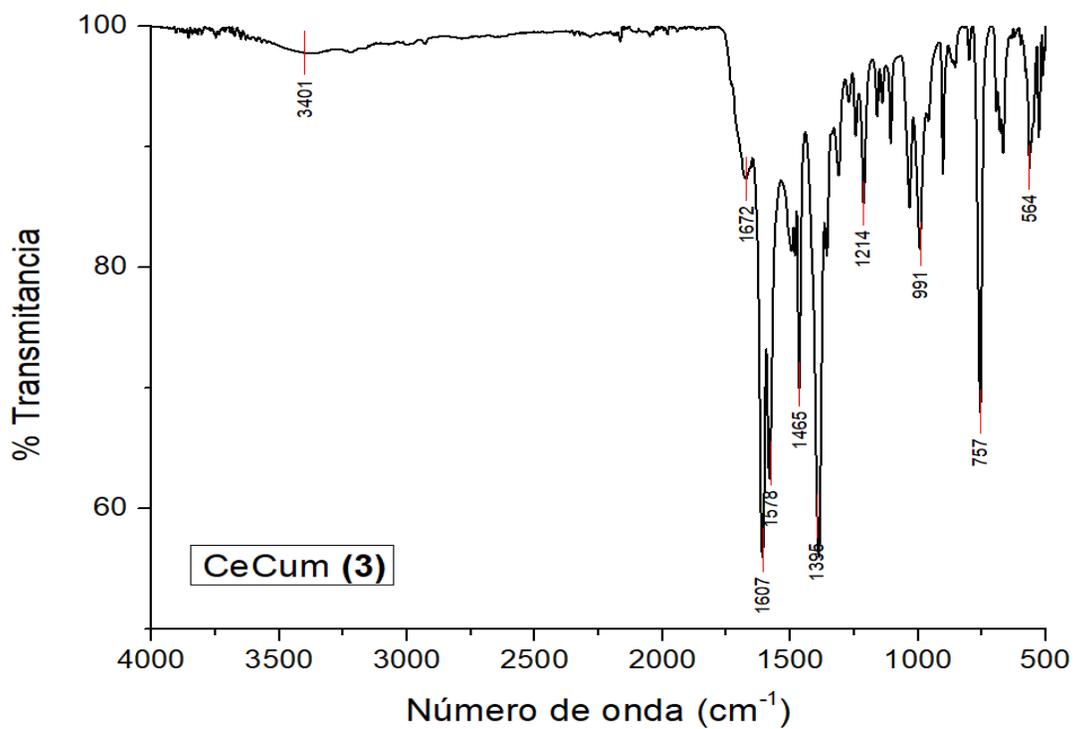


Figura 9.2.2 Espectro vibracional IR de CeCum.

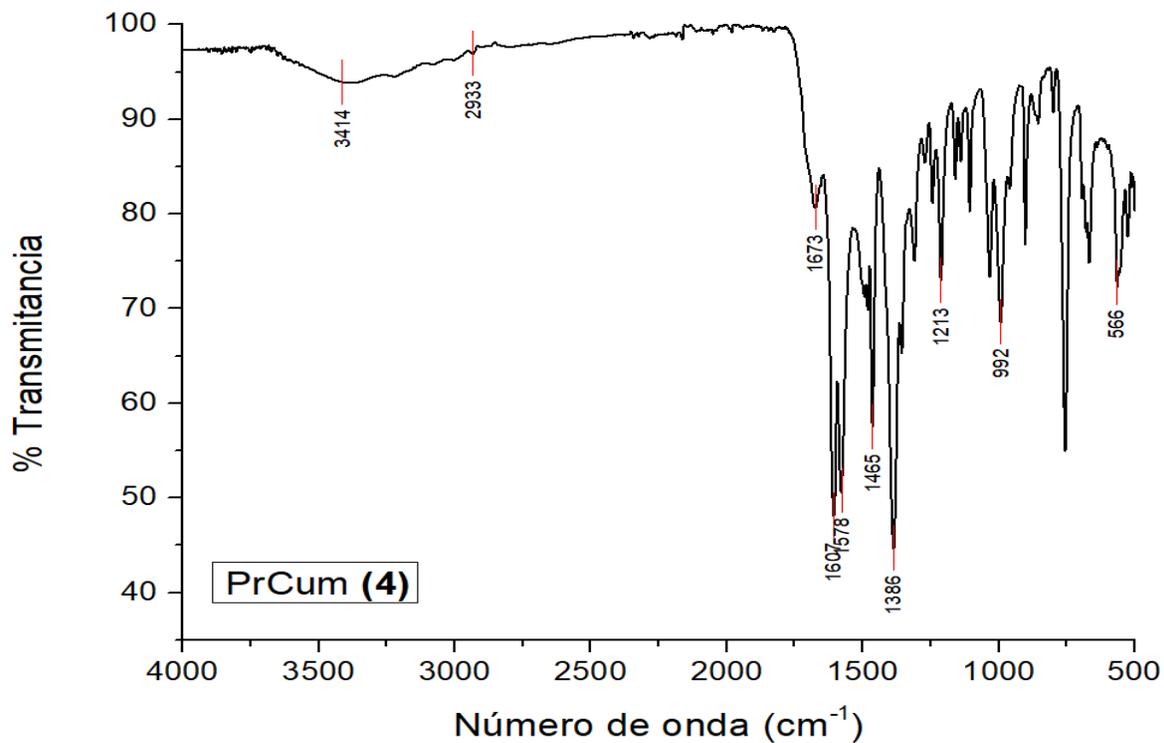


Figura 9.2.3 Espectro vibracional IR de PrCum.

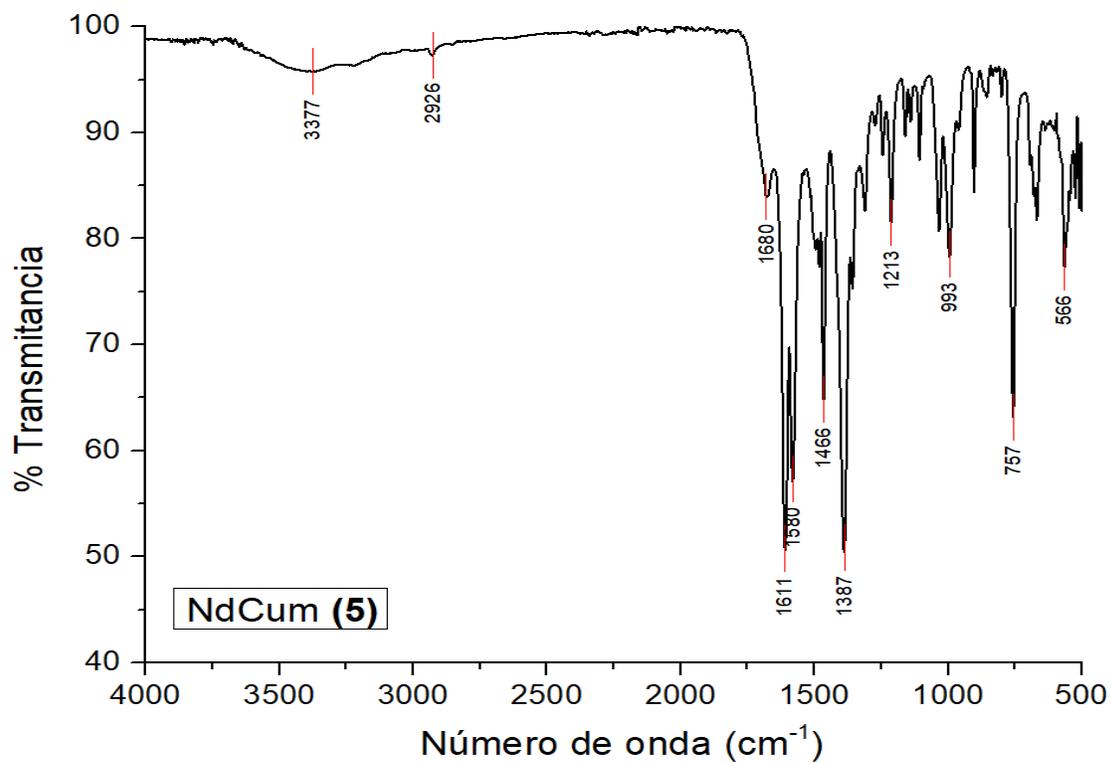


Figura 9.2.4 Espectro vibracional IR de NdCum.

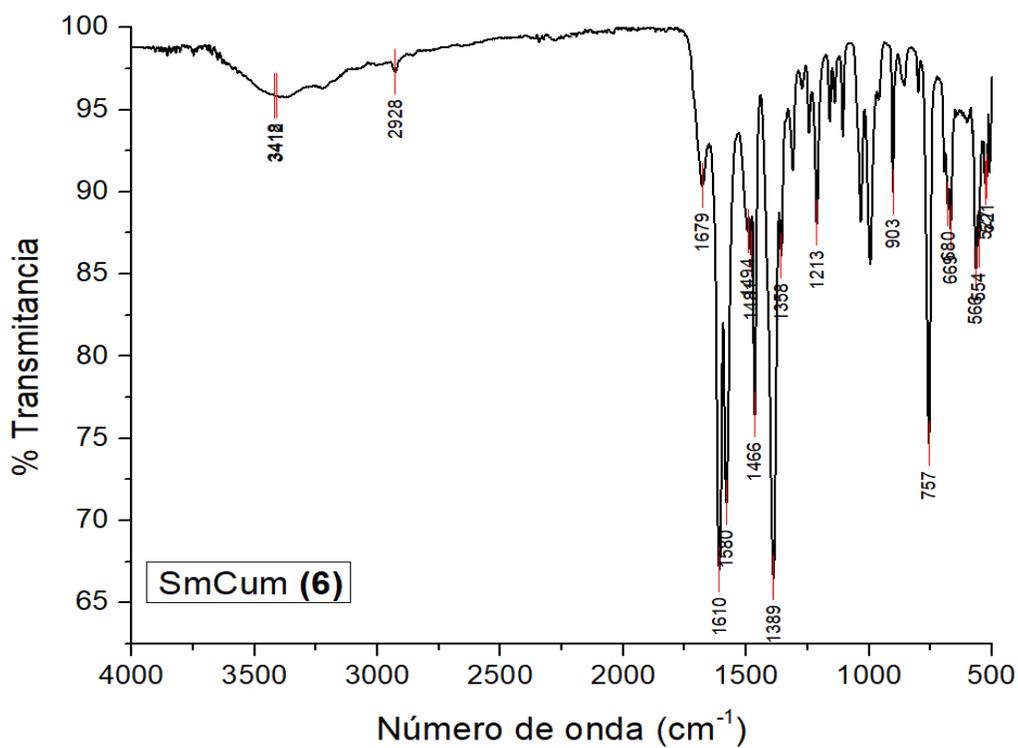


Figura 9.2.5 Espectro vibracional IR de SmCum.

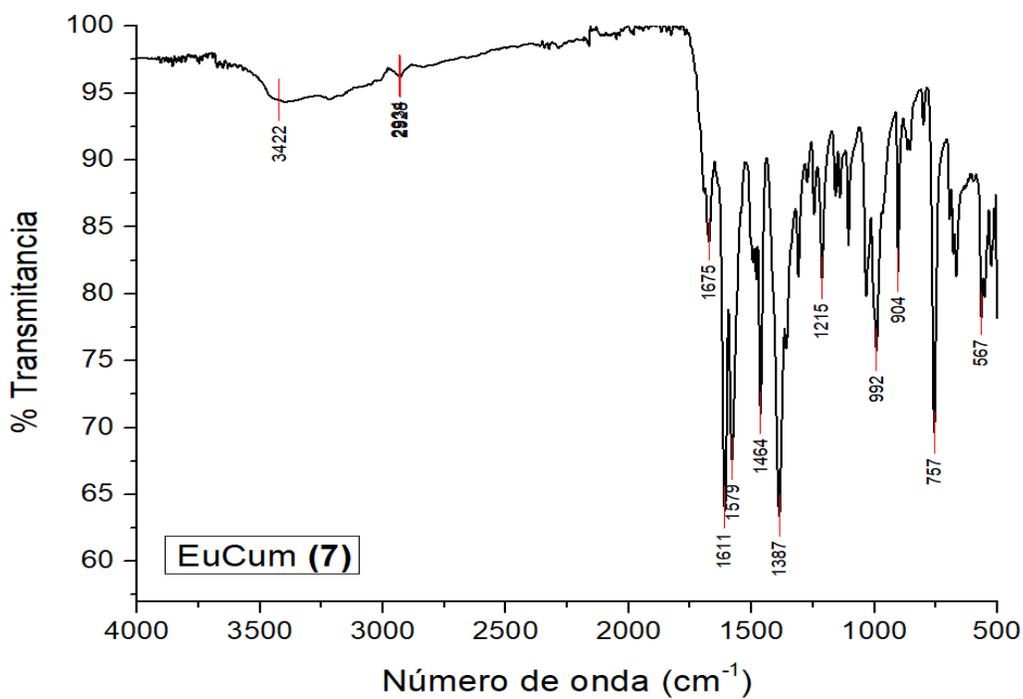


Figura 9.2.6 Espectro vibracional IR de EuCum.

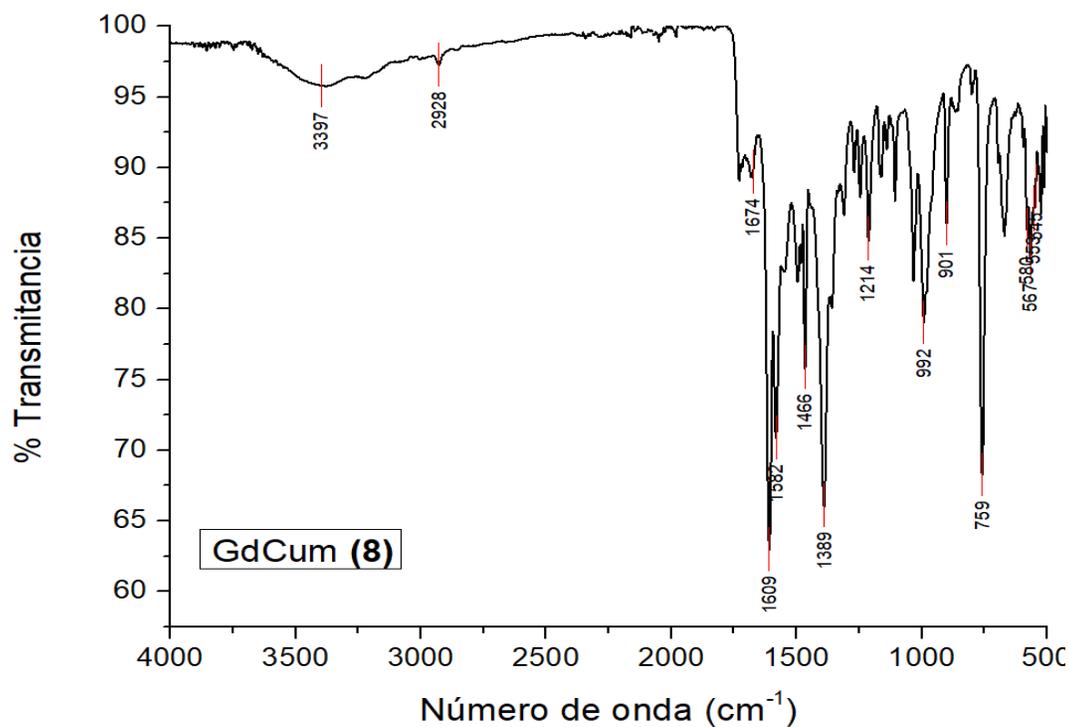


Figura 9.2.7 Espectro vibracional IR de GdCum.

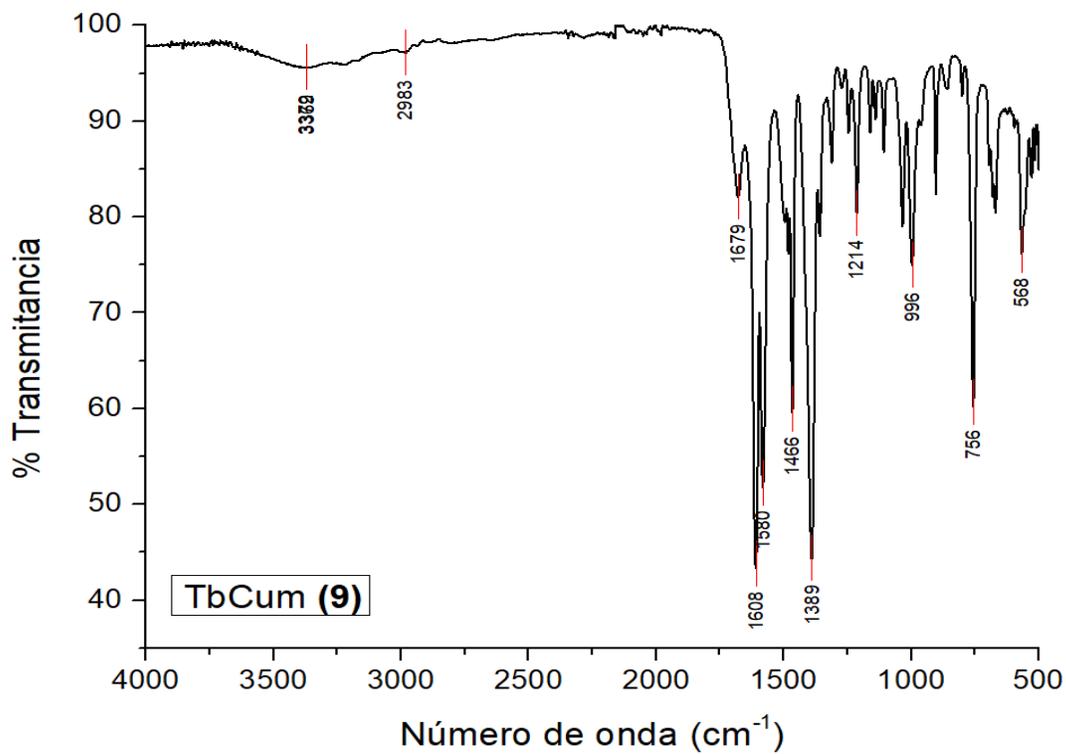


Figura 9.2.8 Espectro vibracional IR de TbCum.

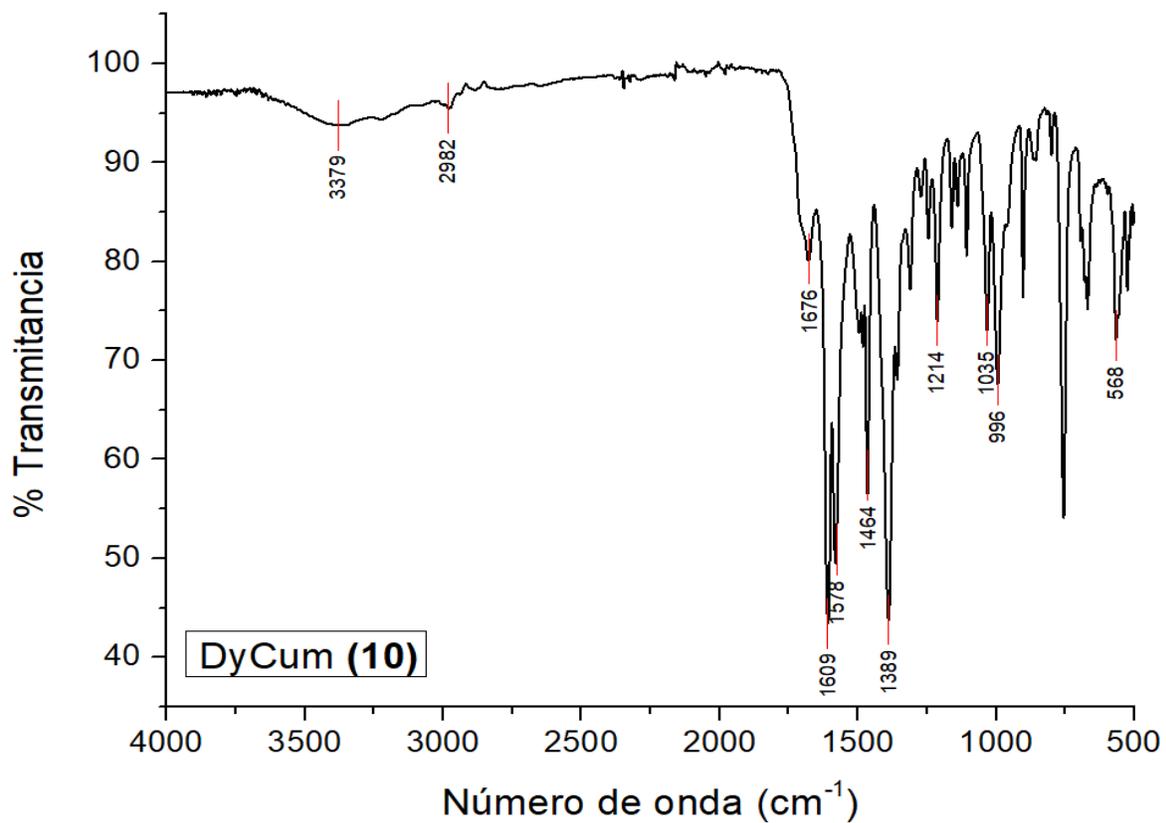


Figura 9.2.9 Espectro vibracional IR de DyCum.

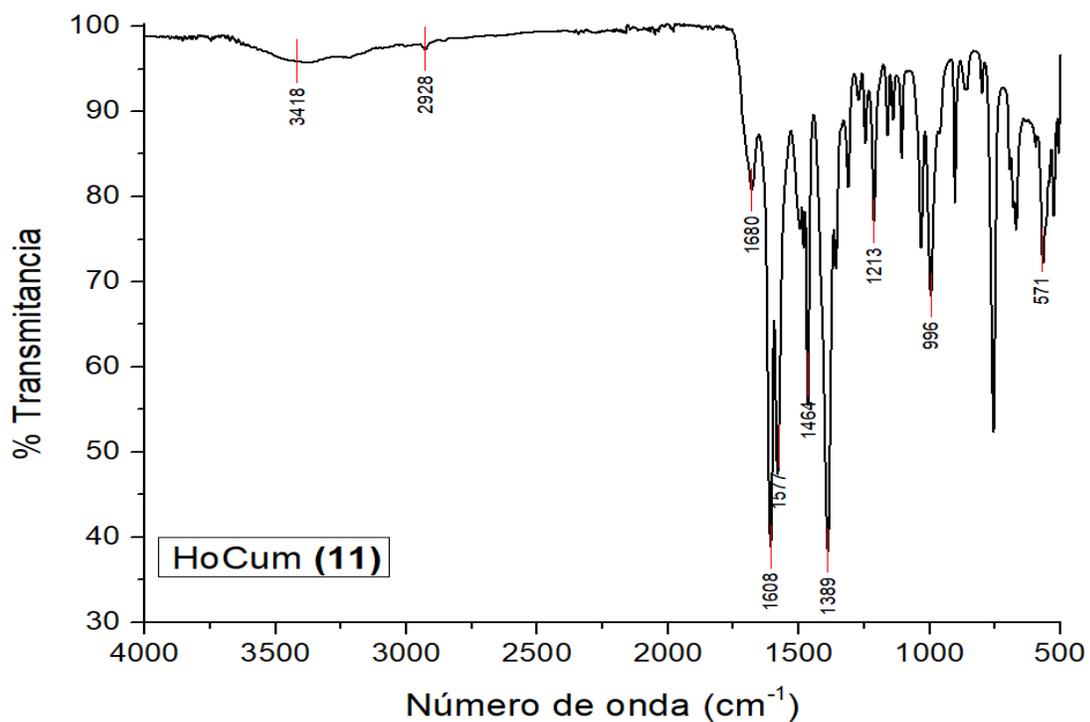


Figura 9.2.10 Espectro vibracional IR de HoCum.

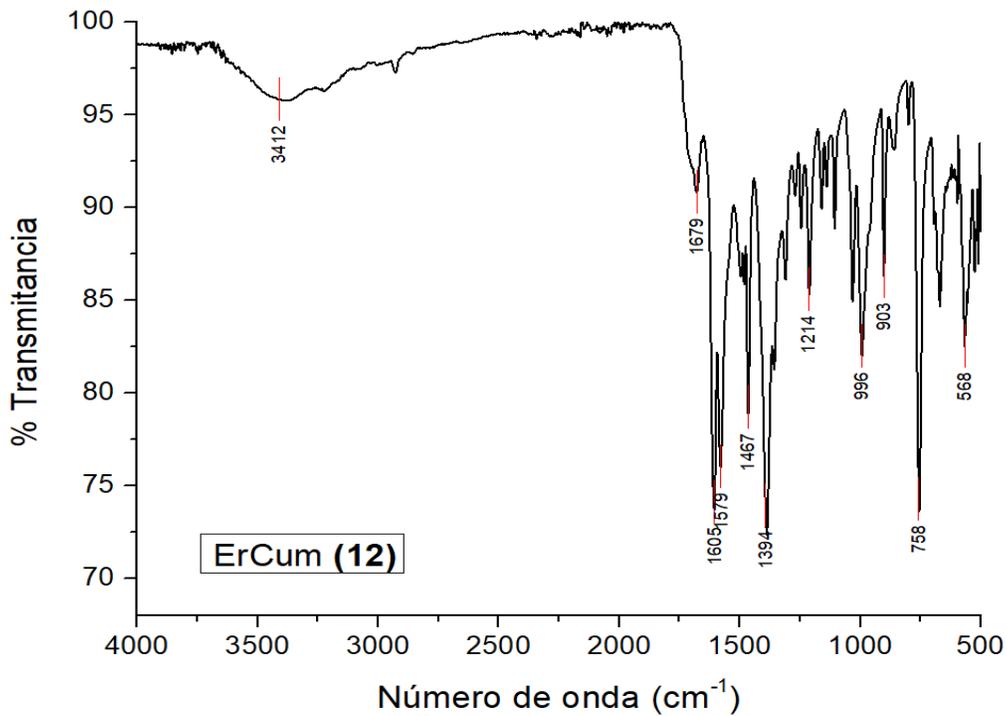


Figura 9.2.11 Espectro vibracional IR de ErCum.

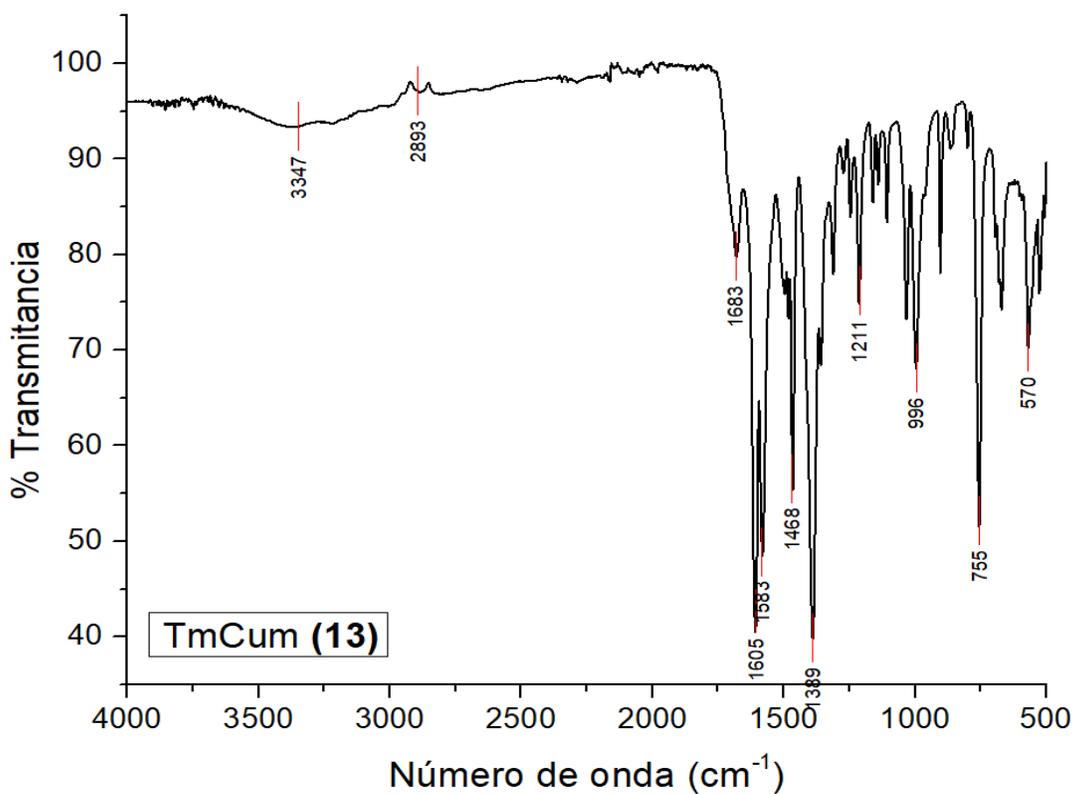


Figura 9.2.12 Espectro vibracional IR de TmCum.

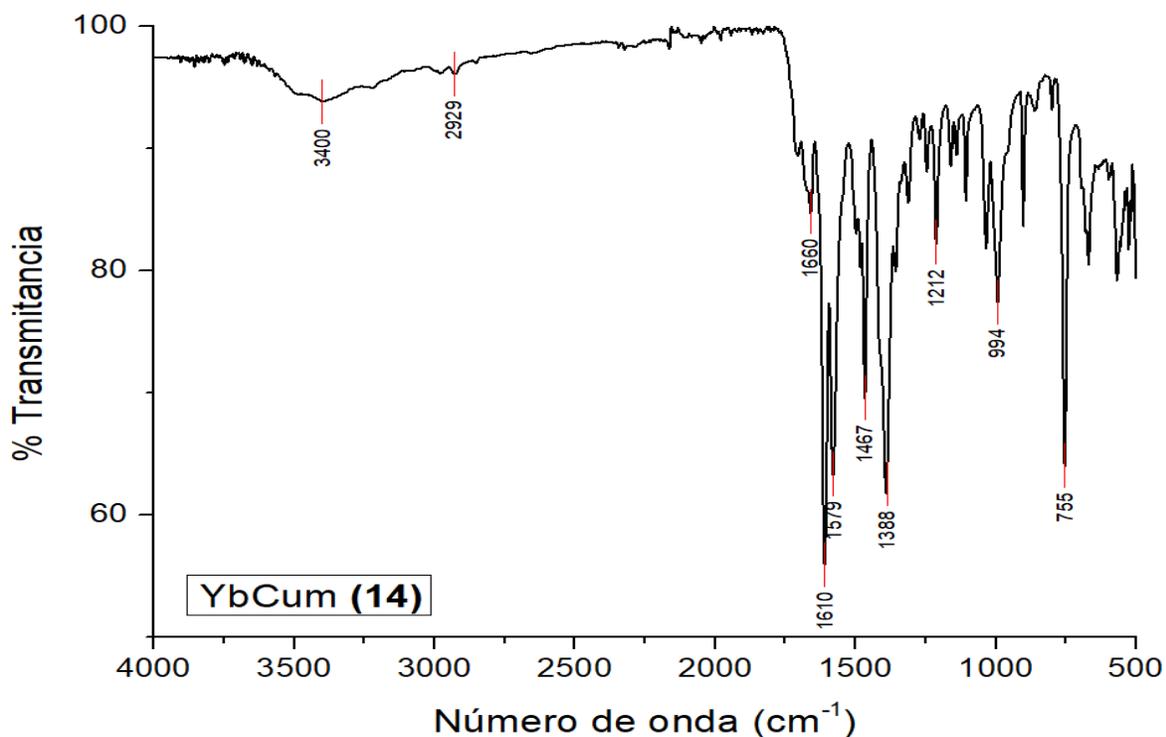


Figura 9.2.13 Espectro vibracional IR de YbCum.

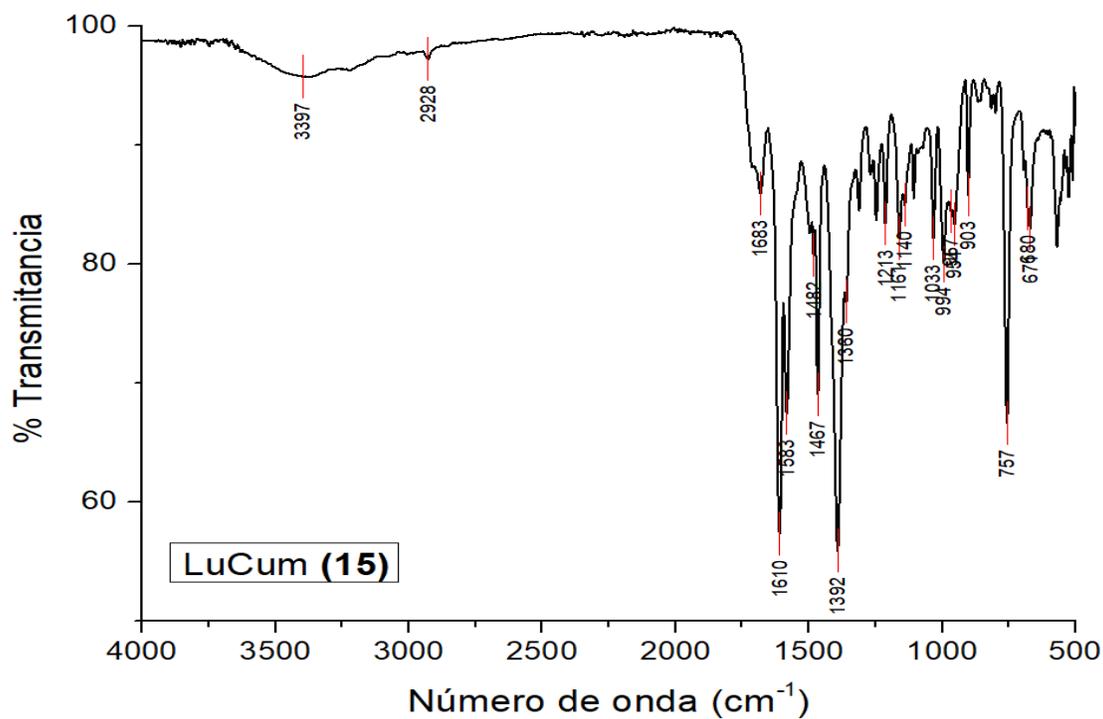


Figura 9.2.14 Espectro vibracional IR de LuCum.

9.3 ESPECTROMETRÍA DE MASAS

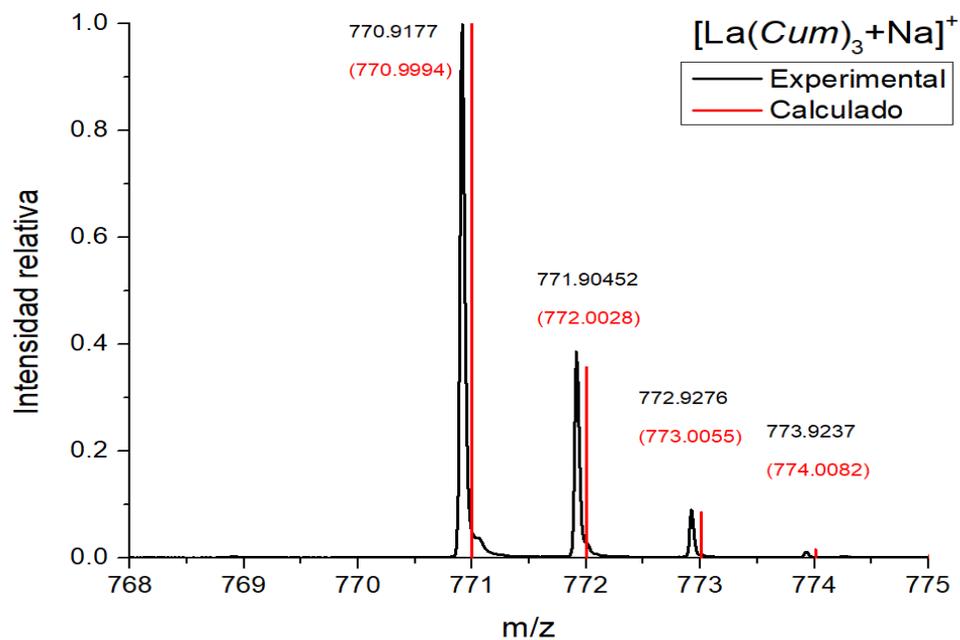


Figura 9.3.1 Espectrograma del fragmento $[\text{La}(\text{Cum})_3 + \text{Na}]^+$.

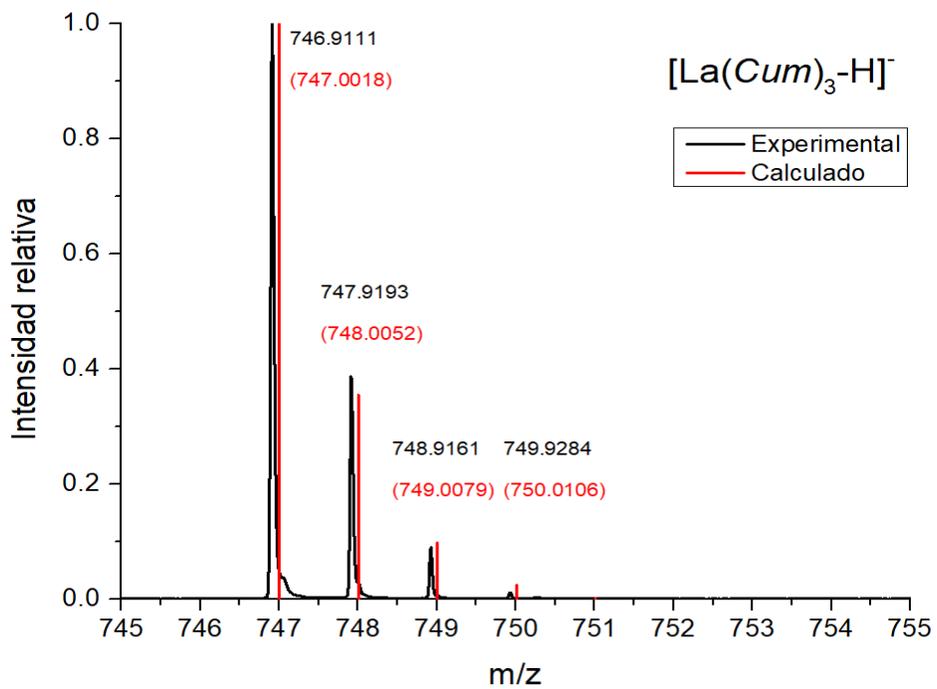


Figura 9.3.2 Espectrograma del fragmento $[\text{La}(\text{Cum})_3 - \text{H}]^-$.

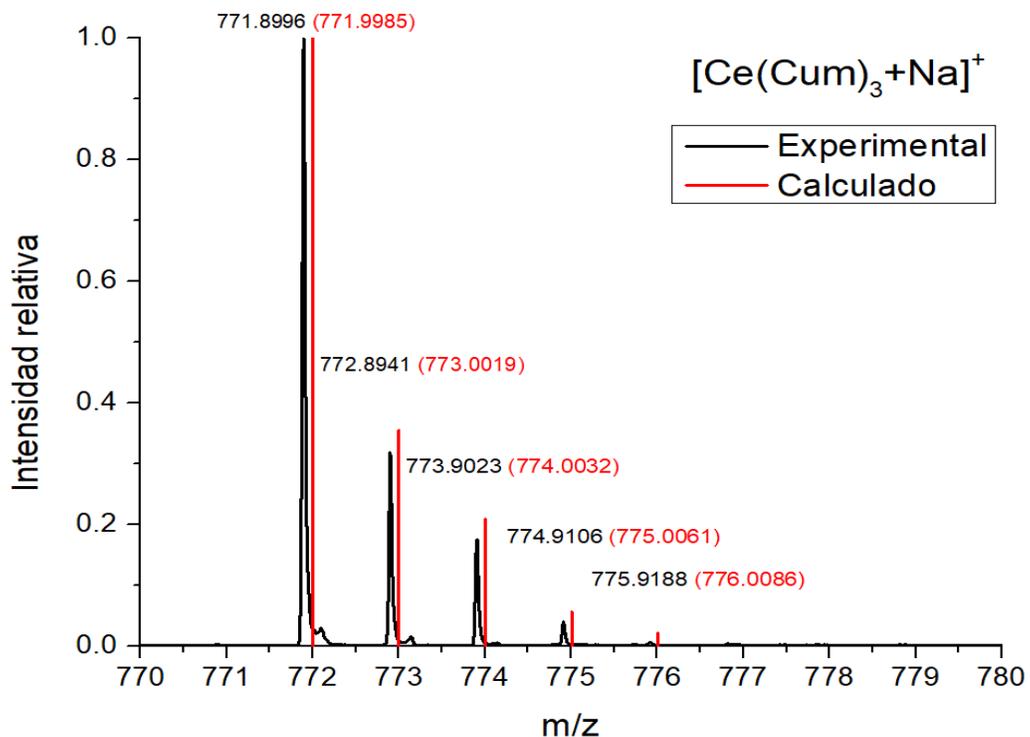


Figura 9.3.3 Espectrograma del fragmento $[\text{Ce}(\text{Cum})_3+\text{Na}]^+$.

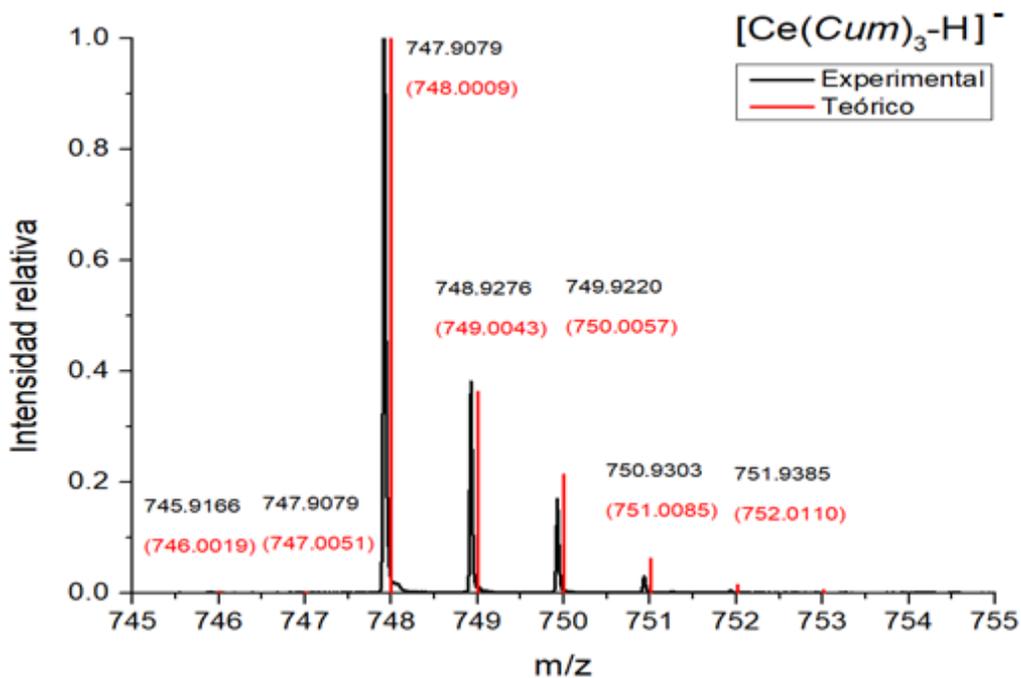


Figura 9.3.4 Espectrograma del fragmento $[\text{Ce}(\text{Cum})_3-\text{H}]^-$.

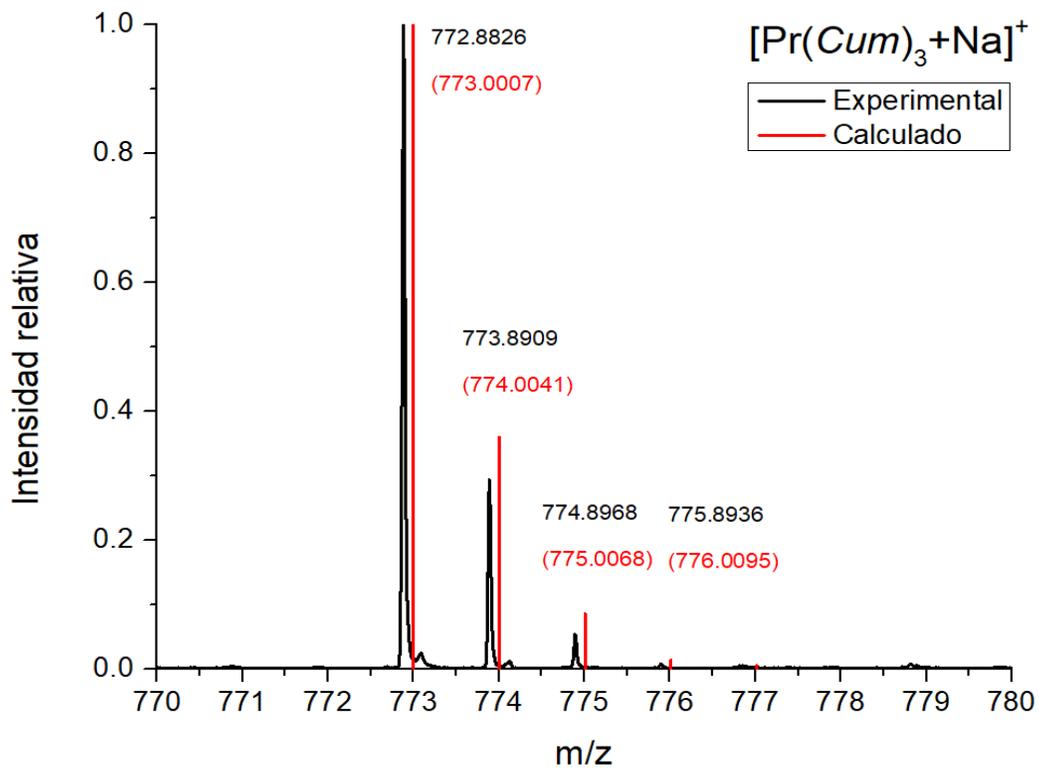


Figura 9.3.5 Espectrograma del fragmento [Pr(Cum)₃+Na]⁺.

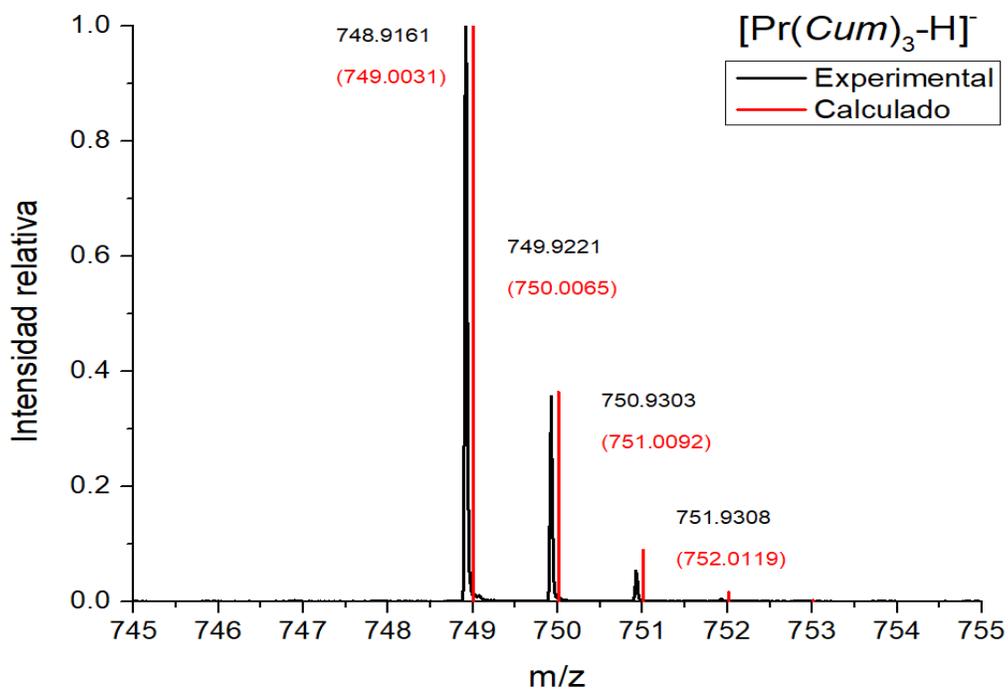


Figura 9.3.6 Espectrograma del fragmento [Pr(Cum)₃-H]⁻.

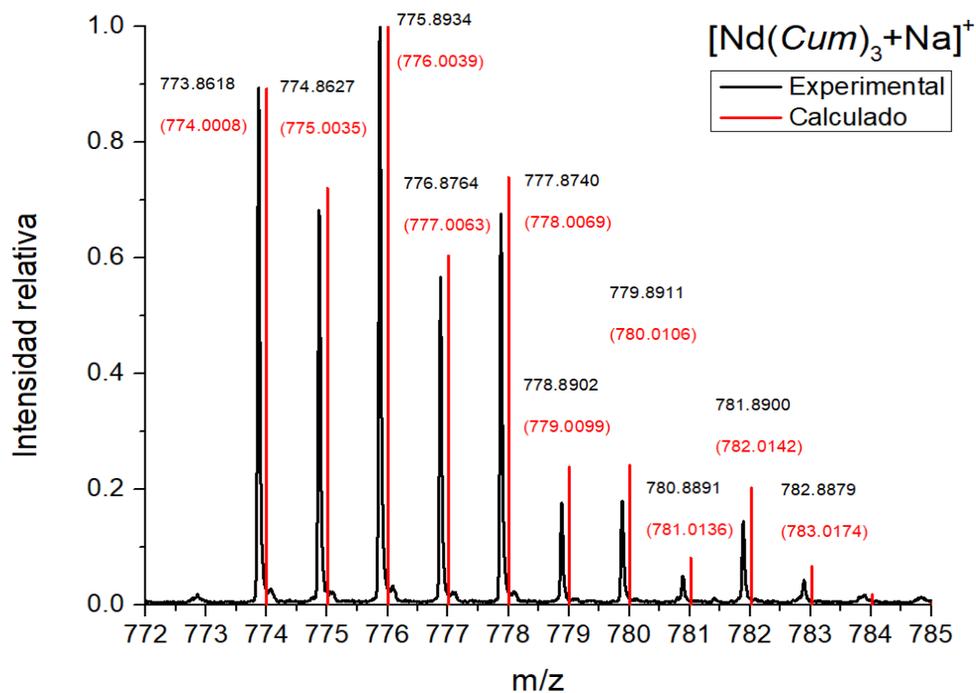


Figura 9.3.7 Espectrograma del fragmento $[\text{Nd}(\text{Cum})_3+\text{Na}]^+$.

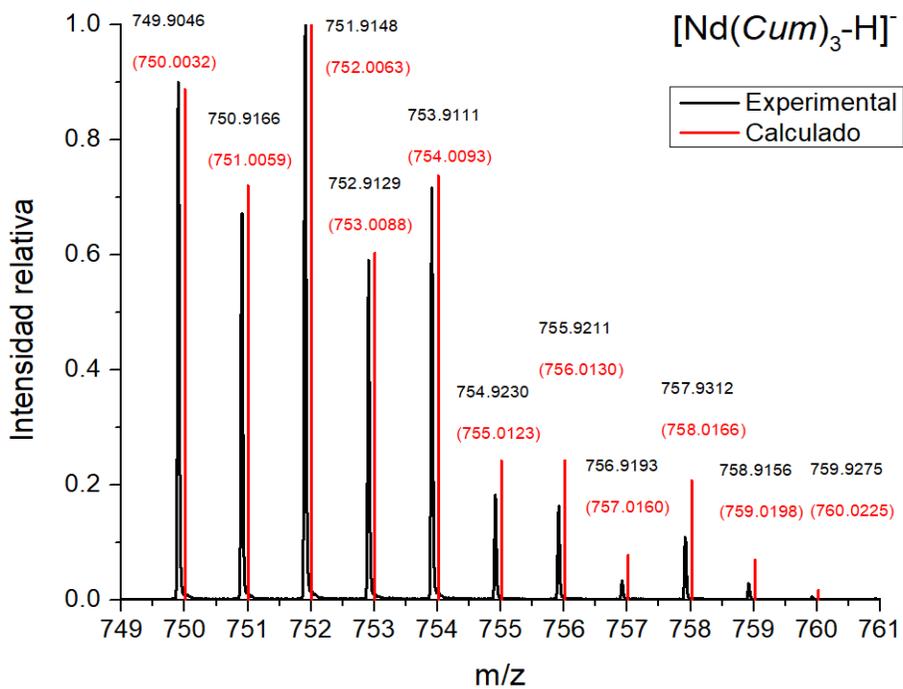


Figura 9.3.8 Espectrograma del fragmento $[\text{Nd}(\text{Cum})_3-\text{H}]^-$.

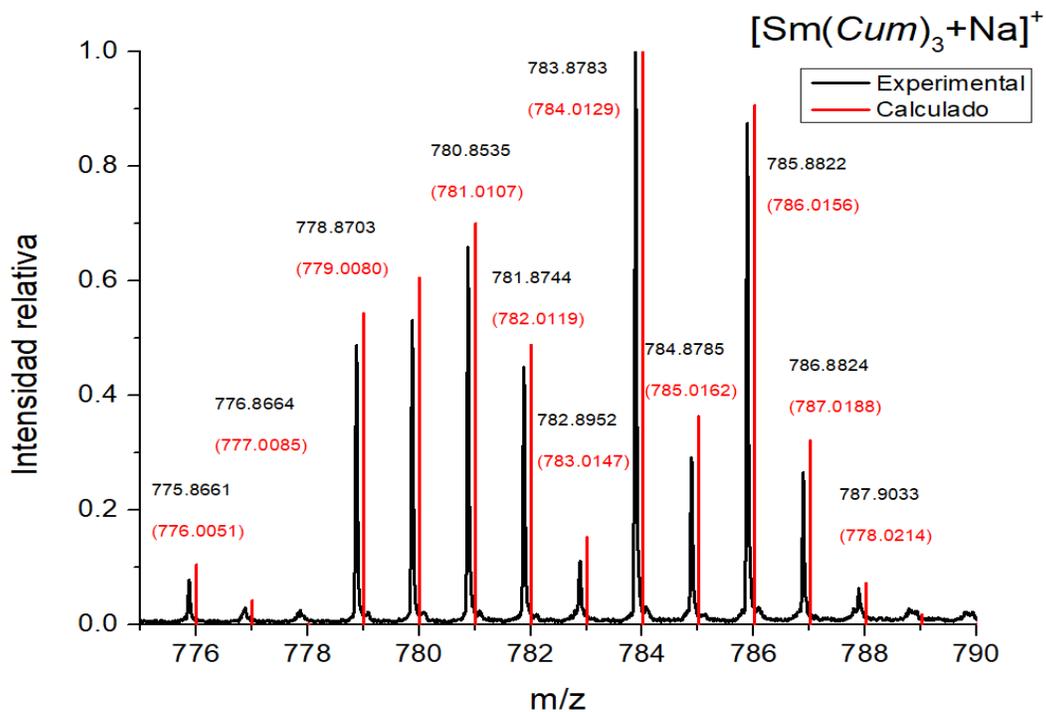


Figura 9.3.9 Espectrograma del fragmento [Sm(Cum)₃+Na]⁺.

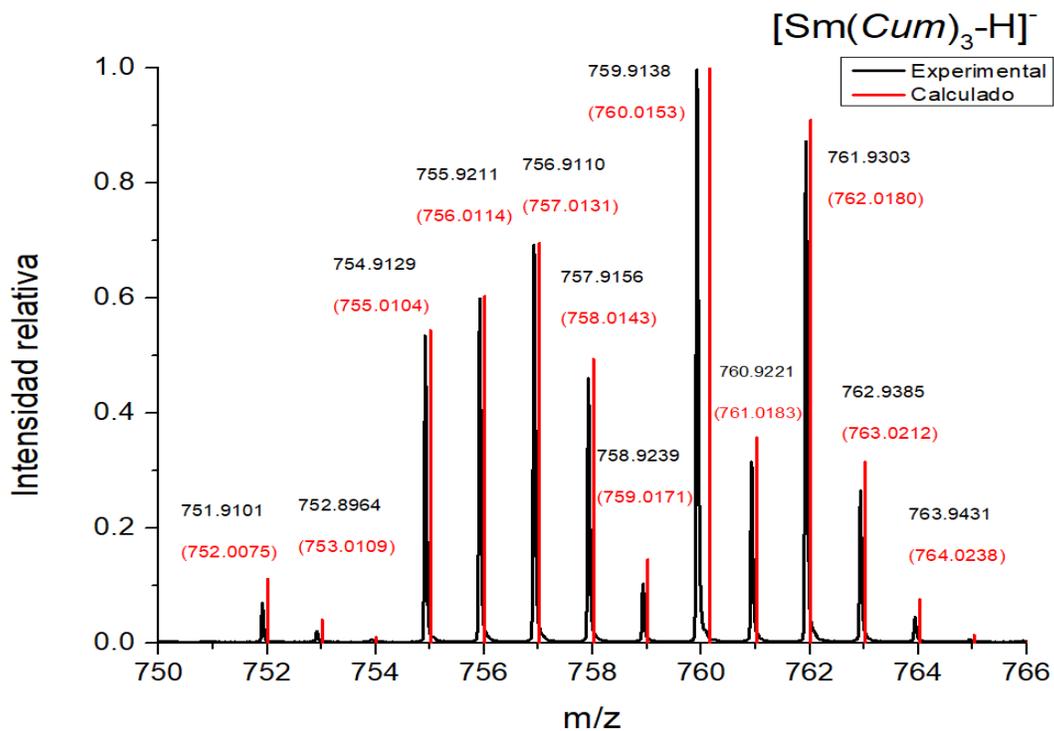


Figura 9.3.10 Espectrograma del fragmento [Sm(Cum)₃-H]⁻.

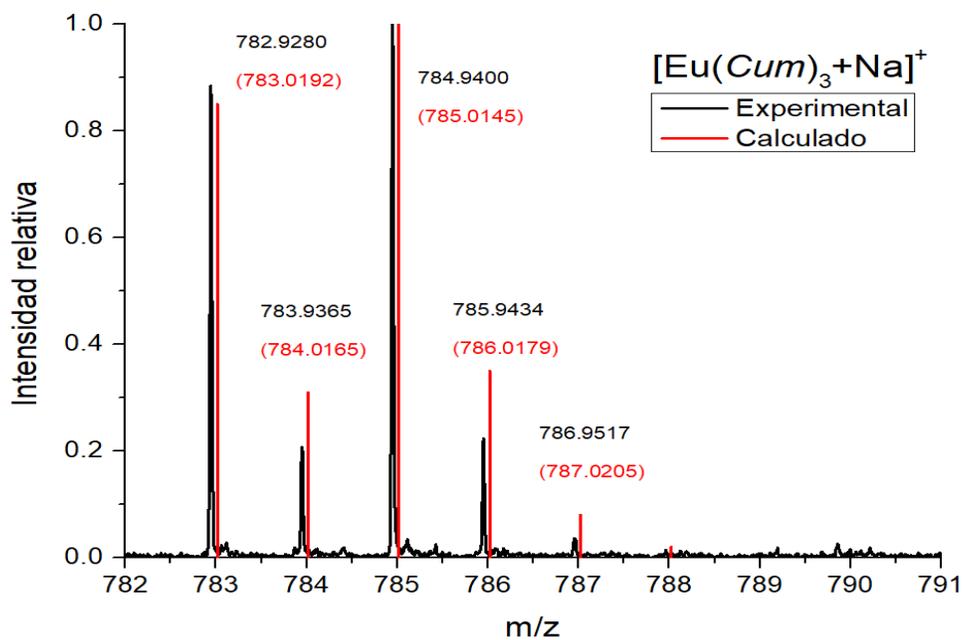


Figura 9.3.11 Espectrograma del fragmento [Eu(Cum)₃+Na]⁺.

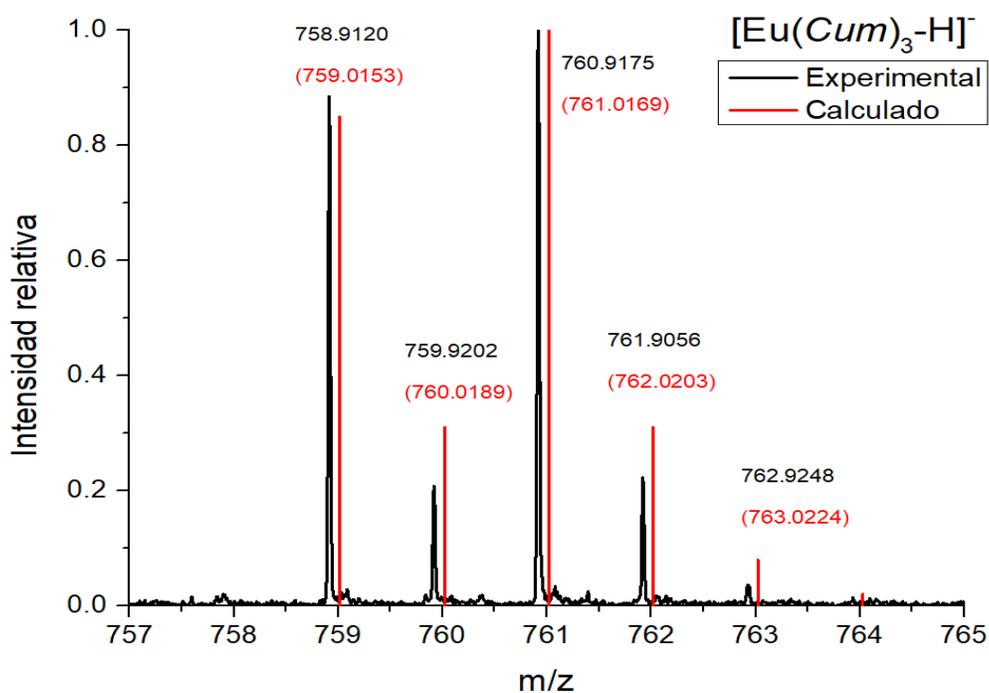


Figura 9.3.12 Espectrograma del fragmento [Eu(Cum)₃-H]⁻.

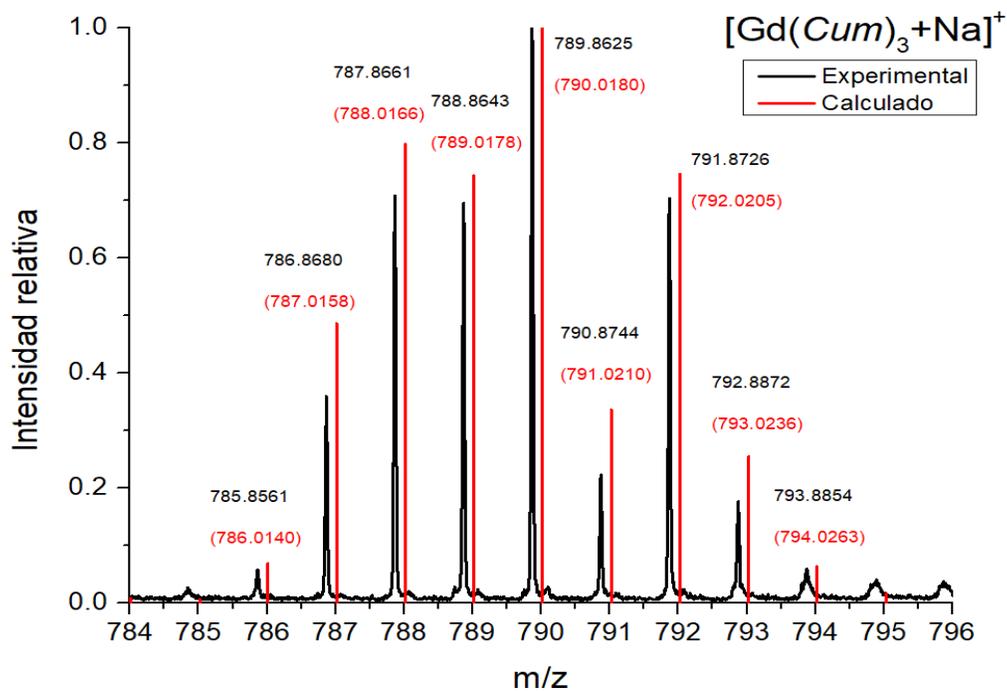


Figura 9.3.13 Espectrograma del fragmento $[Gd(Cum)_3+Na]^+$.

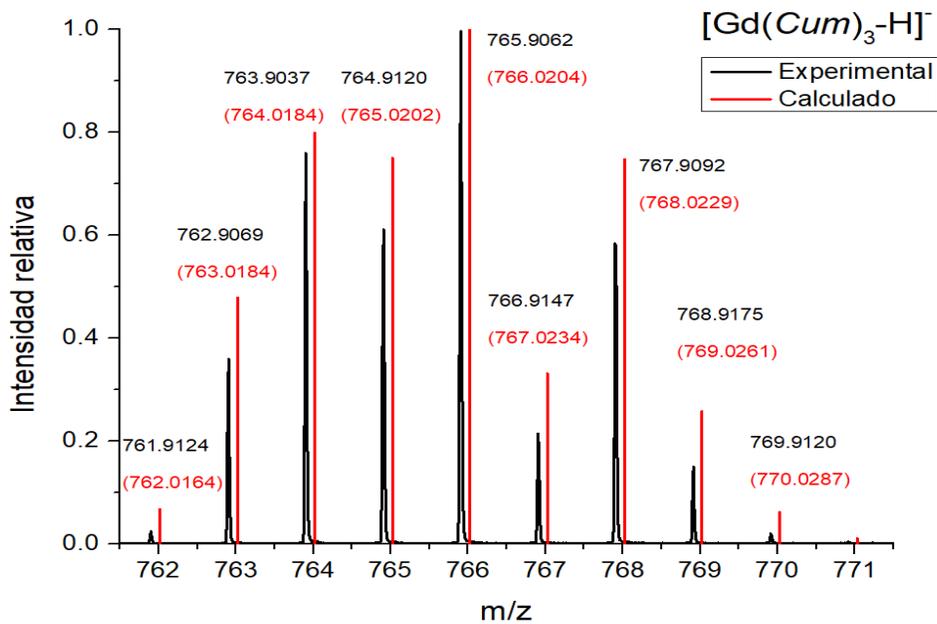


Figura 9.3.14 Espectrograma del fragmento $[Gd(Cum)_3-H]^-$.

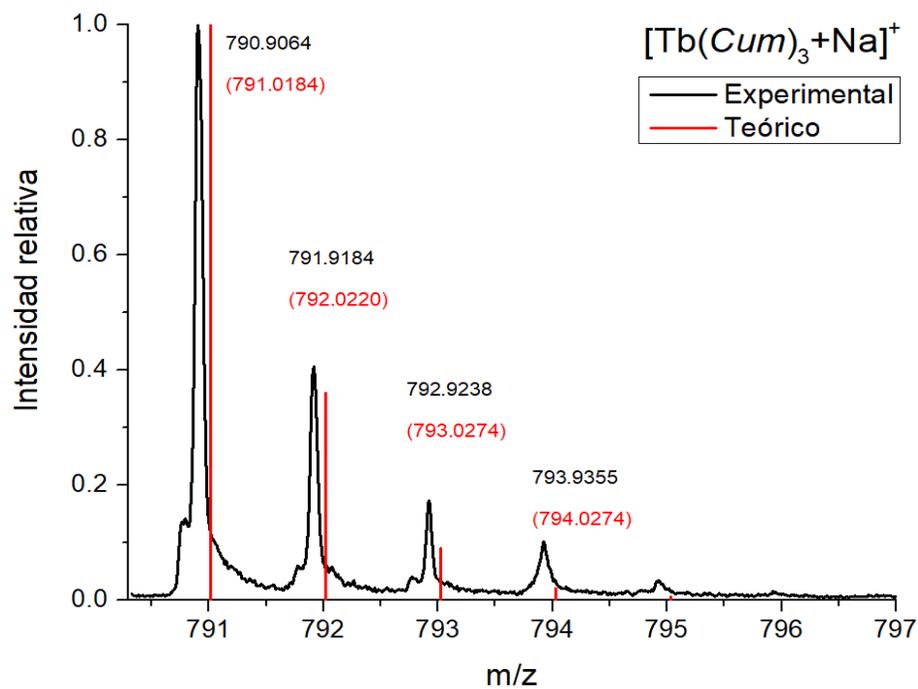


Figura 9.3.15 Espectrograma del fragmento [Tb(Cum)₃+Na]⁺.

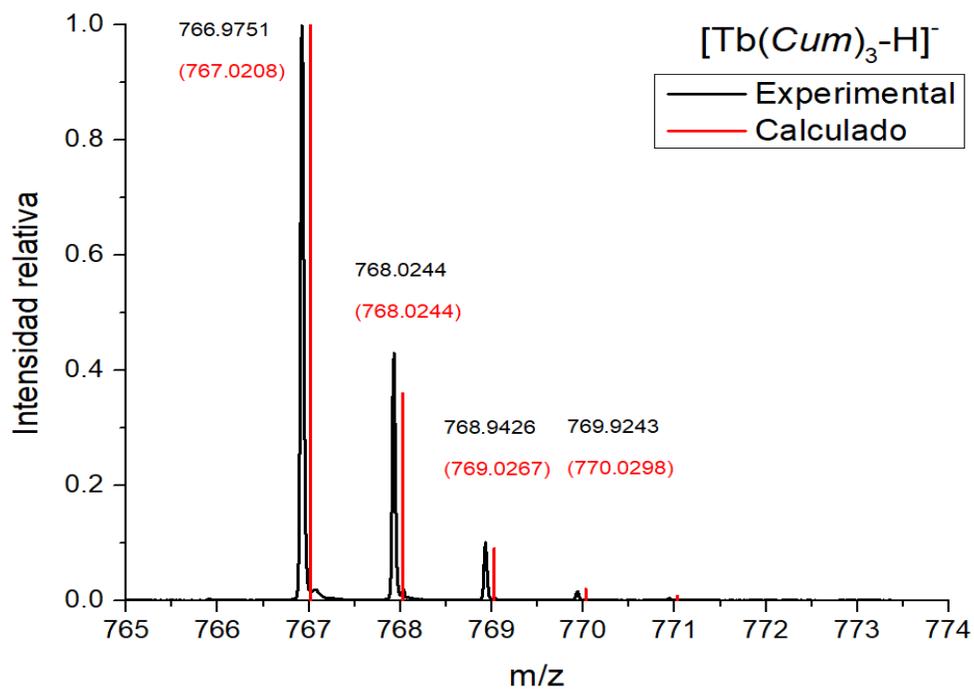


Figura 9.3.16 Espectrograma del fragmento [Tb(Cum)₃-H]⁻.

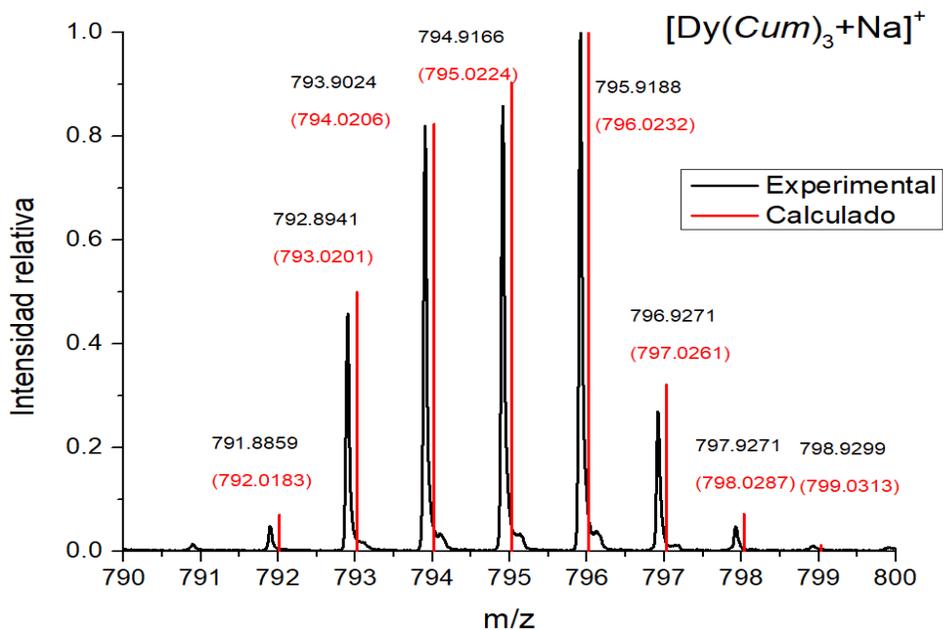


Figura 9.3.17 Espectrograma del fragmento [Dy(Cum)₃+Na]⁺.

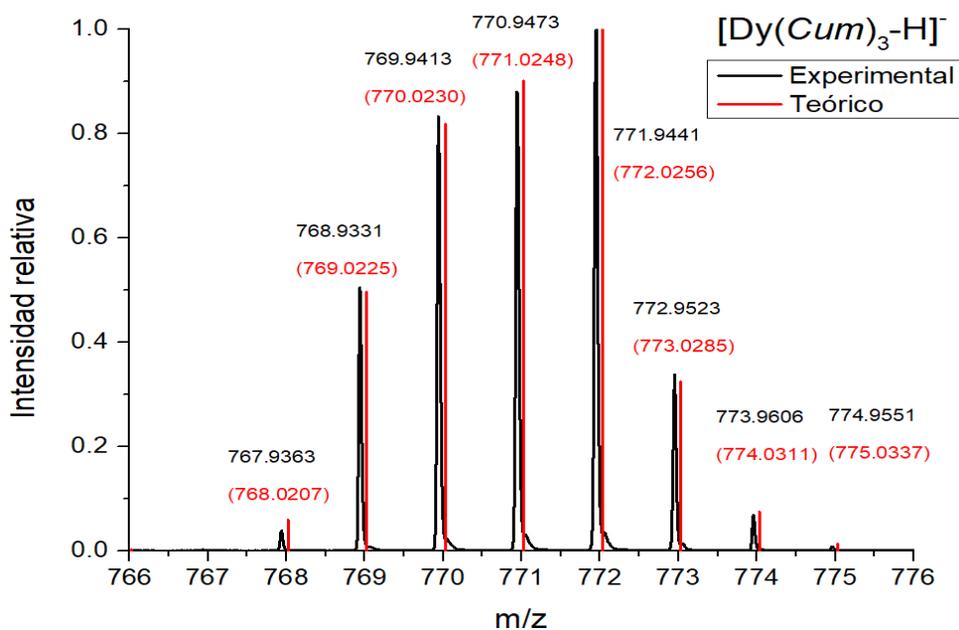


Figura 9.3.18 Espectrograma del fragmento [Dy(Cum)₃-H]⁻.

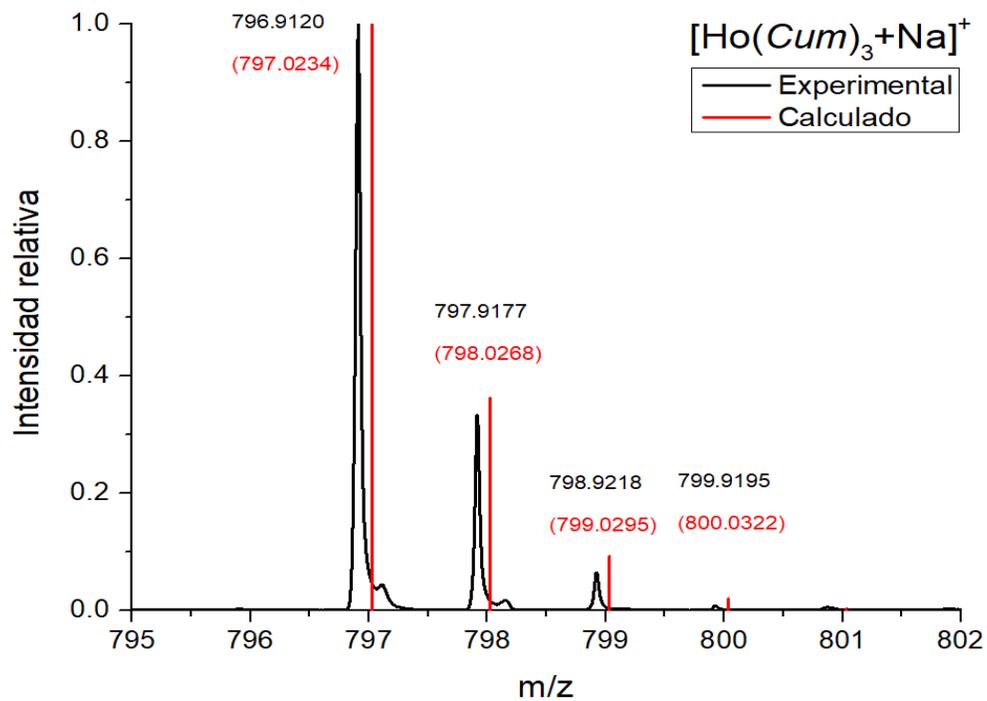


Figura 9.3.19 Espectrograma del fragmento [Ho(Cum)₃+Na]⁺.

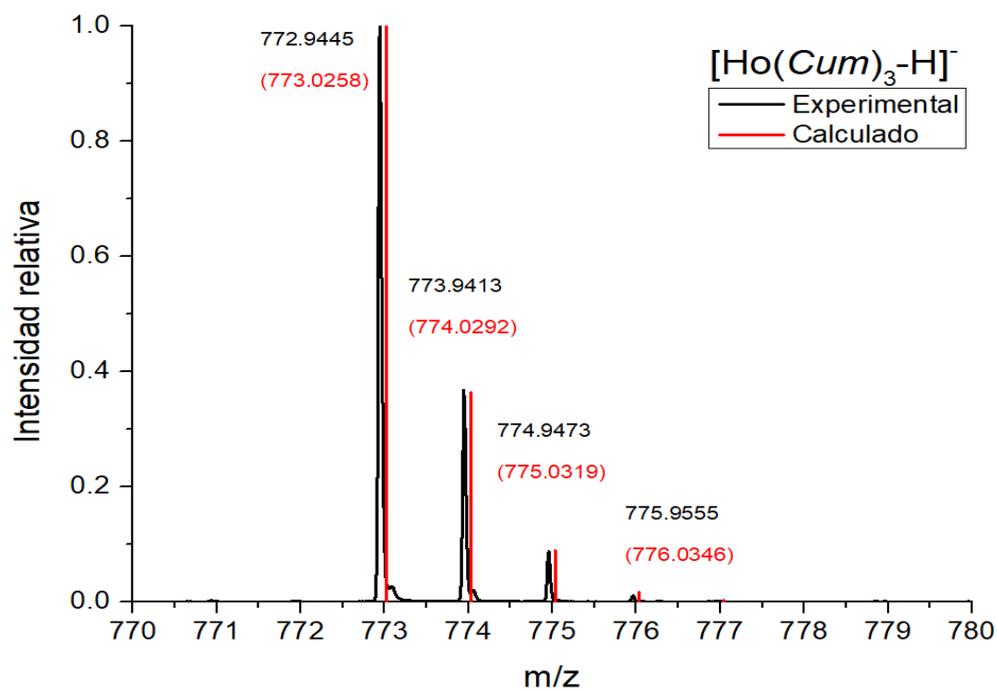


Figura 9.3.20 Espectrograma del fragmento [Ho(Cum)₃-H]⁻.

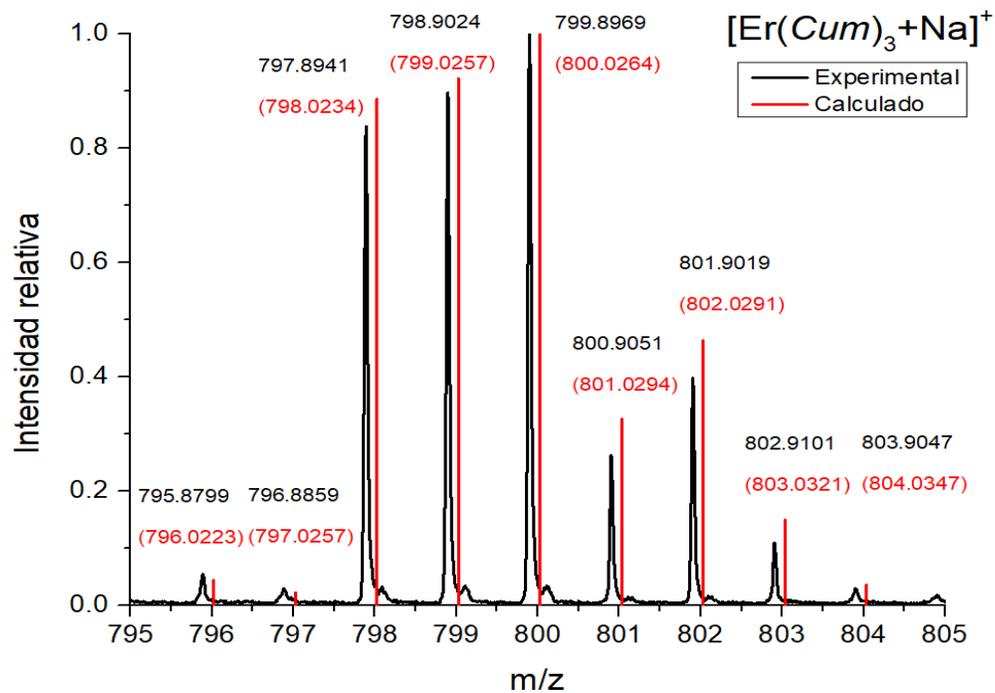


Figura 9.3.21 Espectrograma del fragmento [Er(Cum)₃+Na]⁺.

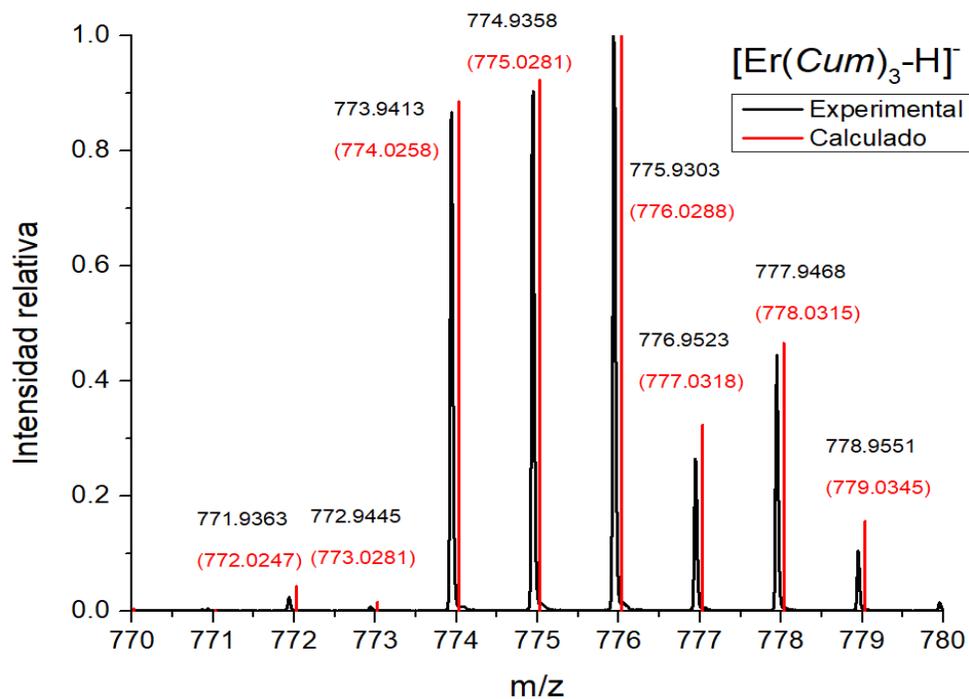


Figura 9.3.22 Espectrograma del fragmento [Er(Cum)₃+Na]⁺.

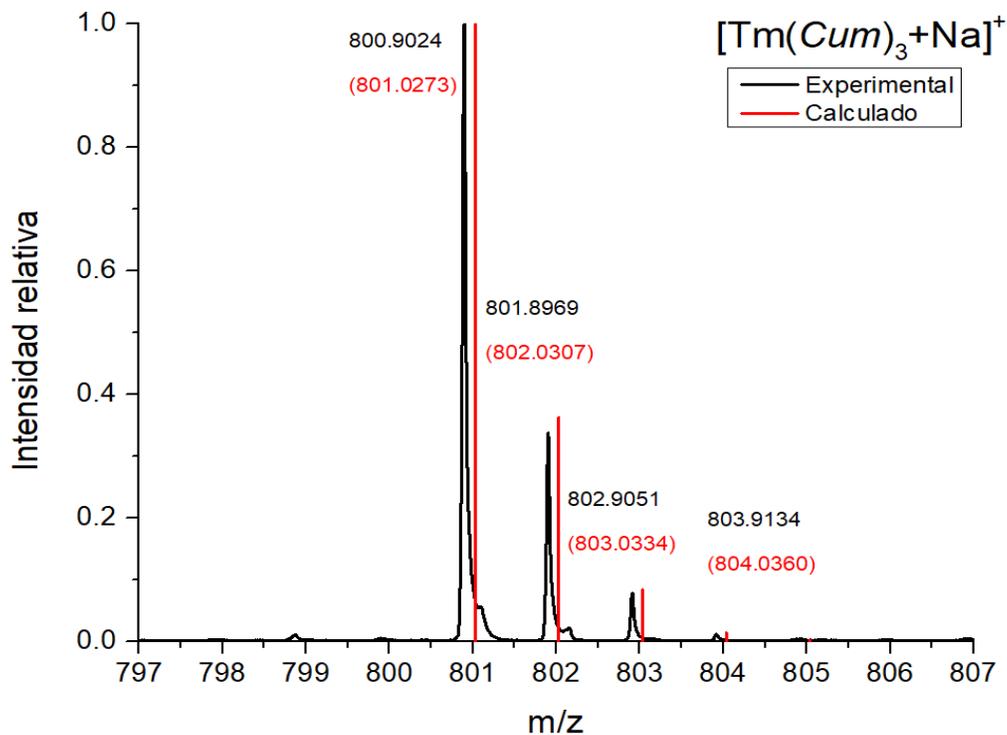


Figura 9.3.23 Espectrograma del fragmento [Tm(Cum)₃+Na]⁺.

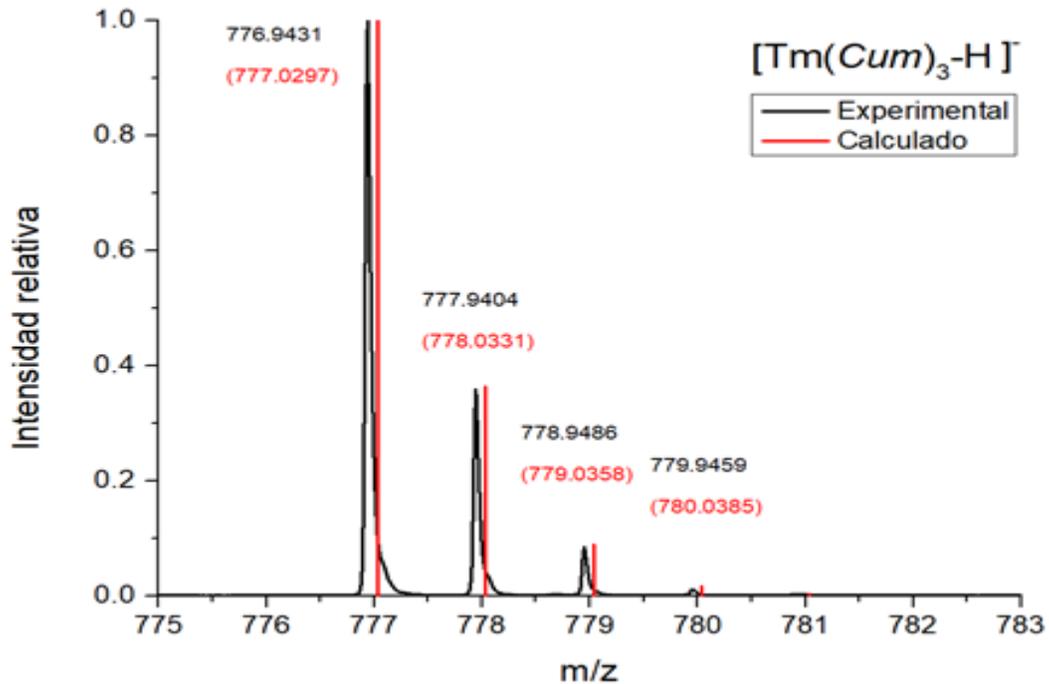


Figura 9.3.24 Espectrograma del fragmento [Tm(Cum)₃-H]⁻.

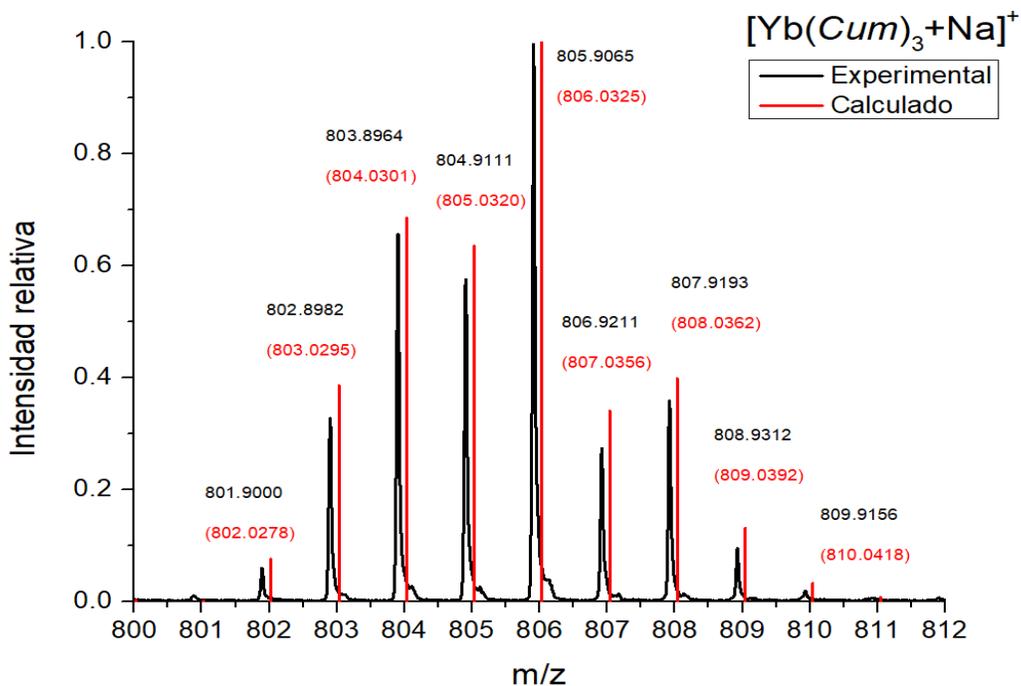


Figura 9.3.25 Espectrograma del fragmento [Yb(Cum)₃+Na]⁺.

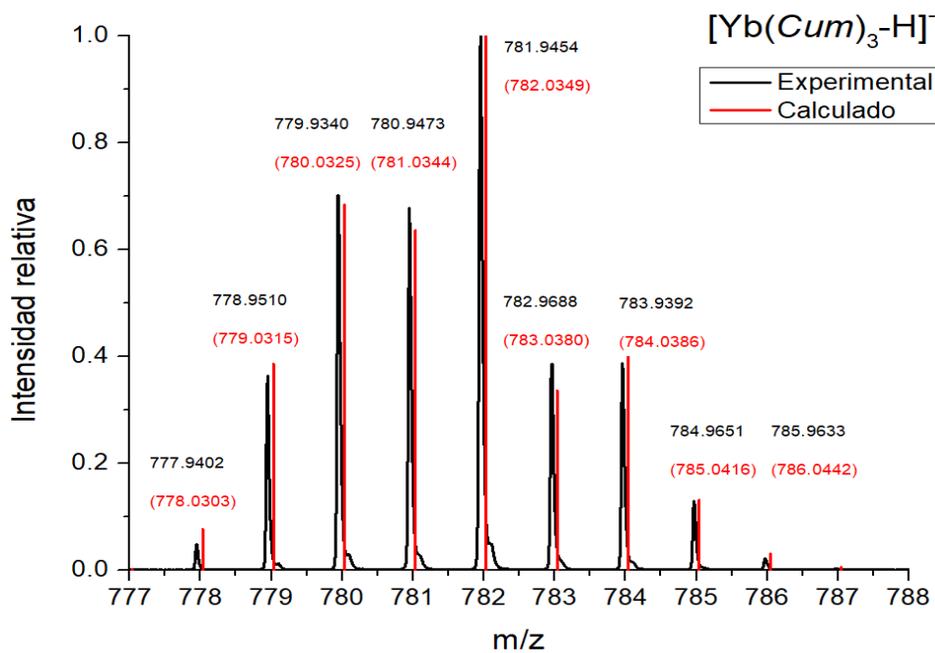


Figura 9.3.26 Espectrograma del fragmento [Yb(Cum)₃-H]⁻.

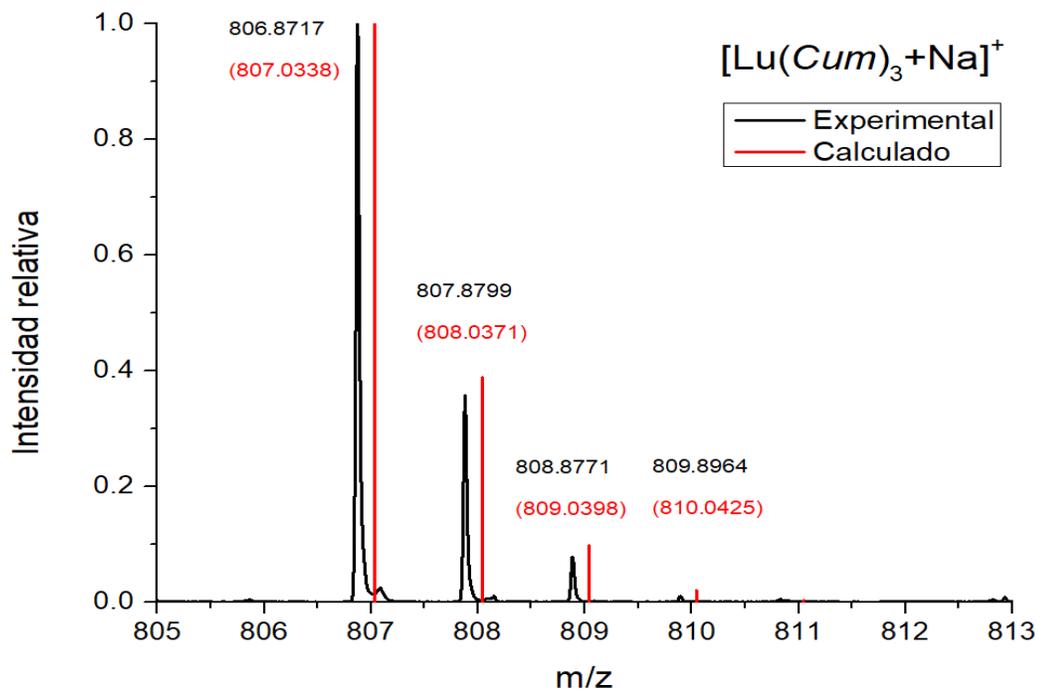


Figura 9.3.27 Espectrograma del fragmento [Lu(Cum)₃+Na]⁺.

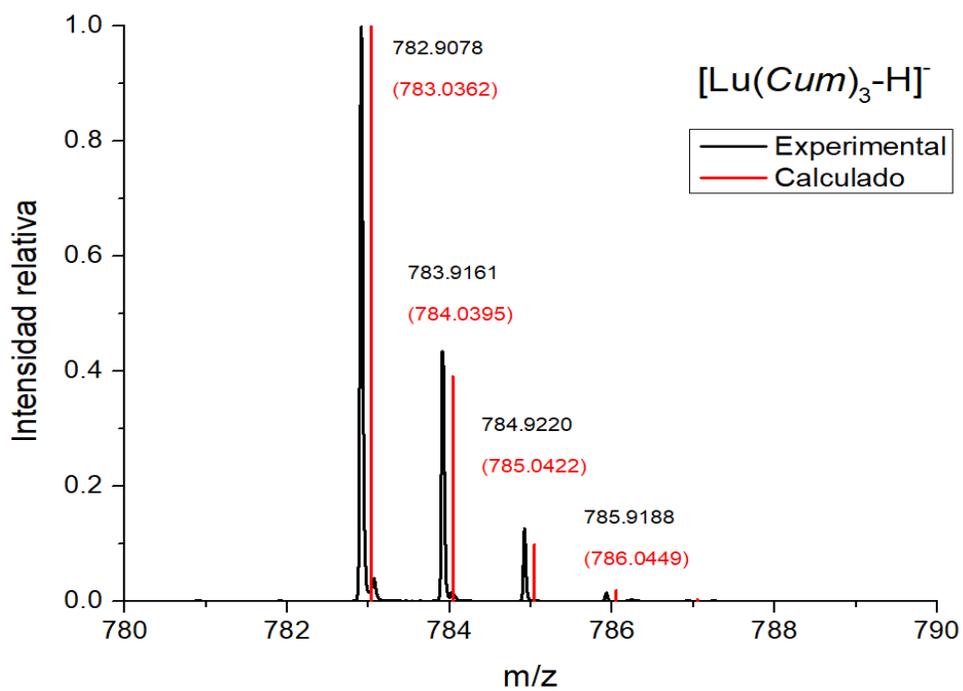


Figura 9.3.28 Espectrograma del fragmento [Lu(Cum)₃-H]⁻.

9.4 TIEMPOS DE VIDA (ESTADO SÓLIDO)

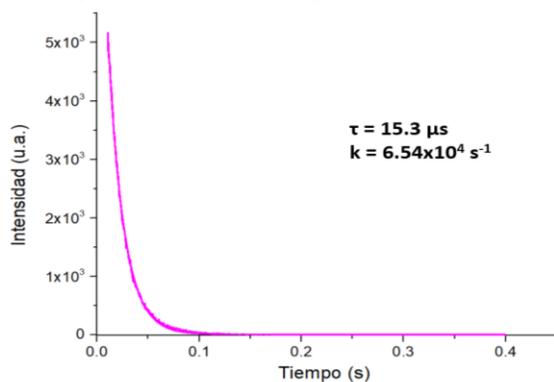


Figura 9.4.1 Curva de decaimiento de fotoluminiscencia de SmCum en estado sólido.

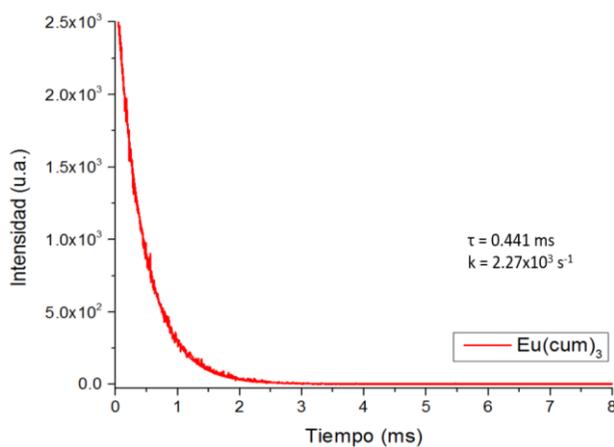


Figura 9.4.2 Curva de decaimiento de fotoluminiscencia de EuCum en estado sólido.

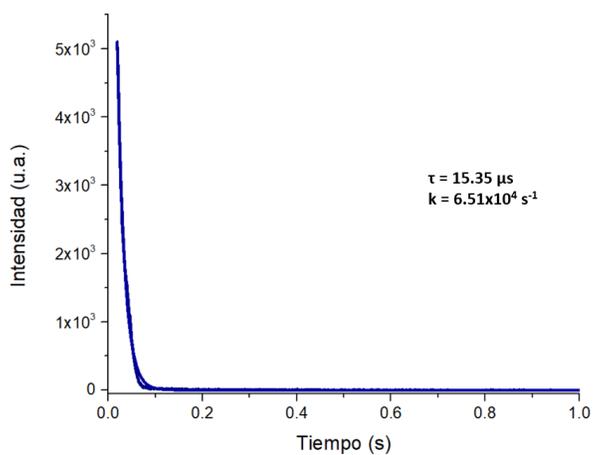


Figura 9.4.3 Curva de decaimiento de fotoluminiscencia de GdCum en estado sólido.

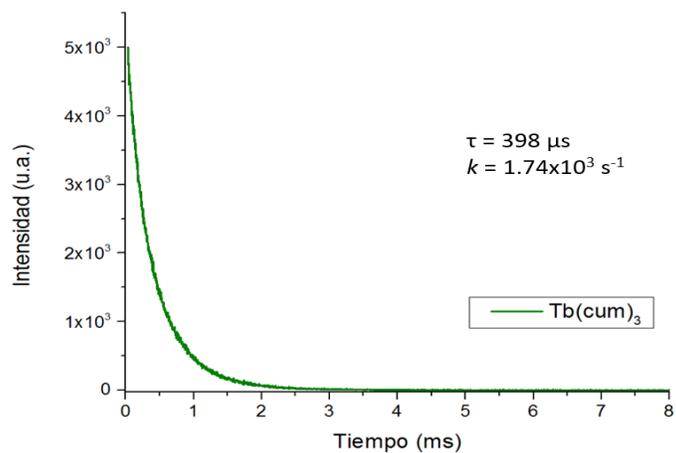


Figura 9.4.4 Curva de decaimiento de fotoluminiscencia de TbCum en estado sólido.

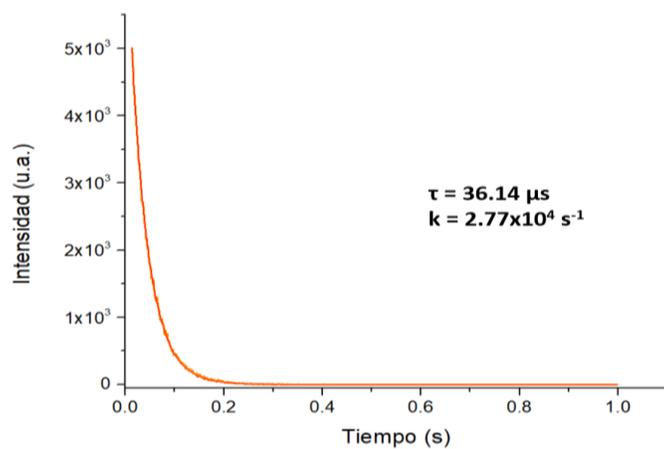


Figura 9.4.5 Curva de decaimiento de fotoluminiscencia de DyCum en estado sólido.

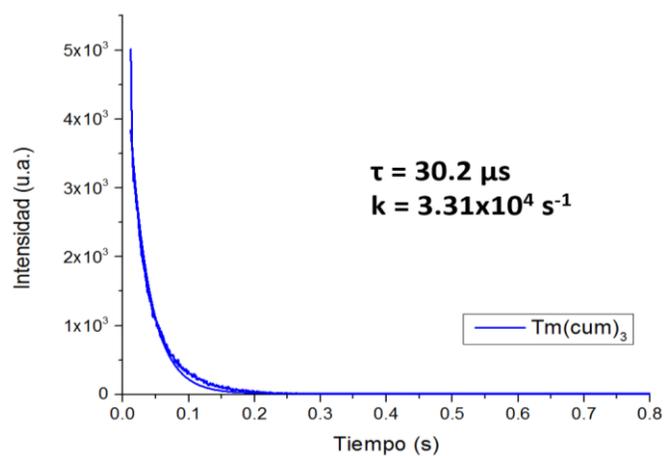


Figura 9.4.5 Curva de decaimiento de fotoluminiscencia de TmCum₃ en estado sólido.

9.5 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA (DISOLUCIÓN)

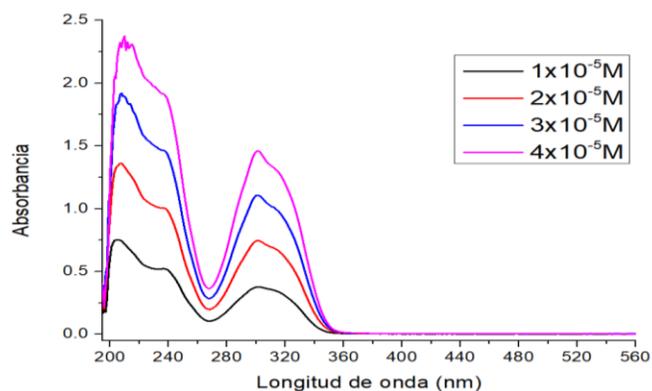


Figura 9.5.1 Espectro de absorción de SmCum en EtOH.

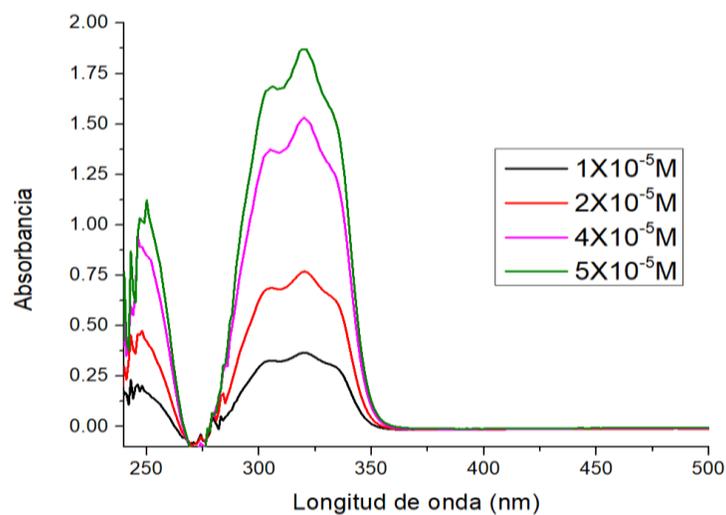


Figura 9.5.2 Espectro de absorción de SmCum en THF.

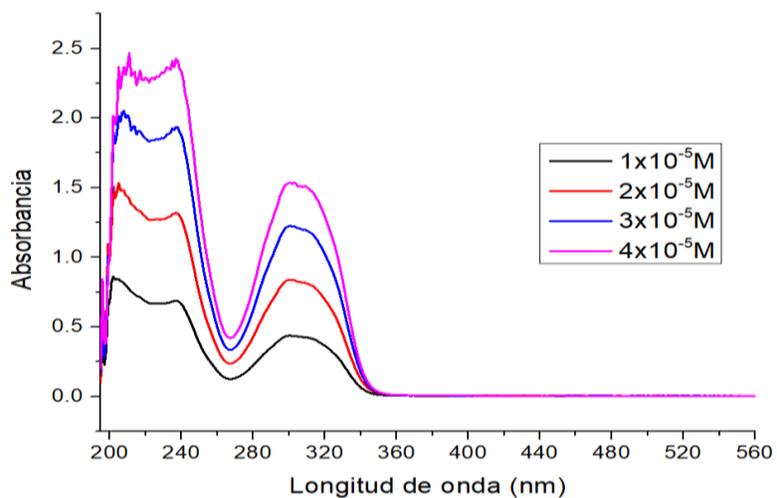


Figura 9.5.3 Espectro de absorción de EuCum en EtOH.

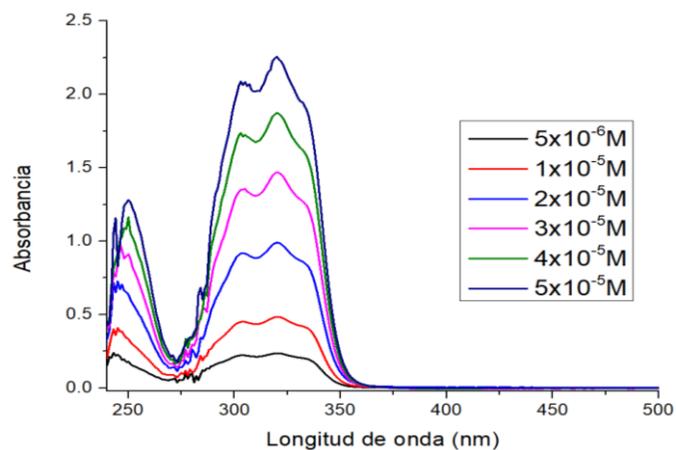


Figura 9.5.4 Espectro de absorción de EuCum en THF.

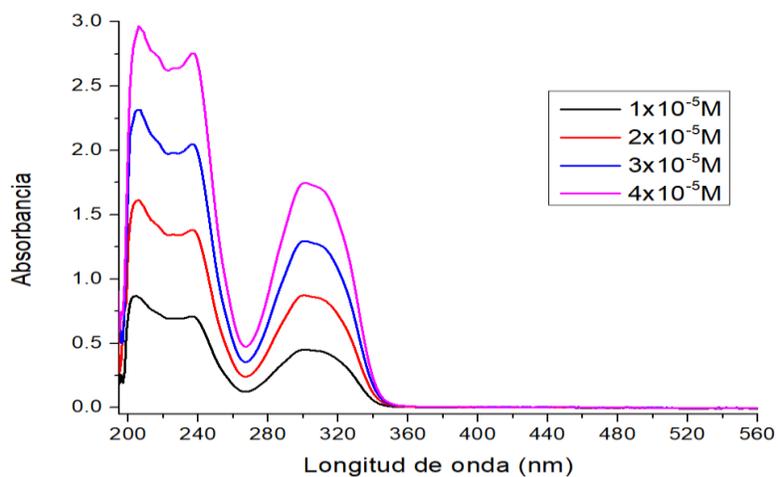


Figura 9.5.5 Espectro de absorción de TbCum en EtOH.

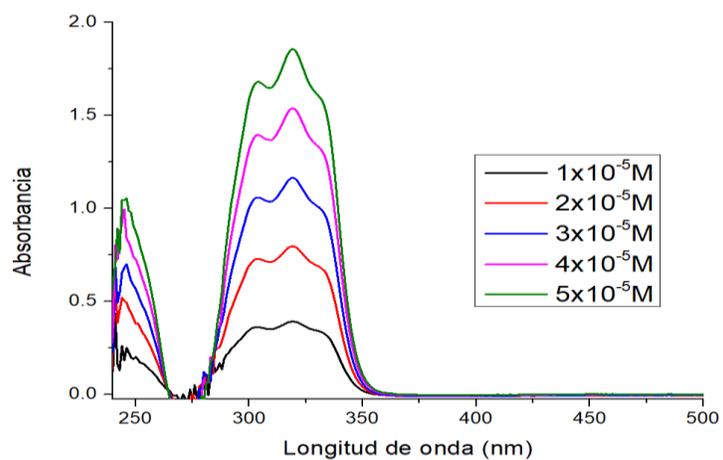


Figura 9.5.6 Espectro de absorción de TbCum en THF.

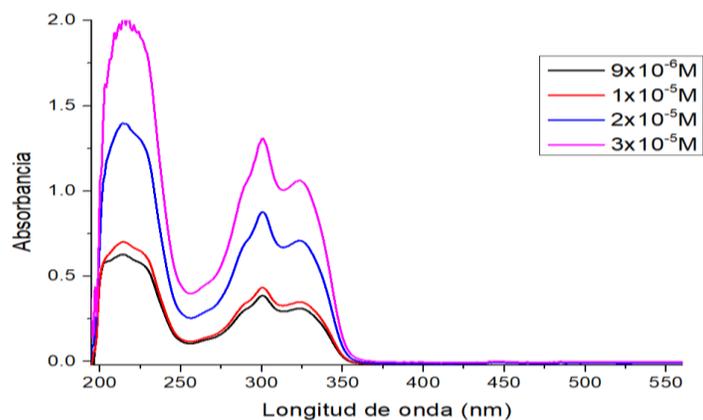


Figura 9.5.7 Espectro de absorción de DyCum en EtOH.

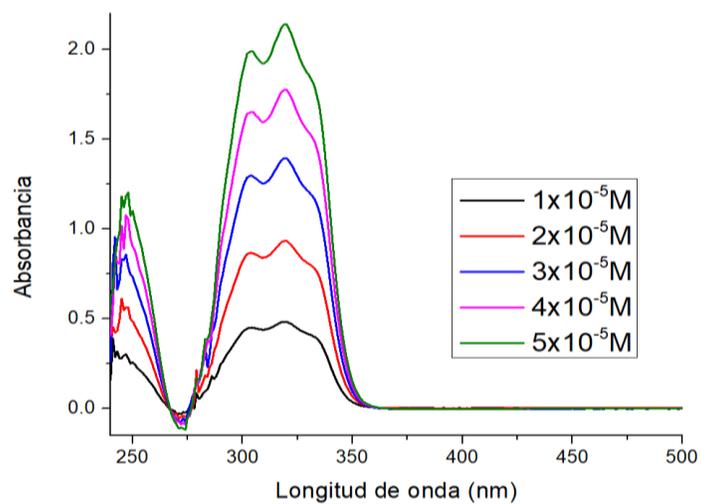


Figura 9.5.8 Espectro de absorción de DyCum en THF.

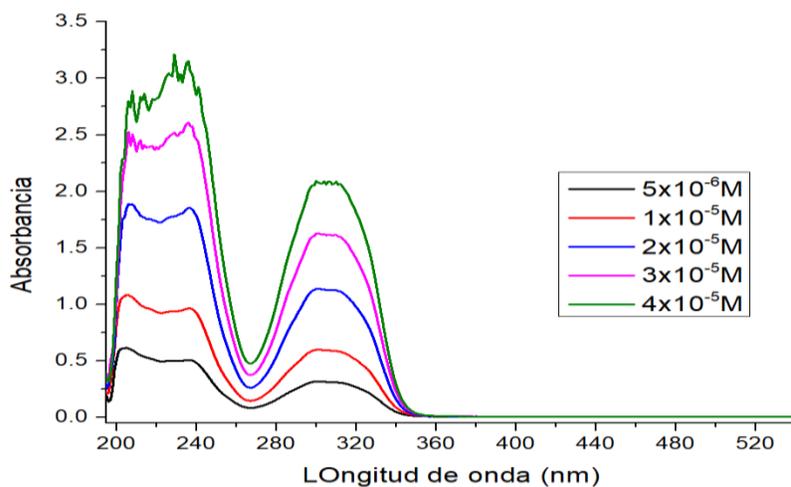


Figura 9.5.9 Espectro de absorción de TmCum en EtOH.

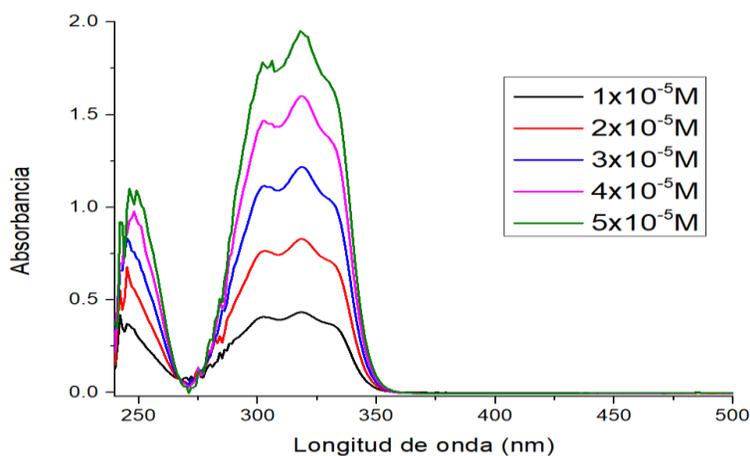


Figura 9.5.10 Espectro de absorción de TmCum en THF.

9.6 ESPECTROS COMPARATIVOS DE ABSORCIÓN VS EXCITACIÓN

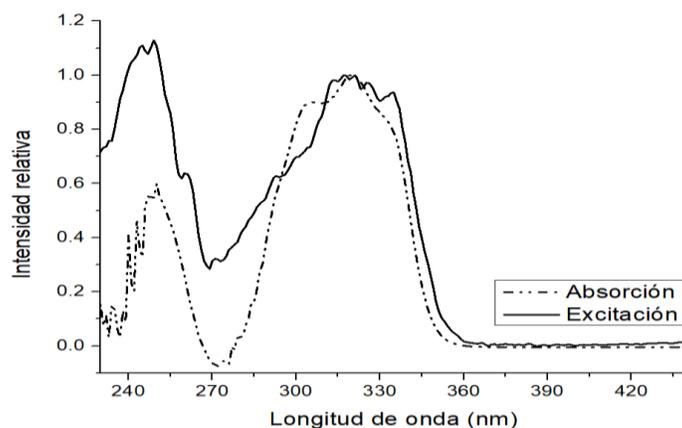


Figura 10.7.1 Espectro normalizado de absorción y excitación de SmCum $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ en THF.

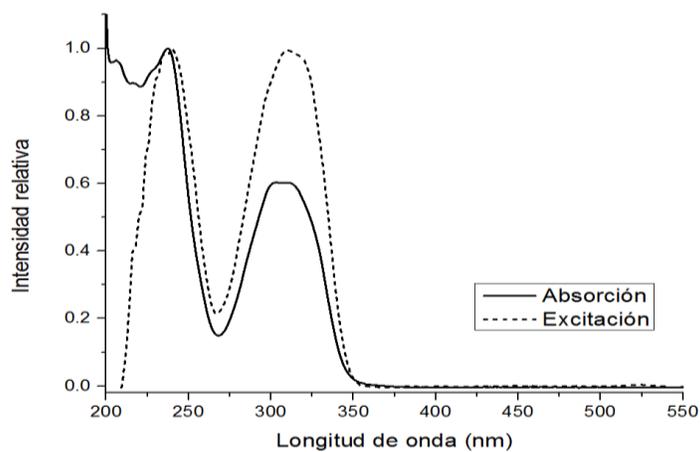


Figura 10.7.3 Espectro normalizado de absorción y excitación de EuCum $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ en etanol

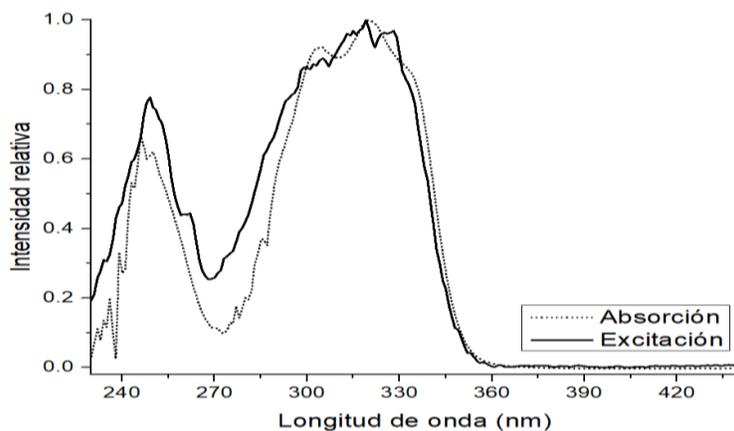


Figura 10.7.4 Espectro normalizado de absorción y excitación de EuCum 5×10^{-5} M en THF.

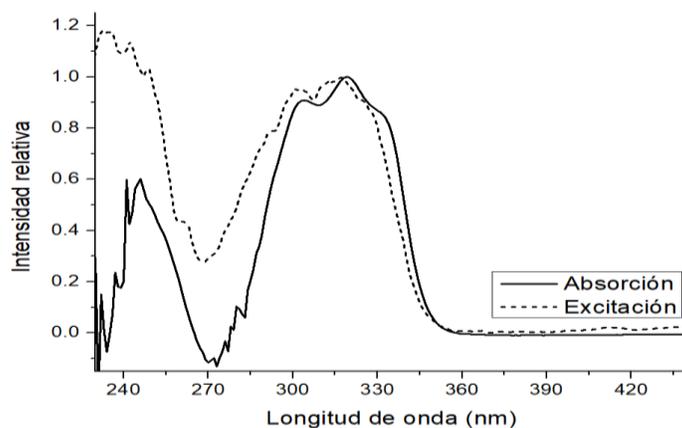


Figura 10.7.6 Espectro normalizado de absorción y excitación de TbCum 5×10^{-5} M en etanol.

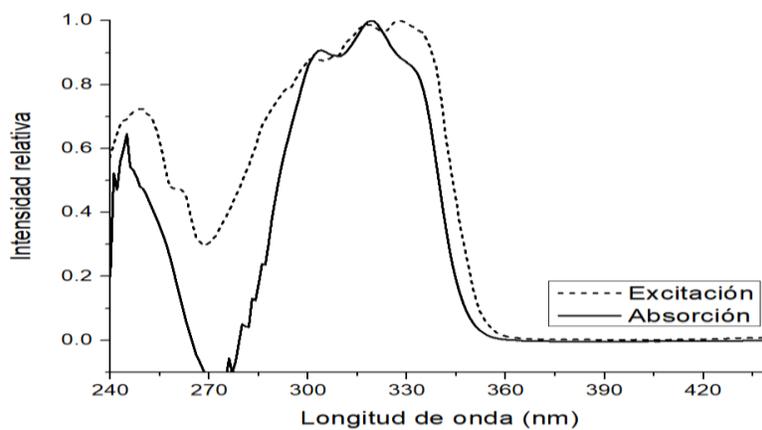


Figura 10.7.7 Espectro normalizado de absorción y excitación de TbCum 5×10^{-5} M en THF.

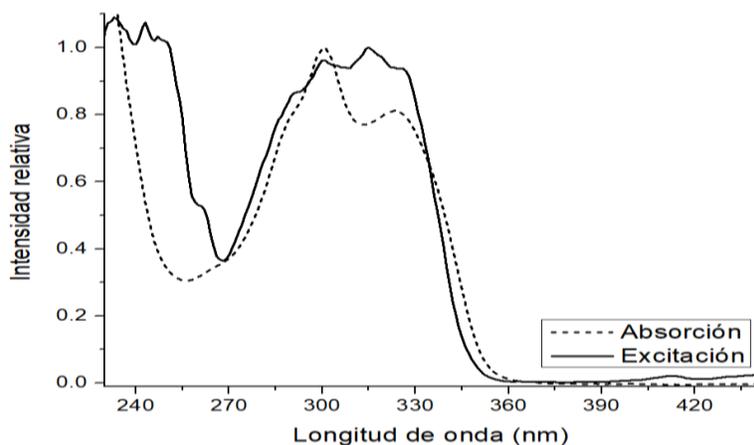


Figura 11.7.9 Espectro normalizado de absorción y excitación de DyCum 5×10^{-5} M en etanol.

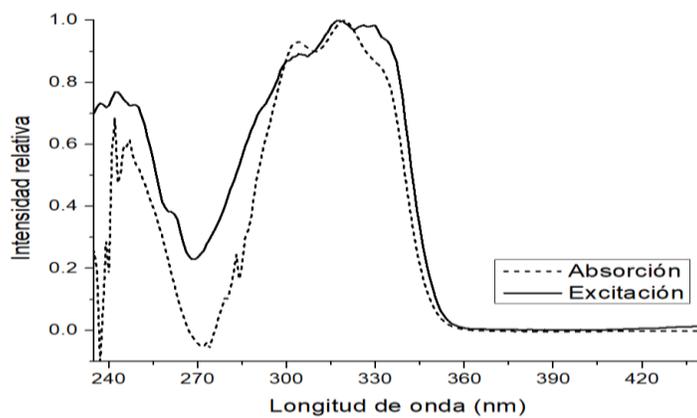


Figura 10.7.10 Espectro normalizado de absorción y excitación de DyCum 5×10^{-5} M en THF.

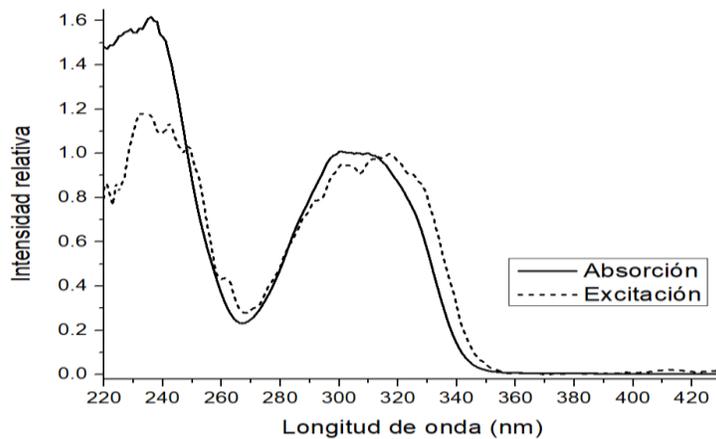


Figura 10.7.12 Espectro normalizado de absorción y excitación de TmCum 5×10^{-5} M en etanol.

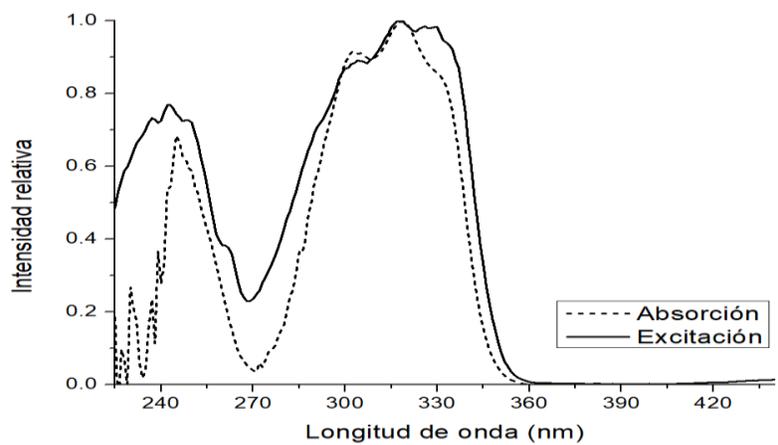


Figura 10.7.12 Espectro normalizado de absorción y excitación de TmCum 5×10^{-5} M en THF.