



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**EFFECTO DE UN LIGANTE SECUNDARIO X EN LA LUMINISCENCIA
DE COMPUESTOS DEL TIPO $[Ln(Cum)_3(X)]$**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA:

CARLA MARIANA TENORIO GUEVARA

CIUDAD DE MÉXICO

2019





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Laura María Gasque Silva

VOCAL: Profesor: Armando Marín Becerra

SECRETARIO: Profesor: Verónica García Montalvo

1er. SUPLENTE: Profesor: Claudia Paola Gómez Tagle

2° SUPLENTE: Profesor: Alan Ulises Mendieta Martínez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 216, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, División de Estudios de Posgrado, Edificio B, Facultad de Química, U.N.A.M.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Laura María Gasque Silva

SUSTENTANTE:

Carla Mariana Tenorio Guevara

AGRADECIMIENTOS

- Al programa de Apoyo a Proyectos de Investigación Tecnológica DGAPA-PAPIIT, por el financiamiento otorgado a través del proyecto IN217518.

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| I. SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS..... | 5 |
| II. RESUMEN..... | 6 |
| 1. INTRODUCCIÓN | |
| 1.1 Importancia de los iones lantánidos en la actualidad..... | 7 |
| 1.2 Aplicaciones basadas en sus propiedades ópticas..... | 7 |
| 2. ANTECEDENTES | |
| 2.1 Generalidades de los lantánidos..... | 9 |
| 2.2 Química de Coordinación de los iones lantánido..... | 12 |
| 2.3 Estructura electrónica, absorción y emisión en los iones lantánidos..... | 14 |
| 2.4 Efecto antena..... | 21 |
| 2.5 Eficiencia de la luminiscencia | |
| 2.5.1 Definición y medición..... | 23 |
| 2.5.2 Mecanismos de desactivación..... | 25 |
| 2.6 Comp. del tipo $[\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{S})(\text{H}_2\text{O})]$ desarrollados en el grupo de investigación... | 26 |
| 3. OBJETIVOS E HIPÓTESIS..... | 30 |
| 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL | |
| 4.1 Reactivos y disolventes..... | 31 |
| 4.2 Equipos..... | 31 |
| 4.3 Síntesis del ligante..... | 32 |
| 4.4 Síntesis de los compuestos de coordinación | |
| 4.4.1 Síntesis de $\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{S})_2$, $\text{S}=\text{EtOH}$, H_2O | 32 |
| 4.4.2 Síntesis de $\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{Fen})$ | 33 |
| 4.4.3 Síntesis de $\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{BatoF})$ | 34 |
| 4.5 Obtención de cristales de los compuestos $\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{N-N})$ | 34 |
| 4.6 Estudios de luminiscencia..... | 34 |
| 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | |
| 5.1 Caracterización de los complejos $[\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{N-N})]$ | |
| 5.1.1 Espectroscopía IR..... | 36 |

| | | |
|-------|--|----|
| 5.1.2 | Susceptibilidad Magnética..... | 41 |
| 5.1.3 | Espectrometría de masas..... | 42 |
| 5.1.4 | Estructuras cristalinas..... | 46 |
| 5.1.5 | Espectroscopía de absorción..... | 53 |
| 5.2 | Fotoluminiscencia en disolución | |
| 5.2.1 | Efecto del disolvente..... | 55 |
| 5.2.2 | Espectros de excitación..... | 58 |
| 5.2.3 | Espectros de emisión..... | 59 |
| 5.2.4 | Rendimientos cuánticos..... | 64 |
| 5.2.5 | Propuesta fotofísica..... | 65 |
| 6. | CONCLUSIONES | 68 |
| 7. | REFERENCIAS..... | 69 |
| 8. | ANEXOS | |
| 8.1 | Espectro de RMN- H^1 de 3-acetil-4-hidroxycumarina..... | 72 |
| 8.2 | Espectros IR..... | 73 |
| 8.3 | Espectrometría de masas..... | 74 |
| 8.4 | Rayos X..... | 79 |
| 8.5 | Espectros de absorción y coeficientes de absortividad molar..... | 80 |
| 8.6 | Espectros de excitación..... | 85 |

I. SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

| | |
|-----------|--|
| Ln | Lantánido |
| UV | Ultravioleta |
| λ | Longitud de onda |
| ϕ | Rendimiento cuántico |
| N-N | Ligantes donadores por nitrógeno (fenantrolina y batofenantrolina) |
| Fen | 1,10-fenantrolina |
| BatoF | 4,7-difenil-1,10-fenantrolina |
| Cum | 3-acetil-4-hidroxycumarinato |

II. RESUMEN

Se llevó a cabo la síntesis de compuestos de coordinación con iones lantánidos de la forma $L_n(\text{Cum})_3(\text{N-N})$ donde $L_n = \text{Eu}, \text{Tb}$ y Tm ; $\text{HCum} = 3\text{-acetil-4-hidroxi-2H-cromen-2-ona}$ y N-N es un ligante donador por nitrógeno, pudiendo ser 1,10-fenantrolina (Fen) o 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (BatoF). Se caracterizaron por medio de análisis elemental, espectroscopía vibracional, susceptibilidad magnética, espectrometría de masas, difracción de rayos X de monocristal y espectroscopía de absorción UV-vis.

Se obtuvieron monocristales de dichos compuestos; con excepción del $[\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{Fen})]$, los compuestos presentaron un número de coordinación de ocho con seis enlaces a los oxígenos de tres cumarinas y dos enlaces con los nitrógenos del ligante auxiliar en una geometría de prisma trigonal bicubierto con caras cuadradas así como un arreglo cristalino triclínico con aproximadamente una molécula de agua de cristalización. Por su parte el compuesto $[\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{Fen})]$ presentó un número de coordinación nueve con un enlace extra entre el centro metálico y una molécula de agua, la geometría de este compuesto corresponde a la de un prisma trigonal tricubierto con caras cuadradas y un arreglo cristalino monoclínico que presenta un agua de cristalización en su arreglo.

Se realizó un estudio de sus propiedades luminiscentes en diferentes disolventes mediante la obtención de los espectros de excitación y emisión para cada compuesto; para conocer cuantitativamente su eficiencia, se determinó su rendimiento y se comparó el resultado con el rendimiento cuántico obtenido para los compuestos análogos que no presentan ligante auxiliar y que fueron reportados en 2017 por Guzmán Méndez et al.

Los resultados de fotoluminiscencia mostraron que hay una mejora en la intensidad de emisión en presencia de un ligante auxiliar para los compuestos con europio y terbio mientras que para los compuestos con tulio no se observó ninguna mejora. Se presume que hay una relación directa entre este fenómeno y la diferencia de energía entre el estado triplete del ligante auxiliar y el estado emisor del ion lantánido.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Importancia de los iones lantánidos en la actualidad.

En los últimos años, los iones lantánidos han adquirido gran importancia debido a su amplia variedad de aplicaciones: desde su uso como magnetos moleculares para almacenamiento y procesamiento de información digital^{1, 2}, superconductores¹, MOFs luminiscentes para la detección de iones metálicos en agua³, análisis, terapias y diagnósticos médicos como el tratamiento de osteoporosis⁴ o generación de imágenes por resonancia magnética (MRI por sus siglas en inglés)⁵, hasta su uso como catalizadores⁶ y componentes de aleaciones¹.

1.2 Aplicaciones basadas en sus propiedades ópticas.

Gran parte de estas aplicaciones se basan en sus propiedades ópticas de las cuales destacan su luminiscencia con largos tiempos de vida, sus emisiones monocromáticas e intensas⁷ que van desde el cercano infrarrojo (Nd, Ho, Er e Yb) hasta el ultravioleta (Gd), pasando por todo el espectro del visible (Sm (rosa), Eu (rojo y azul), Tb (verde), Dy (amarillo y azul), Tm (azul))⁸ (Fig. 1.2.1) y que a diferencia de los metales de transición, donde el color depende fuertemente del campo cristalino, suelen ser independientes del ambiente químico que las rodea⁹.

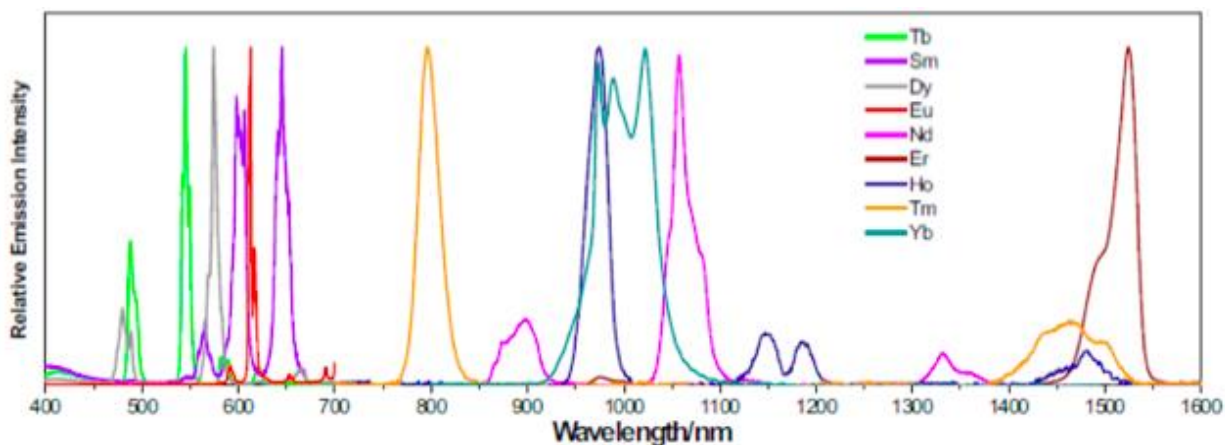


Figura 1.2.1 Espectro de emisión de iones lantánidos

Son utilizados en la industria de telecomunicaciones para la fabricación LED's, láseres, sensores y pantallas^{7, 10}; en medicina para el rastreo de células tumorales¹¹, diagnóstico médico mediante bioimágenes y láseres tipo Nd:Yag para tratamientos dermatológicos¹; en investigación biomédica para el estudio de redes intercelulares, interacciones entre biomoléculas¹² así como para el etiquetamiento de proteínas y aminoácidos⁷. También se utilizan en el desarrollo de energías limpias como componentes en celdas solares y en seguridad como marca de seguridad en billetes de la Unión Europea¹.

En el diseño de compuestos luminiscentes con iones lantánidos, los ligantes que se utilizan juegan un papel muy importante al estar relacionados directamente con la intensidad de su fluorescencia y algunas propiedades fisicoquímicas como la estabilidad en condiciones ambientales, fotoestabilidad y solubilidad de los compuestos.

Las cumarinas son una familia de 1,2-benzopironas presentes en plantas que han despertado interés recientemente debido las propiedades ópticas que pueden presentar según sus sustituyentes⁸. Recientemente se han reportado por nuestro grupo de investigación compuestos de coordinación con iones lantánidos y un ligante derivado de cumarina con rendimientos cuánticos y tiempos de vida superiores a lo reportado en la literatura además de una alta estabilidad y solubilidad en etanol⁸. El estudio de compuestos de coordinación de iones lantánidos con este tipo de moléculas es un campo de estudio prometedor para el diseño de materiales luminiscentes.

2. ANTECEDENTES

2.1 Generalidades de los lantánidos

La serie lantánida está compuesta por un total de 15 elementos ubicados en el primer periodo del bloque f en la tabla periódica. Dichos elementos, también son conocidos como “*metales de transición interna*” debido a que sus orbitales f se encuentran protegidos del ambiente químico por los electrones 5d y 6s (Fig. 2.1.2); razón por la cual tanto su química como sus propiedades espectroscópicas y magnéticas difieren bastante de las que presentan los metales del bloque d ¹.

Los lantánidos se encuentran en la corteza terrestre y a pesar de su denominación popular como “tierras raras” su abundancia es mayor que algunos elementos del bloque d. Actualmente China presenta las reservas más grandes del mundo (70% de la cantidad total) de estos metales que se hallan principalmente en forma de carbonatos, fosfatos, óxidos y silicatos en cantidades suficientemente vastas para seguir siendo explotadas a largo plazo ¹ (Fig. 2.1.1).

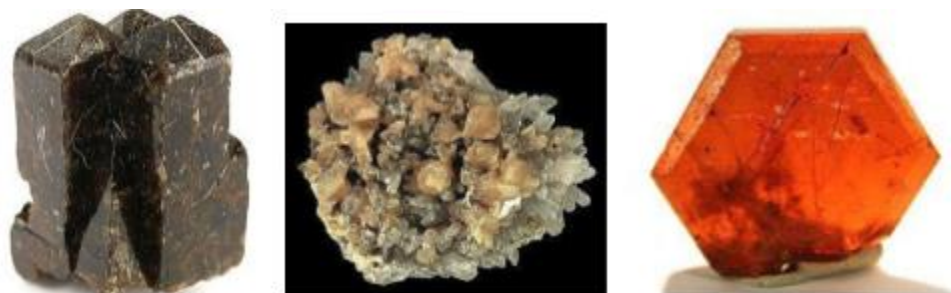


Figura 2.1.1 Minerales ricos en iones lantánidos: Bastnatita ($Ce, La(CO_3F)$), monazita ($(Ce, La)PO_4$) y xenotima (YPO_4)

La configuración electrónica de los lantánidos presenta la fórmula general $[Xe] 4f^n 6s^2$, con excepción de cerio, gadolinio y lutecio cuya configuración electrónica es $[Xe] 4f^n 5d^1 6s^2$. El estado de oxidación de los iones lantánidos generalmente es 3+, habiendo perdido los electrones de sus orbitales 6s y 5d; no obstante es posible encontrar estados de oxidación 2+ para europio e yterbio y 4+ para terbio y cerio (en presencia de fuertes agentes oxidantes) gracias a la estabilización de capa llena o semillena ^{1,17}.

Las propiedades fisicoquímicas de los compuestos con iones lantánidos como puntos de fusión, entalpías de formación y energías de red resultan ser bastante similares para todos ellos y las ligeras variaciones pueden ser explicadas a través de sus tendencias de grupo. Entre ellas se destacan las siguientes:

- **Contracción lantánida:** A diferencia de los orbitales 5d, 6s y 6d, los orbitales f se caracterizan por ser orbitales poco penetrantes, poco apantallantes y como puede observarse en la figura (2.1.2), son internos de tal suerte que los orbitales f se encuentran protegidos del ambiente químico que los rodea por los orbitales más externos (5d, 6s y 6p). Debido a esta mayor penetración de los orbitales 5d, 6s y 6p respecto a los 4f, sus electrones no se ven apantallados por los electrones de los orbitales f y son sensibles al aumento de la carga nuclear efectiva, lo cual provoca una disminución en el radio atómico a lo largo de la serie lantánida (Fig. 2.1.3). Esta disminución también es generada por efectos relativistas donde los electrones de los orbitales 5d, 6s y 6p, al encontrarse muy cerca del núcleo, presentan velocidades cercanas a la luz generando un incremento en su masa y por tanto una interacción mayor con el núcleo.

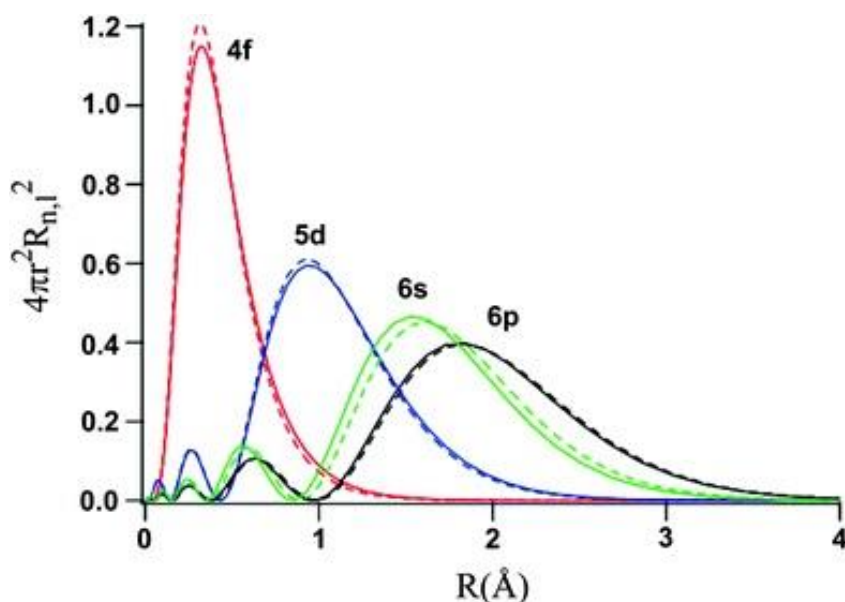


Figura 2.1.2 Distribución radial relativista (líneas sólidas) y no relativista (líneas punteadas) calculada para los orbitales 4f, 5d, 6s y 6p para samario.

- **Radio iónico:** Se observa una disminución del radio iónico según el incremento de la carga nuclear efectiva ¹⁷ (Fig. 2.1.3).

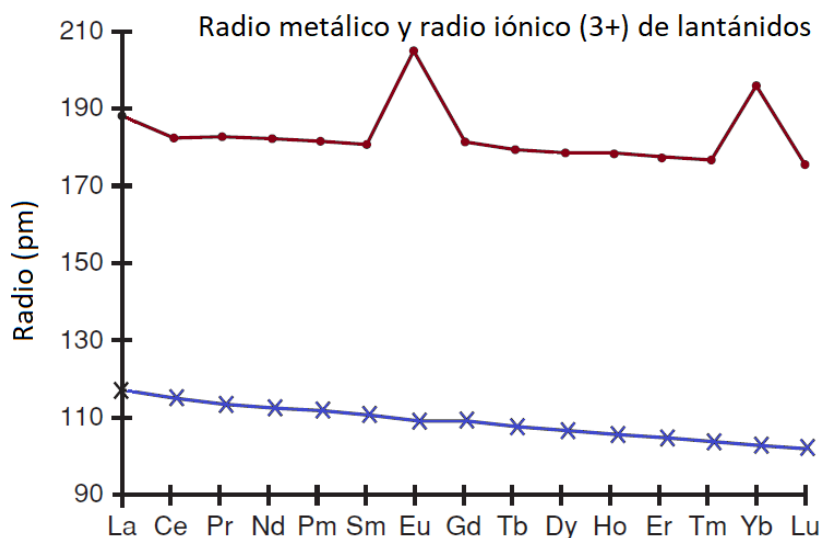


Figura 2.1.3 Radio metálico y iónico de los lantánidos (Ref. 16)

- **Energía de ionización:** Hay un incremento en la energía de ionización de izquierda a derecha congruente con el aumento de la carga nuclear efectiva. Las anomalías son más notables a partir de la tercera energía de ionización y se deben a la estabilidad de las configuraciones de capa llena y semillena para gadolinio y lutecio, respectivamente ¹ (Fig. 2.1.4).

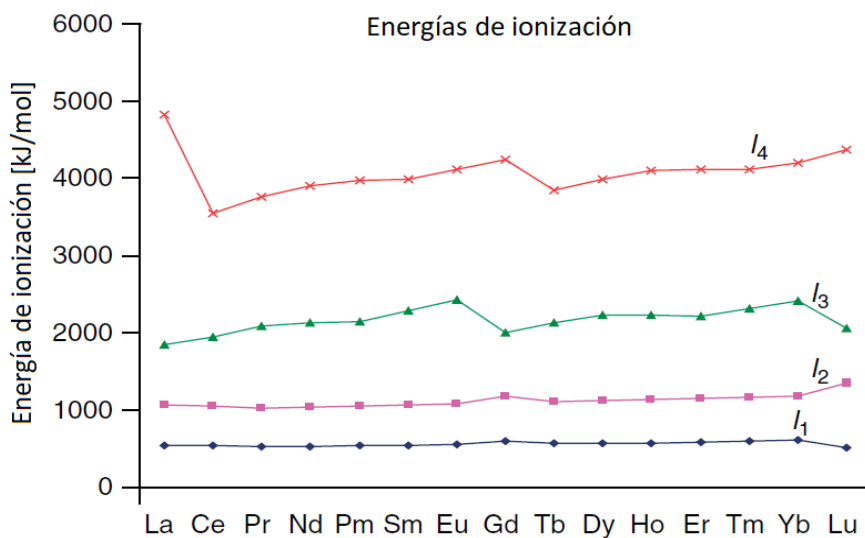


Figura 2.1.4 Cuatro primeras energías de ionización de los iones lantánidos (Ref. 16)

- Susceptibilidad magnética: Como se observa en la figura 5.1.5 no existe una relación directa entre el número de electrones desapareados en los orbitales f y la susceptibilidad magnética, a diferencia de los metales de transición del bloque d. Esto se debe al acoplamiento espín-órbita que presentan estos elementos al ser más pesados ¹⁷ (Fig. 2.1.5).

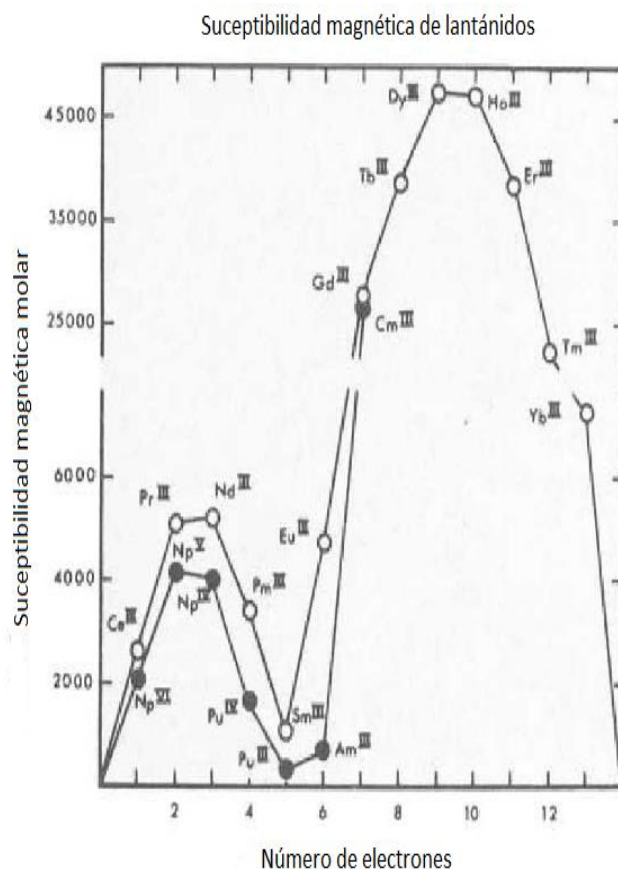


Figura 2.1.5 Susceptibilidad magnética de los iones lantánidos (Ref. 17)

2.2 Química de Coordinación de los iones lantánidos

Los electrones f de los iones lantánidos se encuentran protegidos del ambiente químico que los rodea por los orbitales 5s y 5p. Esto repercute significativamente en la formación de enlaces con los ligantes puesto que el traslape entre los orbitales de los iones lantánido y los orbitales de los ligantes resulta ser mínima, causando que la interacción con los ligantes sea primordialmente de carácter iónico¹. Debido a que la carga más común de los iones lantánidos es 3+ y a que presentan un radio iónico similar al del Ca²⁺, son considerados

como ácidos duros por lo que forman enlaces fuertes con donadores por oxígeno (especialmente agua e hidróxido) y en disolventes no acuosos pueden unirse con compuestos donadores por nitrógeno ¹.

Los complejos con iones lantánidos suelen presentar números de coordinación entre 6 y 12 con geometrías poco convencionales (Fig. 2.2.1); sin embargo, se han reportado compuestos con número de coordinación 2, 3 y 4.

En comparación con los metales de transición, el desdoblamiento de campo cristalino de los iones lantánidos es pequeño (el desdoblamiento que presentan los iones lantánidos es aproximadamente 1/100 con respecto al de los metales de transición) y si bien puede ser influyente en la geometría del compuesto, el número de coordinación en compuestos con iones lantánidos se ve determinado principalmente por factores estéricos. Por otro lado se observa que, debido a la contracción lantánida, los iones lantánidos del lado derecho de la tabla presentan un menor número de coordinación respecto a los del lado izquierdo.

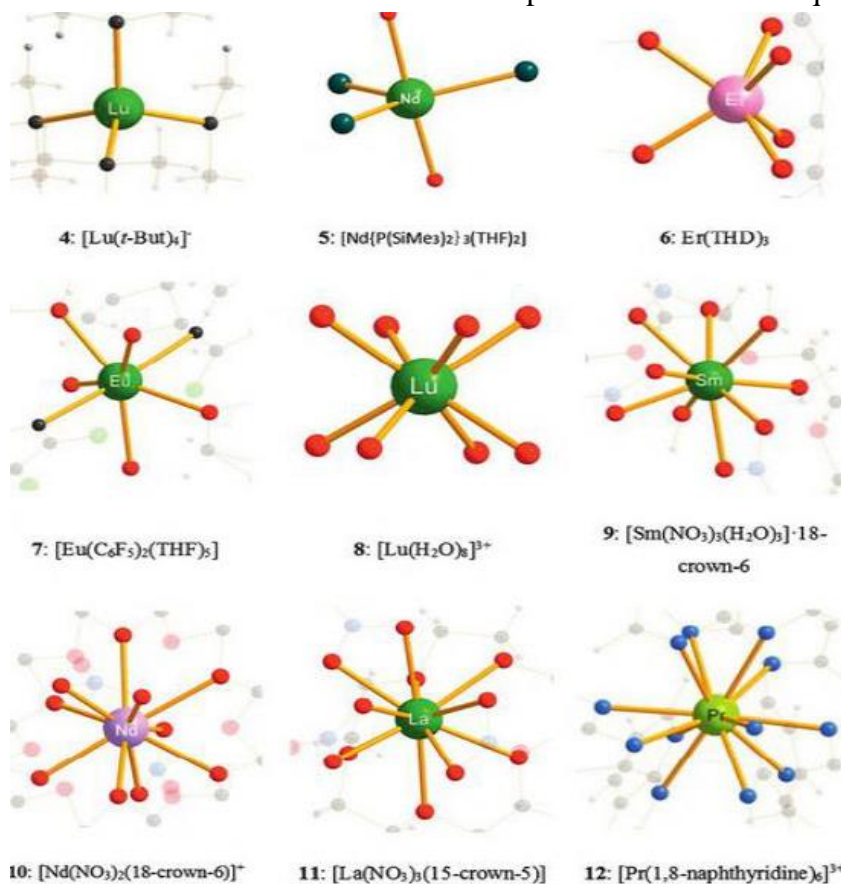


Figura 2.2.1 Ejemplos de compuestos de coordinación de iones lantánidos con números de coordinación del 4 al 12 (Ref. 22)

En disolución los iones Ln^{3+} suelen completar su esfera de coordinación con disolvente, en especial si éste contiene átomos donadores por oxígeno. Sus enlaces son lábiles y sus complejos no presentan isomerismo ¹⁶.

2.3 Estructura electrónica, absorción y emisión en los iones lantánidos.

Los electrones que se encuentran en los siete orbitales f (Fig. 2.3.1) de los iones lantánidos, pueden presentar diferentes arreglos electrónicos tal que la configuración electrónica de los iones lantánidos $[\text{Xe}]4f^n$ posee un gran número de microestados. Estos microestados, gracias a la repulsión electrónica que presentan los electrones de la capa 4f entre ellos mismos, pierden parcialmente su degeneración y dan lugar a los términos espectroscópicos $(2S+1)L$ donde S es el momento de espín orbital, L el momento orbital angular total; cada uno de estos términos posee $(2L+1)(2S+1)$ microestados (Fig. 2.3.2).

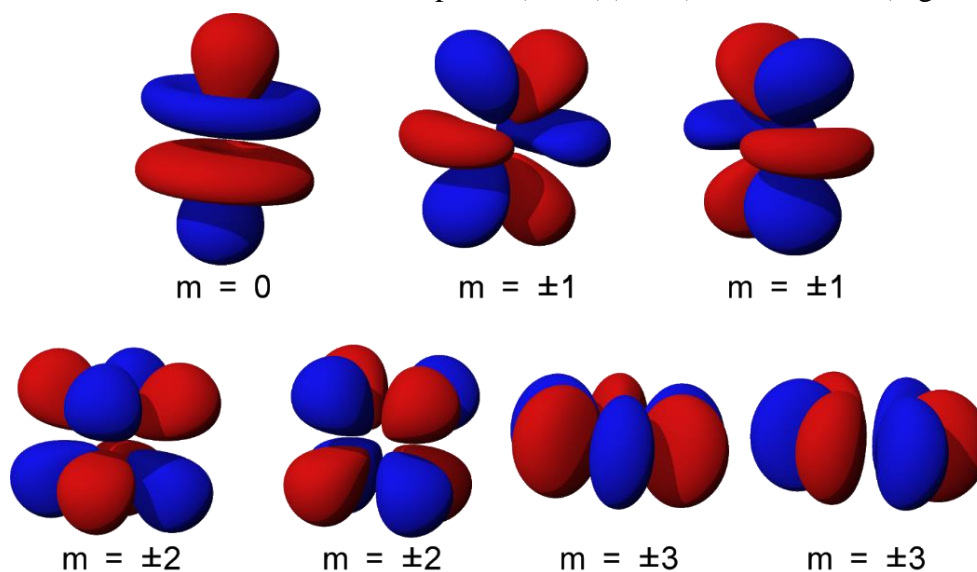


Figura 2.3.1 Forma de los Orbitales f

Para determinar cuál de todos los términos corresponde al estado basal, se hace uso de las reglas de Hund, las cuales dictan que el estado basal será aquel que presente la mayor multiplicidad de espín (S) y de momento orbital (L).

Por el acoplamiento espín-órbita, que es provocado por la interacción entre el campo magnético asociado al espín de cada electrón y el campo magnético generado por la circulación del electrón alrededor del núcleo, cada término espectroscópico es separado en

niveles donde cada uno se caracteriza por el número cuántico de momento angular total J y presenta $2J+1$ microestados (Fig. 2.3.2).^{1, 19}

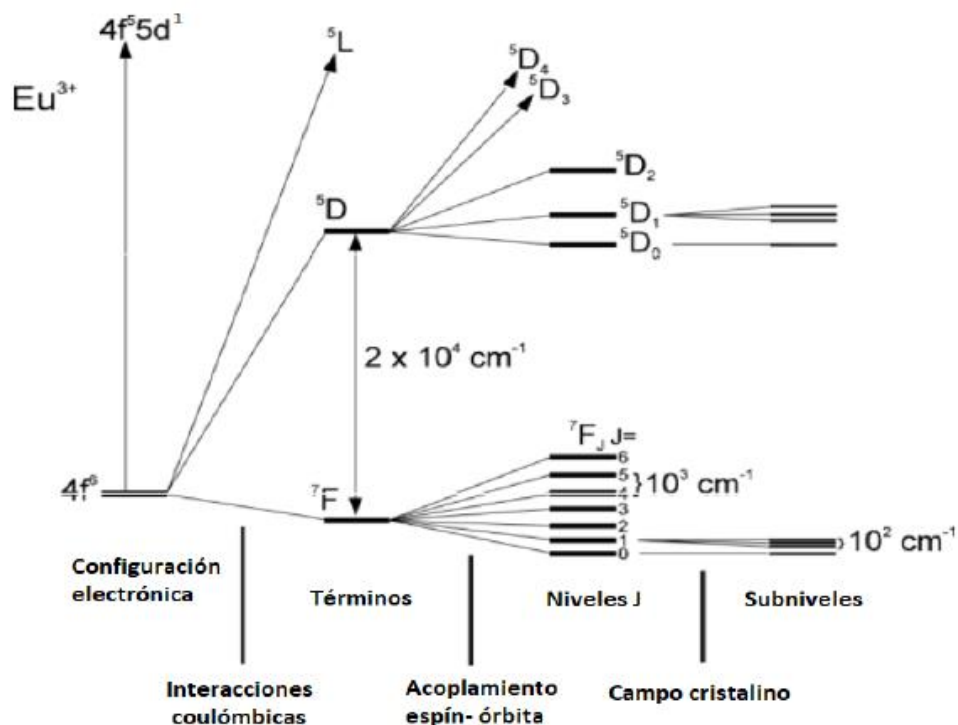


Figura 2.3.2 Desdoblamiento de los orbitales f debido a diferentes interacciones. (Ref. 22)

Cuando el ion lantánido es puesto en un ambiente químico, por efecto del campo cristalino se rompe la degeneración de los niveles J. A menor simetría del compuesto es mayor el número de subniveles obtenidos y si bien el efecto es muy pequeño tal que no hay un cambio significativo en las propiedades espectroscópicas de los iones lantánidos, las pequeñas diferencias en los espectros de emisión pueden brindar información sobre los niveles de energía presentes y en consecuencia, de la simetría del complejo, especialmente en los lantánidos cuyos niveles basales no son degenerados, como el Europio(III)^{15, 21}. Cabe mencionar que si bien el efecto de campo cristalino no afecta mucho las propiedades luminiscentes de compuestos con iones lantánidos, éste puede ser relevante para otros fenómenos, por ejemplo, en su comportamiento como imanes moleculares o en la determinación de la simetría del compuesto.

En 1968 Gerhard Dieke determinó experimentalmente, a través de espectroscopía óptica a bajas temperaturas, los niveles de energía de los iones lantánidos en cristales. En su libro presenta información espectroscópica de todos los iones trivalentes con cloruros. Sus diagramas se utilizan frecuentemente para comprender la fotofísica y las posibles transiciones electrónicas en dichos compuestos, pues como se mencionó anteriormente el entorno químico casi no varía el desdoblamiento de los orbitales f; en ellos se ilustra la energía de los términos espectroscópicos, además se señala cuáles son los estados basales (líneas azules) y los estados de los cuáles es más probable que ocurra una transición electrónica (líneas rojas), el ancho de las líneas indica cuántos modos vibracionales poseen^{22, 23} (Fig. 2.3.3).

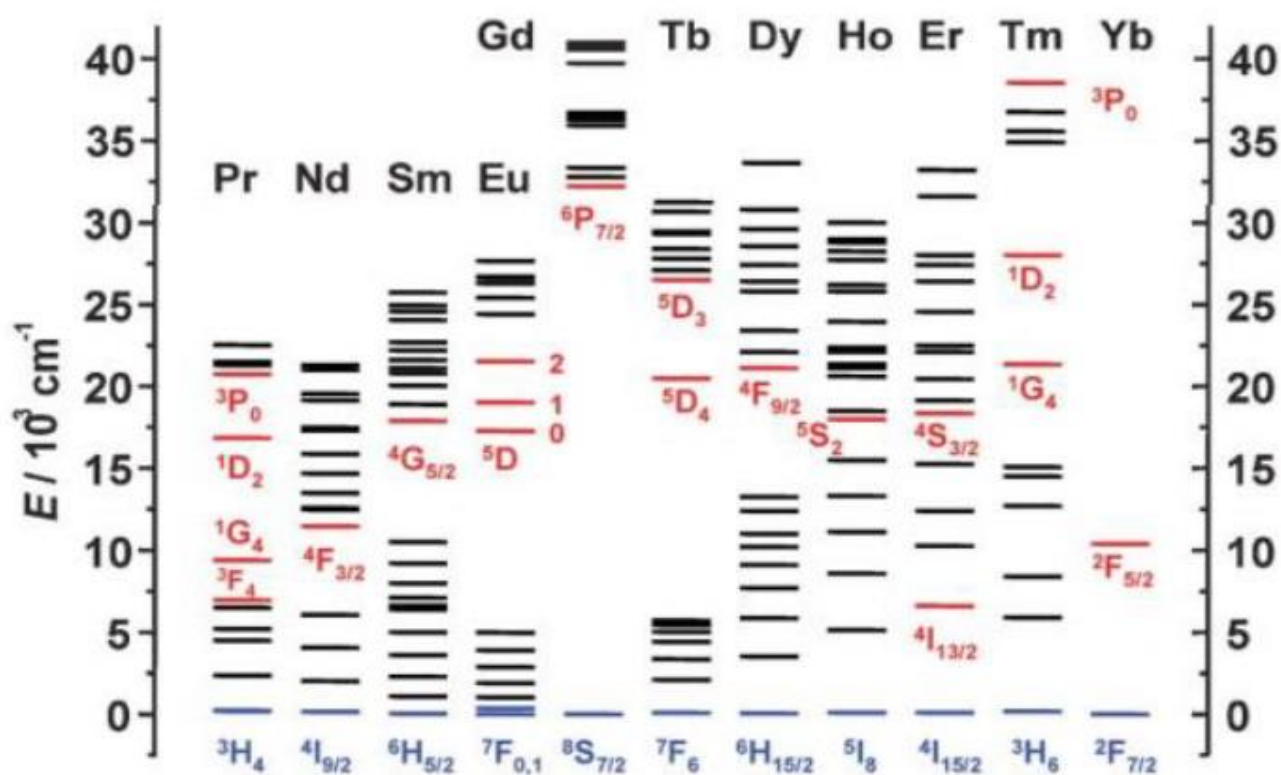


Figura 2.3.3 Diagrama de Dieke para los iones lantánidos (III) (Ref. 22)

Como consecuencia de que sus estados electrónicos presenten diferentes energías, una de las propiedades más interesantes de los iones lantánidos es que presentan luminiscencia.

Luminiscencia (del latín lumen= luz) fue un término introducido en 1888 por Eilhard Wiedemann haciendo referencia a todos aquellos fenómenos donde se presenta emisión de luz que no se deba únicamente al incremento de temperatura (incandescencia). Actualmente este término se entiende como una emisión espontánea de radiación electromagnética por parte de materia excitada electrónicamente; según la fuente de excitación ésta recibe diferentes nombres como fotoluminiscencia (por radiación electromagnética), quimioluminiscencia (por una reacción química), bioluminiscencia (generada por organismos vivos), electroluminiscencia (por medio de electrones), radio luminiscencia (por medio de partículas de alta energía), etc.²⁴.

Una forma de explicar el proceso de la luminiscencia es mediante un diagrama de Jablonski, que representa gráficamente el proceso de excitación y emisión de una molécula orgánica. En él se muestran los estados electrónicos de la molécula $S_1, S_2, \dots, S_n, \dots, T_n$, los niveles vibracionales asociados a cada estado v_1, v_2, \dots, v_n y el proceso de luminiscencia que se describe a continuación^{25, 26} (Fig. 5.3.4):

1. La molécula absorbe un fotón y pasa de su estado basal (S_0) a algún estado vibracional (v_i) de un estado excitado (S_1 o S_2) en un tiempo de aproximadamente 10^{-15} s
2. Hay una pérdida de energía, primero por relajación vibracional y luego por conversión interna del estado excitado $S_i v_i$ al primer estado vibracional del primer estado excitado $S_1 v_1$ en un tiempo aproximado de 10^{-12} s (regla de Kasha).
3. A partir del estado $S_1 v_1$, los procesos radiativos de desactivación que pueden suceder son:

3.1 El paso a algún estado vibracional del estado electrónico basal con un tiempo alrededor de 10^{-8} s conocido como fluorescencia.

3.2 Un entrecruzamiento de sistemas entre dos estados vibracionales isoenergéticos del S_1 y el T_1 , seguido de la emisión al estado S_0 . Como esta emisión está prohibida por la regla de selección de espín, la cual establece que las transiciones electrónicas permitidas son aquellas cuyo $\Delta S=0$, es un proceso 100 veces más lento respecto a la fluorescencia, aproximadamente 10^{-6} s y recibe el nombre de fosforescencia.

Diagrama de Jablonski

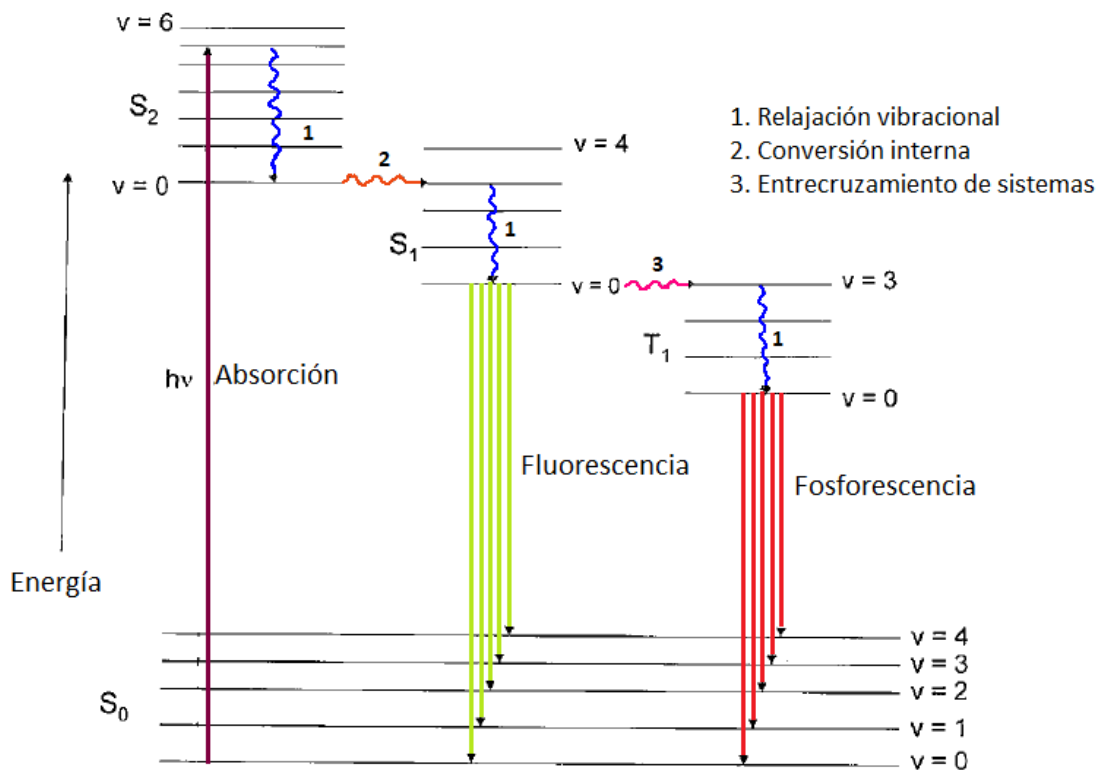


Figura 2.3.4 Diagrama de Jablonski que ilustra el proceso fotoquímico de una molécula orgánica. (Ref. 25)

Cabe mencionar que el diagrama de Jablonski ilustra uno de muchos procesos que existen para la desactivación de estados excitados, ya que en la mayoría de las moléculas la desactivación se da por medios no radiativos (Fig. 2.3.5) que son procesos más rápidos en comparación a los radiativos.



Figura 2.3.5 Diagrama de procesos de relajación de estados excitados en moléculas.

Con excepción de La^{3+} y Lu^{3+} , los iones lantánidos son fluorescentes, y como sus orbitales f se encuentran protegidos del ambiente químico, el orden de enlace no varía entre la geometría de sus compuestos en el estado basal y el estado excitado (Fig. 2.3.6). Esto provoca que el desplazamiento a menores longitudes de onda de su espectro de emisión respecto al de absorción sea pequeño (desplazamiento de Stokes) y las bandas emisivas correspondientes a las transiciones $f \rightarrow f$ sean delgadas ¹⁵.

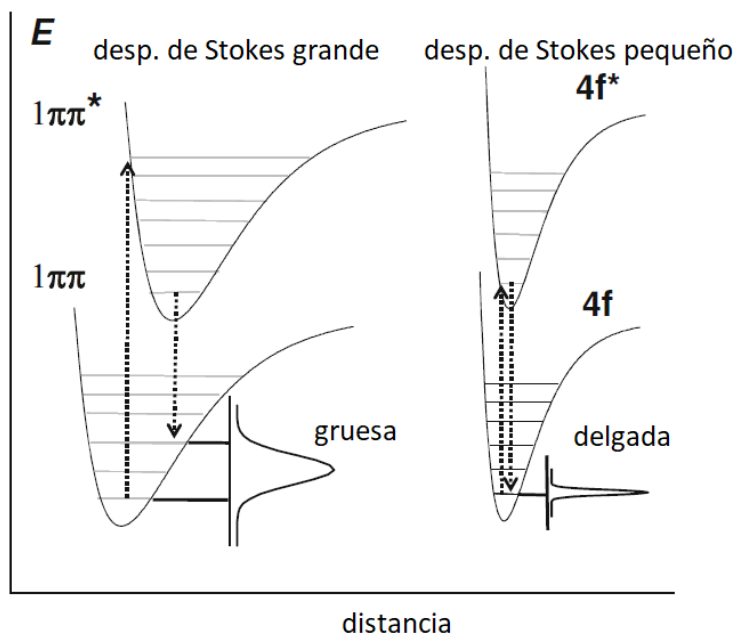


Figura 2.3.6 Diagramas energéticos del estado basal y el estado excitado una molécula orgánica y un ion lantánido. (Ref. 15)

Como se mencionó anteriormente, en los iones lantánidos el efecto del desdoblamiento del campo cristalino es de menor magnitud respecto al desdoblamiento generado por el acoplamiento espín órbita. En consecuencia los espectros emisivos de los iones lantánidos son esencialmente iguales sin importar qué ligantes se encuentren coordinados (Fig. 2.3.7). Algunas bandas, la mayoría de las veces aquellas de mayor intensidad, son sensibles tanto a los cambios en el ambiente químico como a la simetría, tal que varía su intensidad de emisión y por tanto se les denomina bandas “hipersensitivas”¹⁹. En general el color que se observe para cada ion dependerá de la longitud de onda de esta banda: rojo para europio, verde para terbio, azul y/o amarillo para disprosio, rosa para samario, azul para tulio, etc. ^{19, 22}

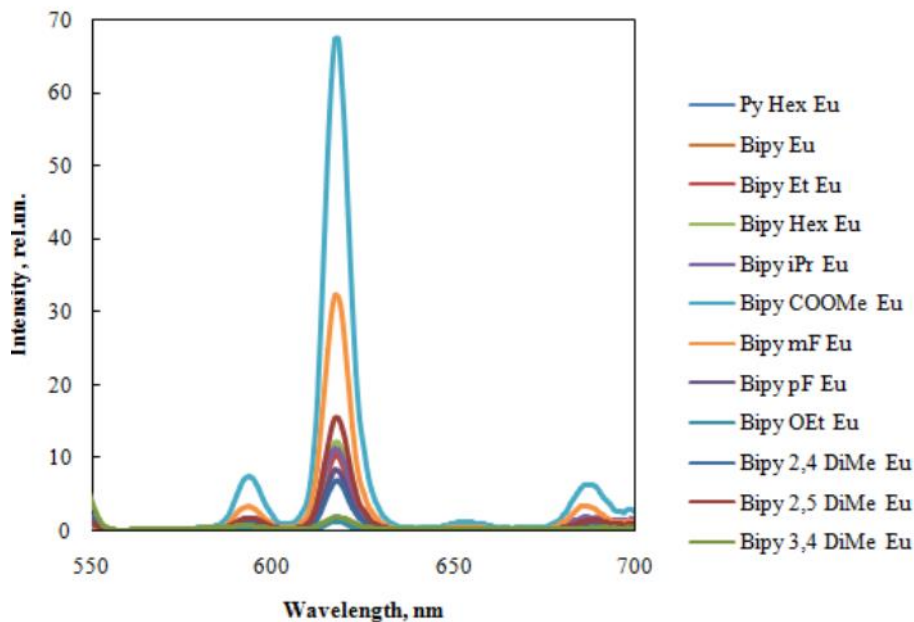


Figura 2.3.7 Espectro de emisión de diferentes compuestos de coordinación de Eu(III)

Para comprender la interacción entre la materia y la luz ésta se describe como una onda compuesta por dos campos perpendiculares entre sí, uno eléctrico y uno magnético, oscilando en el tiempo; en un átomo la absorción y emisión de fotones se lleva a cabo mediante transiciones que son consecuencia de la interacción de sus electrones con el campo eléctrico de la luz a través de un dipolo eléctrico o bien, de la interacción de sus electrones con el campo magnético de la luz por medio de un dipolo magnético. Debido a la regla de selección de Laporte, la cual indica que en compuestos centrosimétricos las transiciones por dipolo eléctrico entre orbitales de la misma simetría están prohibidas, y a la poca intensidad que generan de las transiciones por dipolo magnético (si bien se encuentran permitidas), la absorción de las transiciones $f \rightarrow f$ en los iones lantánidos es muy baja y presentan coeficientes de absorptividad molar muy pequeños ($\epsilon \approx 10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) a comparación de las moléculas orgánicas con transiciones entre orbitales de diferente simetría (de $\pi \rightarrow \pi^*$ con $\epsilon \approx 100,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^{14, 15, 19}. Aunque en los compuestos de coordinación las interacciones no centrosimétricas y el acoplamiento vibracional relajan las reglas de selección, la absorptividad molar de los iones sigue siendo muy baja de tal suerte que es necesario utilizar otros métodos para promover electrones en los iones lantánidos y generar fluorescencia.

2.4 Efecto antena

En 1941, Weissman logró sensibilizar eficientemente compuestos de coordinación con europio y salicilaldehído. En su trabajo dedujo que la excitación del sistema interno del europio es provocada por una absorción de luz en una región externa²⁷; este fenómeno se denominó posteriormente como efecto antena. Es una manera eficiente de sensibilizar a los iones lantánidos que consiste en utilizar un cromóforo que transfiera su energía al ion lantánido; estos cromóforos son moléculas orgánicas con grandes coeficientes de absorción, generalmente en el ultravioleta ²⁸.

El proceso se describe a continuación: El ligante orgánico es excitado del estado basal al estado S_1 que puede ser desactivado por transiciones no radiativas o por medio de entrecruzamiento entre sistemas tal que la energía se transfiere al estado triplete T_1 ; el estado triplete transfiere la energía a uno de los estados excitados 4f del ion lantánido y finalmente se presenta luminiscencia por la transferencia de energía de dicho estado excitado al estado basal del ion ²⁹. Si bien la transferencia de energía puede darse a partir del estado S_1 de la molécula orgánica al estado 4f, experimentalmente se ha demostrado que la mayoría de las veces la transferencia de energía se da por parte el estado triplete que tiene mayores tiempos de vida respecto al singulete ^{14, 19} (Fig. 2.4.1).

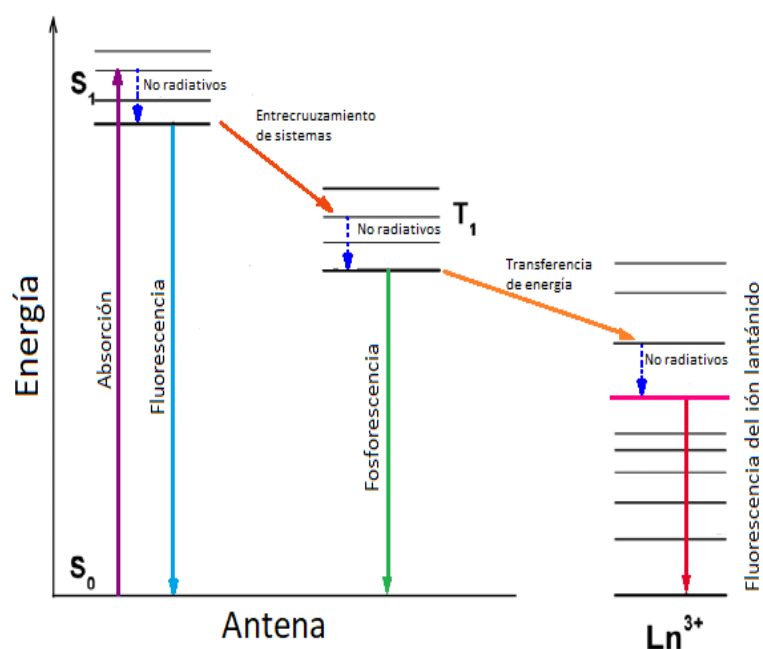


Figura 2.4.1 Diagrama del proceso de transferencia de energía en el efecto antena de una molécula orgánica a un ion lantánido (Ref. 29)

Experimentalmente se ha determinado que hay una diferencia de energía óptima entre el nivel energético donador (T_1 de la molécula orgánica) y el nivel energético aceptor que se encuentra aproximadamente entre 2000 y 3500 cm^{-1} (en algunos casos es posible desde 1500 cm^{-1}). Si la diferencia de energía entre ellos es muy grande, el solapamiento entre ambos estados disminuye favoreciendo la emisión del compuesto orgánico y los caminos no radiativos; por otro lado si la diferencia de energía es muy pequeña, existe un “back transfer” y la energía transferida al lantánido se regresa al estado triplete del ligante; si el estado donador se encuentra por debajo del estado emisor, no ocurre ningún tipo de transferencia ^{14, 19, 28, 29}.

El proceso de transferencia de energía del ligante al ion lantánido suele explicarse mediante dos procesos: el Dexter, donde el electrón que se encuentra en el nivel donador de la antena es transferido al estado aceptor del ion lantánido al mismo tiempo que el electrón del estado basal del ion lantánido es transferido al estado basal de la molécula orgánica, y el Förster, donde al momento en que el electrón del nivel donador del ligante regresa al estado basal, gracias a una interacción coulombica y un acoplamiento dipolo-dipolo, un electrón del estado basal del ion lantánido es promovido a un estado excitado (Fig. 2.4.5). Ambos procesos dependen del solapamiento entre los estados del metal y el ligante así como de la distancia ligante-metal tal que a mayor distancia, la transferencia de energía decae; el proceso Dexter es más sensible a la distancia respecto al Förster. Un tercer mecanismo menos común es por transferencia de carga, similar al Dexter pero en este caso ocurre una reducción del metal y la oxidación del ligante que la mayoría de las veces regresan a su estado inicial gracias a la transferencia de electrones.

En los iones lantánidos el proceso más común es el Förster debido a que las interacciones entre el ion lantánido y el ligante son de origen coulombico ^{14, 30}.

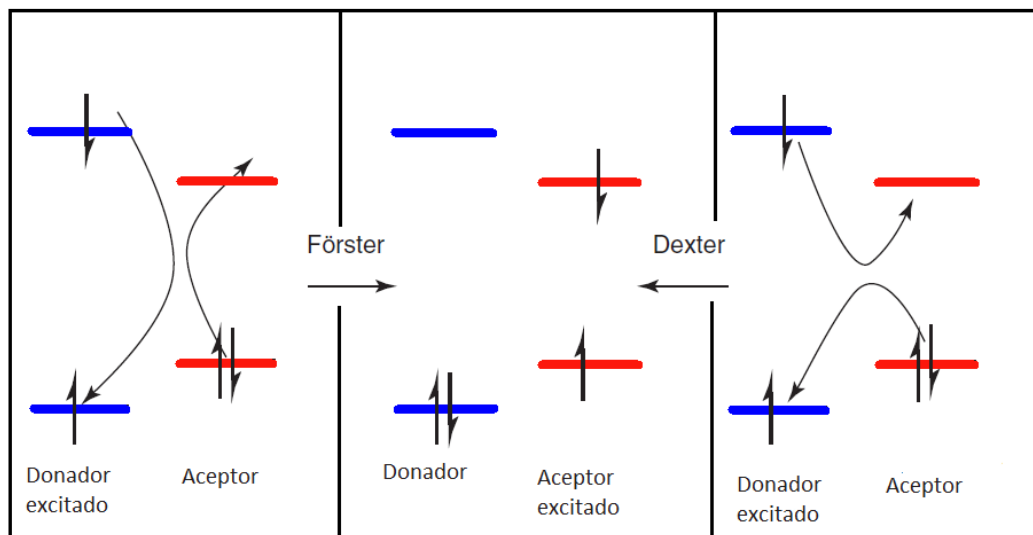


Figura 2.4.5. Mecanismos de transferencia de energía de un donador a un aceptor. (Ref. 1)

2.5 Eficiencia de la luminiscencia

2.5.1 Definición y medición

Para el desarrollo de nuevos compuestos luminiscentes con iones lantánidos, se busca que los compuestos sean eficientes en transformar la energía que reciben en emisión de luz. La medición de dicha eficiencia se lleva a cabo a través del rendimiento cuántico, definido como la relación entre el número de fotones emitidos por el compuesto y el número de fotones absorbidos o bien como el cociente entre la rapidez con la cual ocurre la fluorescencia y la cual los estados excitados son despoblados, incluyendo todos los procesos mediante los

$$\varphi = \frac{\text{fotones emitidos}}{\text{fotones absorbidos}} = \frac{k_{\text{fluorescencia}}}{\sum k_{\text{radiativos}} + \sum k_{\text{no-radiativos}}}$$

cuales se pierde la energía: luminiscencia, modos vibracionales, procesos de transferencia electrónica y otras formas no radiativas ^{1, 15}.

La medición del rendimiento se lleva a cabo ya sea por medio de una referencia o utilizando una esfera de integración. Cuando se realiza con referencia, se hace uso de un compuesto cuyo rendimiento ha sido previamente determinado, mayor al 80%, y su emisión es en el mismo rango que el de la muestra a determinar; el rendimiento se obtiene comparando las áreas bajo la curva de emisión de la referencia y la muestra problema, tal que:

$$\varphi = \frac{(A_{muestra\ problema})(\varphi_{referencia})}{A_{referencia}}$$

Cuando se realiza mediante esfera de integración se utiliza una esfera hecha a base de algún material altamente reflejante tal que toda la luz emitida por el compuesto es dirigida al detector ³¹.

$$\varphi = \frac{A_{emisión}}{A_{absorción}}$$

Una tercera forma de definir el rendimiento cuántico tiene que ver con los tiempos de vida de un estado excitado de tal manera que:

$$\varphi = \frac{\tau^1}{\tau_0^1}$$

Donde $\tau^1 = k_{total}^{-1}$ y $\tau_0^1 = k_{fluorescencia}^{-1}$ con k_{total} = La suma de las constantes de todos los procesos de relajación del estado excitado y k_f = La constante de fluorescencia.

De lo anterior se entiende que el tiempo de vida es la relación entre el tiempo que dura el estado excitado teniendo en cuenta todos los procesos de relajación radiativos y no radiativos respecto al tiempo que duraría en presencia únicamente de fluorescencia ²⁵. τ_0^1 depende de los alrededores del ion y el índice de refracción y entre los métodos disponibles para calcularlo se encuentran los coeficientes derivados de parámetros de Judd-Ofelt, una ecuación dependiente de parámetros obtenidos del espectro de emisión y su determinación experimental a partir del espectro de absorción ³².

2.5.2 Mecanismos de desactivación

La eficiencia de la luminiscencia nunca es del 100% debido a la presencia inminente de procesos no radiativos a través de los cuales también se lleva a cabo la pérdida de energía. Los factores que pueden alterar el rendimiento cuántico son muy diversos y hoy en día no se comprenden del todo debido a la complejidad del sistema en conjunto, tal que es muy difícil predecir si un compuesto de coordinación va a ser eficiente o no. En general, para maximizar la luminiscencia de materiales con iones lantánidos se deben cumplir dos requisitos: los alrededores del centro metálico deben absorber mucha energía y las pérdidas en la transferencia de energía así como los decaimientos no radiativos del estado excitado del metal deben ser minimizados ¹⁴.

Uno de los factores más importantes que favorecen el apagamiento de la fluorescencia es la desactivación por acoplamiento vibracional. La energía de osciladores como OH, NH y en algunos casos CH es similar a la del estado emisor de varios iones lantánidos, tal que cuando el complejo tiene coordinadas moléculas de agua u otro disolvente como etanol, o bien se encuentra en disolución, la pérdida de energía se da a través de los niveles vibracionales de estas moléculas en lugar de la luminiscencia (Fig. 2.5.2.1).

Para minimizar dicho efecto, se recomienda el uso de ligandos multidentados que saturan la esfera de coordinación del ion lantánido, voluminosos para mantener la mayor distancia posible entre el ion y el disolvente e inclusive el uso de disolventes deuterados para mejorar significativamente el rendimiento. También puede ser recomendable modificar los ligandos para que en lugar de enlaces CH presenten enlaces CF cuyas transiciones vibracionales son de menor energía ^{7, 9, 14, 33}.

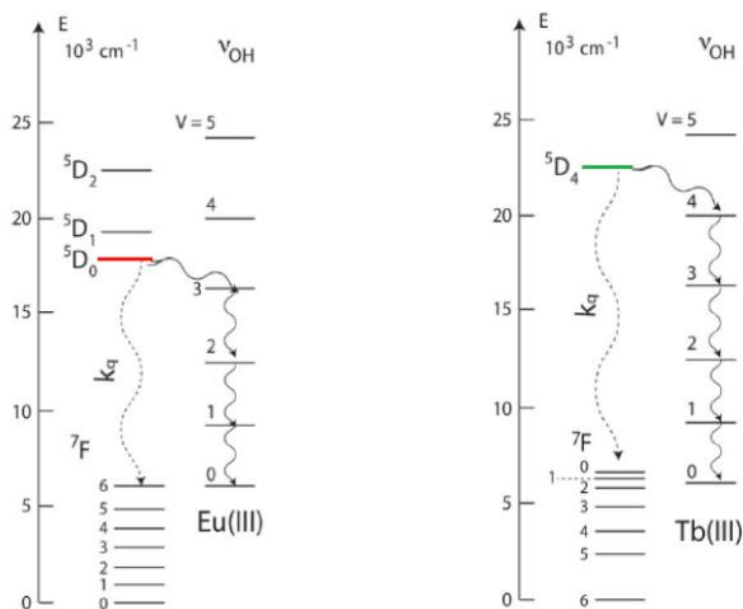


Figura 2.5.2.1 Desactivación vibracional de los estados excitados Eu(III) y Tb(III) por osciladores de alta energía.

Para cumplir con el primer requisito en la eficiencia de la luminiscencia en compuestos con lantánidos, se hace uso de una gran variedad de sensibilizadores que fungan como antenas, la mayoría de ellos son ligantes polidentados con el fin de encapsular al ion metálico y aislarlo de su entorno. Algunos ejemplos son las bases de Schiff ³⁴, criptatos, macrociclos, podatos ⁹, ligantes organometálicos ³⁵; los betadicetonatos son compuestos orgánicos que han sido empleados ampliamente para la sensibilización efectiva de iones lantánidos desde que en 1941 se describió por primera vez el efecto antena con este tipo de ligantes ^{7, 27, 36}.

2.6 Complejos del tipo [Ln(Cum)₃(S)(H₂O)] desarrollados en el grupo de investigación.

Las cumarinas son una familia de moléculas orgánicas (1,2-benzopironas), que se encuentran en plantas; poseen diversas aplicaciones debido a sus propiedades medicinales (anticoagulantes, antiinflamatorios y anticancerígenos, entre otras ³⁷) y sus propiedades luminiscentes ^{38, 39}. Su uso en química de coordinación se ha enfocado en la actividad

biológica que pueden presentar algunos de sus compuestos y recientemente han sido utilizados como sustituyentes en compuestos sensibilizadores de iones lantánidos, a continuación se muestran ejemplos de los compuestos utilizados (Fig. 2.5.2.2).

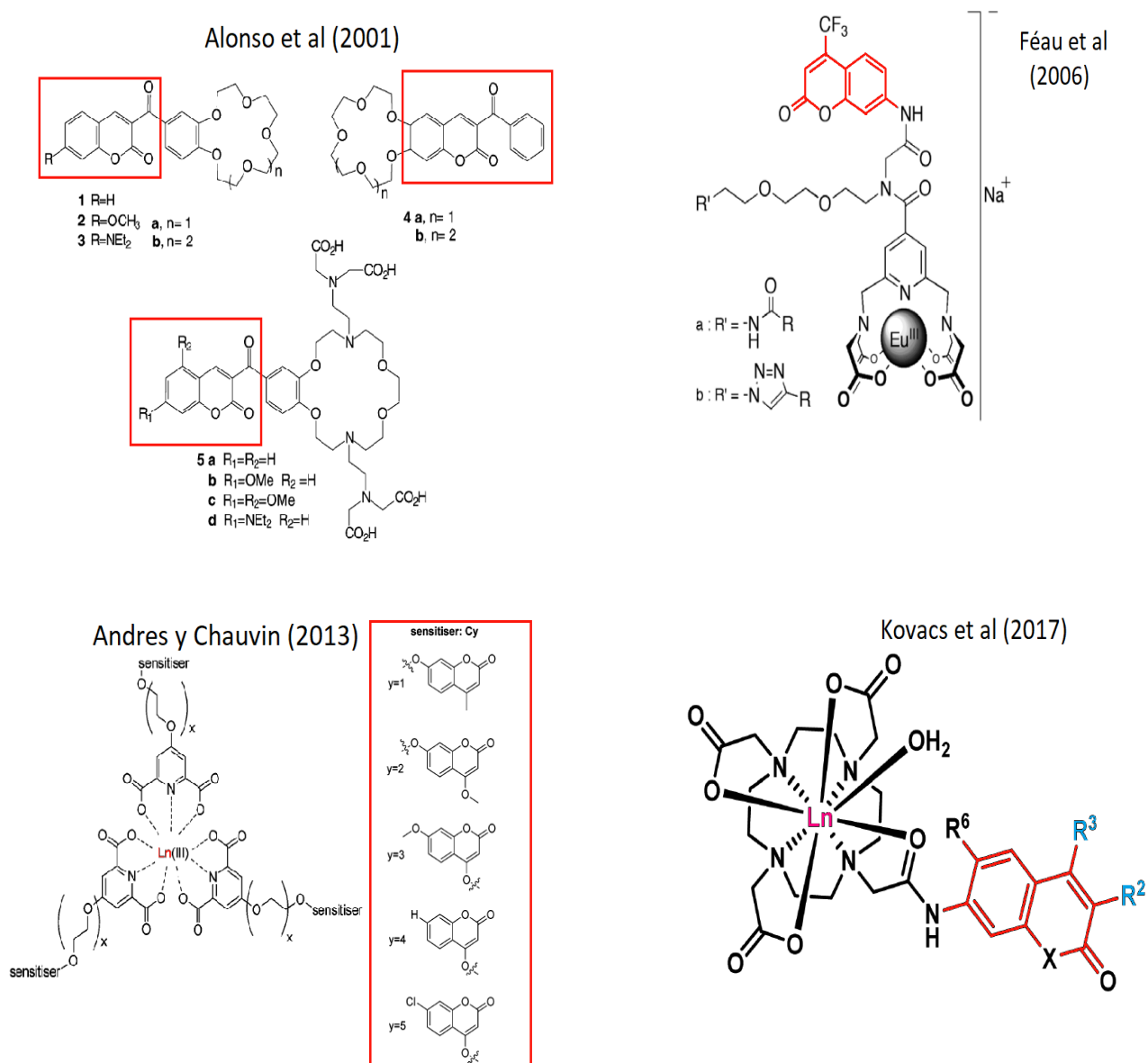


Fig. 2.5.2.2 Moléculas con derivados de cumarina utilizados en la sensibilización de iones lantánidos.

No obstante, el uso de derivados de cumarina como sensibilizador directo de iones lantánidos ha sido escaso y sus rendimientos no habían resultado prometedores hasta 2017, cuando Guzmán et al, desarrollaron una serie de compuestos con la serie de lantánidos y 3-

acetil-4-hidroxicumarina como antena. Se obtuvieron 13 compuestos de los cuales 5 fueron sensibilizados en disolución Ln (Cum)₃(S)(H₂O) Ln=Eu, Sm, Tb, Dy, Tm y S=EtOH, MeOH a pesar de tener en su esfera de coordinación una molécula de agua y una de disolvente, las cuales son grandes apagadores de la luminiscencia, resultando que la cumarina presenta un excelente efecto antena.

Dichos complejos tuvieron rendimientos cuánticos muy altos respecto a la literatura y son potencialmente útiles para el desarrollo de LED's y otras aplicaciones ya que además presentaron una gran estabilidad ⁸ (Fig. 2.5.2.3).

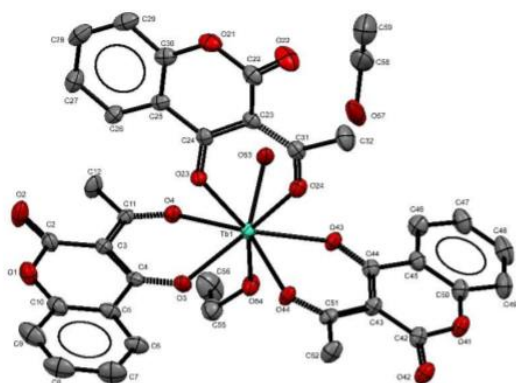


Figura 7.5.8 Estructura molecular del compuesto TbCum (9).



Figura 2.5.2.3. a) Estructura de compuesto de Tb(III) con 3-acetil-4-hidroxicumarina b) Disoluciones en etanol de Cum, y compuestos de Sm(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III) y Tm(III) con dicho ligante. (Ref. 8)

Por otro lado, recientemente se ha hecho uso de ligantes auxiliares en el desarrollo de nuevos materiales luminiscentes con iones lantánidos con el fin de eliminar moléculas de disolvente coordinadas al centro metálico que favorecen el apagamiento de la fluorescencia. Sá et al (1999) presentaron el diseño de compuestos con betadicetonatos y derivados de fenantrolina como ligante auxiliar con europio ⁴⁰. Se observó una mejora en el rendimiento cuántico de los compuestos con fenantrolina respecto a los que contenían agua. En 2004 Bellusci et al sintetizaron compuestos de la forma [Ln(acac)₃X] donde X= derivados de 1,10-fenantrolina o de bipyridina (Fig. 5.5.2.4 a); concluyeron que las fenantrolinas sustituidas con electrodonadores no se coordinan al centro metálico ⁷. En 2010 Gawryszewska et al

reportaron compuestos con dimetil(fenilsulfonil)amidofosfato (HSP) y fenantrolina o bipyridina para la sustitución de moléculas de disolvente (Fig. 2.5.2.4 b); no observaron una mejora debido al acoplamiento de los ligandos con el agua coordinada al centro metálico; observaron que se podía sensibilizar el compuesto excitando a menores longitudes de onda gracias a los niveles energéticos de los ligandos auxiliares ¹⁰.

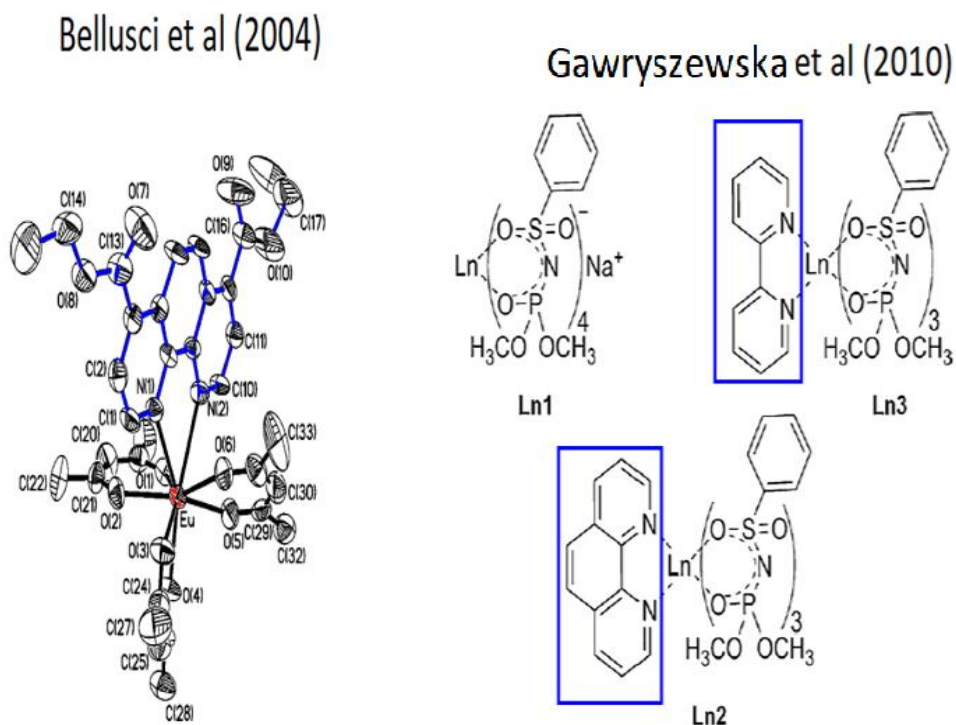


Figura 5.5.2.4 Compuestos sintetizados utilizando bipyridina y fenantrolina como ligante auxiliar.

3. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

Objetivos:

El objetivo general de este proyecto de investigación es realizar un estudio comparativo entre las propiedades luminiscentes de compuestos de coordinación con iones lantánidos ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ y Tm) en presencia de diferentes ligantes auxiliares.

Para alcanzar este objetivo, se establecieron los siguientes objetivos particulares:

- Síntesis de los compuestos de coordinación de la forma $[\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{Fen})]$ y $[\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{BatoF})]$ donde $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ y Tm , $\text{Cum} = 3\text{-acetil-4-hidroxycumarina}$, $\text{Fen} = 1,10\text{-fenantrolina}$ y $\text{BatoF} = 4,7\text{-difeníl-1,10-fenantrolina}$ (batofenantrolina).
- Caracterización de los compuestos mediante análisis elemental, espectroscopía vibracional (IR), espectrometría de masas, susceptibilidad magnética, difracción de rayos X de monocristal y espectroscopía de absorción (UV).
- Medición de las propiedades luminiscentes (en disolución) de los compuestos sintetizados en este trabajo.
- Comparar los espectros de emisión y rendimientos cuánticos con sus análogos reportados en 2017 por Guzmán-Méndez et al.⁸

Hipótesis:

Los compuestos de coordinación de la forma $[\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{S})_n]$, $\text{S} = \text{EtOH}, \text{H}_2\text{O}$, presentan en su esfera de coordinación moléculas de disolvente que favorecen el apagamiento de la fluorescencia. Al ser sustituidas estas moléculas por un ligante auxiliar tipo N-N, se observará una mejora en sus propiedades luminiscentes.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Reactivos y disolventes

Para la síntesis del ligante se utilizó 4-hidroxycumarina (Sigma Aldrich), piridina (Sigma Aldrich), anhídrido acético, piperidina y etanol grado reactivo 99.9% (JT Baker).

En la síntesis de los compuestos de coordinación se utilizaron las sales $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Tm}$) (Sigma Aldrich), una solución 0.5 M de metóxido de sodio (Sigma Aldrich), etanol grado reactivo 99.9% (JT Baker) y etanol anhidro (Sigma Aldrich) así como 1,10-fenantrolina (Sigma Aldrich) y 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (Sigma Aldrich)

Los estudios de fotoluminiscencia se realizaron con etanol HPLC (Sigma Aldrich)

4.2 Equipos

Análisis elemental: Analizador elemental Perkin 2400 para C, H, N y S. Unidad de Servicios de Apoyo a la Industria y a la Investigación (USAI). Edificio H- Mario Molina, Facultad de Química de la UNAM.

Espectroscopía vibracional: Espectrómetro FTIR Spectrum Two de Perkin Elmer. Laboratorio C-2, Edificio C, Facultad de Química.

Espectrometría de masas-MALDI-TOF: Espectrómetro 4700 Proteomics Analyzer de Applied Biosystems. Unitat d'Espectrometria de Masses de Caracterizació Molecular CCiTUB, Facultat de Química, Universitat de Barcelona.

Susceptibilidad magnética: Balanza de susceptibilidad magnética Mark 1 Sherwood Scientific. Lab. C-2, Edificio C, Facultad de Química.

Espectroscopía electrónica de absorción en disolución: Espectrofotómetro Agilent 8453, Lab. 216, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Unidad de Estudios de Posgrado, Facultad de Química de la UNAM.

Determinación de estructuras de rayos X de monocristal: Difractómetro Stadivari, con una radiación Ag- α . Instituto de Física Luis Rivera Terrazas, BUAP, Cd. de Puebla

Fotoluminiscencia en disolución: Espectrofotómetro de Fluorescencia Cary Eclipse de Agilent. Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Unidad de Estudios de Posgrado, Facultad de Química de la UNAM.

4.3 Síntesis del ligante

Se disuelven 3 g (18 mmol) de 4-hidroxycumarina en 2.6 mL (28mmol) de anhídrido acético. En atmósfera inerte se adicionan 23.8 mL de piridina y 1 gota de piperidina como catalizador. La reacción se deja 48 h a 40 °C. La mezcla de reacción se vierte en hielo y se le adiciona HCl hasta pH=2, el precipitado se disuelve en etanol caliente, se adiciona carbón activado y después de 10 min y se filtra en caliente. Se deja enfriar la disolución para que cristalice el producto y se filtra.

HCum: 2.220 g. Rendimiento: 58.8%. Fórmula mínima: $C_{11}H_7NO_4$. RMN- H^1 : δ 8.05 (d, 1H), δ 7.67 (t, 1H), δ 7.32 (d, 1H), δ 7.27 (t, 1H) δ 2.77 (s, 1H). Espectroscopía IR: 1713 (ν C=O lactona), 1607 (ν C=O COCH₃), 1423 (δ_{as} CH₃), 1323(δ_s CH₃). P.F: 136-137 °C.

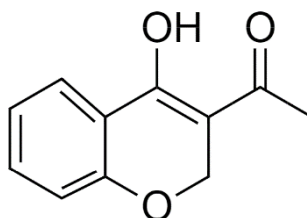


Fig. 4.3.1 Estructura del ligante Cum

4.4 Síntesis de los compuestos de coordinación

4.4.1 Síntesis de $Ln(Cum)_3(S)_2$, S = EtOH, H₂O

Se disuelven 3 mmol (0.612 g) de 3-acetil-4-hidroxycumarina en etanol RA y se adicionan 6 mL de una solución 0.5 M (en metanol) de metóxido de sodio. Aparte se disuelve 1 mmol de $Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (Ln=Eu, Tb, Tm) en etanol RA y se adiciona a la disolución anterior. Se deja 4 h a 60 °C. Se evapora el disolvente de la mezcla de reacción hasta dejar 5

mL aproximadamente y se adiciona agua destilada para precipitar el producto, que se filtra y se seca.

Eu(Cum)₃(S)₂: 0.789 g. Rendimiento: 71.45%

Tb(Cum)₃(S)₂: 0.923 g. Rendimiento: 83.32%

Tm(Cum)₃(S)₂: 0.868 g. Rendimiento: 84.82%

4.4.2 Síntesis de Ln(Cum)₃(Fen)

Se disuelven 3 mmol (0.612g) de 3-acetil-4-hidroxicumarina en etanol anhidro y se adicionan 6 mL de una solución 0.5 M (en metanol) de metóxido de sodio. Aparte de disuelve 1 mmol de Ln(NO₃)₃·xH₂O (Ln=Eu, Tb, Tm) en etanol anhidro, se adiciona a la disolución anterior y se deja 1 h a 60 °C. Pasada la hora se adiciona 1 mmol (0.180 g) de 1,10-fenantrolina previamente disuelta en etanol anhidro y se deja 4 h más a 60 °C. Se evapora el disolvente de la mezcla de reacción hasta dejar 5 mL aproximadamente y se adiciona agua destilada para precipitar el producto, que se filtra y se seca.

Eu(Cum)₃(Fen): 1.050 g. Rendimiento: 86.00%. Fórmula mínima: C₄₅H₃₁N₂O₁₂Eu. Análisis Elemental: Calculado C: 56.31%, H: 3.23%, N: 2.92%. Experimental C: 55.05%, H: 3.68%, N: 3.05%. Espectroscopía IR: 1708 (νC=O lactona), 1610 (νC=O COCH₃), 1466 (δ_{as} CH₃), 1387(δ_s CH₃), 730 y 855 (anillos). Susceptibilidad magnética: 3.28 MB. Espectrometría de masas MALDI-TOF: 739 [Eu(Cum)₂(Fen)⁺], 536 [Eu(Cum)(Fen)²⁺], 761.9 [Eu(Cum)₃-H].

Tb(Cum)₃(Fen): 1.097 g. Rendimiento: 89.65%. Fórmula mínima: C₄₅H₃₁N₂O₁₂Tb. Análisis Elemental: Calculado C: 56.97%, H: 3.27%, N: 2.95%. Experimental C: 56.35%, H: 3.01%, N: 3.09%. Espectroscopía IR: 1708 (νC=O lactona), 1608 (νC=O COCH₃), 1466 (δ_{as} CH₃), 1388(δ_s CH₃), 728 Y 844 (anillos). Susceptibilidad magnética: 10.13 MB. Espectrometría de masas MALDI-TOF: 745 [Tb(Cum)₂(Fen)⁺], 767.0 [Tb(Cum)₃²⁻].

Tm(Cum)₃(Fen): 1.109 g. Rendimiento: 90.66%. Fórmula mínima: C₄₅H₃₁N₂O₁₂Tm. Análisis Elemental: Calculado C: 56.37%, H: 3.23%, N: 2.92%. Experimental C: 56.00%, H: 2.95%, N: 3.07%. Espectroscopía IR: 1708 (νC=O lactona), 1610 (νC=O COCH₃), 1467 (δ_{as} CH₃), 1390(δ_s CH₃), 728 y 848 (anillos). Susceptibilidad magnética: 6.55 MB. Espectrometría de masas MALDI-TOF: 755.0 [Tm(Cum)₂(Fen)⁺], 766.9 [Tm(Cum)₃²⁻].

4.4.3 Síntesis de Ln(Cum)₃(BatoF)

Se disuelven 0.5 mmol del compuesto Ln(Cum)₃(S)₂ en etanol anhidro y se adiciona 0.5 mmol (0.166 g) de 4,7-difenil-1,10-fenantrolina previamente disuelta en etanol anhidro. Se deja 48 h a 60 °C. Se evapora el disolvente de la mezcla de reacción hasta dejar 5 mL aproximadamente y se adiciona agua destilada para precipitar el producto, que se filtra y se seca.

Eu(Cum)₃(BatoF): 0.591 g. Rendimiento: 86.10%. Fórmula mínima: C₅₇H₃₉N₂O₁₃Eu
Análisis Elemental: Calculado C: 62.58%, H: 3.38%, N: 2.56%. Experimental C: 61.90%, H: 3.46%, N: 2.96%. Espectroscopía IR: 1705 (νC=O lactona), 1610 (νC=O COCH₃), 1466 (δ_{as} CH₃), 1388(δ_s CH₃), 702, 836 y 596 (anillos). Susceptibilidad magnética: 3.55 MB. Espectrometría de masas MALDI-TOF: 891.1 [Eu(Cum)₂(BatoF)⁺], 762 [Eu(Cum)₃-H⁻].

Tb(Cum)₃(BatoF): 0.657 g. Rendimiento: 95.60%. Fórmula mínima: C₅₇H₃₇N₂O₁₂Tb.
Análisis Elemental: Calculado C: 62.19%, H: 36.70%, N: 2.55%. Experimental C: 61.53%, H: 3.47%, N: 2.96%. Espectroscopía IR: 1709 (νC=O lactona), 1609 (νC=O COCH₃), 1466 (δ_{as} CH₃), 1389(δ_s CH₃), 704 y 837 (anillos). Susceptibilidad magnética: 9.29 MB. Espectrometría de masas MALDI-TOF: 897.1 [Tb(Cum)₂(BatoF)⁺], 767 [Tb(Cum)₃²⁻].

Tm(Cum)₃(BatoF): 0.483 g. Rendimiento: 70.24%. Fórmula mínima: C₅₇H₃₇N₂O₁₂Tm.
Análisis Elemental: Calculado C: 61.63%, H: 3.33%, N: 2.52%. Experimental C: 60.16%, H: 3.53%, N: 2.65%. Espectroscopía IR: 1709 (νC=O lactona), 1609 (νC=O COCH₃), 1467 (δ_{as} CH₃), 1390(δ_s CH₃), 703, 838 y 595 (anillos). Susceptibilidad magnética: 6.50 MB. Espectrometría de masas MALDI-TOF: 907.1 [Tm(Cum)₂(BatoF)⁺], 778.0 [Tm(Cum)₃⁻].

4.5 Obtención de cristales de los compuestos Ln(Cum)₃(N-N)

Para la obtención de cristales se disuelve el compuesto sintetizado según los incisos 4.4.2 y 4.4.3 (polvo blanco) en etanol anhidro con 5 mL de diclorometano y se deja a evaporación lenta.

4.6 Estudios de luminiscencia

Para los espectros de absorción (UV-Vis) y la determinación de los coeficientes de absorptividad molar se prepararon disoluciones 1x10⁻⁵, 2x10⁻⁵, 3x10⁻⁵, 4x10⁻⁵ y 5x10⁻⁵ mol/L en etanol HPLC.

Para el estudio de las propiedades luminiscentes se utilizaron disoluciones 2×10^{-4} mol/L en etanol HPLC.

A continuación se muestran en la tabla 4.1 los valores obtenidos del análisis elemental.

Tabla 4.1. Valores calculados y experimentales del análisis elemental para los compuestos de coordinación

| Compuesto | %C | | | %H | | | %N | | |
|------------------------------|-------|-------|---------|-------|------|---------|-------|------|---------|
| | Calc. | Exp. | % Error | Calc. | Exp. | % Error | Calc. | Exp. | % Error |
| Eu(Cum) ₃ (Fen) | 56.31 | 55.05 | 2.23 | 3.23 | 3.68 | 6.36 | 2.92 | 3.05 | 4.26 |
| Eu(Cum) ₃ (BatoF) | 62.58 | 61.90 | 1.09 | 3.38 | 3.46 | 2.31 | 2.56 | 2.83 | 9.40 |
| Tb(Cum) ₃ (Fen) | 56.97 | 56.35 | 1.09 | 3.27 | 3.01 | 7.9 | 2.95 | 3.09 | 4.53 |
| Tb(Cum) ₃ (BatoF) | 62.19 | 61.53 | 1.06 | 3.67 | 3.47 | 5.4 | 2.55 | 2.96 | 13.99 |
| Tm(Cum) ₃ (Fen) | 56.37 | 56.00 | 0.66 | 3.23 | 2.95 | 9.49 | 2.92 | 3.07 | 4.89 |
| Tm(Cum) ₃ (BatoF) | 61.63 | 60.16 | 2.39 | 3.33 | 3.53 | 9.29 | 2.52 | 2.65 | 4.91 |

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización de los complejos $[\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{N-N})]$

5.1.1 Espectroscopía IR

Se obtuvieron los espectros vibracionales de la cumarina (Fig. 5.1.1.1) y los ligantes auxiliares (Fig. 5.1.1.2 y 5.1.1.3). Para la cumarina se observa en 1607 cm^{-1} una banda asignada al estiramiento $\text{C}=\text{O}$ correspondiente al grupo acetilo y otra en 1713 cm^{-1} asignada al estiramiento $\text{C}=\text{O}$ de la lactona. También se observan bandas en 1393 y 1423 cm^{-1} correspondientes a las flexiones simétrica y asimétrica del grupo metilo en el acetilo.

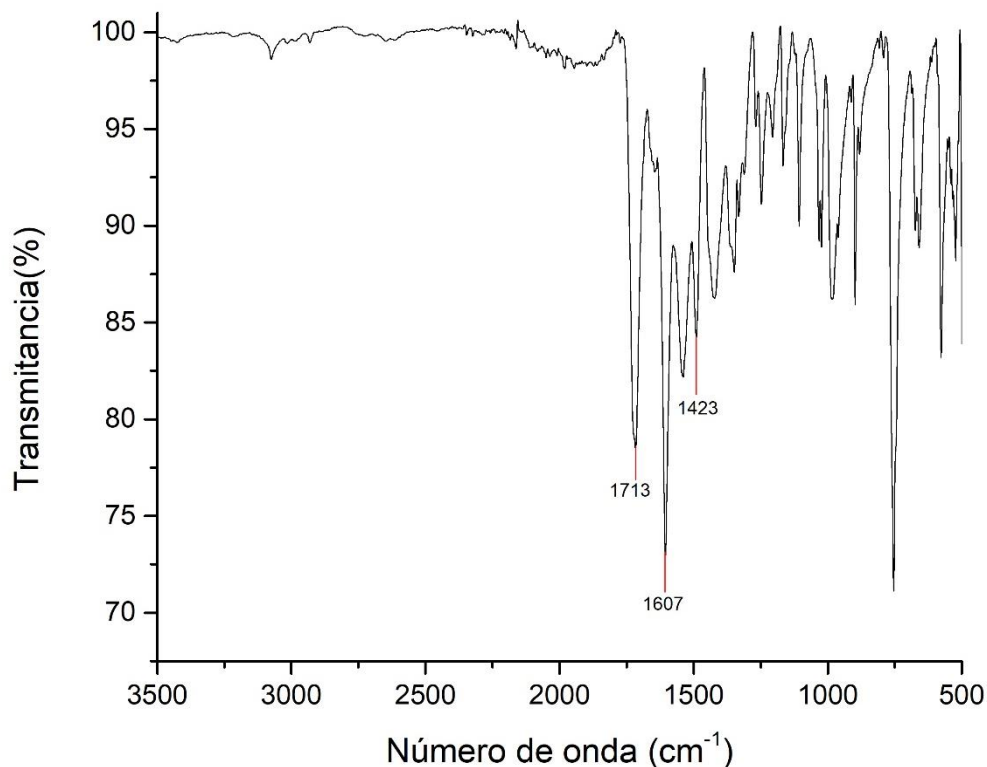


Fig. 8.1.1.1 Espectro vibracional de Cum

En el caso de la 1,10-fenantrolina se puede observar una banda en 1617 cm^{-1} que corresponde al estiramiento $\text{C}=\text{N}$ y en 1587 , 1560 , 1502 y 1421 cm^{-1} correspondientes al estiramiento $\text{C}=\text{C}$. Las dos bandas en 1138 y 1093 cm^{-1} corresponden a deformaciones de los hidrógenos fuera del plano debido a vibraciones del anillo; la banda en 849 cm^{-1} es el

movimiento de los hidrógenos hacia el centro y la de 735 cm^{-1} corresponde a movimientos de hidrógenos fuera del plano en anillos heterocíclicos⁴¹. Estas dos bandas se usarán para detectar la presencia de la fenantrolina en los complejos, ya que son las de mayor intensidad.

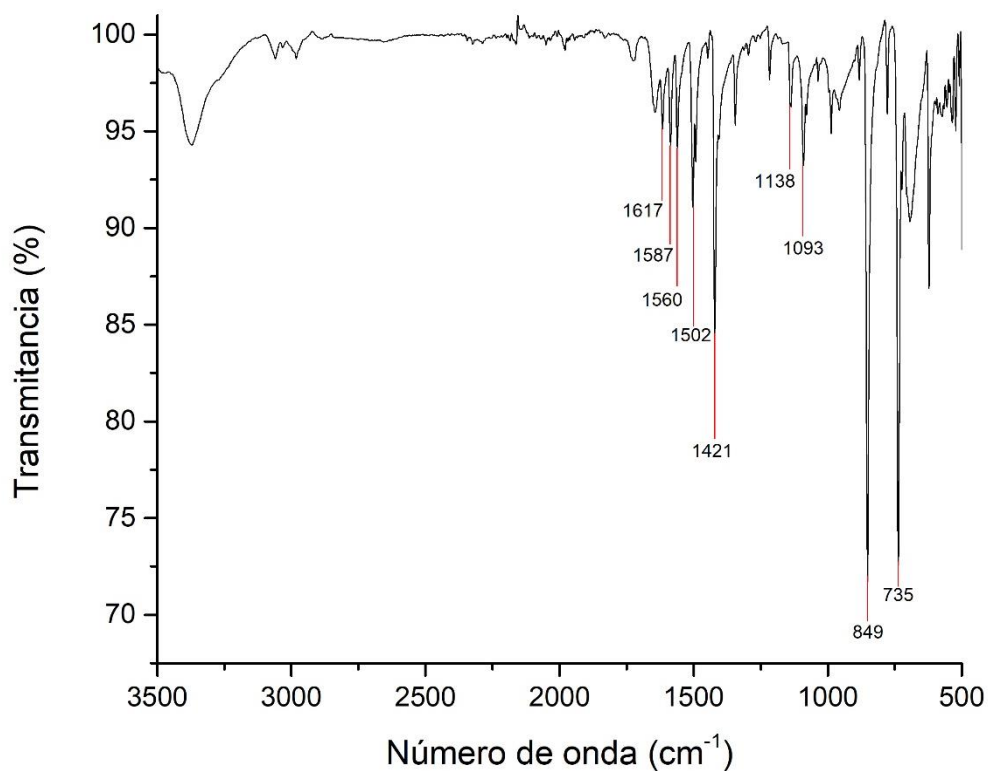


Fig. 8.1.1.2 Espectro vibracional de Fen

En la batofenantrolina se observan bandas en 1608, 1554, 1487, 1412, 1156, 1072, 840 y 765 cm^{-1} con la misma asignación que en la fenantrolina así como una banda muy intensa en 699 cm^{-1} debido a la monosustitución de los anillos aromáticos de las posiciones 4 y 7⁴¹.

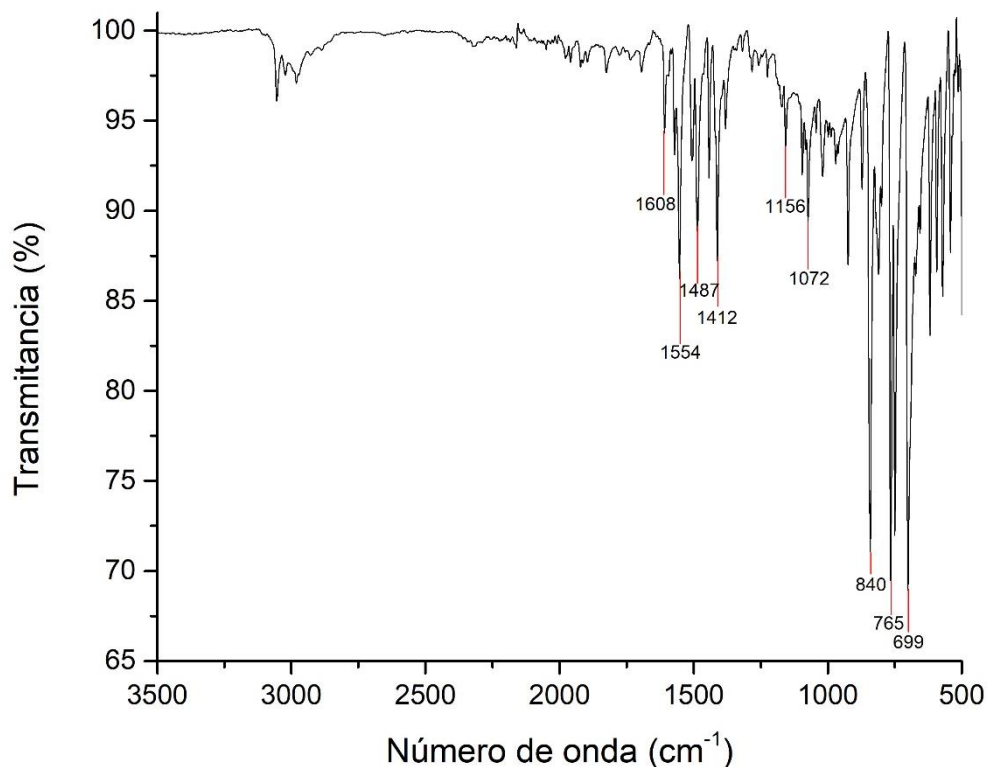


Fig. 4.1.1.3 Espectro vibracional de BatoF

En todos espectros de los compuestos de la forma $\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{Fen})$ (Fig. 5.1.1.4) y $\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{BatoF})$ (Fig. 5.1.1.5) se observaron las bandas correspondientes a la cumarina (Tabla 5.1.1.1). En el caso de la vibración $\text{C}=\text{O}$ correspondiente al acetilo, casi no se observa un desplazamiento a menores longitudes de onda debido a que el enlace de las cumarinas con el centro metálico es predominantemente iónico.

Al comparar los compuestos $\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{Fen})$ con sus análogos sin fenantrolina, se puede observar la aparición de dos bandas alrededor de 730 y 845 cm^{-1} correspondientes a vibraciones de los anillos de la fenantrolina. En el caso de los compuestos $\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{BatoF})$ se observa la aparición de una banda correspondiente a la monosustitución de los anillos aromáticos que se encuentran en las posiciones 4 y 7 de la batofenantrolina alrededor de 700 cm^{-1} y la banda en 836 cm^{-1} correspondiente a vibraciones de los anillos de la fenantrolina (Tabla 5.1.1.2).

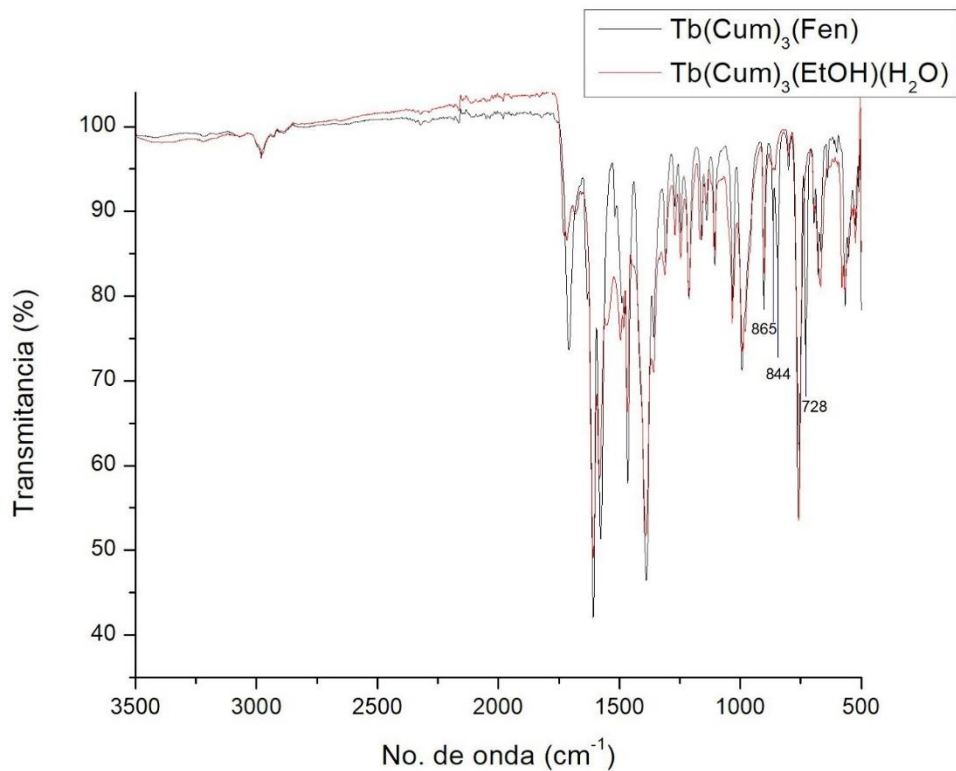


Fig. 5.1.1.4 Espectro vibracional de Tb(Cum)₃(Fen)

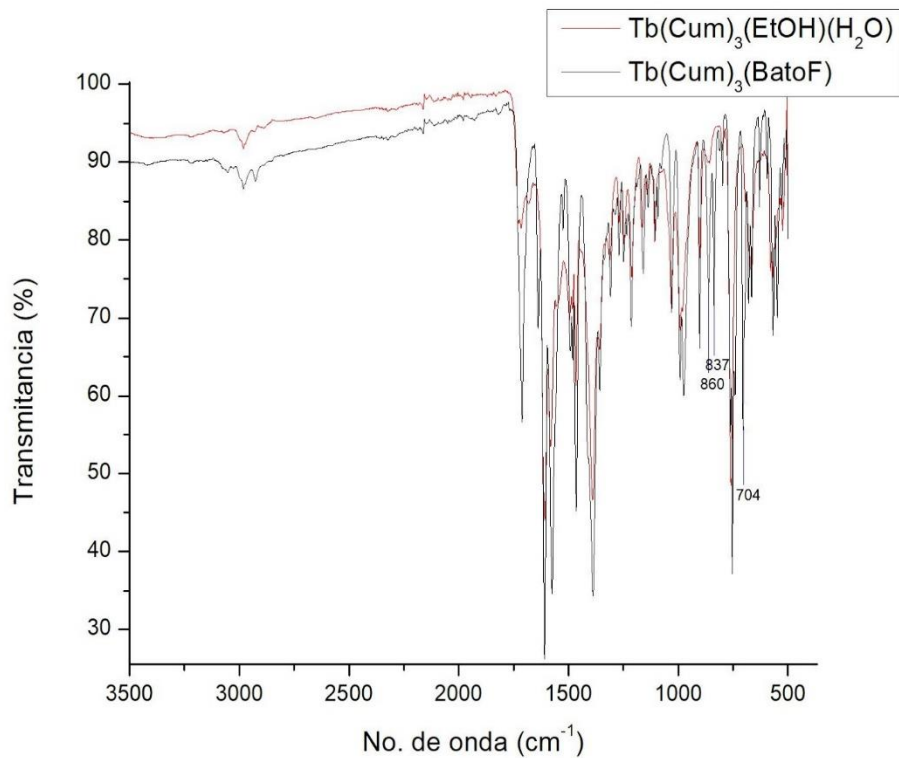


Fig. 5.1.1.4 Espectro vibracional de Tb(Cum)₃(BatoF)

Tabla 5.1.1.1 Señales presentes en los espectros vibracionales correspondientes al ligante Cum de los compuestos de coordinación

| | $\nu\text{C=O}$ (lactona) | $\nu\text{C=O}$ (COCH ₃) | δ_{as} CH ₃ | δ_{s} CH ₃ |
|------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| HCum | 1713 | 1606 | 1423 | 1393 |
| Eu(Cum) ₃ (Fen) | 1708 | 1610 | 1466 | 1387 |
| Eu(Cum) ₃ (BatoF) | 1705 | 1609 | 1466 | 1388 |
| Tb(Cum) ₃ (Fen) | 1708 | 1608 | 1466 | 1389 |
| Tb(Cum) ₃ (BatoF) | 1709 | 1609 | 1466 | 1389 |
| Tm(Cum) ₃ (Fen) | 1708 | 1610 | 1467 | 1390 |
| Tm(Cum) ₃ (BatoF) | 1709 | 1609 | 1467 | 1390 |

Tabla 5.1.1.2 Señales presentes en los espectros vibracionales correspondientes a los ligantes auxiliares Fen y BatoF de los compuestos de coordinación.

| | Fen | | BatoF | |
|------------------------------|---------------------------|-------------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| | $\nu\text{H-C}$ (anillos) | $\nu\text{H-C}$ (heterociclo) | anillos monosustituidos | $\nu\text{H-C}$ (heterociclo) |
| Ligantes | 737 | 855 | 701 | 840 |
| Eu(Cum) ₃ (Fen) | 730 | 847 | --- | --- |
| Eu(Cum) ₃ (BatoF) | --- | --- | 702 | 836 |
| Tb(Cum) ₃ (Fen) | 728 | 844 | --- | --- |
| Tb(Cum) ₃ (BatoF) | --- | --- | 704 | 837 |
| Tm(Cum) ₃ (Fen) | 728 | 848 | --- | --- |
| Tm(Cum) ₃ (BatoF) | --- | --- | 703 | 838 |

Los espectros vibracionales de los compuestos con europio y tulio son análogos a los espectros de los compuestos con terbio y se encuentran en el anexo 8.2.

5.1.2 Susceptibilidad Magnética

En la caracterización de los compuestos de coordinación con iones lantánidos, los cuales presentan paramagnetismo (con excepción de lantano y lutecio), el momento magnético es un parámetro que permite conocer el número de electrones desapareados del centro metálico.

Se determinó el momento magnético de los compuestos de coordinación con el método de la balanza de Gouy y se compararon los valores obtenidos (Tabla 5.1.2.1) con lo reportado en la literatura⁴². En todos los casos el valor obtenido experimentalmente se encontró cercano al rango de valores reportados y al comparar los compuestos con Fen y Bato que poseían el mismo ion lantánido, se observó que el valor fue muy similar debido a que el número de electrones desapareados que presenta un ion es independiente del ambiente químico que lo rodea.

Tabla 5.1.2.1. Momentos magnéticos obtenidos para los compuestos de coordinación y el valor reportado en la literatura.

| Compuesto | μ experimental (MB) | μ calculado (MB) | μ esperado ⁴² (MB) |
|------------------------------|-------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| Eu(Cum) ₃ (Fen) | 3.28 | 2.74 | 3.4-3.6 |
| Eu(Cum) ₃ (BatoF) | 3.55 | | |
| Tb(Cum) ₃ (Fen) | 10.13 | 9.72 | 9.4-9.6 |
| Tb(Cum) ₃ (BatoF) | 9.29 | | |
| Tm(Cum) ₃ (Fen) | 6.55 | 7.56 | 7.1-7.4 |
| Tm(Cum) ₃ (BatoF) | 6.50 | | |

El valor calculado se obtuvo a partir de la siguiente ecuación:

$$\mu_{\text{calculado}} = g\sqrt{J(J+1)} \quad \text{y} \quad g = 1 + \frac{(J(J+1) + S(S+1) - L(L+1))}{2J(J+1)}$$

Donde g = factor de Landé, J = momento angular orbital, S = momento angular de espín y L = momento angular orbital.

5.1.3 Espectrometría de masas

De los espectros de masas de los compuestos $\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{Fen})$ y $\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{BatoF})$ se obtuvieron los picos presentados en la tablas 5.1.3.1 y 5.3.1.2 para iones positivos y negativos.

En todos los casos en la detección de iones positivos se observó que el ion predominante (pico base) fue la especie $\text{Ln}(\text{Cum})_2(\text{N-N})^+$ con $(\text{N-N}) = \text{Fen}$ o BatoF ; también se observó en el compuesto $\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{Fen})$ la presencia de la especie Fen-Na^+ ; en los compuestos $\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{BatoF})$ y $\text{Tb}(\text{Cum})_3(\text{BatoF})$ la especie BatoF-Na^+ y en los compuestos con europio la presencia de la especie $\text{Ln}(\text{Cum})(\text{N-N})^{2+}$. En la detección de iones negativos se observó la presencia de la especie Cum desprotonada y la presencia de $\text{Ln}(\text{Cum})_3^-$ para todos los compuestos. Con lo anterior se puede inferir que el compuesto a partir de la cual se forman dichos iones es $\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{N-N})$, teniendo en cuenta que $\text{Ln}(\text{Cum})_2(\text{N-N})^+$ y $\text{Ln}(\text{Cum})_3\text{-H}^-$ son iones que podrían provenir de dicho compuesto bajo dos rupturas diferentes y que tanto Cum^- como $(\text{N-N})\text{-Na}^+$ pueden provenir o bien de impurezas en las muestras o de la ruptura con los iones mencionados anteriormente.

Finalmente, mediante la comparación del patrón isotópico experimental con el calculado, se pudo corroborar la presencia del compuestos esperado (Fig. 5.1.3.3).

Tabla. 5.1.3.1 Picos encontrados para los compuestos $\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{N-N})$ (Iones positivos)

| Compuesto (PM) (g/mol) | Valor del pico (m/Z) | Especie |
|---|----------------------|---|
| $\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})$ (959.7) | 739.0 | $\text{Eu}(\text{Cum})_2(\text{Fen})^+$ |
| | 203.4 | Fen-Na^+ |
| $\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{BatoF})$ (1093.87) | 891.1 | $\text{Eu}(\text{Cum})_2(\text{BatoF})^+$ |
| | 355.1 | BatoF-Na^+ |
| $\text{Tb}(\text{Cum})_3(\text{Fen})$ (948.64) | 745.0 | $\text{Tb}(\text{Cum})_2(\text{Fen})^+$ |
| $\text{Tb}(\text{Cum})_3(\text{BatoF})$ (1100.83) | 897.1 | $\text{Tb}(\text{Cum})_2(\text{BatoF})^+$ |
| | 355.1 | BatoF-Na^+ |
| $\text{Tm}(\text{Cum})_3(\text{Fen})$ (958.65) | 755.0 | $\text{Tm}(\text{Cum})_2(\text{Fen})^+$ |
| $\text{Tm}(\text{Cum})_3(\text{BatoF})$ (1110.84) | 907.1 | $\text{Tm}(\text{Cum})_2(\text{BatoF})^+$ |

Tabla. 5.1.3.2 Picos encontrados para los compuestos Ln(Cum)₃(N-N) (Iones negativos)

| Compuesto (PM) (g/mol) | Valor del pico (m/Z) | Especie |
|--|----------------------|--|
| Eu(Cum) ₃ (Fen)(H ₂ O) (959.7) | 203.4 | Cum ⁻ |
| | 761.9 | Eu(Cum)₃⁻ |
| | 964.9 | Eu(Cum) ₄ ⁻ |
| Eu(Cum) ₃ (BatoF) (1093.87) | 203.3 | Cum ⁻ |
| | 762 | Eu(Cum)₃⁻ |
| | 964.9 | Eu(Cum) ₄ H ⁻ |
| Tb(Cum) ₃ (Fen) (948.64) | 203.4 | Cum ⁻ |
| | 767 | Tb(Cum) ₃ -H ⁻ |
| | 970.9 | Tb(Cum) ₄ -H ⁻ |
| Tb(Cum) ₃ (BatoF) (1100.83) | 203.0 | Cum ⁻ |
| | 767 | Tb(Cum)₃-H⁻ |
| | 970.9 | Tb(Cum) ₄ ⁻ |
| Tm(Cum) ₃ (Fen) (958.65) | 203.0 | Cum ⁻ |
| | 776.9 | Tm(Cum)₃-H⁻ |
| | 980.9 | Tm(Cum) ₄ ⁻ |
| Tm(Cum) ₃ (BatoF) (1110.84) | 203.4 | Cum ⁻ |
| | 778.0 | Tm(Cum)₃⁻ |
| | 981.0 | Tm(Cum) ₄ ⁻ |

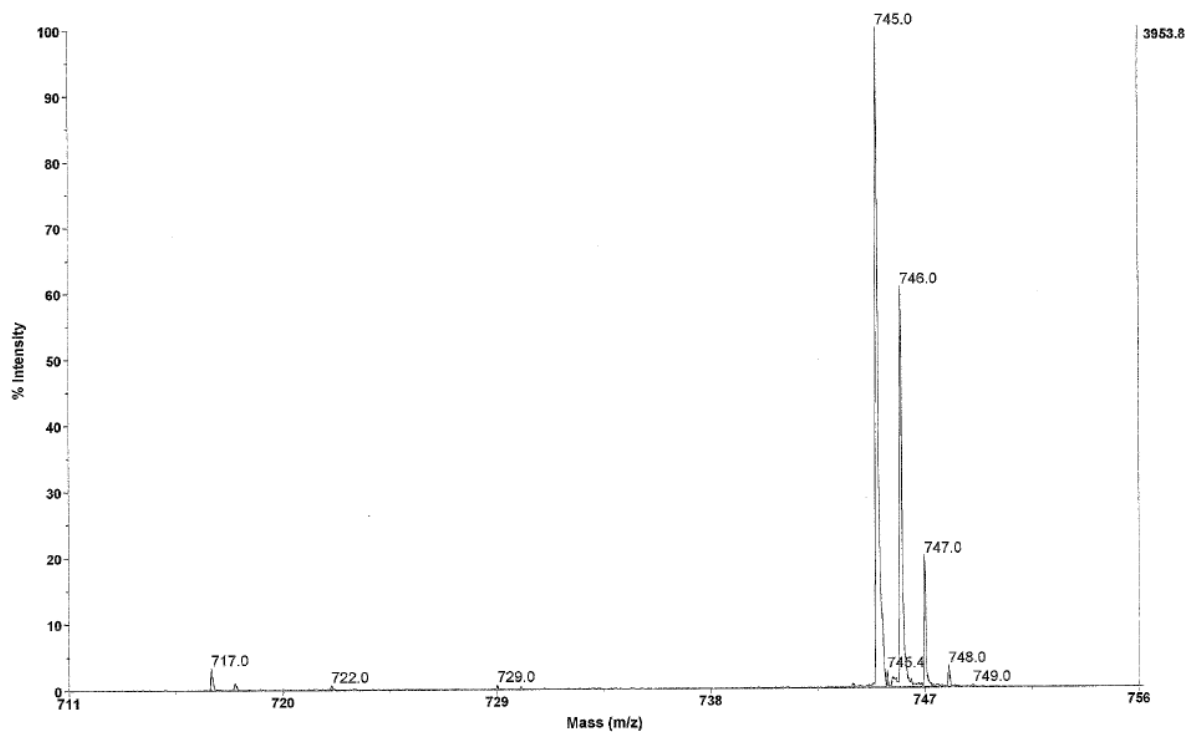


Fig. 5.1.3.1 Espectro de masas (iones positivos) de $Tb(Cum)_3(Fen)$

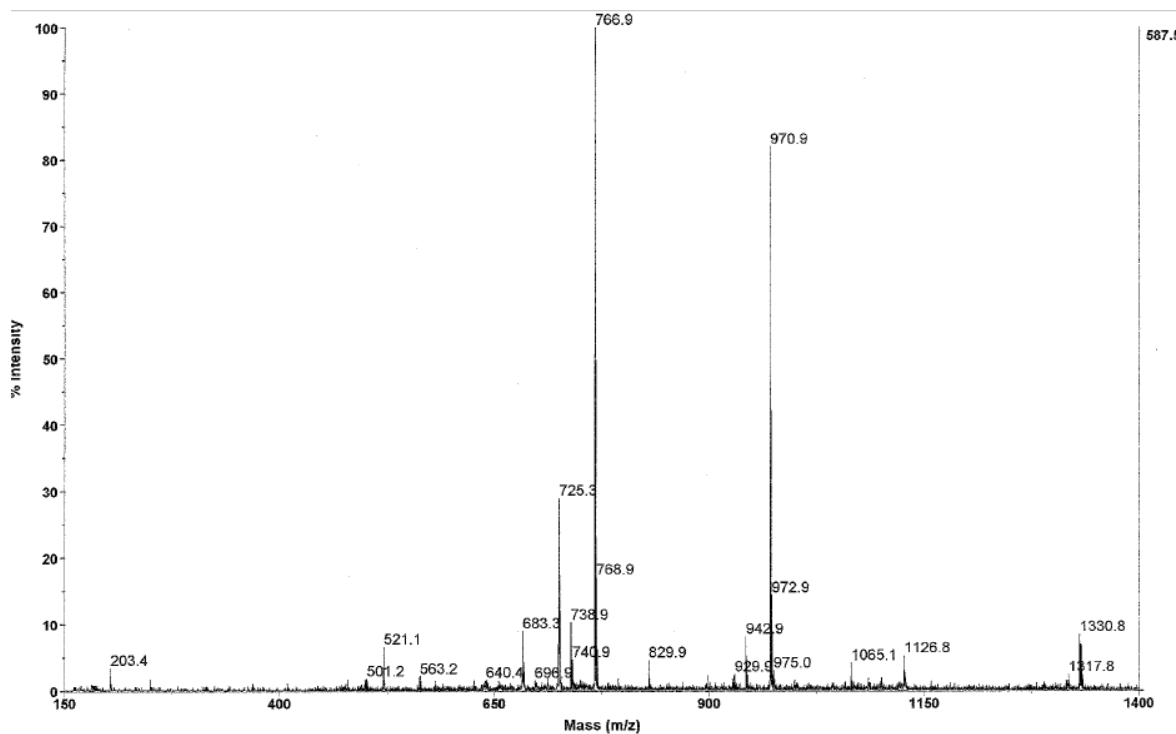


Fig. 5.1.3.2 Espectro de masas (iones negativos) de $Tb(Cum)_3(Fen)$

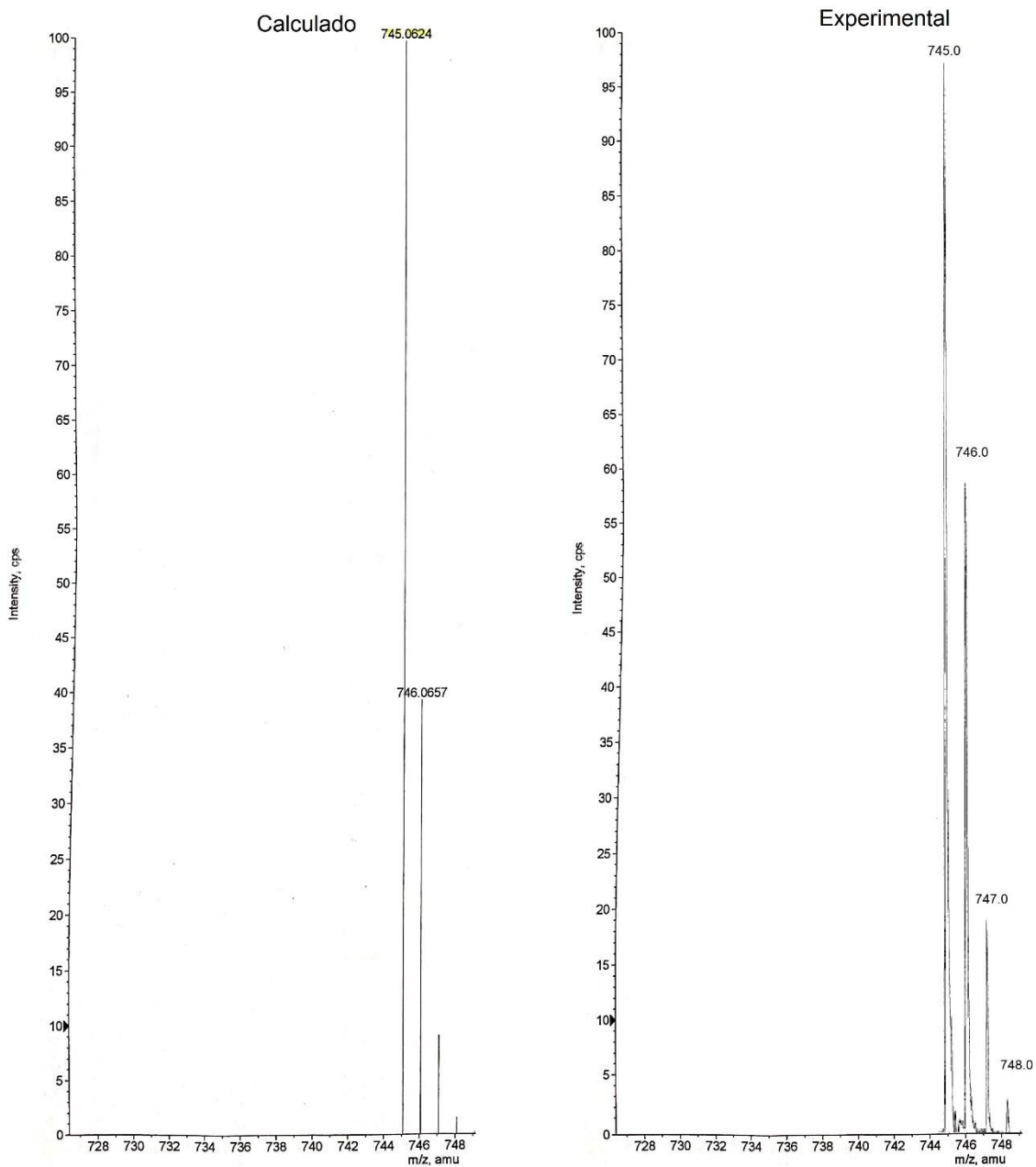


Fig. 5.1.3.3 Patrón isotópico de $Tb(Cum)_3(Fen)$

El resto de los espectros de masas para los compuestos caracterizados se encuentran en el anexo 8.3.

5.1.4 Estructuras cristalinas

Se logró obtener la estructura cristalina de los seis compuestos de coordinación mediante difracción de rayos X (Figs. 5.1.4.2-5.1.4.7) (Ver en anexo 8.4 la información cristalográfica). Con excepción de $\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{Fen})$ la estructura molecular de los compuestos presentan ocho enlaces al centro metálico donde seis de ellos corresponden a tres cumarinas bidentadas y cada una de ellas forma un anillo de seis miembros con el lantánido; los otros dos enlaces están formados con los nitrógenos del ligante auxiliar. Poseen una geometría de prisma trigonal de caras cuadradas bicubierto (TPRS-8) (Fig. 5.1.4.1) y su celda unitaria es un sistema triclínico con aproximadamente un agua de cristalización en él.

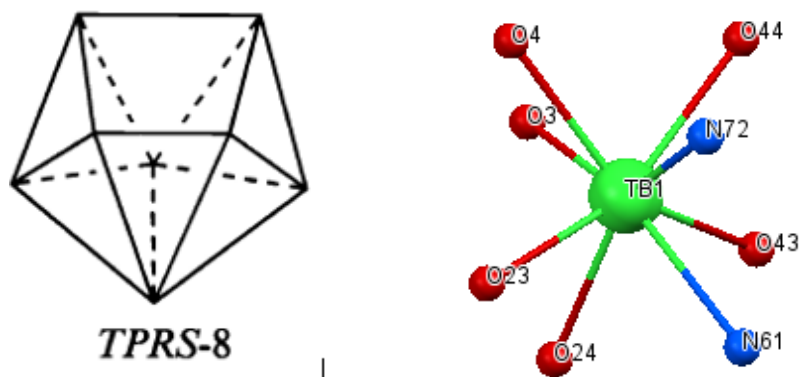


Fig. 5.1.4.1 Geometría tipo TPRS-8 para la estructura del centro metálico de algunos de los compuestos obtenidos. Geometría del centro metálico de $\text{Tb}(\text{Cum})_3(\text{Fen})$.

$\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{Fen})$ es el único de los compuestos obtenidos que presenta como número de coordinación nueve al tener una molécula de agua adicional coordinada al centro metálico. Su geometría de coordinación es de prisma trigonal de caras cuadradas tricubierto (TPRS-9) y su celda unitaria presenta un sistema monoclínico.

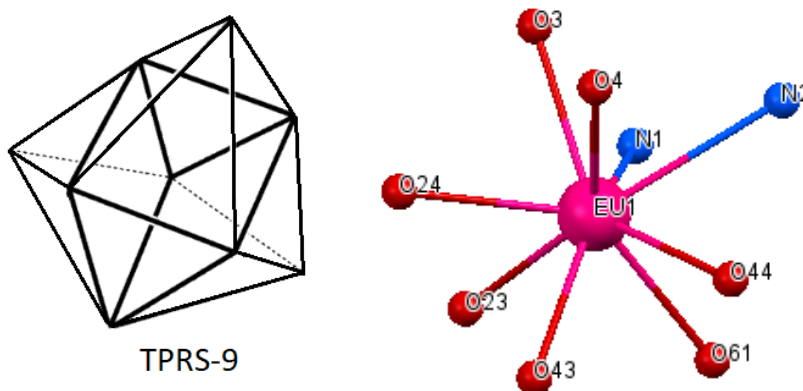


Fig. 5.1.4.1 Geometría tipo TPRS-9 para la estructura del centro metálico de $\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})$. Geometría del centro metálico de $\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})$.

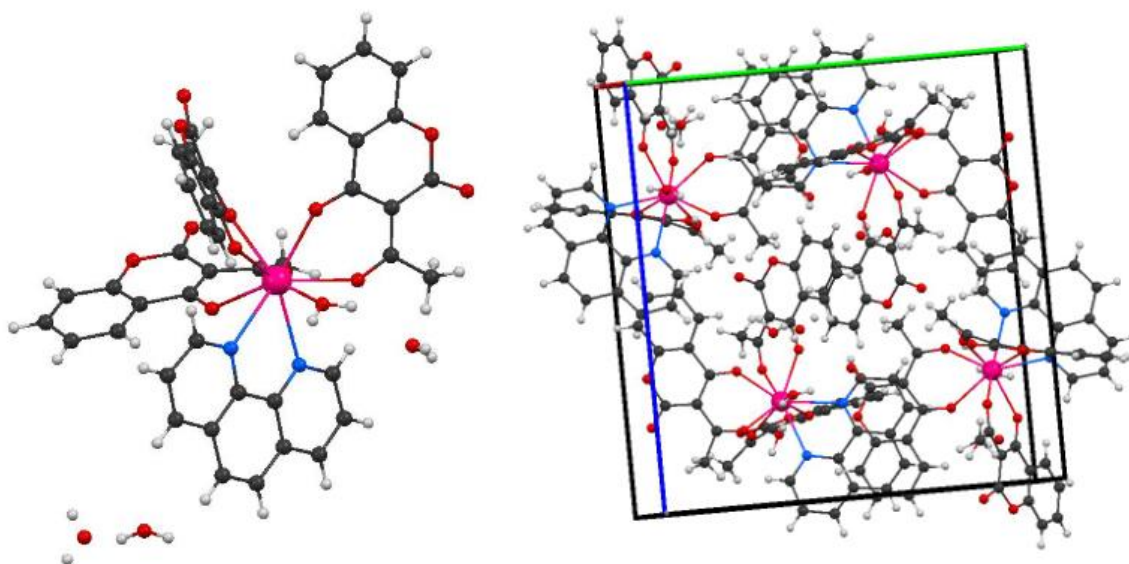


Fig. 5.1.4.2 a) Estructura molecular de $\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{Fen})$ b) Celda unitaria del mismo compuesto

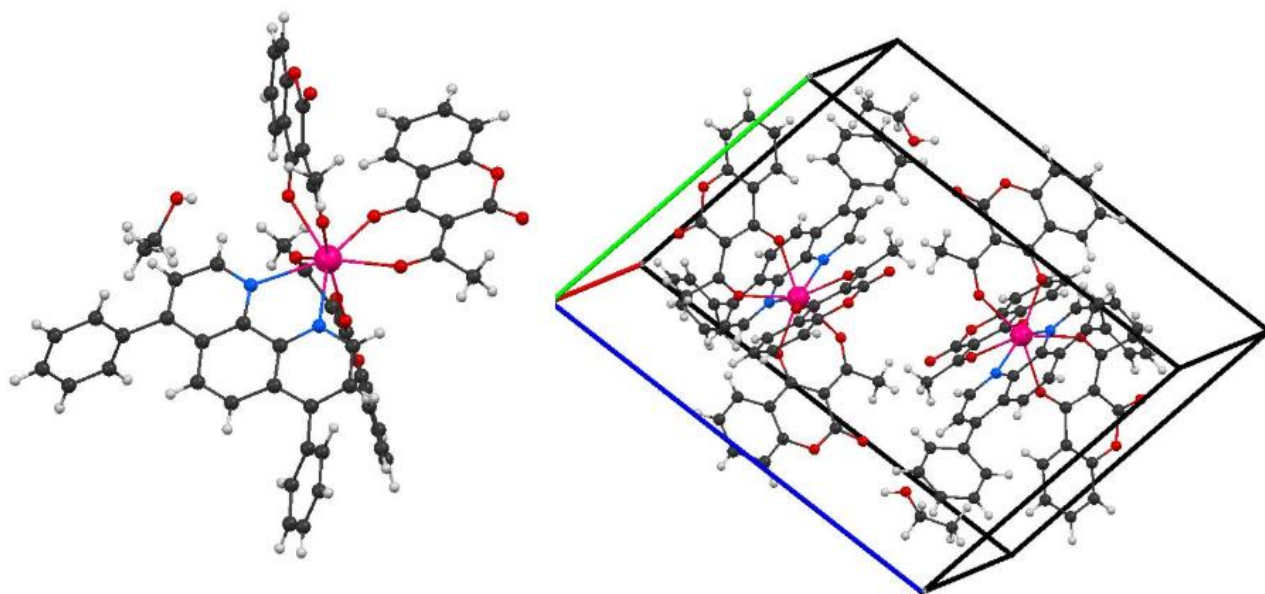


Fig. 5.1.4.3 a) Estructura molecular de $\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{BatoF})$ b) Celda unitaria del mismo compuesto

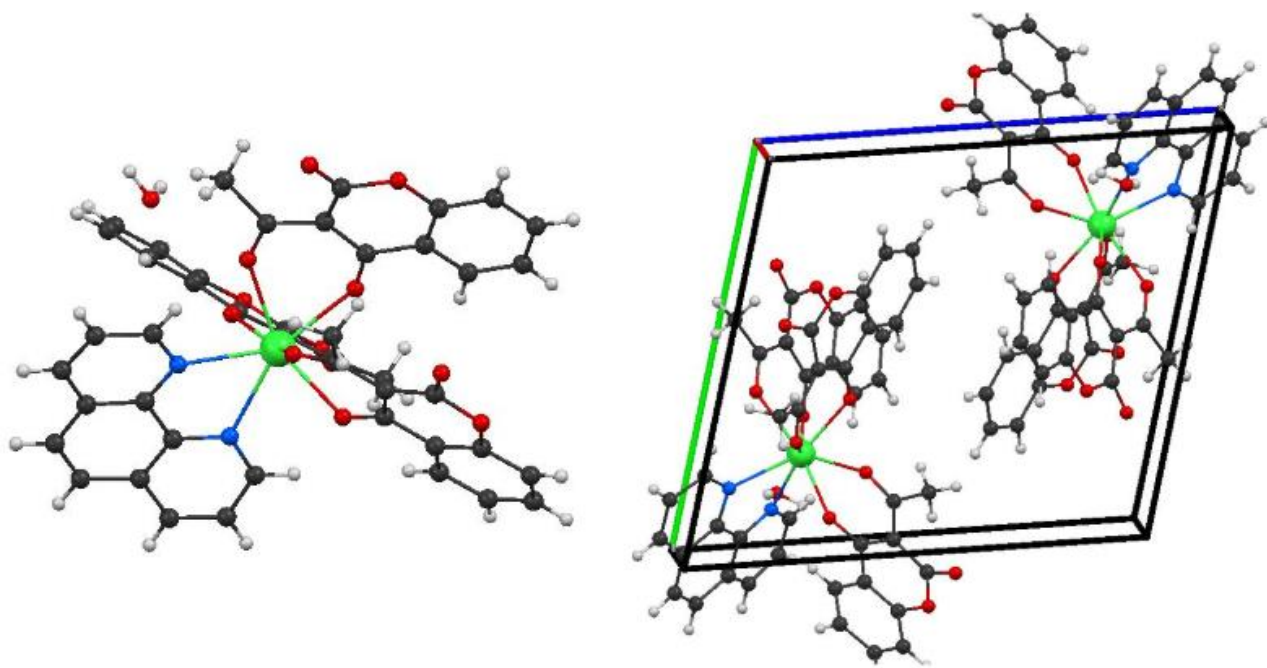


Fig. 5.1.4.4 a) Estructura molecular de Tb(Cum)₃(Fen) b) Celda unitaria del mismo compuesto

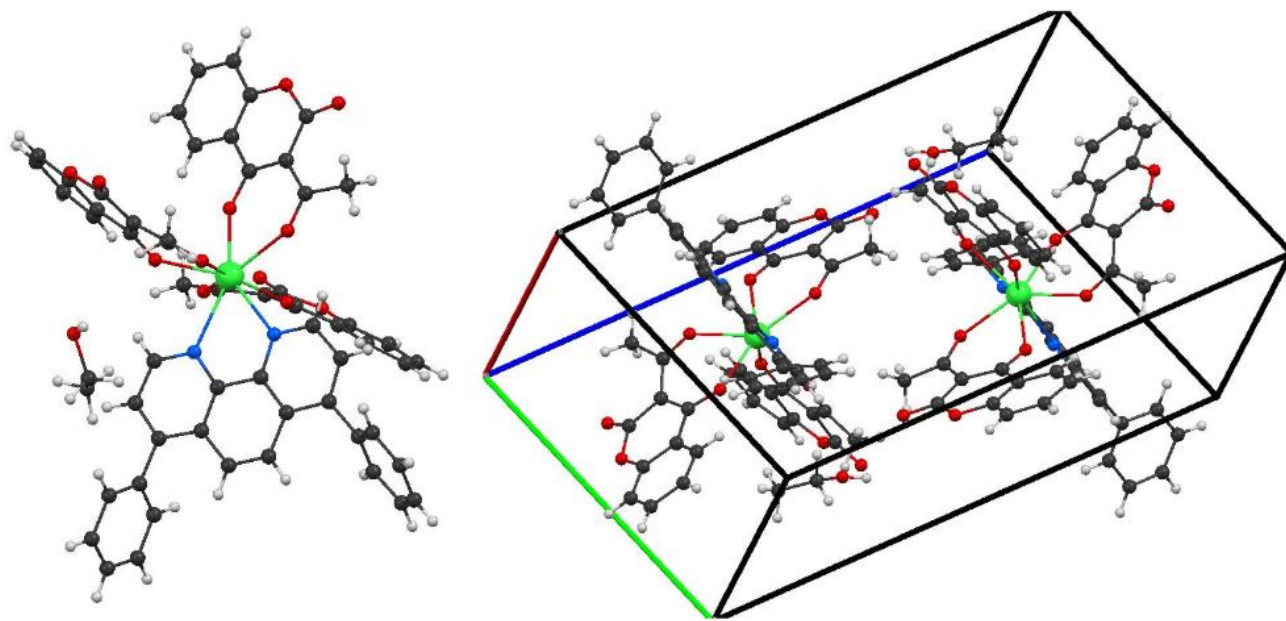


Fig. 5.1.4.5 a) Estructura molecular de Tb(Cum)₃(BatoF) b) Celda unitaria del mismo compuesto

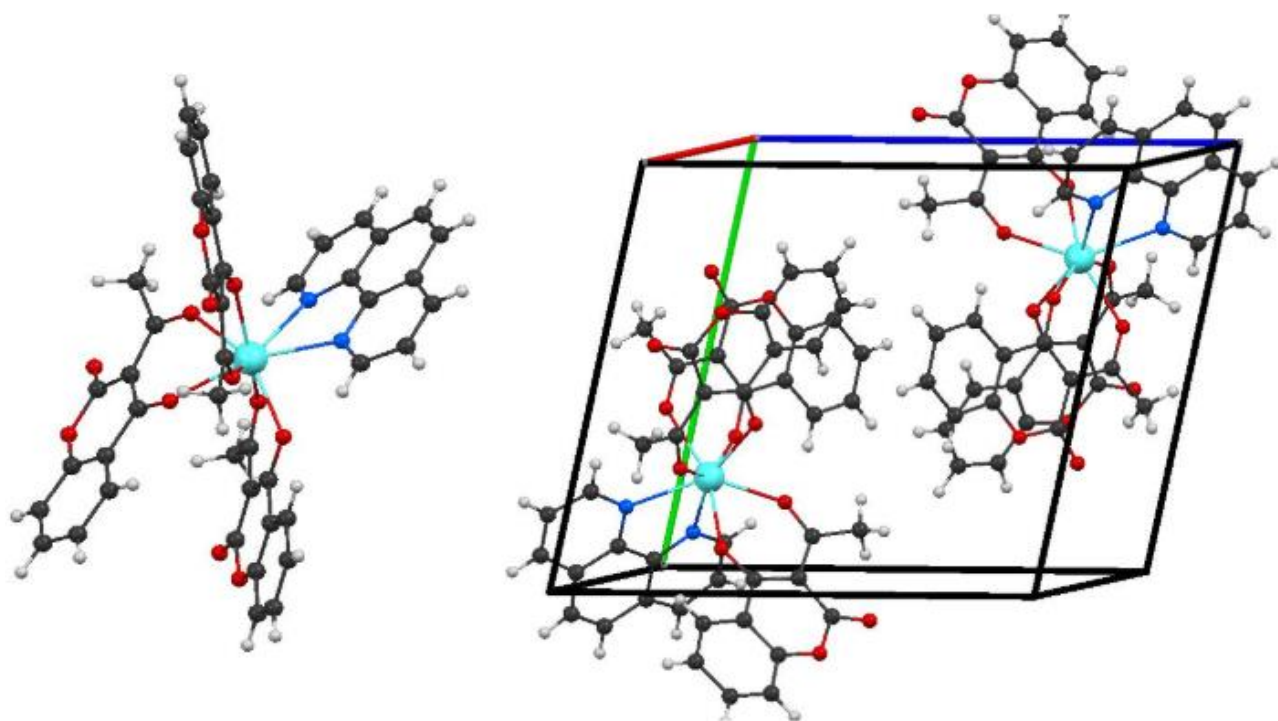


Fig. 5.1.4.6 a) Estructura molecular de $Tm(Cum)_3(Fen)$ b) Celda unitaria del mismo compuesto

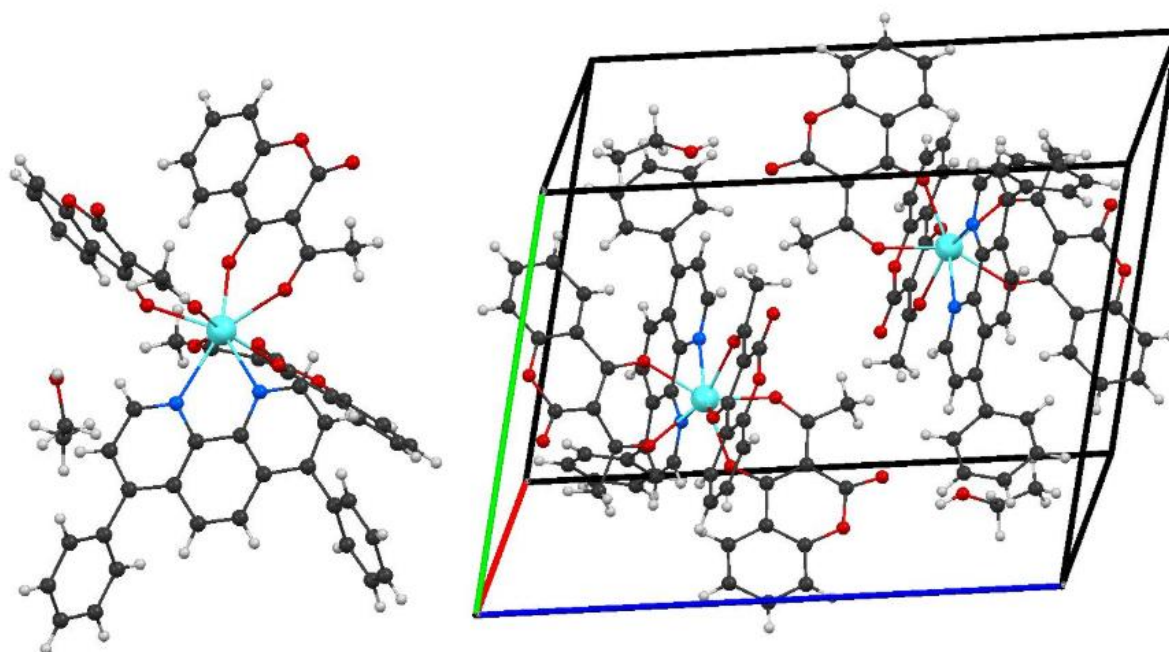


Fig.5.1.4.7 a) Estructura molecular de $Tm(Cum)_3(BatoF)$ b) Celda unitaria del mismo compuesto

En la tabla 5.1.4.1 se presentan las distancias de enlace entre el ion lantánido y cada átomo donador. Se puede observar que las distancias Ln-O para un mismo ion son similares e independientes de que se trate del oxígeno correspondiente al acetilo o el hidroxilo de la cumarina debido a la deslocalización de carga negativa que presenta la molécula desprotonada. Al comparar las distancias de enlace de los compuestos con Fen y sus análogos con BatoF, no se observa una diferencia significativa, tal que la presencia de los anillos aromáticos en las posiciones 4 y 7 de la BatoF no representan un impedimento estérico en la molécula y su fuerza del enlace con el ion lantánido es muy similar a la que presenta la fenantrolina. Si se grafica la distancia promedio de los enlaces carbono-oxígeno en función al número atómico, es posible observar una disminución de dicha distancia gracias a la contracción lantánida (Fig. 5.1.4.2).

Tabla 5.1.4.1 Distancias entre el ion lantánido y cada átomo donador.

| | O ₃ | O ₄ | O ₂₃ | O ₂₄ | O ₄₃ | O ₄₄ | N ₁ | N ₂ | O ₆₁ |
|------------------------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|
| Eu(Cum) ₃ (Fen) | 2.380 | 2.477 | 2.348 | 2.438 | 2.408 | 2.399 | 2.661 | 2.639 | 2.473 |
| Eu(Cum) ₃ (BatoF) | 2.316 | 2.408 | 2.296 | 2.395 | 2.339 | 2.371 | 2.590 | 2.568 | ----- |
| Tb(Cum) ₃ (Fen) | 2.335 | 2.343 | 2.322 | 2.333 | 2.290 | 2.348 | 2.537 | 2.545 | ----- |
| Tb(Cum) ₃ (BatoF) | 2.299 | 2.376 | 2.267 | 2.370 | 2.317 | 2.356 | 2.571 | 2.534 | ----- |
| Tm(Cum) ₃ (Fen) | 2.288 | 2.296 | 2.280 | 2.298 | 2.249 | 2.309 | 2.502 | 2.505 | ----- |
| Tm(Cum) ₃ (BatoF) | 2.258 | 2.335 | 2.228 | 2.319 | 2.270 | 2.313 | 2.528 | 2.484 | ----- |

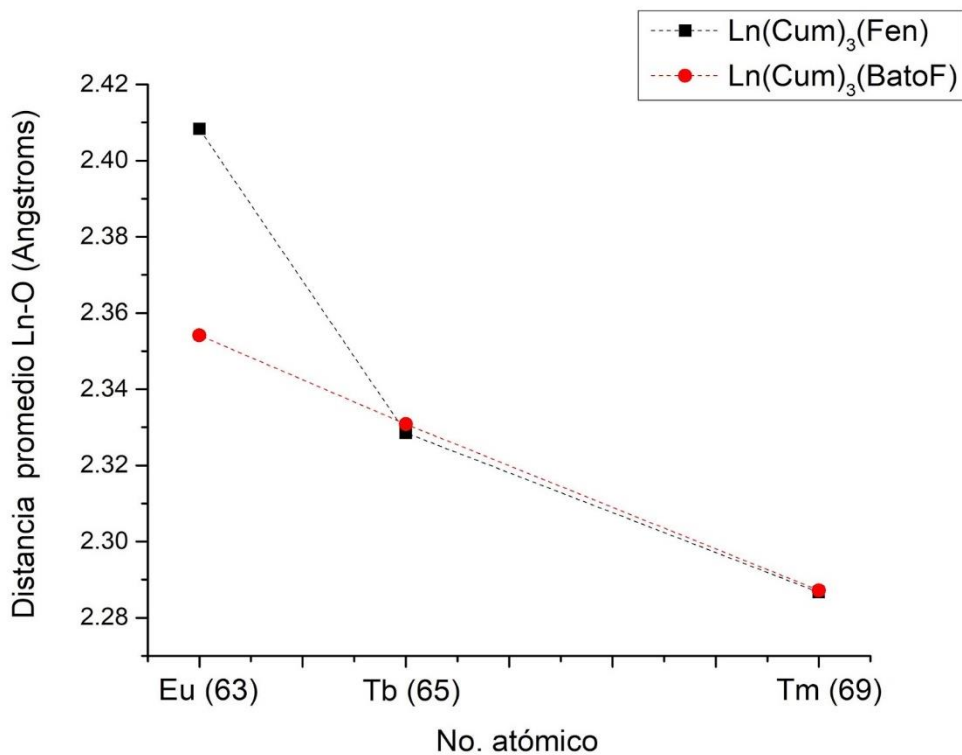


Fig. 5.1.4.7 Relación entre la distancia promedio Ln-O y el número atómico de ion lantánido

En los datos presentados en la tabla 5.1.4.2 se puede observar que el ángulo de mordida es consistente con el que presenta un anillo de seis miembros (60.0) y no hay diferencias significativas entre los compuestos con Fen y con BatoF.

Si se compara el intervalo de los valores obtenidos para las distancias de los átomos donadores al centro metálico y para los ángulos de mordida de los compuestos obtenidos con lo reportado para los compuestos análogos que no presentan ligante auxiliar²² así como para otros compuestos de coordinación con betadicetonatos²² se observa que dichos intervalos son bastante similares entre sí (Tabla 5.1.4.3).

Tabla 5.1.4.2 Ángulos de enlace entre los átomos de la cumarina y el centro metálico.

| | O ₃ -Ln-O ₄ | O ₂₃ -Ln-O ₂₄ | O ₄₃ -Ln-O ₄₄ |
|------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Eu(Cum) ₃ (Fen) | 66.51 | 67.83 | 66.19 |
| Eu(Cum) ₃ (BatoF) | 68.25 | 68.73 | 68.67 |
| Tb(Cum) ₃ (Fen) | 69.68 | 69.11 | 69.55 |
| Tb(Cum) ₃ (BatoF) | 68.90 | 69.31 | 69.13 |
| Tm(Cum) ₃ (Fen) | 70.9 | 70.16 | 71.02 |
| Tm(Cum) ₃ (BatoF) | 69.90 | 70.32 | 70.25 |

Tabla 5.1.4.2 Distancias y ángulos de mordida para diferentes compuestos de coordinación con iones lantánidos y betadicetonatos.

| Compuesto | Distancia Ln-O | Ángulo de mordida O-Ln-O |
|--|------------------|--------------------------|
| Ln(Cum) ₃ (S), Ln=Eu, Tb | 2.309-2.440 | 67.2-70.0 |
| Ln(acac) ₃ (N-N) Ln=Eu,Er | Ln-O 2.317-2.683 | 72.8-74.1 |
| Tb(hfa) ₃ (H ₂ O) ₂ | 2.321-2.403 | 71.9-73.0 |
| Ln(hfa) ₃ (acbz), Ln=Eu, Tb | 2.323-2.414 | 71.02-73.38 |
| [Eu(thmd) ₃] ₂ bmp | 2.288-2.357 | 71.4-71.8 |
| Tm(H ₂ O)(ptf) ₃ | 2.287-2.426 | ----- |

8.1.5 Espectroscopía de absorción

Se obtuvieron los espectros de absorción de Cum, Fen y BatoF en etanol (Fig. 5.1.5.1). En la tabla 5.1.5.1 se presentan las longitudes de onda a las cuales se obtuvo un máximo en la absorción y la transición a la que corresponden.

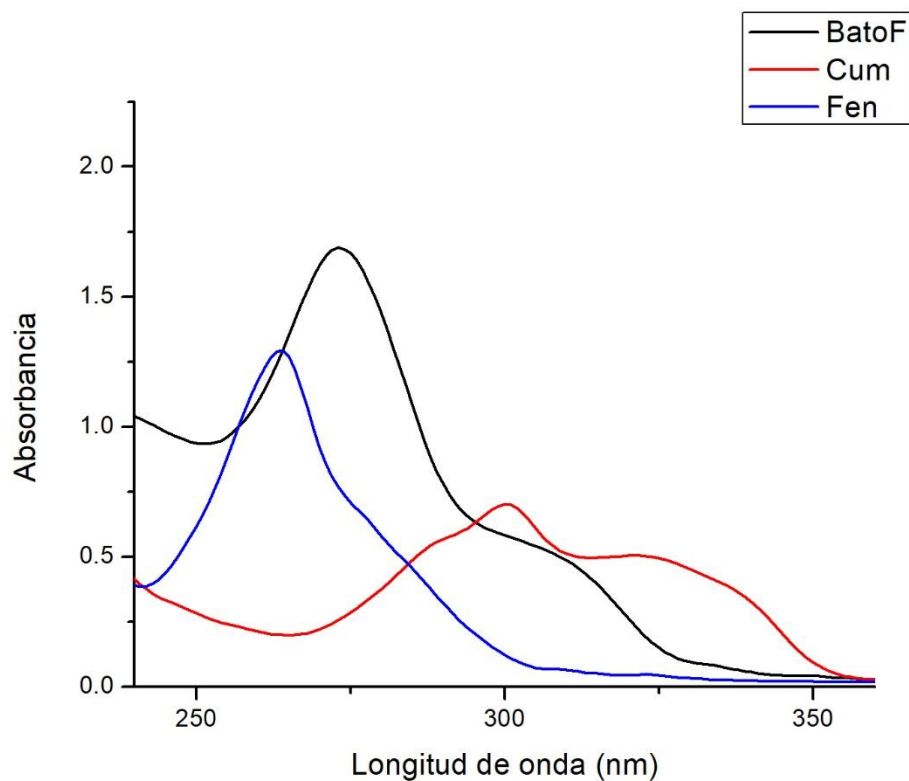


Fig. 5.1.5.1 Espectro de absorción de los ligandos Cum, Fen y BatoF. 3×10^{-5} mol/L

Tabla. 5.1.5.1 Longitudes de onda máximas y su transición correspondiente para Cum, Fen y BatoF.

| | λ_{\max} (nm) | Transición |
|------|-----------------------|---|
| Cum | 213 | $\pi^* \leftarrow \pi$ |
| | 300 | $\pi^* \leftarrow n$ ($S_2 \leftarrow S_0$) |
| | 322 | $\pi^* \leftarrow n$ ($S_1 \leftarrow S_0$) |
| Fen | 230 | $\pi^* \leftarrow \pi$ |
| | 264 | $\pi^* \leftarrow n$ ($S_1 \leftarrow S_0$) |
| Bato | 220 | $\pi^* \leftarrow \pi$ |
| | 273 | $\pi^* \leftarrow n$ ($S_1 \leftarrow S_0$) |
| | 308 | $\pi^* \leftarrow n$ ($S_1 \leftarrow S_0$) |

Se obtuvieron los espectros de absorción de los compuestos de coordinación en etanol y con ellos el coeficiente de absorptividad molar, por medio de la ley Lambert-Beer-Bouger, en los máximos de absorción a partir de disoluciones 1×10^{-5} , 2×10^{-5} , 3×10^{-5} , 4×10^{-5} y 5×10^{-5} mol/L (ver anexo 8.4). En todos los casos se observaron máximos correspondientes a la absorción de la cumarina (~ 300 y 310 nm) y un máximo correspondiente al ligante auxiliar, (~ 263) para los compuestos con Fen y (~ 274) para los de BatoF (Fig. 5.1.5.2); todos ellos con coeficientes de absorptividad molar en un intervalo de 25000 a 50000 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

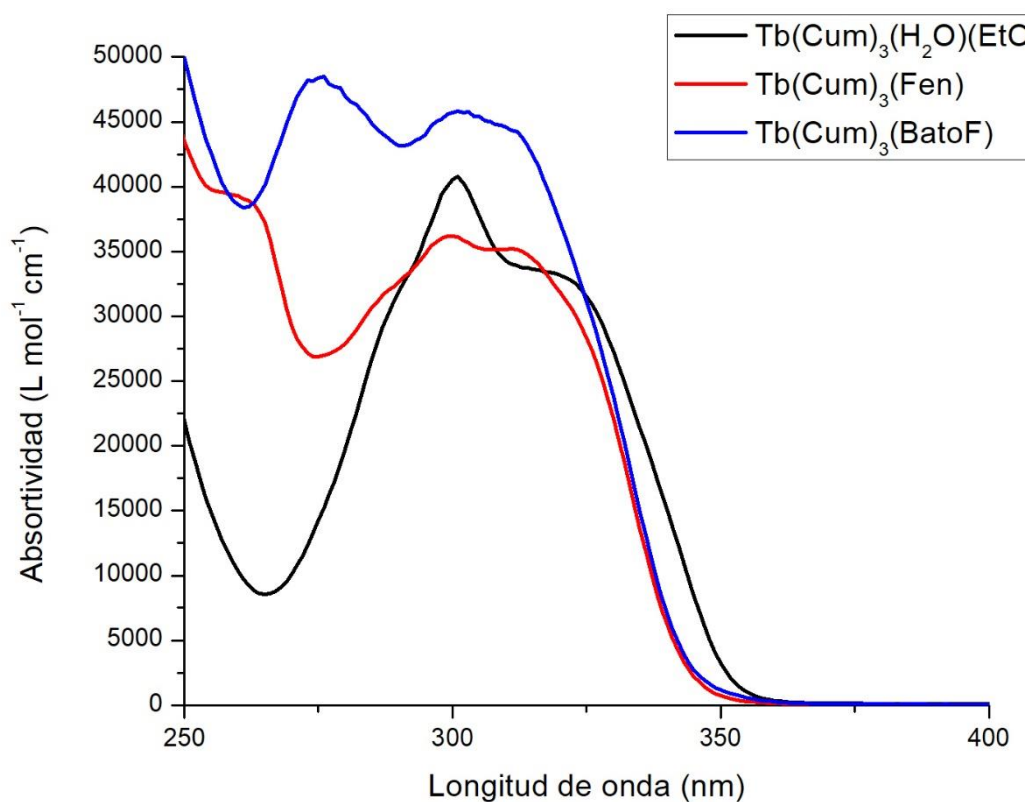


Fig. 5.1.5.2 Espectro de absorción de los compuestos con Terbio.

Los espectros de absorción para los compuestos de Europio y Tulio, así como las tablas con los valores de absorptividad molar para los máximos de absorción se presentan en el anexo 8.5

5.2 Fotoluminiscencia en disolución

5.2.1 Efecto del disolvente

La determinación del disolvente óptimo para los estudios de luminiscencia, se llevó a cabo por medio de la medición de los espectros de emisión de los compuestos $\text{Ln}(\text{Cumd})_3(\text{Fen})$ y $\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{Bato})$ (Fig. 5.2.1.1 y Fig. 5.2.1.2) en diferentes disolventes, siendo etanol el disolvente donde se obtuvo una mayor intensidad de emisión. Como se puede observar en los espectros, el compuesto con fenantrolina es más sensible al cambio de disolvente en comparación al compuesto con batofenantrolina. Considerando la labilidad de los enlaces que se forman con iones lantánidos, esto podría estar relacionado con la presencia de diferentes especies en la disolución; también podría deberse a que en el segundo caso los anillos aromáticos en las posiciones 4 y 7 generan impedimento estérico con las moléculas de disolvente y éstas se encuentran más alejadas del centro metálico respecto a los compuestos con fenantrolina.

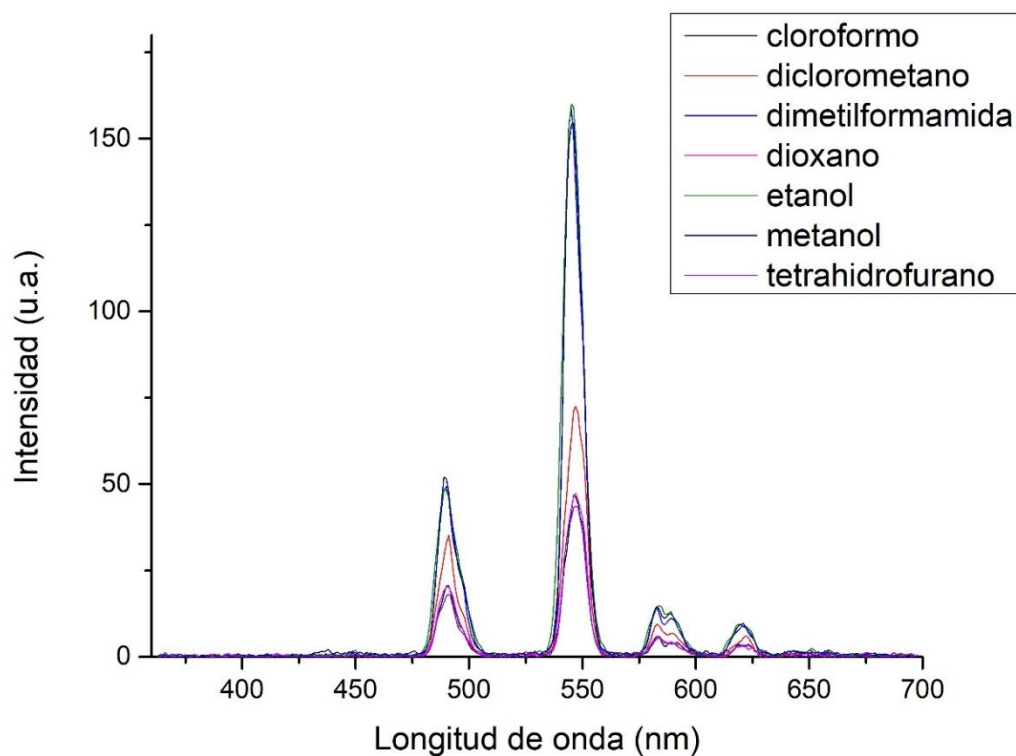


Fig. 5.2.1.1 Espectro de emisión de $\text{Tb}(\text{Cum})_3(\text{Fen})$ en diferentes disolventes

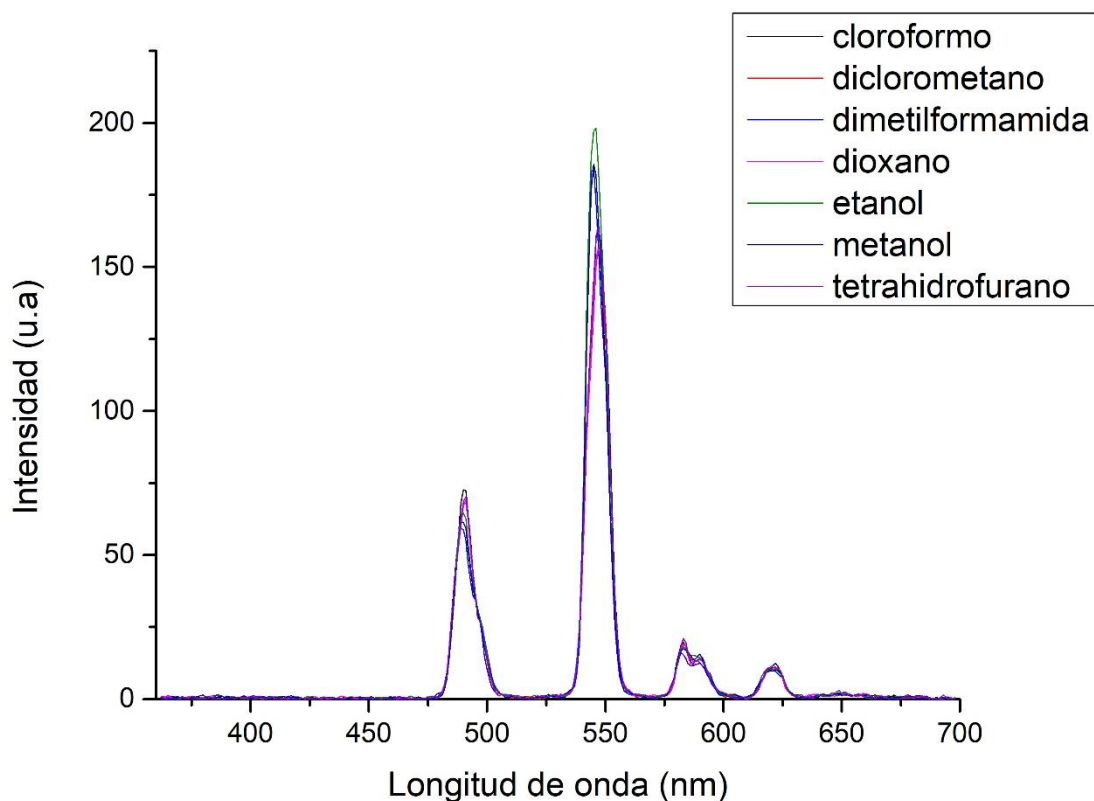


Fig. 5.2.1.2 Espectro de emisión de $Tb(Cum)_3(BatoF)$ en diferentes disolventes.

Para reducir el apagamiento por osciladores OH, se llevó a cabo un estudio comparativo de los compuestos $Tb(Cum)_3(Fen)$ (Fig. 5.2.1.3) y $Tb(Cum)_3(BatoF)$ (5.2.1.4) en EtOH y EtOD. En ambos casos se observó un aumento en la intensidad de emisión en el etanol deuterado, no obstante el compuesto con fenantrolina presentó una mayor sensibilidad al disolvente respecto al que tiene batofenantrolina, probablemente relacionado con la cercanía que presentan los osciladores OH al centro metálico tal que a mayor cercanía del disolvente al centro metálico mayor el efecto de la sustitución de los enlaces OH por enlaces OD.

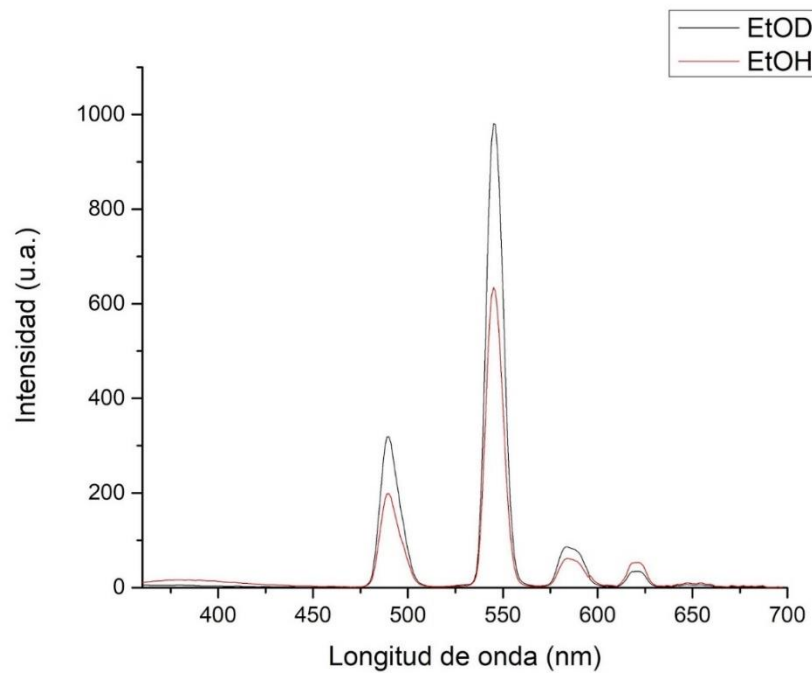


Fig. 5.2.1.3 Espectro de emisión de $Tb(Cum)_3(Fen)$ en EtOH y EtOD.

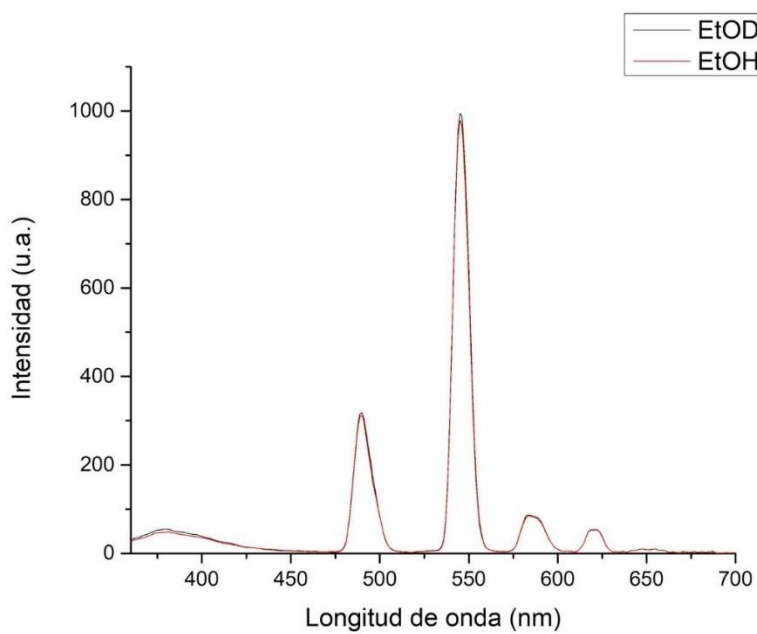


Fig. 5.2.1.4 Espectro de emisión de $Tb(Cum)_3(BatoF)$ en EtOH y EtOD.

5.2.2 Espectros de excitación

Se obtuvieron los espectros de excitación de los compuestos de coordinación y se normalizaron respecto al espectro de absorción del mismo compuesto (Figs. 5.2.2.1 y 5.2.2.2). Se puede observar que para los compuestos sintetizados la señal con mayor intensidad en el espectro de excitación es alrededor de 335 nm. Esto indica que probablemente sea la cumarina quien realiza la mayor transferencia de energía al centro metálico⁸. De nuevo vale la pena mencionar que es posible que en disolución haya diferentes especies, pudiendo ser que el ligante auxiliar se halle descoordinado del centro metálico y por ello la cumarina sea quien lleve a cabo el efecto antena en disolución.

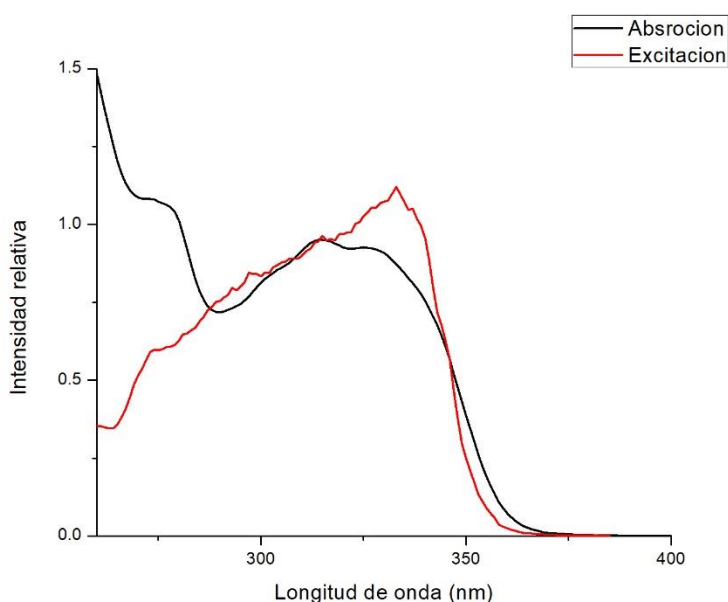


Fig. 5.2.2.1 Espectro normalizado de excitación y absorción de $\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{Fen})$ 5×10^{-5} mol/L en EtOH . $\lambda_{em} = 545$ nm

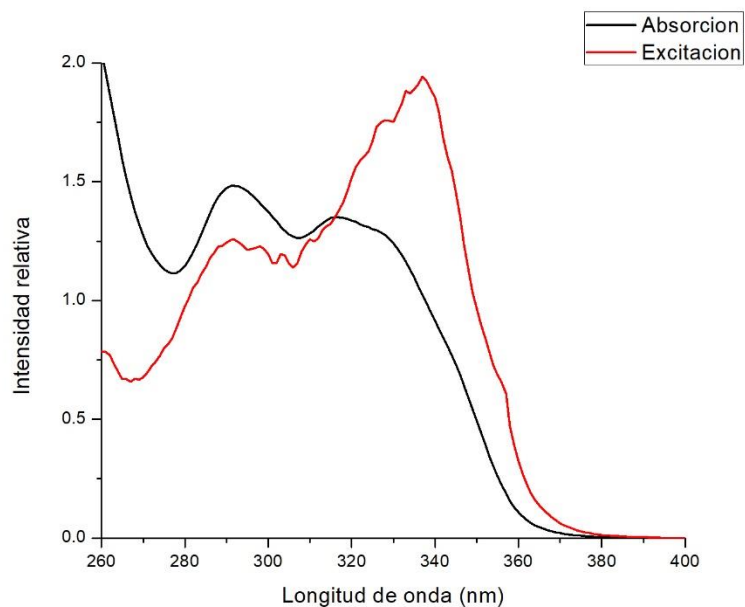


Fig. 5.2.2.2 Espectro normalizado de excitación y absorción de $\text{Eu}(\text{Cum})_2(\text{BatoF}) 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ en EtOH. $\lambda_{em}=545 \text{ nm}$

Los espectros de excitación de Terbio y Tulio resultan análogos a los presentados anteriormente y se encuentran en el anexo 8.6

5.2.3 Espectros de emisión

Los espectros de emisión de los ligantes cumarina, fenantrolina y batofenantrolina (figura 5.2.3.1) se obtuvieron utilizando longitudes de onda de excitación que se presentan en la tabla 5.2.3 1, ya que con en estas longitudes de onda de excitación se observó una mayor intensidad.

Tabla 5.2.3.1 Longitud de onda de excitación a la cual se realizaron los espectros de emisión.

| Compuesto | $\lambda_{\text{máx excitación}}$ |
|-----------|-----------------------------------|
| Cum | 345 |
| Fen | 246 |
| BatoF | 322 |

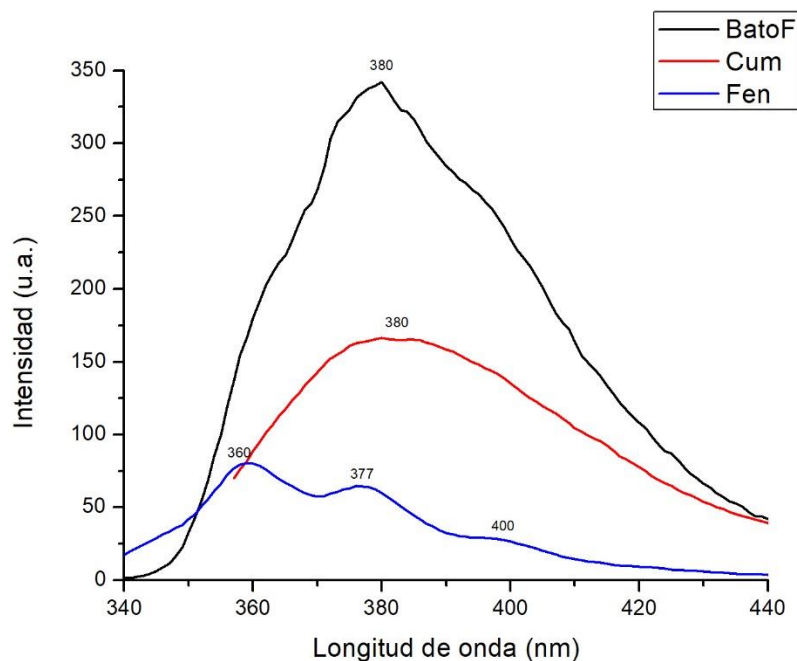


Fig. 5.2.3.1 Espectros de emisión de los ligantes Cum, Fen y BatoF.

El espectro de emisión de la cumarina presenta un máximo en la λ de emisión a 380 nm, en la fenantrolina se observan tres máximos en 360, 377 y 400 nm y para la batofenantrolina, se observa un máximo en 380 nm, todos ellos correspondientes a transiciones $S_1 \rightarrow S_0$ correspondientes a fluorescencia de las moléculas.

En el caso de los compuestos de coordinación, para los espectros de emisión de fluorescencia de $\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{Fen})$ y $\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{BatoF})$ la excitación se llevó a cabo en $\lambda = 335$ nm; así mismo se obtuvieron los espectros de emisión de los compuestos $\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{S})_2$. Sus espectros se muestran en las figuras 5.2.3.3, 5.2.3.4 y 5.2.3.5 para Europio, Terbio y Tulio respectivamente.

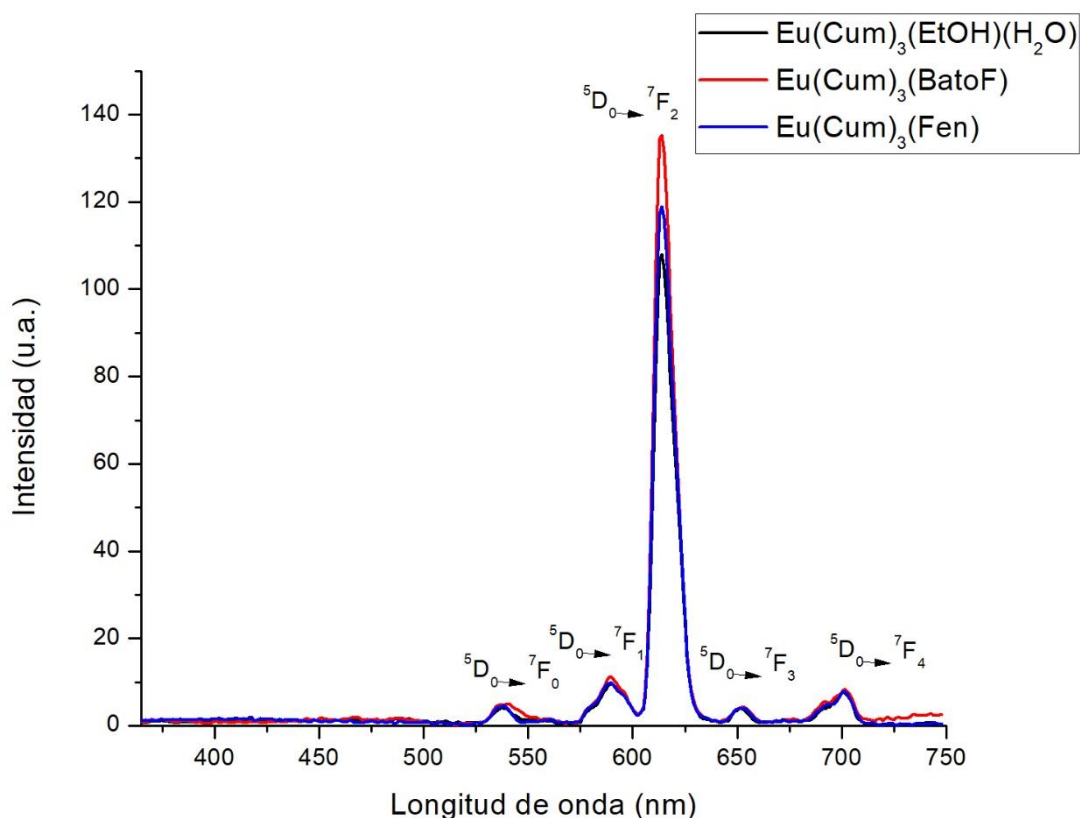


Fig. 5.2.3.3 Espectros de emisión de los compuestos con europio

Al examinar los espectros emisivos de los compuestos de coordinación con europio, se observa que todos presentan el patrón de emisión característico de este ion, donde la banda hipersensitiva se encuentra en 614 nm y corresponde a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Otra de las similitudes que se pueden observar en la figura 5.2.3.3 es que las emisiones entre 360 y 400 nm, son casi imperceptibles de tal manera que se puede afirmar que la transferencia de energía de los ligantes al centro metálico es bastante eficiente, puesto que dichas emisiones corresponden a los ligantes. Además, se puede observar que la presencia de un ligante auxiliar, fenantrolina o batofenantrolina, mejora la intensidad de emisión del ion lantánido siendo mejor con el segundo.

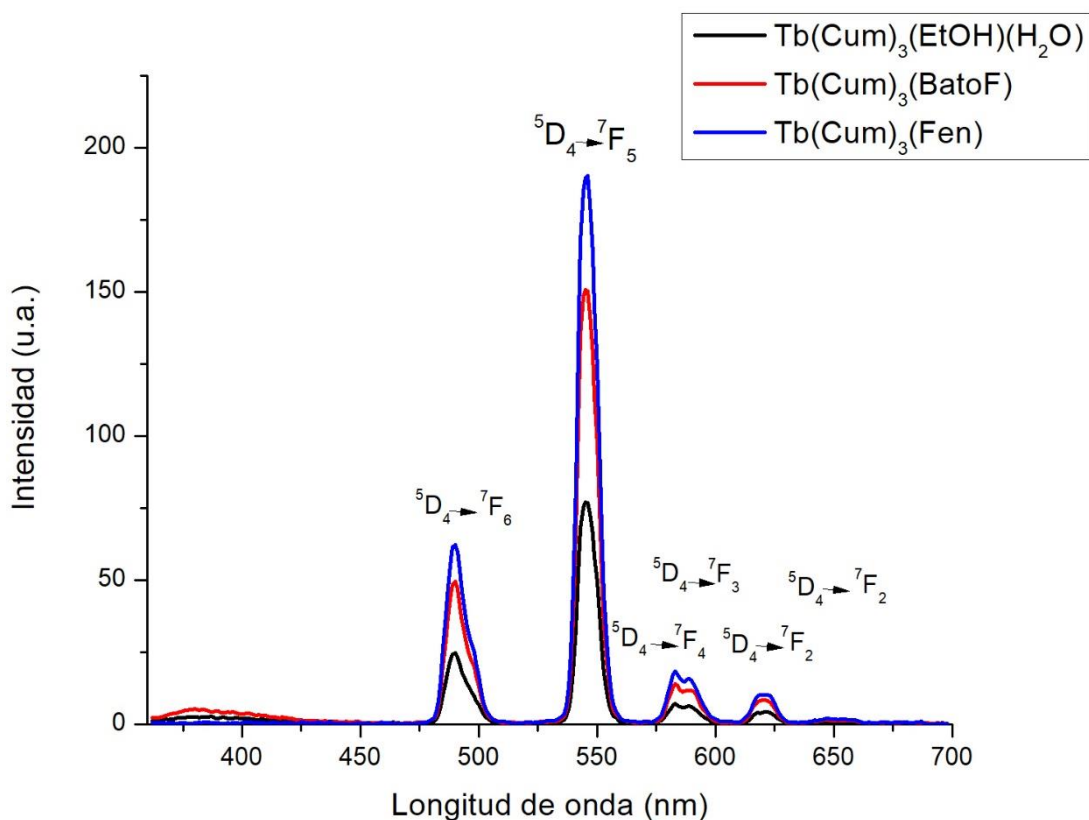


Fig. 8.2.3.4 Espectros de emisión de los compuestos con terbio

Los espectros emisivos de los compuestos con terbio presentaron el patrón característico de emisión de dicho ion, en el que la banda asignada a la transición hipersensitiva, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, se encuentra en 545 nm. En la región donde emiten los ligantes se ve una pequeña banda alrededor de 380 nm para $Tb(Cum)_3(BatoF)$ y $Tb(Cum)_3(S)_2$. Para $Tb(Cum)_3(Fen)$ no se aprecia una banda emisiva correspondiente a los ligantes y al comparar su espectro con el de los otros dos compuestos éste es el que presenta la mayor intensidad de emisión y una mejor transferencia de energía. Una vez más se aprecia una mejora en la intensidad de emisión, más significativa que en los compuestos con europio, en la fluorescencia del compuesto gracias a la presencia de un ligante auxiliar.

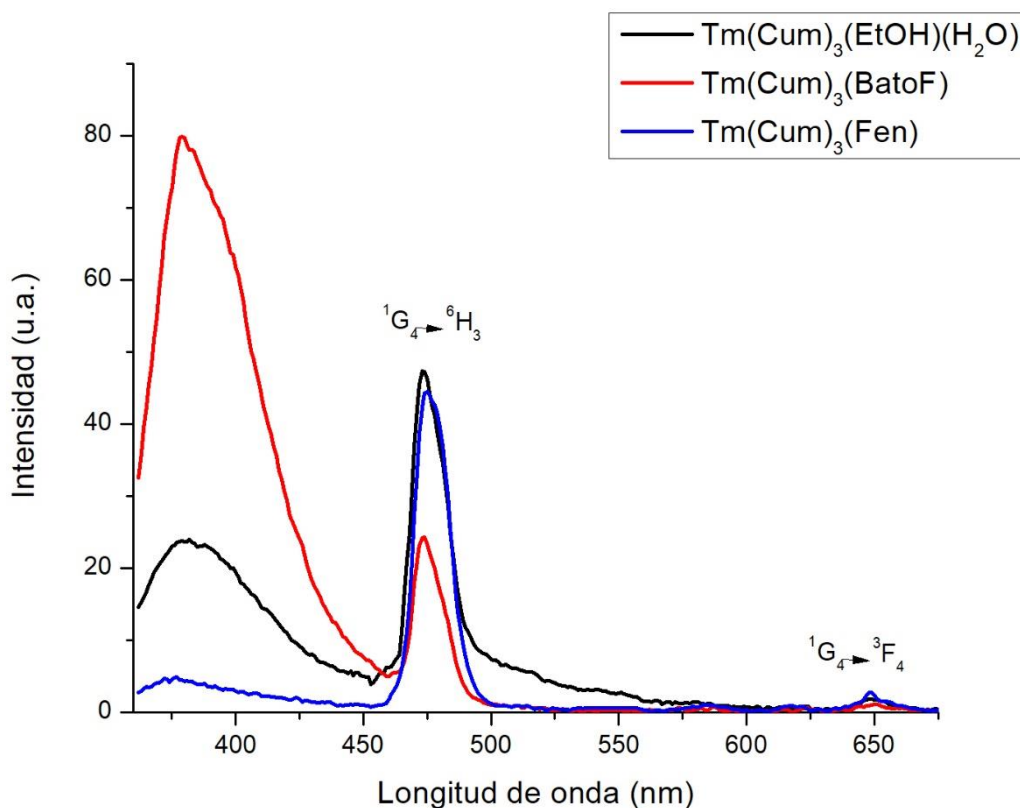


Fig. 5.2.3.5 Espectros de emisión de los compuestos con tulio.

En los espectros emisivos de los compuestos con tulio, la banda hipersensitiva se encuentra en 473 nm y corresponde a la transición $^1G_4 \rightarrow ^6H_3$. Si se compara la intensidad de las bandas de emisión correspondientes al ion lantánido con las que se encuentran en la región de los ligantes se puede decir que la transferencia de energía no es muy eficiente a diferencia de los casos con terbio y europio, puesto que se logra observar emisión significativa por parte de los ligantes. Por otro lado, al comparar el espectro del compuesto $Tm(Cum)_3(S)_2$ y $Tm(Cum)_3(Fen)$ se observa que si bien la banda alrededor de 380 disminuye su intensidad, la intensidad de emisión del ion lantánido no presenta ninguna mejora. En la comparación entre los compuestos $Tm(Cum)_3(S)_2$ y $Tm(Cum)_3(BatoF)$ se observa que la banda correspondiente a los ligantes aumenta considerablemente su intensidad en presencia del ligante auxiliar y la emisión del ion lantánido disminuye su intensidad de emisión aproximadamente un 50%; en este caso la presencia de un ligante auxiliar desfavorece la transferencia de energía.

5.2.4 Rendimientos cuánticos

Para la obtención de los rendimientos cuánticos de los 6 compuestos sintetizados, se utilizaron como referencia los compuestos $\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{S})_2$, cuyos valores fueron determinados mediante el uso de una esfera de integración y reportados en 2017 por el grupo de investigación⁸. En la tabla 5.2.4.1 se presentan los valores obtenidos.

Tabla 5.2.4.1 Rendimientos cuánticos de los compuestos con europio, terbio y tulio.

| Compuesto | ϕ (%) | ϕ (%) reportado para los compuestos $\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{S})_2$ ⁸ |
|---|------------|---|
| $\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{Fen})$ | 12.48 | 11.59 |
| $\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{BatoF})$ | 14.37 | |
| $\text{Tb}(\text{Cum})_3(\text{Fen})$ | 65.35 | 29.15 |
| $\text{Tb}(\text{Cum})_3(\text{BatoF})$ | 56.02 | |
| $\text{Tm}(\text{Cum})_3(\text{Fen})$ | 0.38 | 0.56 |
| $\text{Tm}(\text{Cum})_3(\text{BatoF})$ | 0.21 | |

Al comparar los rendimientos cuánticos de los compuestos con europio se tiene que el mejor rendimiento corresponde a $\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{BatoF})$, con una mejora en un 24% respecto al compuesto $\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{S})_2$. El compuesto con fenantrolina también presentó una mejoría respecto al que no presenta ligante auxiliar.

En el caso de los compuestos con Terbio, también se observa una mejora en ambos compuestos respecto al $\text{Tb}(\text{Cum})_3(\text{S})_2$; en este caso el mejor compuesto es el que contiene fenantrolina con un 92% de mejora respecto al compuesto reportado anteriormente.

Para el tulio no se obtuvo mejora del rendimiento cuántico en presencia de un ligante auxiliar; En este caso el compuesto con batofenantrolina fue el que presentó el menor rendimiento cuántico y por tanto la menor transferencia de energía.

5.2.5. Propuesta fotofísica

Experimentalmente se lograron determinar las transiciones $S_0 \rightarrow S_n$ de la cumarina, fenantrolina y batofenantrolina por medio de su espectro de absorción. Adicionalmente se logró observar en 434 nm una pequeña banda que podría ser la transición $S_0 \rightarrow T_1$ de la fenantrolina (Fig.5.2.5.1) y que coincide con lo reportado en la literatura en 450 nm⁴³. Si bien los estados tripletes son difíciles de ver gracias a la baja probabilidad de que ocurran y por tanto su pequeña intensidad de emisión, están reportados en 410nm y 478 nm para la cumarina y batofenantrolina respectivamente^{22, 43}.

Al observar los espectros de absorción de los compuestos de coordinación con cumarina y fenantrolina se observan transiciones en 263-265, 299-301 y 312-315 nm donde la primera corresponde a la transición $S_0 \rightarrow S_2$ proveniente de la fenantrolina mientras que las otras dos corresponden a transiciones $S_0 \rightarrow S_1$ y $S_0 \rightarrow S_2$ provenientes de la cumarina. (Ver tabla 5.1.5.1)

En el caso de los compuestos con batofenantrolina, se observa que las absorciones se dan en 273-275, 299-302 y 312-320 nm donde la primera corresponde a la transición que proviene de la batofenantrolina y las otras dos a transiciones de la cumarina.

Con esta información, y conociendo los estados tripletes de los ligantes y los estados emisivos de los centros metálicos, se realizó un esquema figuras 8.2.5.1 y 8.2.5.2 como propuesta del proceso fotofísico que ocurre en los compuestos:

1. Hay una excitación de la molécula a los estados S_1 y S_2 provenientes de la cumarina así como al estado S_1 del ligante auxiliar.
2. Se genera una conversión interna tal que hay una pérdida de energía hasta llegar al estado excitado singulete de menor energía (S_1 proveniente de la cumarina).
3. Por entrecruzamiento de sistemas hay un paso del estado singulete a los estados tripletes (T_n) y una posterior pérdida de energía mediante conversión interna hasta el

T₁ de menor energía, es decir el que proviene del ligante auxiliar y ubicado en 434 nm para la fenantrolina y en 475 nm para la batofenantrolina.

4. Se da la transferencia de energía al estado emisoro del ion lantánido y posteriormente su luminiscencia.

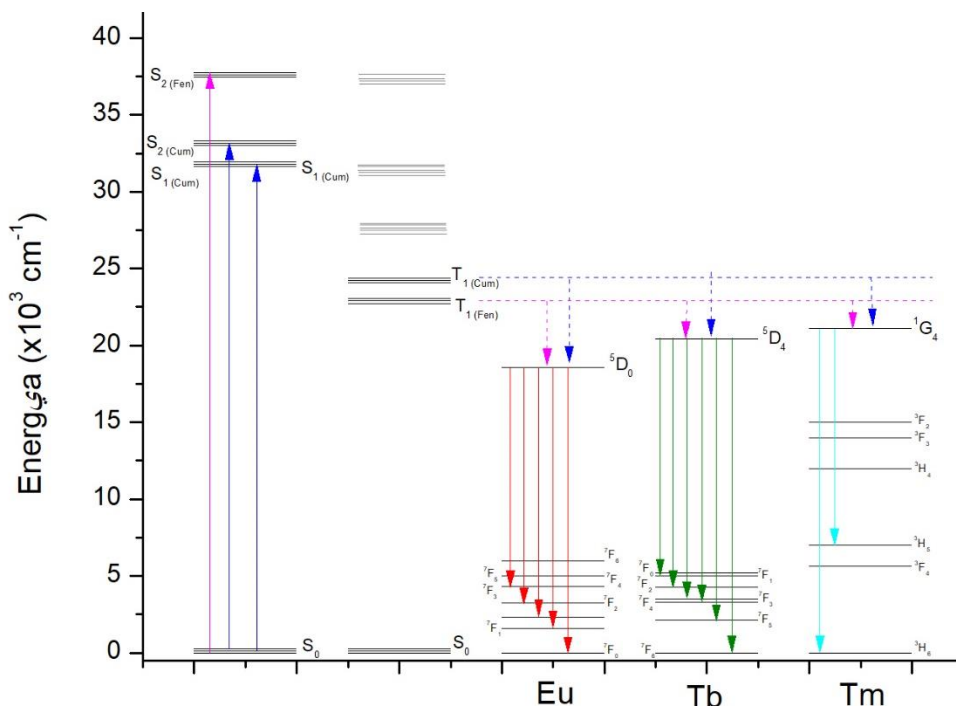


Fig. 5.2.5.1. Diagrama del proceso foto físico de Ln(Cum)₃(Fen)

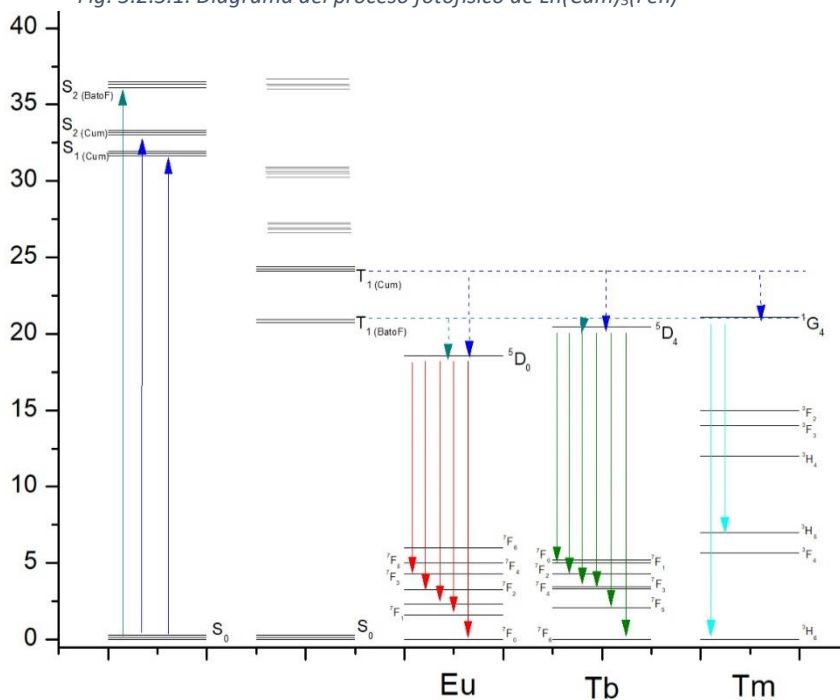


Fig. 5.2.5.2. Diagrama del proceso foto físico de Ln(Cum)₃(BatoF)

La propuesta anterior explica por qué el compuesto con mayor rendimiento cuántico para cada ion lantánido varía. Si se compara la diferencia de energía entre el estado emisor de cada ion y el estado triplete de la fenantrolina o la batofenantrolina para los compuestos de cada metal (Tabla 8.2.5.1) se tiene que para los compuestos con terbio y europio el mejor rendimiento cuántico lo presenta el compuesto con una diferencia de energía entre el estado triplete de menor energía y el estado emisor del ion alrededor de 4300-4600 cm^{-1} ; siendo para el primer caso el compuesto con fenantrolina y para europio el compuesto con batofenantrolina. Para ambos iones esta diferencia de energía, que se ve modificada por los estados tripletes provenientes de los ligantes orgánicos presentes, se encuentra más cerca del rango considerado como óptimo para el efecto antena¹⁴ en los compuestos $\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{N-N})$ respecto a los compuestos $\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{S})_2$ y por ello mejoran la eficiencia.

Por el contrario, en los compuestos con tulio, la transferencia de energía se vuelve aún menos eficiente en presencia de ligantes auxiliares porque la diferencia de energía entre los estados tripletes y el estado emisor del ion lantánido es menor respecto a la del compuesto $\text{Tm}(\text{Cum})_3(\text{S})_2$ y favorecen la retrodonación de la energía transferida; en el compuesto $\text{Tm}(\text{Cum})_3(\text{BatoF})$ el estado triplete de menor energía se encuentra 221 cm^{-1} por debajo del estado emisor del ion lantánido, de tal forma que la transferencia de energía no es posible.

Tabla 5.2.5.1. Diferencias de energía entre el estado triplete de menor energía y el estado emisor del ion lantánido.

| Compuesto | $\Delta E \text{ cm}^{-1} (\text{Cum})$ | $\Delta E \text{ cm}^{-1} (\text{N-N})$ |
|---|---|---|
| $\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{Fen})$ | 8 104 | 6 755 |
| $\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{BatoF})$ | | 4 634 |
| $\text{Tb}(\text{Cum})_3(\text{Fen})$ | 6 042 | 4 693 |
| $\text{Tb}(\text{Cum})_3(\text{BatoF})$ | | 2 572 |
| $\text{Tm}(\text{Cum})_3(\text{Fen})$ | 3 249 | 1 900 |
| $\text{Tm}(\text{Cum})_3(\text{BatoF})$ | | - 221 |

Como se puede observar, la mejora de la fluorescencia al incluir un ligante auxiliar en el compuesto no depende únicamente de la eliminación de moléculas con osciladores OH coordinadas al centro metálico, sino que también juegan un papel fundamental los estados energéticos del ligante auxiliar en la transferencia de energía al centro metálico y la consecuente fluorescencia.

6. CONCLUSIONES

- Se sintetizaron seis nuevos compuestos de coordinación con iones lantánidos, en cuya estructura presentan un ligante derivado de cumarina y un ligante auxiliar neutro donador por nitrógeno.
- Se obtuvieron cristales de todos los compuestos y se determinó su estructura. Con excepción de $\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{Fen})$, todos los compuestos presentaron número de coordinación 8 y una geometría de prisma trigonal de caras cuadradas bicubierto en tanto que el compuesto $\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{Fen})$ presentó un número de coordinación de 9 y una geometría de prisma trigonal de caras cuadradas tricubierto.
- En los estudios de luminiscencia se observó que la presencia de ligantes auxiliares afecta la sensibilidad del compuesto al medio en que se encuentra, siendo que a mayor tamaño del ligante auxiliar es menor el efecto del disolvente en su fluorescencia.
- Al comparar los rendimientos cuánticos de los tres compuestos para cada metal, $\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{S})$, $\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{Fen})$ y $\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{BatoF})$, se observó una mejora en la eficiencia de los compuestos con europio y terbio. Se presume que las variaciones en el rendimiento entre los compuestos de un mismo metal se deben a los cambios en los estados energéticos del compuesto de coordinación al introducir un ligante auxiliar, especialmente debido al estado triplete de éste.

7. REFERENCIAS

1. D. A. Atwood, *The Rare Earth Elements: Fundamentals and applications*, John Wiley and sons, United Kingdom, 2012.
2. D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny and R. A. Layfield, *Chemical Reviews*, 2013, 113, 5110-5148.
3. Y. Su, J. Yu, Y. Li, S. F. Z. Phua, G. Liu, W. Q. Lim, X. Yang, R. Ganguly, C. Dang, C. Yang and Y. Zhao, *Communications Chemistry*, 2018, 1, 12.
4. Y. Mawani, J. F. Cawthray, S. Chang, K. Sachs-Barrable, D. M. Weekes, K. M. Wasan and C. Orvig, *Dalton transactions*, 2013, 42, 5999-6011.
5. M. Bottrill, L. Kwok and N. J. Long, *Chemical Society Reviews*, 2006, 35, 557-571.
6. B. T. Kilbourn, *Journal of The Less Common Metals*, 1986, 126, 101-106.
7. A. Bellusci, G. Barberio, A. Crispini, M. Ghedini, M. La Deda and D. Pucci, *Inorganic Chemistry*, 2005, 44, 1818-1825.
8. Ó. Guzmán-Méndez, F. González, S. Bernès, M. Flores-Álamo, J. Ordóñez-Hernández, H. García-Ortega, J. Guerrero, W. Qian, N. Aliaga-Alcalde and L. Gasque, *Inorganic Chemistry*, 2018, 57, 908-911.
9. N. Sabbatini, M. Guardigli and J.-M. Lehn, *Coordination Chemistry Reviews*, 1993, 123, 201-228.
10. P. Gawryszewska, O. Moroz, V. Trush, D. Kulesza and V. Amirkhanov, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2011, 217, 1-9.
11. S. Lindén, M. Singh, K. Wegner, M. Regairaz, F. Dautry, F. Treussart and N. Hildebrandt, *Dalton transactions*, 2015, 44, 4994-5003.
12. D. Kovacs, X. Lu, L. S. Mészáros, M. Ott, J. Andres and K. E. Borbas, *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139, 5756-5767.
13. D. Li, H. Ågren and G. Chen, *Dalton transactions*, 2018, 47, 8526-8537.
14. J.-C. Bünzli, *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, 293-294, 19-47.
15. J.-C. Bünzli and S. Eliseeva, *Lanthanide Luminiscence*, 2010, 7, 1-45.

16. S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley and sons, United Kingdom, 2006.
17. T. Moeller, *Journal of Chemical Education*, 1970, 47, 417.
18. D. Lloyd, *Journal of Chemical Education*, 1986, 63, 502-503.
19. K. Binnemans, *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, 295, 1-45.
20. A. de Bettencourt-Dias, *Lanthanides: electronic structure*, John Wiley and sons, United Kingdom, 2012.
21. G. Blasse, *Chemical Physics Letters*, 1973, 20, 573-574.
22. Ó. Guzmán Méndez, 2017, *Síntesis de compuestos de coordinación de iones lantánido (III) con un ligante derivado de cumarina. Estudio de propiedades ópticas (Tesis de Maestría)*, UNAM.
23. G. H. Dieke, *American Journal of Physics*, 1970, 38, 399-400.
24. B. Valeur and M. N. Berberan-Santos, *Journal of Chemical Education*, 2011, 88, 731-738.
25. B. Wardle, *Principles and applications of photochemistry*, John Wiley and sons, United Kingdom, 2009.
26. M. Quaranta, S. M Borisov and I. Klimant, *Bioanalytical reviews*, 2012, 4, 115-157.
27. S. I. Weissman, *The Journal of Chemical Physics*, 1942, 10, 214-217.
28. S. Omagari, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Seki, K. Fushimi, H. Ito, A. Meijerink and Y. Hasegawa, *Scientific Reports*, 2016, 6, 37008.
29. J. Feng and H. Zhang, *Chemical Society Reviews*, 2012, 42, 387-410.
30. L. Armelao, S. Quici, F. Barigelletti, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini and E. Tondello, *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, 254, 487-505.
31. A. Brouwer, *Pure and Applied Chemistry*, 2011, 83, 2213-2228.
32. A. Aebischer, F. Gumy and J.-C. G. Bünzli, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11, 1346-1353.
33. J.-C. Bünzli and S. Eliseeva, *Chemical Society Reviews* 2013, 4, 1939-1949.
34. R. D. Archer, H. Chen and L. C. Thompson, *Inorganic Chemistry*, 1998, 37, 2089-2095.

35. L.-J. Xu, G.-T. Xu and Z.-N. Chen, *Coordination Chemistry Reviews*, 2014, 273-274, 47-62.
36. P. Gawryszewska, J. Sokolnicki and J. Legendziewicz, *Coordination Chemistry Reviews*, 2005, 249, 2489-2509.
37. S. Emami and S. Dadashpour, *European journal of medicinal chemistry*, 2015, 102, 611-630.
38. J. Donovalová, M. Cigáň, H. Stankovičová, J. Gašpar, M. Danko, A. Gáplovský and P. Hrdlovič, *Molecules*, 2012, 17, 3259-3276.
39. G. Jones and M. A. Rahman, *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98, 13028-13037.
40. G. F. de Sá, O. L. Malta, C. de Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz and E. F. da Silva, *Coordination Chemistry Reviews*, 2000, 196, 165-195.
41. C. Smith, 1961, *Infrared spectra of substituted 1,10-phenantrolines (Doctoral dissertation)*, Iowa State University.
42. C.F., Housecroft, A.G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson, Inglaterra, 2005.
43. Q. Ma, Y. Zheng, N. Armaroli, M. Bolognesi, G. Accorsi. *Inorganica Chimica Acta*, 2009, 362, 3181-3186

8. ANEXOS

8.1 Espectro de RMN- H^1 de 3-acetil-4-hidroxicumarina

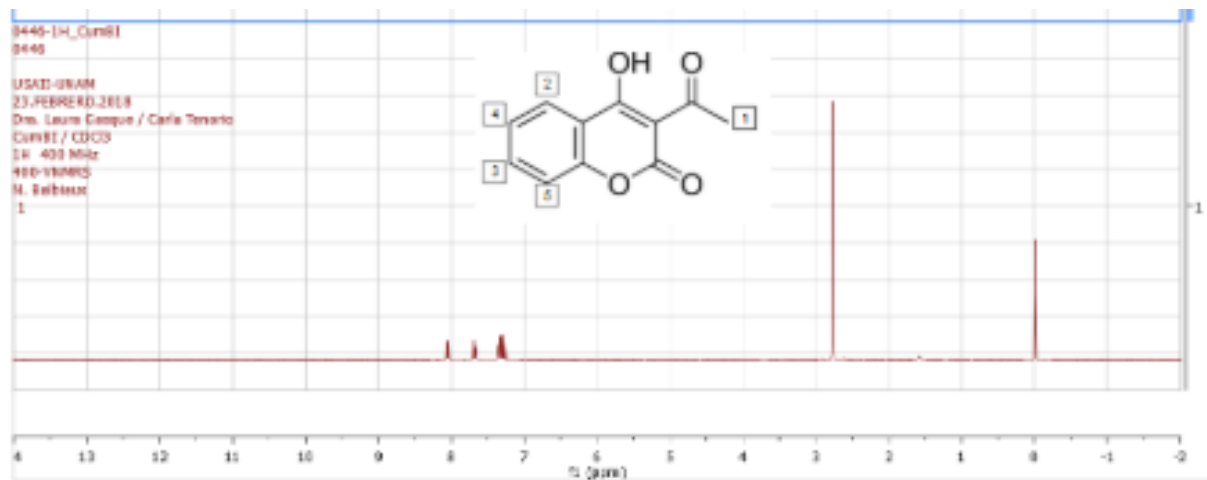


Fig. 8.1.1 Espectro de RMN- H^1 del ligante Cum.

8.2 Espectros IR

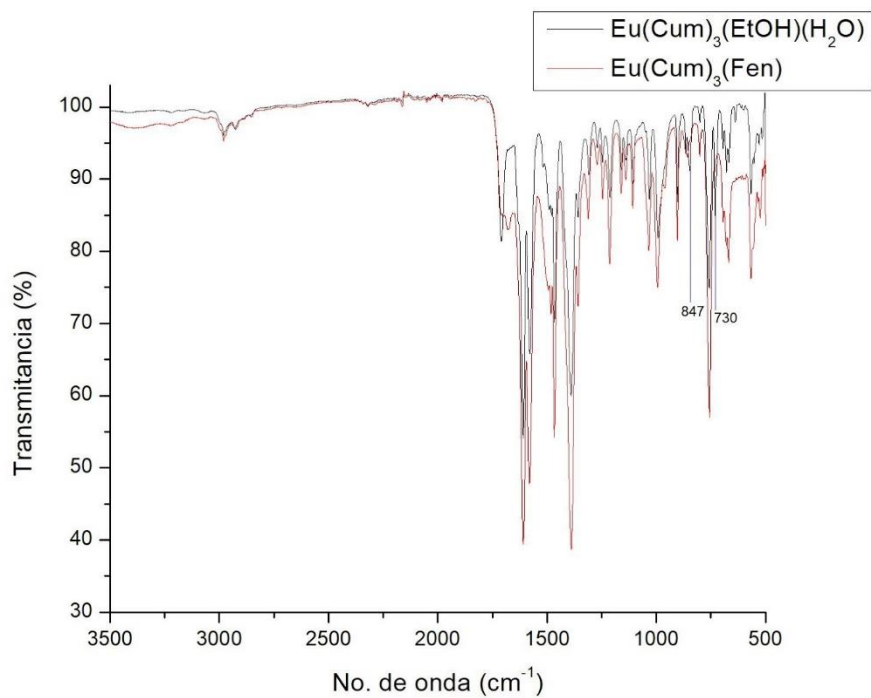


Fig.8.2.1 Espectro vibracional de $Eu(Cum)_3(Fen)$

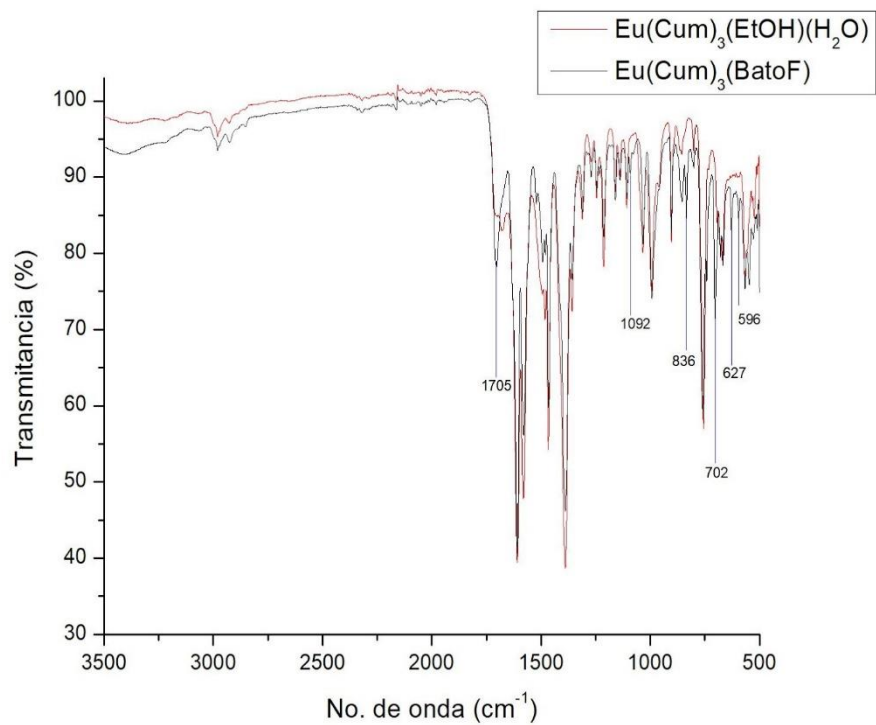


Fig. 8.2.2 Espectro vibracional de $\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{BatoF})$

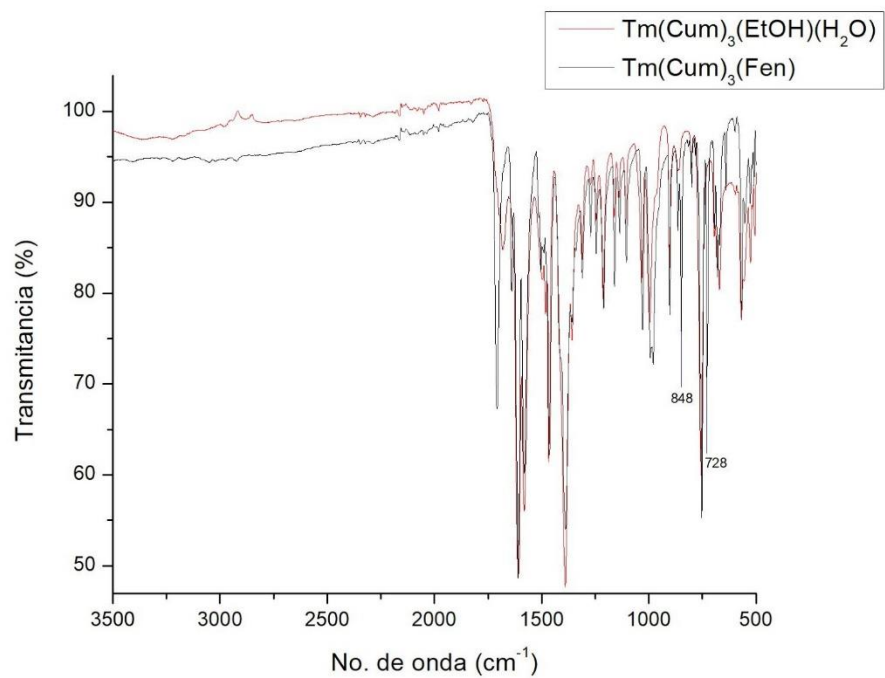


Fig. 8.2.3 Espectro vibracional de $\text{Tm}(\text{Cum})_3(\text{Fen})$

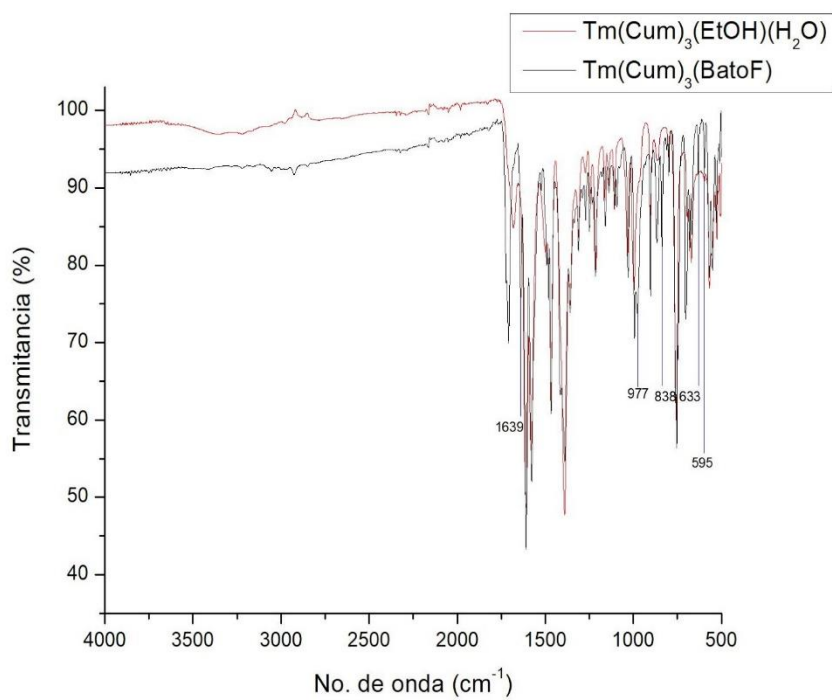


Fig. 8.2.4 Espectro vibracional de Tm(Cum)₃(BatoF)

8.3 Espectrometría de masas

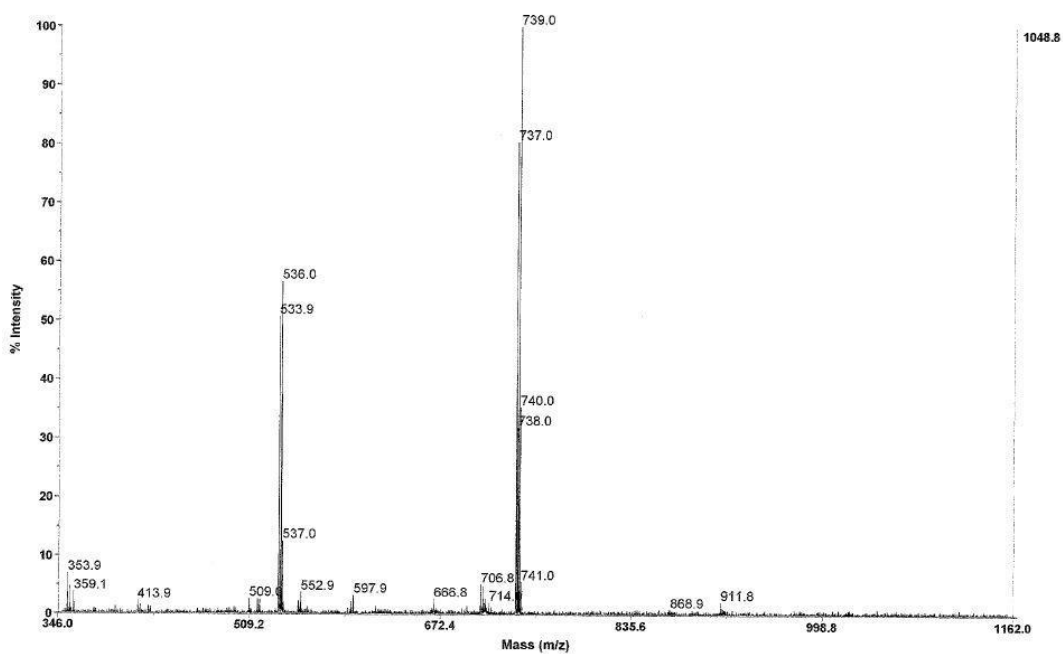


Fig. 8.3.1 Espectro de masas (iones positivos) de Eu(Cum)₃(Fen)

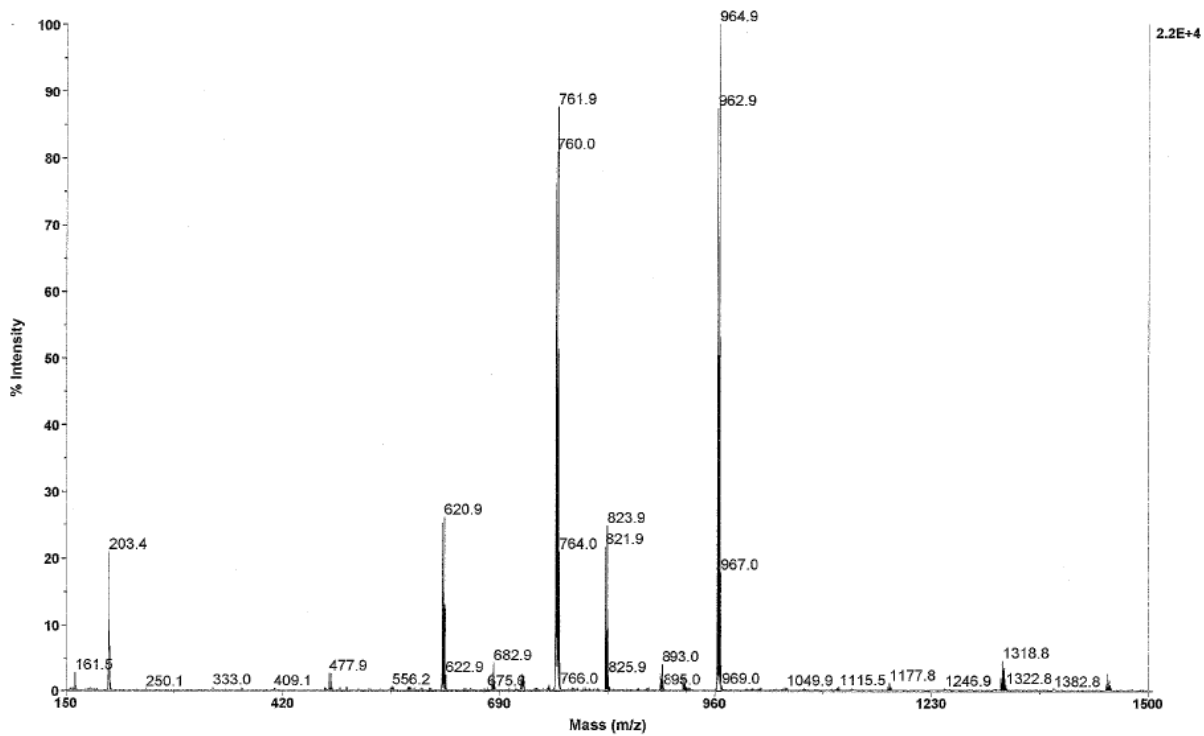


Fig. 8.3.2 Espectro de masas (iones negativos) de $\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{Fen})$

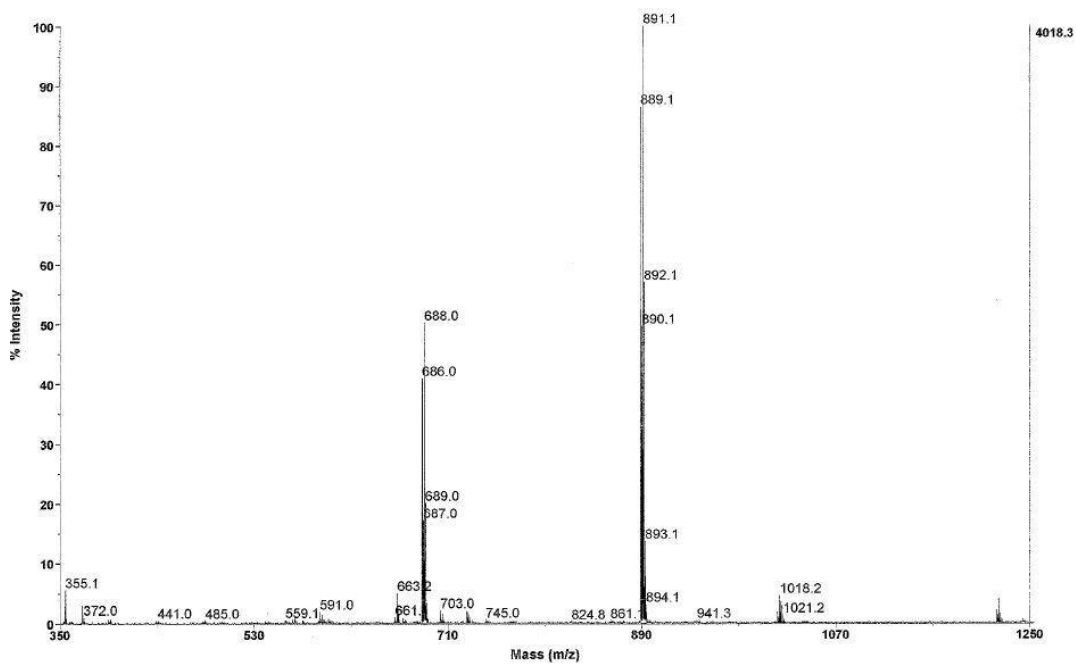


Fig. 8.3.3 Espectro de masas (iones positivos) de $\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{BatoF})$

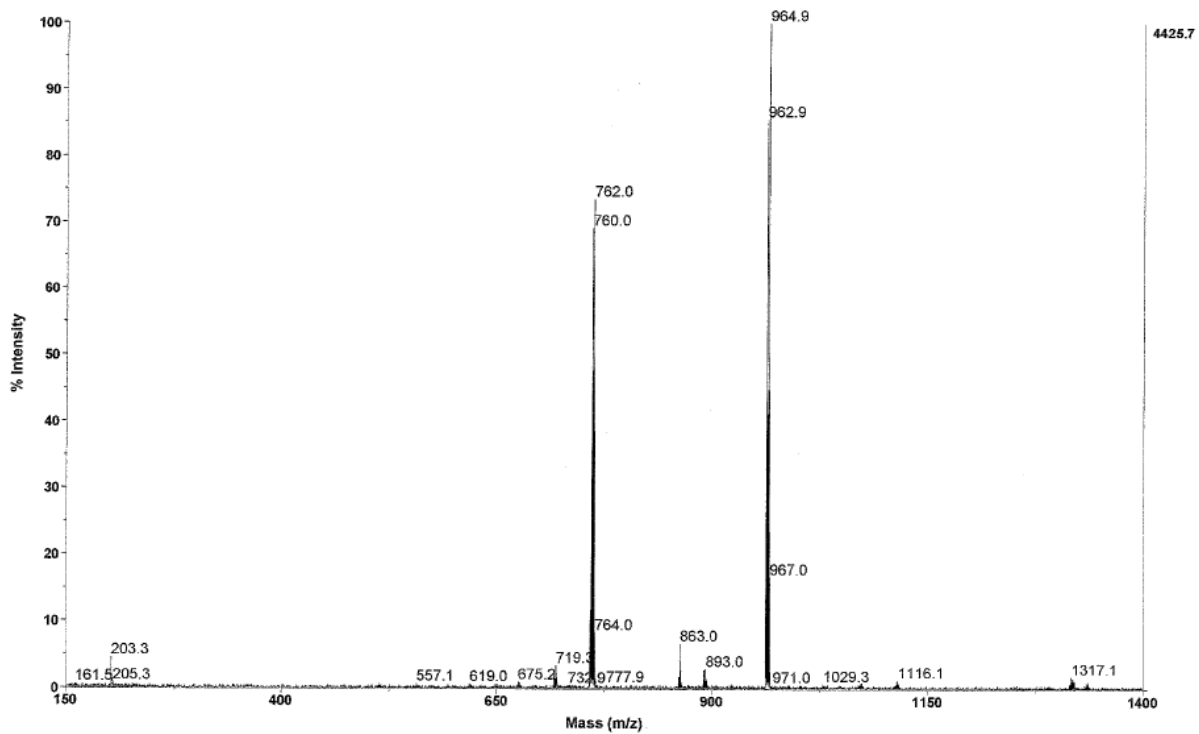


Fig. 8.3.4 Espectro de masas (iones negativos) de $\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{BatoF})$

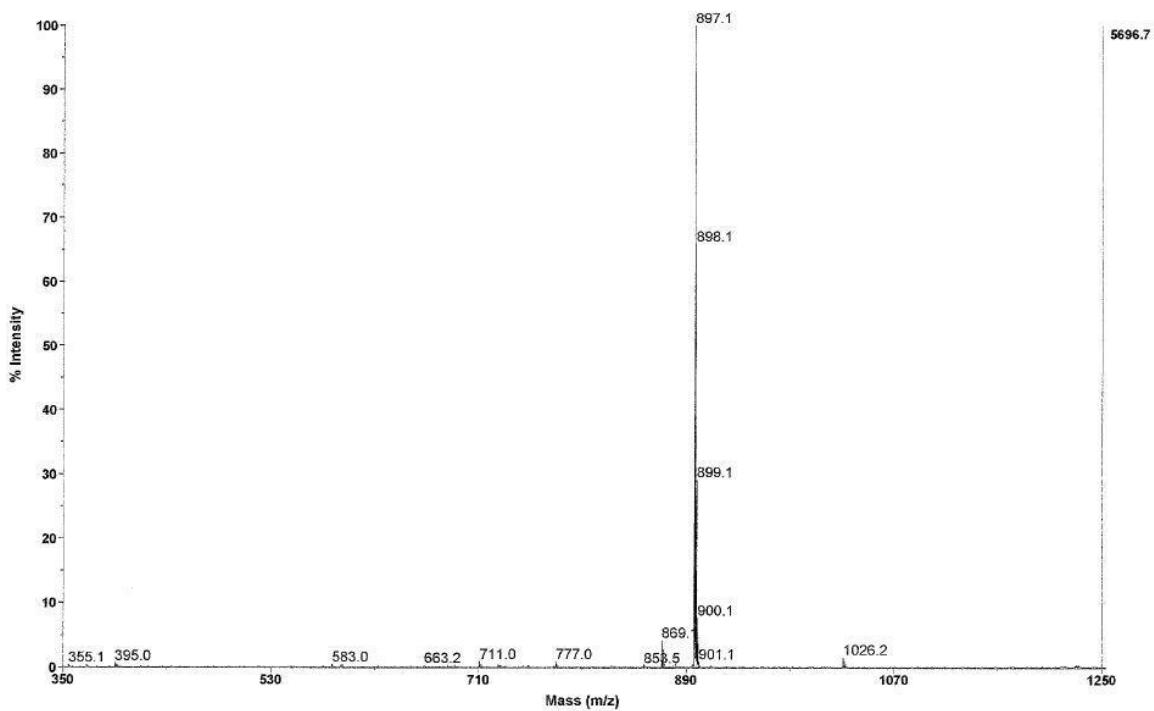


Fig. 8.3.5 Espectro de masas (iones positivos) de $\text{Tb}(\text{Cum})_3(\text{BatoF})$

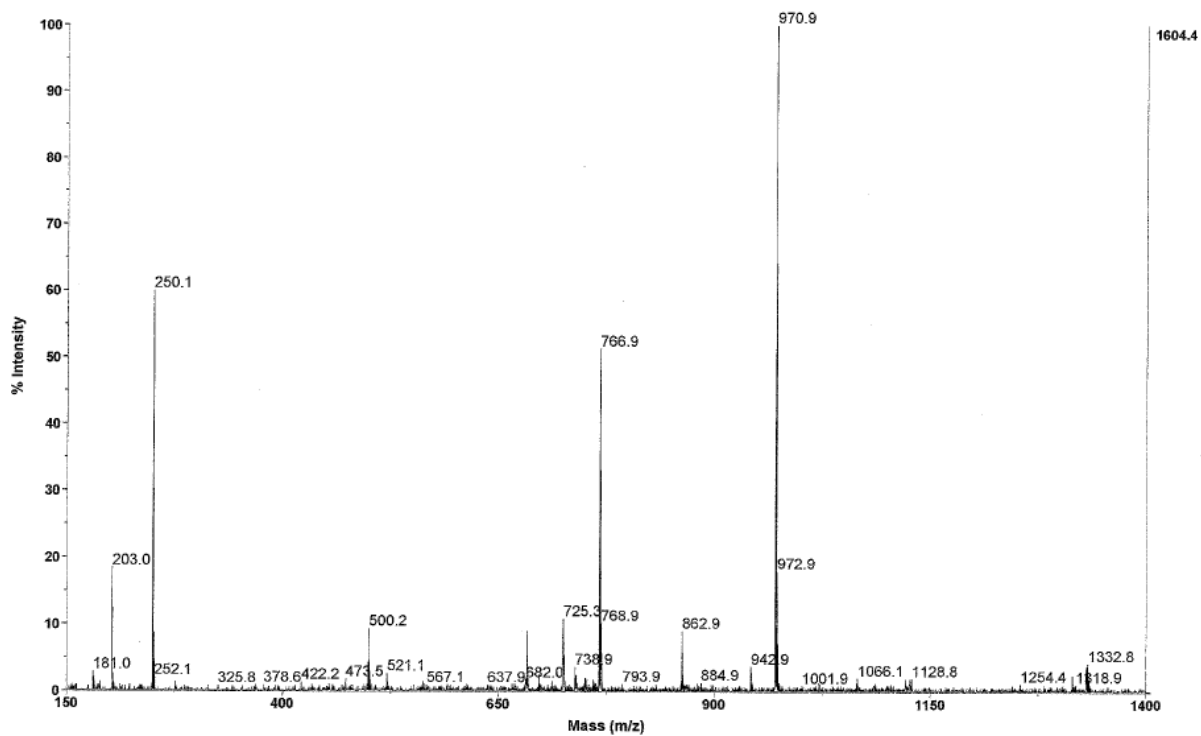


Fig. 8.3.6 Espectro de masas (iones negativos) de $Tb(Cum)_3(BatoF)$

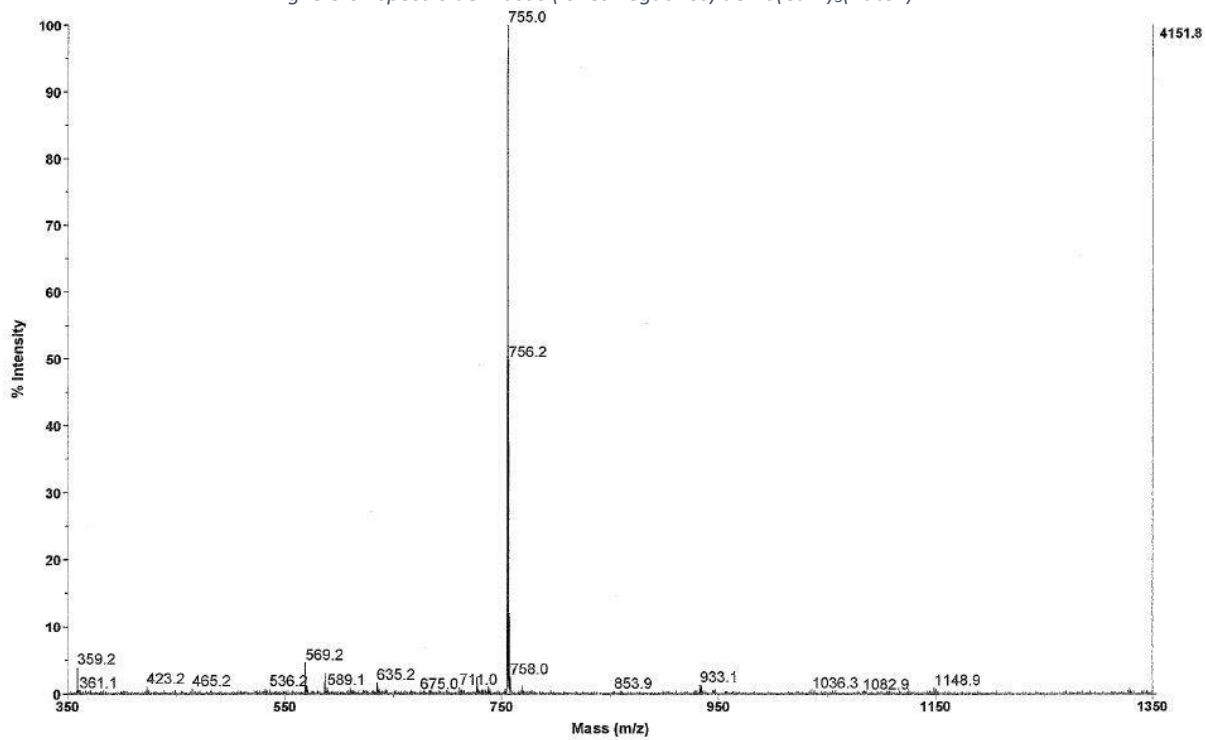


Fig. 8.3.7 Espectro de masas (iones positivos) de $Tm(Cum)_3(Fen)$

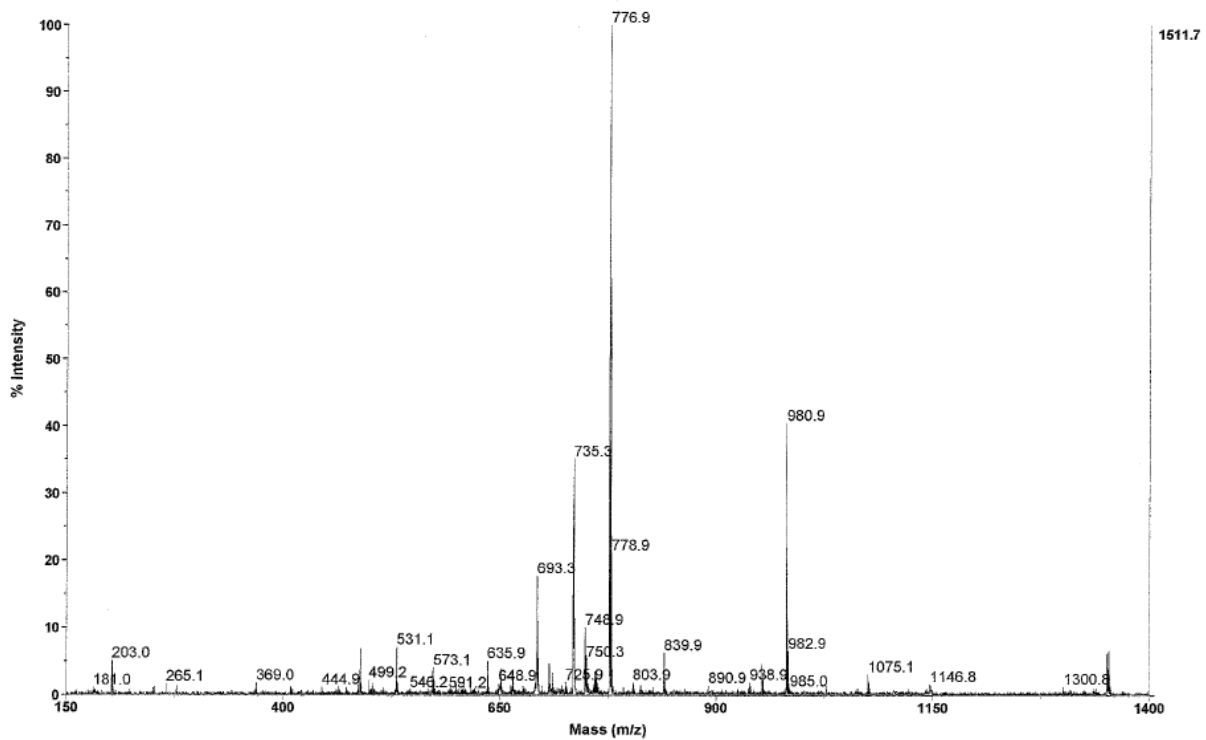


Fig. 8.3.8 Espectro de masas (iones negativos) de $Tm(Cum)_3(Fen)$

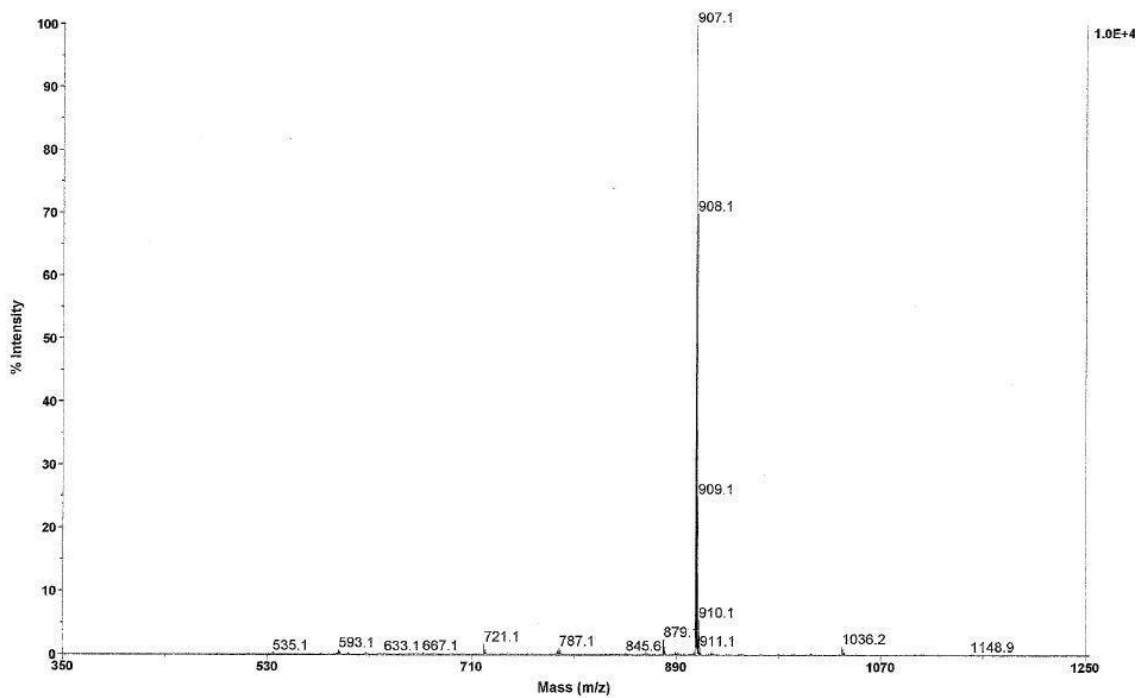


Fig. 8.3.9 Espectro de masas (iones positivos) de $Tm(Cum)_3(BatoF)$

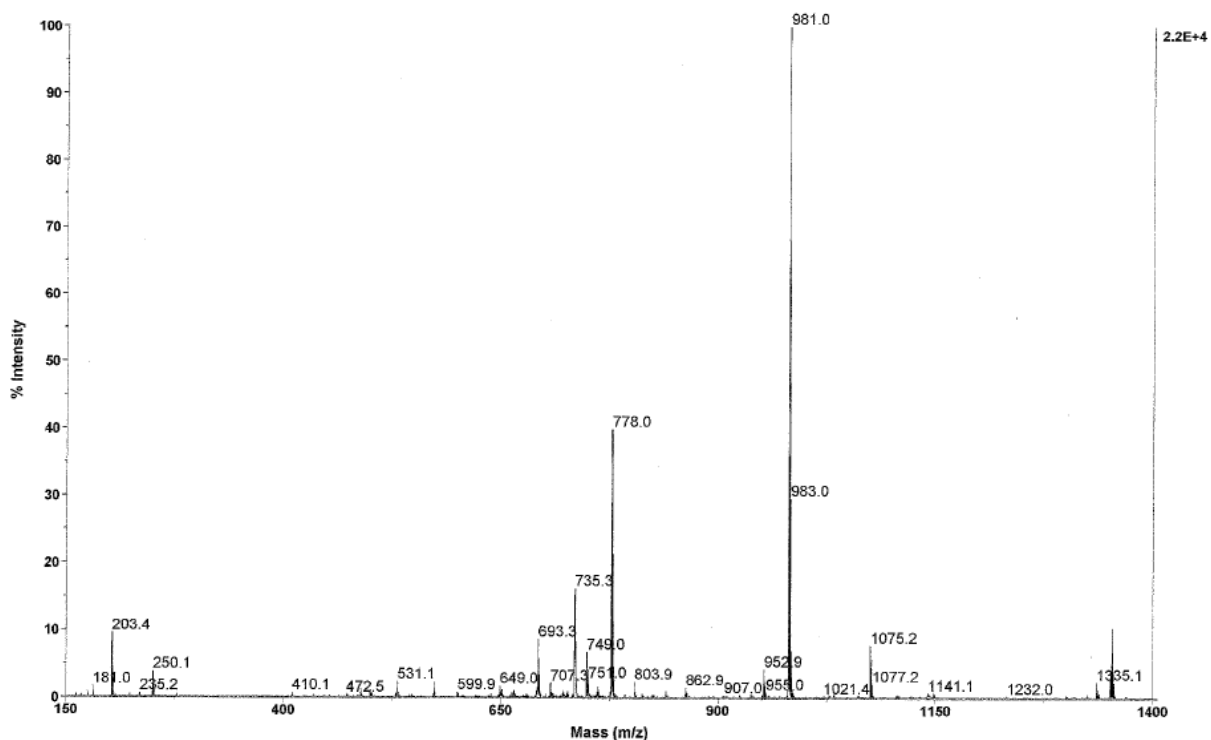


Fig. 8.3.10 Espectro de masas (iones negativos) de $Tm(Cum)_3(BatoF)$

8.4 Difracción de rayos X

| | $Eu(Cum)_3(Fe)$ | $Eu(Cum)_3(BatoF)$ | $Tb(Cum)_3(Fe)$ | $Tb(Cum)_3(BatoF)$ | $Tm(Cum)_3(Fe)$ | $Tm(Cum)_3(BatoF)$ | |
|-------------------------------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------|
| Fórmula | $C_{37}H_{39}N_2O_{15}Eu$ | $C_{58}H_{41}N_2O_{12.7}Eu$ | $C_{45}H_{30}N_2O_{12.5}Tb$ | $C_{58.4}H_{41.2}N_2O_{12.7}Tb$ | $C_{45}H_{29}N_2O_{12}Tm$ | $C_{58.4}H_{41.2}N_2O_{12.7}Tm$ | |
| Masa Molecular (g/mol) | 1023.76 | 1126.09 | 957.63 | 1133.05 | 958.63 | 1143.06 | |
| Sistema cristalino | Monoclínico | Triclínico | Triclínico | Triclínico | Triclínico | Triclínico | |
| Grupo espacial | a (Å) | 13.3568 | 11.7006 | 11.0672 | 11.6630 | 11.2098 | 11.5992 |
| | b (Å) | 17.2913 | 13.2487 | 13.0523 | 13.2469 | 12.9725 | 13.3015 |
| | c (Å) | 18.3963 | 18.3375 | 14.2039 | 18.3330 | 14.1866 | 18.3354 |
| | α (°) | 90.000 | 78.623 | 104.500 | 78.553 | 105.184 | 78.343 |
| | β (°) | 91.767 | 76.024 | 92.593 | 76.079 | 91.711 | 76.447 |
| | γ (°) | 90.000 | 68.680 | 98.423 | 68.680 | 99.498 | 68.722 |
| | V (Å ³) | 4246.7 | 2550.80 | 1900.10 | 2541.72 | 1957.90 | 2541.20 |
| Z | 4 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| T (K) | 100 | 295 | 295 | 295 | 295 | 295 | |
| Coef. Absorción (mm ⁻¹) | 1.553 | 0.698 | 1.004 | 0.786 | 1.256 | 0.977 | |
| No. Reflexiones | 118571 | 66985 | 63684 | 73159 | 57568 | 69885 | |

| | | | | | | |
|------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Completeness | 99.8 | 99.5 | 99.8 | 99.8 | 99.5 | 99.8 |
| Datos/Parámetros | 11450/602 | 13494/681 | 10452/559 | 13480/681 | 1407/544 | 13501/681 |
| Restricciones | 10 | 37 | 5 | 1 | 0 | 13 |
| $R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$ | 0.0261, 0.0620 | 0.0319, 0.0742 | 0.0341, 0.0575 | 0.0417, 0.0750 | 0.0385, 0.0731 | 0.0392, 0.0567 |
| R_1, wR_2 [all data] | 0.0341, 0.0666 | 0.0529, 0.0849 | 0.0690, 0.0651 | 0.0796, 0.0824 | 0.0652, 0.0802 | 0.0869, 0.0646 |
| GoF on F^2 | 1.024 | 1.055 | 0.789 | 0.795 | 0.865 | 0.768 |

8.5 Espectros de absorción y coeficientes de absortividad molar

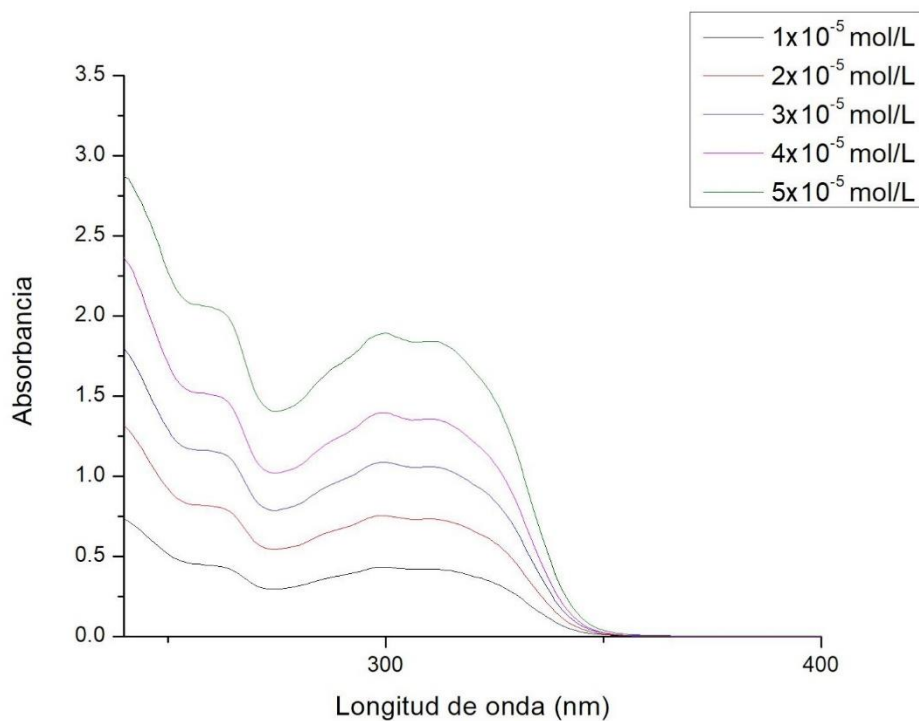


Fig. 8.4.1 Espectros de absorción de $Tb(Cum)_3(Fen)$ a diferentes concentraciones.

Tabla. 8.4.1 Máximos de absorción y coeficientes de absortividad molar para $Tb(Cum)_3(Fen)$ en etanol.

| | λ_{max} (nm) | Absortividad ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) |
|-----|----------------------|---|
| Cum | 299 | 35 603 |
| | 310 | 34 618 |
| Fen | 263 | 38 597 |

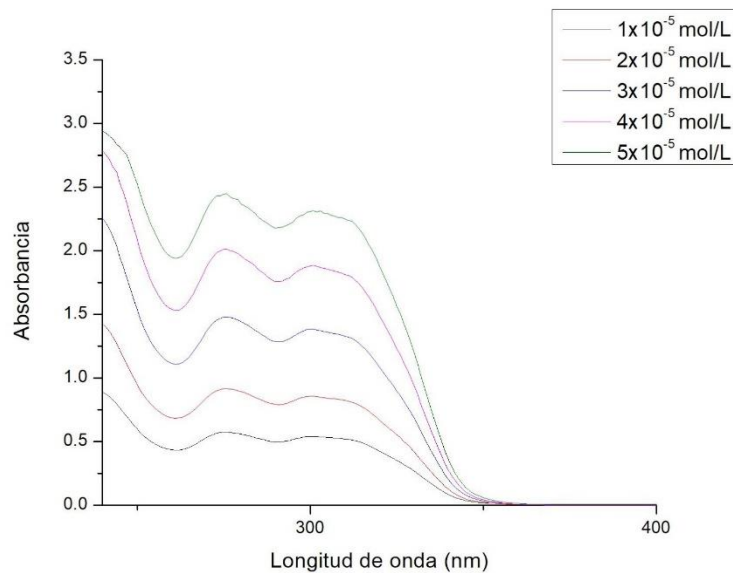


Fig. 8.4.2 Espectros de absorción de $Tb(Cum)_3(BatoF)$ a diferentes concentraciones.

Tabla. 8.4.2 Máximos de absorción y coeficientes de absortividad molar para de $Tb(Cum)_3(BatoF)$ en etanol.

| | λ_{max} (nm) | Absortividad ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) |
|-------|----------------------|---|
| Cum | 301 | 45 818 |
| | 312 | 44 267 |
| BatoF | 276 | 44 267 |

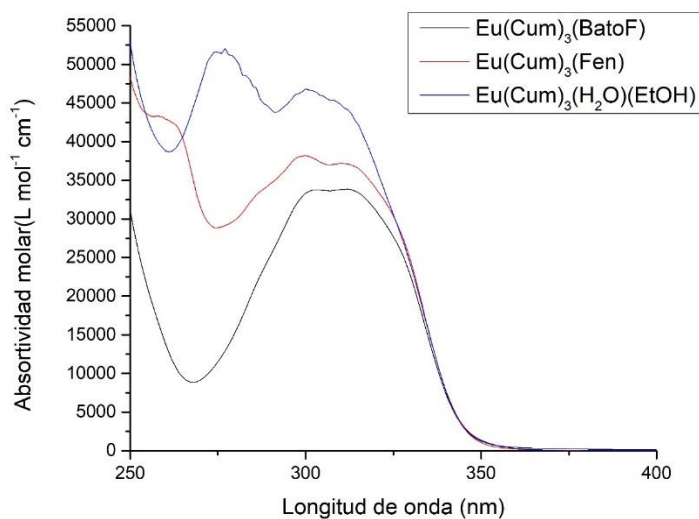


Fig. 8.4.3 Espectro de absorción de los compuestos con Europio.

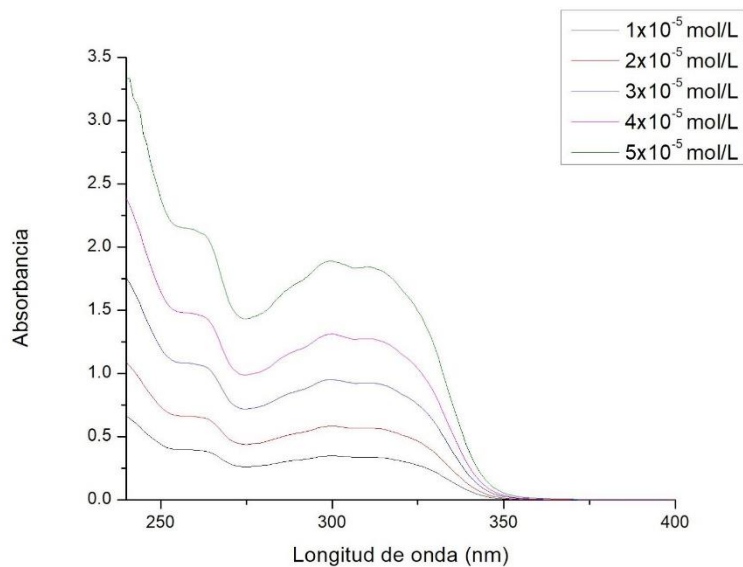


Fig. 8.4.4 Espectros de absorción de $\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{Fen})$ a diferentes concentraciones.

Tabla. 8.4.3 Máximos de absorción y coeficientes de absorptividad molar para $\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{Fen})$ en etanol.

| | λ_{max} (nm) | Absortividad ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) |
|-----|-----------------------------|---|
| Cum | 300 | 38 138 |
| | 310 | 37 194 |
| Fen | 263 | 42 182 |

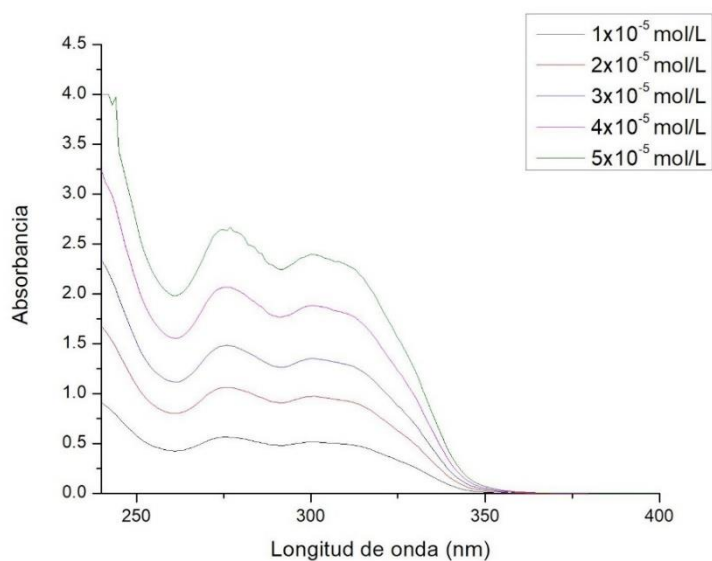


Fig. 8.4.5 Espectros de absorción de $\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{BatoF})$ a diferentes concentraciones.

Tabla. 8.4.4 Máximos de absorción y coeficientes de absorptividad molar para $\text{Eu}(\text{Cum})_3(\text{BatoF})$ en etanol.

| | λ_{max} (nm) | Absortividad ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) |
|-------|-----------------------------|---|
| Cum | 300 | 46 785 |
| | 310 | 44 859 |
| BatoF | 276 | 51 424 |

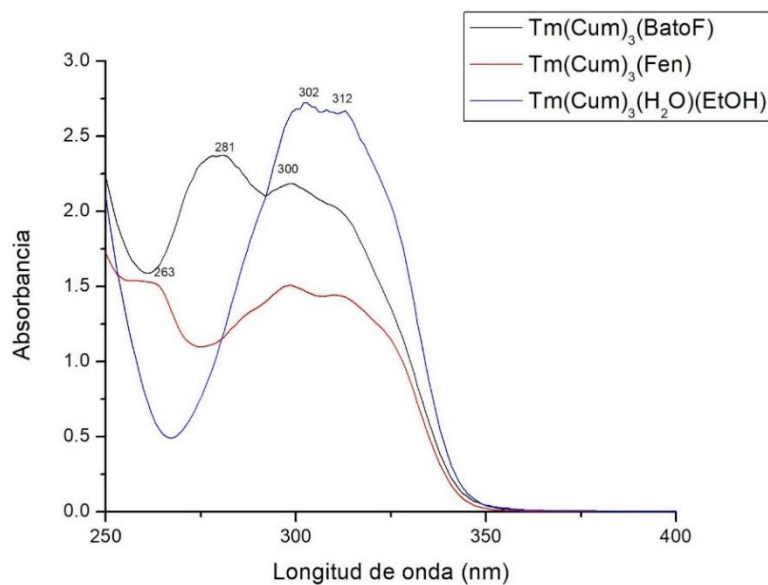


Fig. 8.4.6 Espectro de absorción de los compuestos con Tulio. Disoluciones de concentración 3×10^{-5} mol/L.

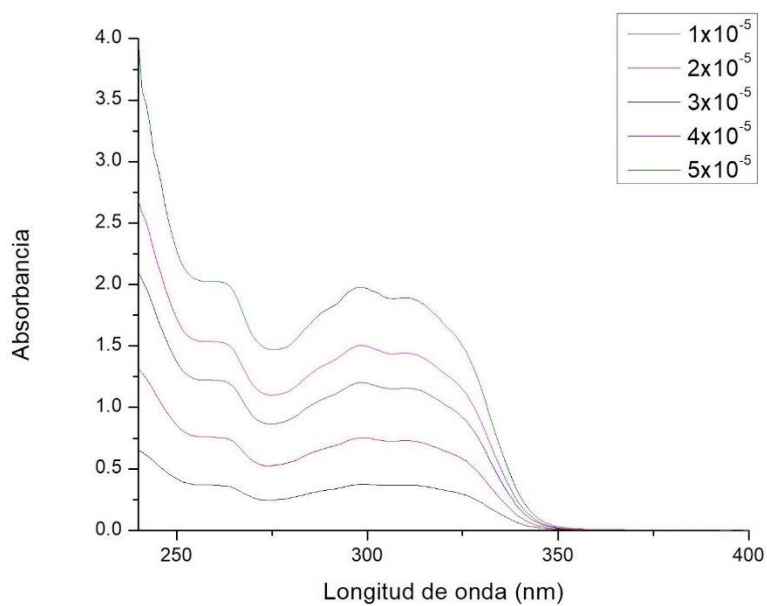


Fig. 8.4.7 Espectros de absorción de $\text{Tm}(\text{Cum})_3(\text{Fen})$ a diferentes concentraciones.

Tabla 8.4.5 Máximos de absorción y coeficientes de absorptividad molar para $Tm(Cum)_3(Fen)$ en etanol.

| | λ_{max} (nm) | Absortividad ($L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$) |
|-----|----------------------|---|
| Cum | 299 | 39 492 |
| | 310 | 37 646 |
| Fen | 263 | 40 631 |

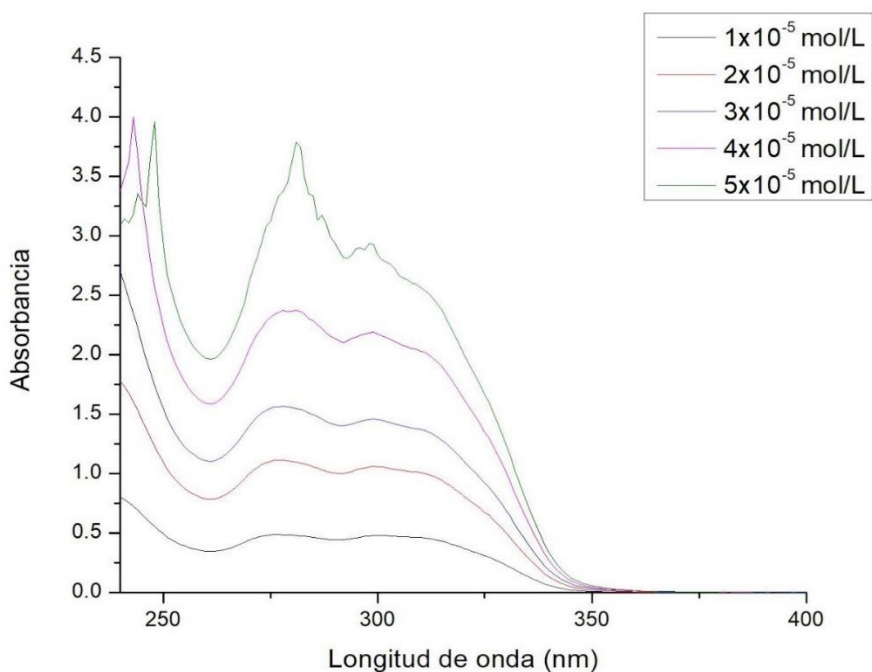


Fig. 8.4.8 Espectros de absorción de $Tm(Cum)_3(BatoF)$ a diferentes concentraciones.

Tabla 8.4.6 Máximos de absorción y coeficientes de absorptividad molar para $Tm(Cum)_3(BatoF)$ en etanol.

| | λ_{max} (nm) | Absortividad ($L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$) |
|-------|----------------------|---|
| Cum | 299 | 55 280 |
| | 309 | 51 100 |
| BatoF | 281 | 61 320 |

8.5 Espectros de excitación

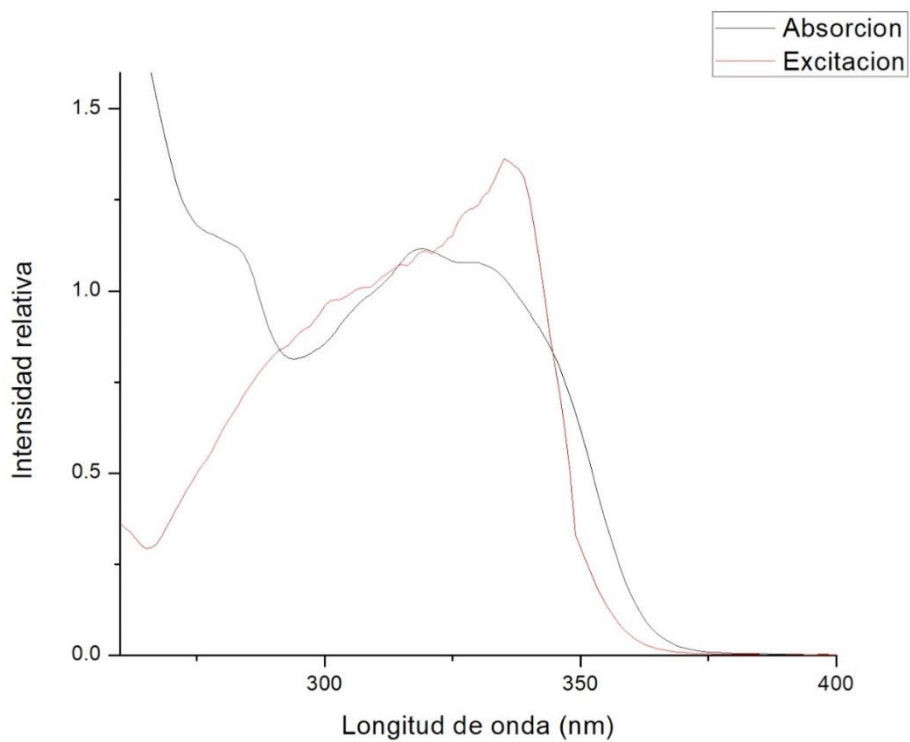


Fig. 8.5.1 Espectro normalizado de excitación y absorción de $Tb(Cum)_3(Fen)$ 5×10^{-5} mol/L en EtOH. $\lambda_{em}=613$ nm

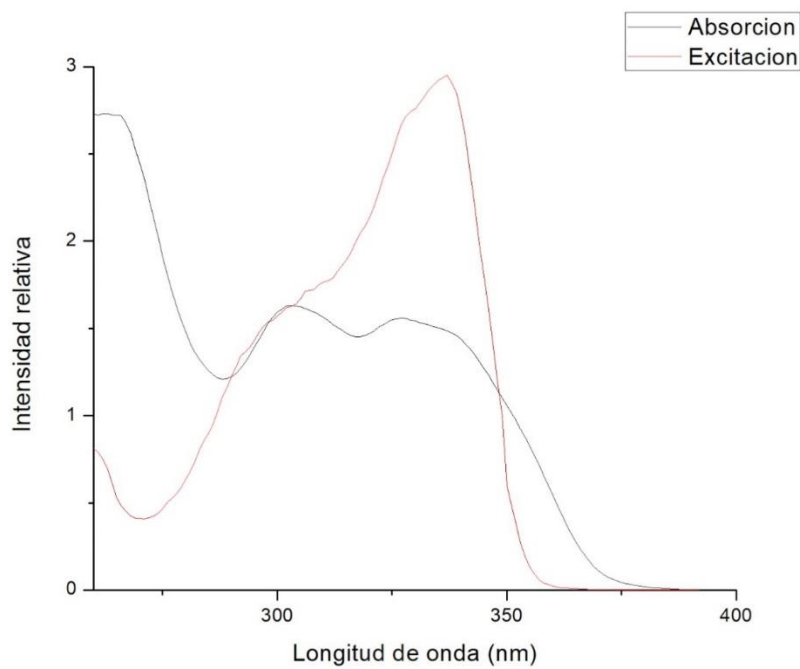


Fig. 8.5.2 Espectro normalizado de excitación y absorción de $Tb(Cum)_3(BatoF)$ 5×10^{-5} mol/L en EtOH. $\lambda_{em}=613$ nm

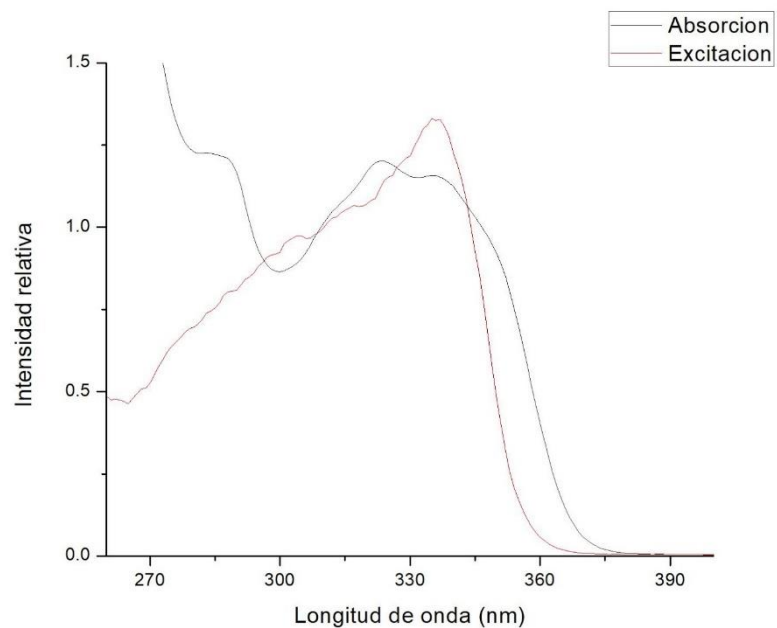


Fig. 8.5.3 Espectro normalizado de excitación y absorción de $Tm(Cum)_3(Fen)$ 5×10^{-5} mol/L en EtOH. $\lambda_{em}=474$ nm

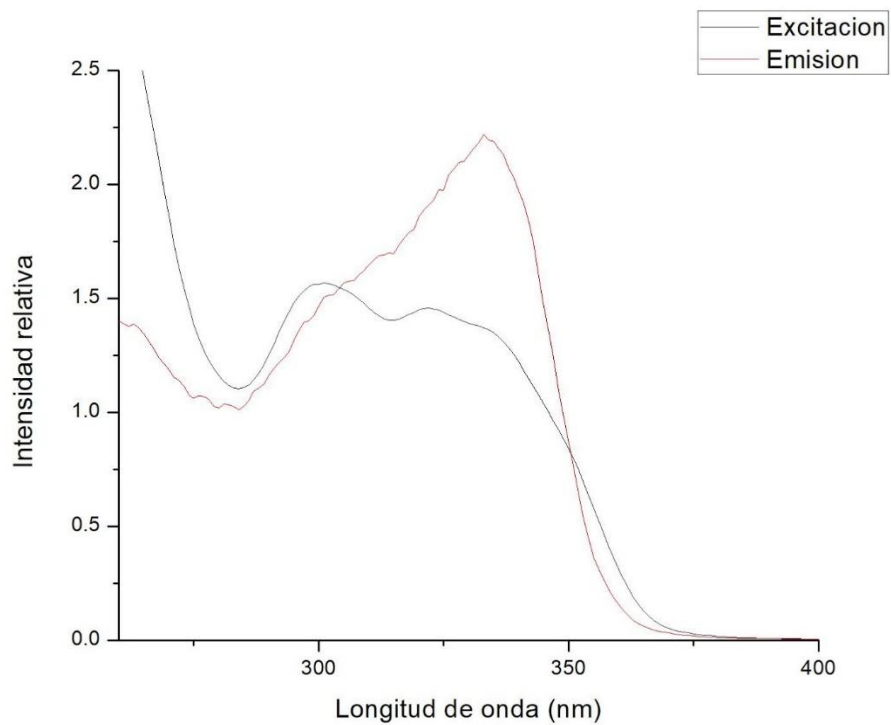


Fig. 8.5.4 Espectro normalizado de excitación y absorción de $Tm(Cum)_3(BatoF)$ 5×10^{-5} mol/L en EtOH. $\lambda_{em}=474$ nm