



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

LUMINISCENCIA DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN HÍBRIDOS CON  
METALES DE LOS BLOQUES *d* Y *f* CON BASES DE SCHIFF

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRA EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. KARLA ESTEFANÍA CUREÑO HERNÁNDEZ

DRA. SILVIA ELENA CASTILLO BLUM  
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, SEPTIEMBRE 2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**LUMINISCENCIA DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN HÍBRIDOS  
CON METALES DE LOS BLOQUES *d* Y *f* CON BASES DE SCHIFF**

**T E S I S**

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRA EN CIENCIAS**

**P R E S E N T A**

**Q. KARLA ESTEFANÍA CUREÑO HERNÁNDEZ**



Ciudad de México, Septiembre 2019

## JURADO ASIGNADO



<b>Presidente</b>	Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens	Facultas de Química, UNAM
<b>Vocal</b>	Dra. Rosa Luisa Santillán Baca	CINVESTAV, IPN
<b>Vocal</b>	Dra. María del Pilar Carreón Castro	Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM
<b>Vocal</b>	Dr. Ernesto Rivera García	Instituto de Inv. en Materiales, UNAM
<b>Secretario</b>	Dr. Arturo Jiménez Sánchez	Instituto de Química, UNAM

### SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 214, División de Estudios de Posgrado, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, UNAM

Durante este trabajo se realizó una estancia de investigación en la Facultad de Química de la *University of Wrocław*, Polonia, bajo la tutoría de D. Sc: Eng. Paula Gawryszewska-Wilczynska.

Los resultados de este trabajo se presentaron en los siguientes congresos:

-  **XXVII International Materials Research Congress**  
Presentación en modalidad cartel: New Lanthanide Luminescent Materials Based on Schiff Base Complexes (Cancún, Quintana Roo, Agosto-2018)
-  **IX Encuentro de Química Inorgánica**  
Presentación en modalidad oral: Luminiscencia de Compuestos de Coordinación Híbridos con Metales de los Bloques d y f con Bases de Schiff ( Orizaba, Veracruz, Junio-2019)

---

Dra. Silvia Elena Castillo Blum

**Asesora**

---

Q. Karla Estefanía Cureño Hernández

**Sustentante**



## ***Agradecimientos***

Este proyecto fue realizado gracias al apoyo financiero otorgado por el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación en Innovación Tecnológica (PAPIIT) DGAPA – UNAM IN218917, al proyecto PAIP 5000 9036.

Al CONACyT por la beca otorgada con número de becario 629487 y por la beca mixta para realizar la estancia en la *University of Wrocław*.

A la Dra. Silvia Castillo, por su paciencia y sabiduría. Por su asesoría y su apoyo para realizar este proyecto.

A la D. Sc: Eng. Paula Gawryszewska-Wilczynska por su hospitalidad y asesoría durante mi estancia en Polonia.

Al jurado asignado Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens, Dra. María del Pilar Carreón Castro, Dra, Rosa Luisa Santillán Baca, Dr. Ernesto Rivera García y Dr. Arturo Jiménez Sánchez, por su tiempo y sus valiosas observaciones a este trabajo.

A la Dra. Karla Patricia Salas Martin y a la Bióloga Rosa Patricia Fierro Ramírez por el apoyo técnico.

A los técnicos de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) por su apoyo en la realización de análisis de los compuestos obtenidos en este proyecto.

---

## Índice

Índice de Abreviaturas	1
Resumen	2
<b>Capítulo 1.</b> Introducción y marco teórico	3
1.1 Luminiscencia	5
1.2 Aspectos generales de los lantánidos	6
1.3 Estructura electrónica de los iones lantánidos	9
1.4 Transiciones electrónicas de iones lantánidos	10
1.5 Luminiscencia de iones lantánidos	10
<b>Capítulo 2.</b> Antecedentes	13
<b>Capítulo 3.</b> Objetivos	
3.1 Objetivo general	18
3.2 Objetivos particulares	18
<b>Capítulo 4.</b> Sección experimental	
4.1 Reactivos y equipos	19
4.2 Síntesis de bases de Schiff	21
4.3 Síntesis de compuestos de coordinación con iones Ln <sup>3+</sup>	22
4.4 Síntesis de compuestos de coordinación con Zn <sup>2+</sup>	23
4.5 Síntesis de compuestos de coordinación híbridos	24
<b>Capítulo 5.</b> Resultados y análisis	
5.1 Observaciones generales	27
5.2 Análisis elemental	27
5.3 Espectroscopia de infrarrojo	29
5.4 Análisis térmico	33
5.5 Resonancia magnética nuclear	35
5.6 Difracción de rayos X	44
5.7 Espectroscopia de absorción	49
5.8 Espectroscopia de emisión	52
5.9 Propuesta estructural	56
<b>Capítulo 6.</b> Conclusiones	57

---

<b>Capítulo 7. Referencias</b>	58
<b>Capítulo 8. Anexos</b>	
<b>8.1</b> Lista de compuestos sintetizados	62
<b>8.2</b> Espectros bidimensionales de RMN	65
<b>8.3</b> Hidrólisis de bases de Schiff y formación de bencimidazoles	67
<b>8.4</b> Estructura cristalina de base de Schiff no simétrica	71

---

## Índice de abreviaturas

$\delta$	Desplazamiento químico
$\lambda$	Longitud de onda
$\tau$	Tiempo de vida
$\zeta$	Constante de acoplamiento espín-órbita
2S+1	Multiplicidad de espín
$^1S$	Estado singulete
$^3T$	Estado triplete
CI	Conversión Interna
CIS	Cruce intersistema
COSY	<i>Correlation Spectroscopy</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
ED	<i>Electric dipole</i>
H <sub>2</sub> L <sup>1</sup>	Ligante <i>N, N'</i> -bis(3-hidroxisaliciliden)- <i>o</i> -fenilendiamina
H <sub>2</sub> L <sup>2</sup>	Ligante <i>N, N'</i> -bis(3-metoxisaliciliden)- <i>o</i> -fenilendiamina
HMBC	<i>Heteronuclear Single-Quantum Correlation spectroscopy</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Multiple-Bond Correlation spectroscopy</i>
IR	Infrarrojo
J	Número cuántico de momento angular total
L	Número cuántico azimutal
LMCT	<i>Ligand to Metal Charge Transfer</i>
Ln	Lantánido
MD	<i>Magnetic dipole</i>
MLCT	<i>Metal to Ligand Charge Transfer</i>
NIR	<i>Near Infrared</i>
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
S	Número cuántico de espín
TG-DTA	<i>Thermogravimetric-Differential Thermal Analysis</i>
UV-Vis	Ultravioleta-Visible

---

## Resumen

Las propiedades de compuestos de coordinación con iones lantánidos trivalentes,  $\text{Ln}^{3+}$ , han generado interés debido a la amplia variedad de aplicaciones que pueden presentar. La luminiscencia de estos materiales permite que se aprovechen en el diseño de dispositivos de luz, dispositivos de seguridad, sensores y en materiales con aplicaciones biológicas, entre otras.<sup>[1]</sup> En particular, los iones lantánidos que emiten en la región del infrarrojo cercano se emplean en el desarrollo de fibras ópticas, láseres y amplificadores para telecomunicaciones. Además, recientemente se han encontrado aplicaciones en diagnóstico médico y tecnología de imagen.<sup>[2]</sup> Las propiedades ópticas de estos iones se asocian con las transiciones electrónicas que involucran a los orbitales 4f. Sin embargo, la excitación directa de estos iones es difícil a través de estas transiciones. Para superar este problema, se recurre a la fotosensibilización de los iones mediante la excitación de un cromóforo.<sup>[3]</sup>

En vista de las amplias propiedades fotofísicas de los compuestos de coordinación con iones lantánidos, en el presente trabajo se sintetizaron y estudiaron las propiedades ópticas de compuestos de coordinación con iones lantánidos ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ ) utilizando ligantes tipo base de Schiff. Asimismo, se estudiaron las propiedades luminiscentes de compuestos de coordinación híbridos con los iones lantánidos antes mencionados y el ion  $\text{Zn}^{2+}$ . Para la caracterización de los compuestos se emplearon las técnicas de análisis elemental, análisis térmico, espectroscopia infrarroja, resonancia magnética nuclear, espectroscopia electrónica de absorción y de emisión a temperatura ambiente y a baja temperatura.

De acuerdo a la caracterización estructural de los compuestos, se propone que los ligantes se coordinan por los átomos donadores de oxígeno presentes en la molécula y que los iones lantánidos presentan un número de coordinación de 10. De todos los compuestos sintetizados, aquellos que contienen  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  presentaron propiedades luminiscentes en la región del infrarrojo cercano. Tanto en los espectros de absorción como en los espectros de emisión, se lograron asignar las transiciones  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  y  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  para los iones  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  respectivamente. Asimismo, a baja temperatura se observó el desdoblamiento de estas transiciones debido al efecto Stark, mientras que las denominadas “*hot bands*” no se lograron apreciar a esta temperatura.

Además, como se mencionó previamente, en estudios recientes se ha demostrado que los compuestos de coordinación de iones lantánidos con bases de Schiff tienen variedad de aplicaciones en campos biológicos, clínicos y analíticos. Sin embargo, la comprensión del papel biológico que desempeñan los iones lantánidos(III) se encuentra en una etapa inicial. El uso de compuestos con lantánidos como fármacos forman

---

parte de una nueva generación en el tratamiento de enfermedades neoplásicas, por lo que es importante hacer investigación adicional sobre sus potenciales aplicaciones. Como perspectivas a este trabajo se puede proponer el estudio la actividad biológica de los compuestos de coordinación obtenidos. Por otro lado, se pueden buscar modificaciones en el ligante que permitan mejorar las propiedades luminiscentes de los iones empleados en el proyecto que no presentaron propiedades luminiscentes y analizar la posibilidad de encontrar una aplicación biológica en investigaciones futuras.

---

## Capítulo 1. Introducción y marco teórico

### 1.1 Luminiscencia

La luminiscencia es un fenómeno que es de gran importancia para la sociedad moderna. En la actualidad, las personas dependemos en gran medida de dispositivos electrónicos basados en fósforos emisores de luminiscencia. Después del surgimiento de lámparas incandescentes, las fuentes de luz artificial han contribuido enormemente a los cambios en nuestro estilo de vida. El desarrollo de materiales luminiscentes inorgánicos y orgánicos han generado diversas aplicaciones, como pantallas, láseres, luces y sistemas de comunicación óptica. [4-6]

La radiación electromagnética emitida por un material luminiscente generalmente está en el intervalo del espectro visible. Sin embargo, también puede estar en otras regiones espectrales, tales como el ultravioleta o el infrarrojo. Por otro lado, la luminiscencia puede ser excitada por muchos tipos de energía. La catodoluminiscencia es estimulada por un haz de electrones, la electroluminiscencia por un voltaje eléctrico, la triboluminiscencia por energía mecánica, la quimioluminiscencia por la energía de una reacción química, y así sucesivamente. [7, 8] No obstante, en este trabajo nos enfocaremos en la fotoluminiscencia, la cual es la luminiscencia estimulada por radiación electromagnética.

La luminiscencia es la emisión de luz de una sustancia a partir de un estado electrónicamente excitado. Este fenómeno está formalmente dividido en dos categorías, fluorescencia y fosforescencia, dependiendo de la naturaleza del estado excitado. [9] Según sea el caso, la relajación del electrón puede ser rápida o lenta, considerando que la transición sea permitida o prohibida respectivamente, y los tiempos de vida varían. En la Figura 1.1.1 se muestra el diagrama de Jablonski para esquematizar estos procesos.

Cuando una molécula absorbe radiación electromagnética que tiene suficiente energía para causar una transición electrónica, también tienen lugar transiciones vibracionales y rotacionales. En el diagrama, el primer paso que ocurre es la absorción de luz que promueve a la molécula del estado electrónico basal ( $S_0$ ) a un nivel excitado ( $S_1$ ). Generalmente, el primer proceso que sigue a este paso es la relajación vibracional al nivel vibracional de menor energía del estado excitado. Esta transición ( $R_1$  en el diagrama) es no radiativa por lo que la energía transferida no conlleva la emisión de un fotón, si no que se convierte en calor que se propaga a través del medio. Estando en el nivel  $S_1$  pueden ocurrir diferentes procesos. Uno de ellos es la transición al nivel vibracional de mayor energía de  $S_0$  con la misma energía de  $S_1$ . A este proceso se le conoce como conversión interna (CI). Desde el estado excitado, la molécula se puede relajar regresando al

estado vibracional basal y transferir esta energía a moléculas vecinas mediante colisiones ( $R_2$  en el diagrama).

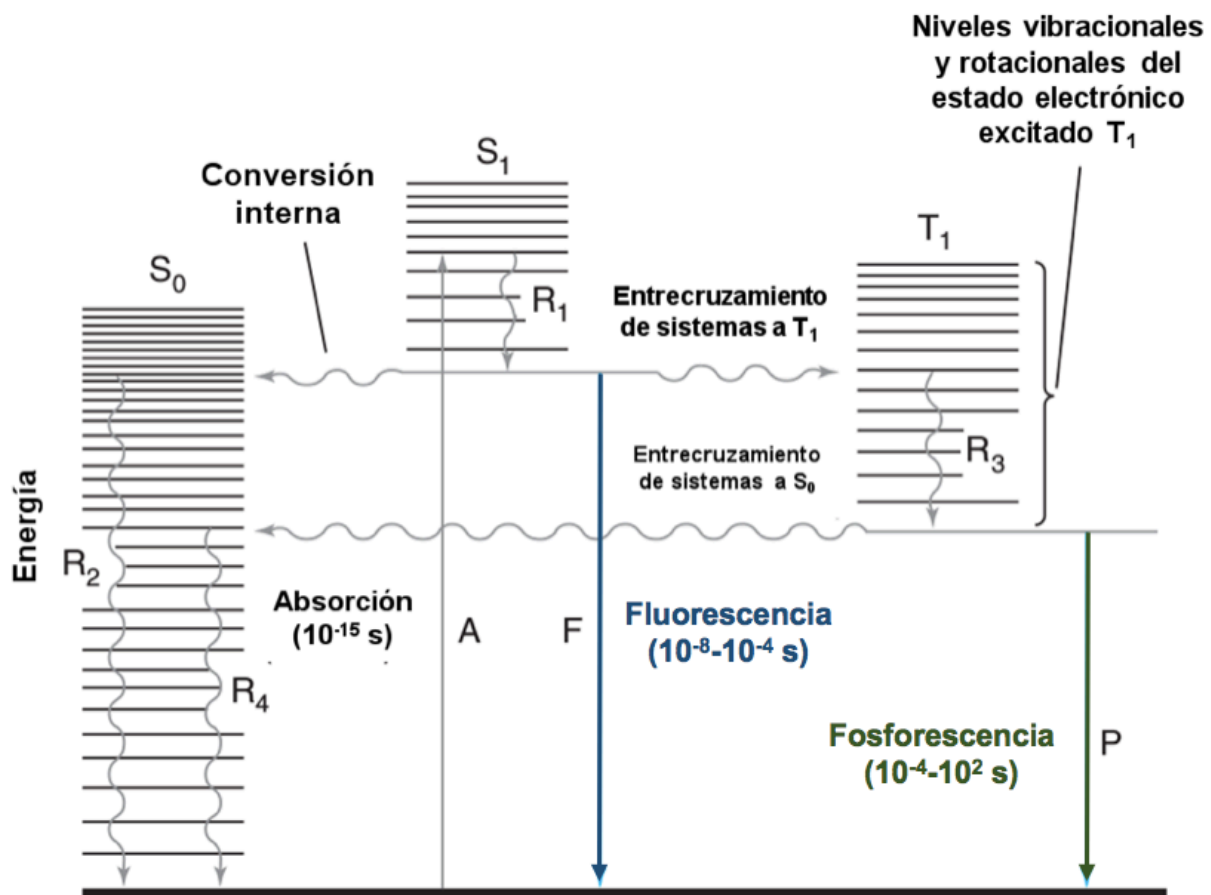


Figura 1.1.1. Diagrama de Jablonski

Alternativo a este mecanismo, se puede llevar a cabo un entrecruzamiento de sistemas o cruzamiento intersistema (CIS). Posterior a la relajación vibracional ( $R_3$ ) la molécula se encuentra en el nivel vibracional de menor energía  $T_1$ . A partir de este estado, la molécula puede someterse a un segundo entrecruzamiento y pasar a  $S_0$ , seguido de una relajación vibracional ( $R_4$ ), o bien, relajarse de  $S_1$  o  $T_1$  al estado basal emitiendo un fotón. La transición radiativa  $S_1 \rightarrow S_0$  se conoce como fluorescencia, mientras que la transición  $T_1 \rightarrow S_0$  se conoce como fosforescencia. El tiempo de vida ( $\tau$ ) de la fosforescencia es mayor dado que este proceso involucra un cambio de espín, el cual no es permitido de acuerdo a las reglas de selección. [10, 11]

Adicionalmente, se sabe que cuando una molécula emite fosforescencia se puede llegar a observar una segunda banda de emisión de vida larga en el espectro y que puede coincidir con la banda de fluorescencia.



---

A esta segunda se le conoce como fluorescencia tardía, la cual se produce cuando la molécula en estado triplete, desde el que se emite la fosforescencia, vuelve al primer estado excitado singulete nuevamente y al regresar al estado basal emite fluorescencia.<sup>[11]</sup>

Los materiales luminiscentes orgánicos generalmente son compuestos aromáticos con sistemas extendidos de electrones  $\pi$ . Las propiedades de estos compuestos se pueden controlar mediante la expansión o reducción de los sistemas de conjugación  $\pi$  y con la modificación de sustituyentes. Estos materiales pueden ser sintetizados a partir de materias primas de bajo costo y la variedad de propiedades que poseen ha permitido encontrar aplicaciones para la fabricación de dispositivos ópticos, pantallas, luces, entre otros.<sup>[12]</sup> Por otra parte, en la literatura se encuentran múltiples informes de compuestos de coordinación que poseen propiedades físicas y químicas atractivas gracias a la gran variedad de estructuras que se han logrado caracterizar. Dentro de estos sistemas inorgánicos, los compuestos con iones lantánidos han sido de gran interés por las propiedades luminiscentes que poseen.<sup>[13]</sup>

## 1.2 Aspectos generales de los lantánidos

Los lantánidos (Ln) son una serie de 15 elementos desde el lantano ( $Z=57$ ) al lutecio ( $Z=71$ ). Al añadir el escandio y el itrio, a esta serie se le conoce como *tierras raras*.<sup>[14]</sup> Además, a estos elementos también se les conoce como elementos *4f* debido a que sus electrones tienen ocupación parcial de esta capa.<sup>[15]</sup> Los lantánidos presentan características en su química que los diferencian de los metales del bloque d. Entre las características que se han observado para esta serie se encuentran:<sup>[16]</sup>

- ✿ Presentan un amplio intervalo de números de coordinación (NC). Generalmente entre 6 y 12, aunque se conocen ejemplos con NC menores.
- ✿ El estado de oxidación más común que presentan es 3+.
- ✿ La geometría de los compuestos de coordinación, está determinada por factores estéricos del ligante y no por efectos de campo cristalino.
- ✿ Los orbitales 4f en los iones lantánido(III) ( $\text{Ln}^{3+}$ ), no participan directamente en el enlace, ya que se encuentran protegidos por los orbitales  $5s^2$  y  $5p^6$ .
- ✿ El desdoblamiento de campo cristalino es pequeño y los espectros electrónicos presentan transiciones finas en comparación con los metales del bloque d.

Una de las características que presentan estos iones es la disminución progresiva de sus radios atómicos e iónicos al incrementar el número atómico. A pesar de que esta es una tendencia que se observa a lo largo de los periodos en la tabla periódica, en este bloque la disminución es más significativa. A este fenómeno se le conoce como contracción lantánida. Dado que la distribución radial de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  es menor que los orbitales 5s y 5p llenos, los orbitales 4f se encuentran protegidos por estos orbitales. Es por esto que en los compuestos de coordinación de estos iones se forman enlaces predominantemente electrostáticos y que se presenta una perturbación mínima del campo ligante a los orbitales 4f. [6] Sin embargo, el campo ligante puede afectar los espectros electrónicos de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  como se explicará posteriormente.

Los compuestos de coordinación con iones lantánidos son de gran interés debido a sus versátiles propiedades fotofísicas provenientes de las transiciones 4f-4f características. Estos compuestos, generalmente poseen tiempos de vida de luminiscencia largos y transiciones finas en los espectros electrónicos de absorción y emisión. [17] La longitud de onda de emisión de estos compuestos varía dependiendo del ion  $\text{Ln}^{3+}$  desde el espectro visible (Vis) al infrarrojo cercano (NIR).

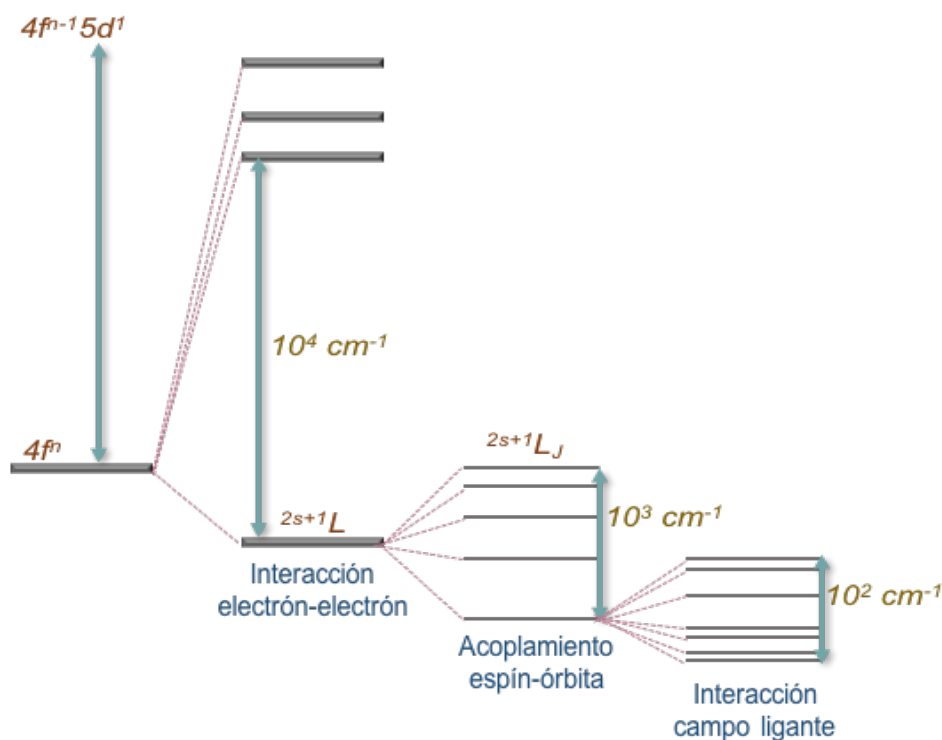
### 1.3 Estructura electrónica de los iones lantánidos

El efecto de las interacciones electrón-electrón, acoplamiento espín-órbita y efectos de campo ligante son diferentes para iones del bloque 3d y para iones 4f. Para los iones lantánidos, el efecto de campo ligante siempre es menor comparado con el acoplamiento espín-órbita, mientras que el acoplamiento espín-órbita es un efecto débil para la mayoría de los iones 3d. La configuración electrónica para los iones lantánidos en su estado de oxidación más común 3+ es  $[\text{Xe}]4f^{n-1}$  en la que los orbitales 4f se llenan desde el  $\text{La}^{3+}$  ( $4f^0$ ) hasta el  $\text{Lu}^{3+}$  ( $4f^{14}$ ). [18] Esta configuración electrónica da lugar a términos  $^{2S+1}L$ , los cuales se dividen por el acoplamiento espín-órbita que proporcionan los multipletes J. La energía de los multipletes correspondientes se puede calcular de la siguiente manera: [19]

$$E_{2S+1LJ} = \frac{\lambda}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (1)$$

donde J se define por la regla de suma de momento angular  $[L - S] \leq J \leq [L + S]$  y  $\lambda = \pm \zeta / 2S$ .  $\zeta$  es la constante de acoplamiento espín-órbita que varía de 600 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  a lo largo de la serie lantánida, con los valores más altos correspondientes a los iones lantánidos más pesados. El signo + en esta regla aplica para  $n < 7$ , mientras que el signo - aplica para  $n > 7$  de acuerdo a la regla de Hund. El signo de la constante de acoplamiento espín-órbita  $\lambda$  implica que en el estado basal  $J = L - S$  para  $n < 7$  y  $J = L +$

$S$  para  $n > 7$ .<sup>[19]</sup> En la Figura 1.3.1 se muestra una descripción de los niveles de energía de los lantánidos considerando interacción electrón-electrón, acoplamiento espín-órbita, y efectos de campo ligante. Como se observa en el diagrama, la separación de energía para la interacción electrón-electrón es del orden de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , para el acoplamiento espín-órbita es del orden de  $10^3\text{-}10^4 \text{ cm}^{-1}$  y para efectos de campo ligante es de  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 1.3.1.** Estructura electrónica de iones lantánido

Cuando un ion  $\text{Ln}^{3+}$  se inserta en un entorno químico, la simetría esférica de su estructura electrónica se destruye y la degeneración restante  $(2J + 1)$  de sus niveles espectroscópicos se eleva parcialmente, dependiendo de la simetría exacta del ion metálico. En vista del carácter interno de las funciones de onda  $4f$ , su mezcla con los orbitales de los alrededores sigue siendo pequeña y por lo tanto también la división del nivel resultante. Sin embargo, el Hamiltoniano resultante se vuelve muy complejo, por lo que en la literatura se ha propuesto un concepto simplificado: los ligandos se reemplazan por cargas puntuales negativas que generan un campo electrostático que, a su vez, interactúa con el movimiento de los electrones  $4f$ , generando una división de los niveles espectroscópicos en el campo ligante.<sup>[20]</sup> Este efecto también es comúnmente conocido como efecto Stark.

En el caso de las transiciones ópticas de los iones lantánidos, el arreglo de los niveles de energía y consecuentemente la forma de las líneas espectrales se dominan por el desdoblamiento de Stark. El número de niveles de Stark para cada nivel de energía depende del número cuántico de momento angular total  $J$ , del nivel de energía y del número de electrones del correspondiente ion. Cada nivel de energía  $i$  se divide en número máximo  $s_{i,max}$  de niveles de Stark, considerando el teorema de Kramer: [21]

$$s_{i,max} = \begin{cases} 2J + 1 & \text{para un número impar de electrones} \\ \frac{2J + 1}{2} & \text{para un número par de electrones} \end{cases}$$

Como se describió anteriormente, la influencia del campo del ligante es típicamente un orden de magnitud menor que el efecto que surge del acoplamiento espín-órbita. Por lo tanto, la división de energía de los multipletes  $^{2S+1}L_J$  de cada ión lantánido en diferentes entornos no debería cambiar mucho, de modo que uno pueda calcular o determinar esta división espectroscópicamente. Dieke ha tabulado estas divisiones de energía de todos los multipletes de lantánidos, y el diagrama de energía correspondiente se conoce como el diagrama de Dieke[22], que se puede usar como referencia para investigaciones espectroscópicas de lantánidos.

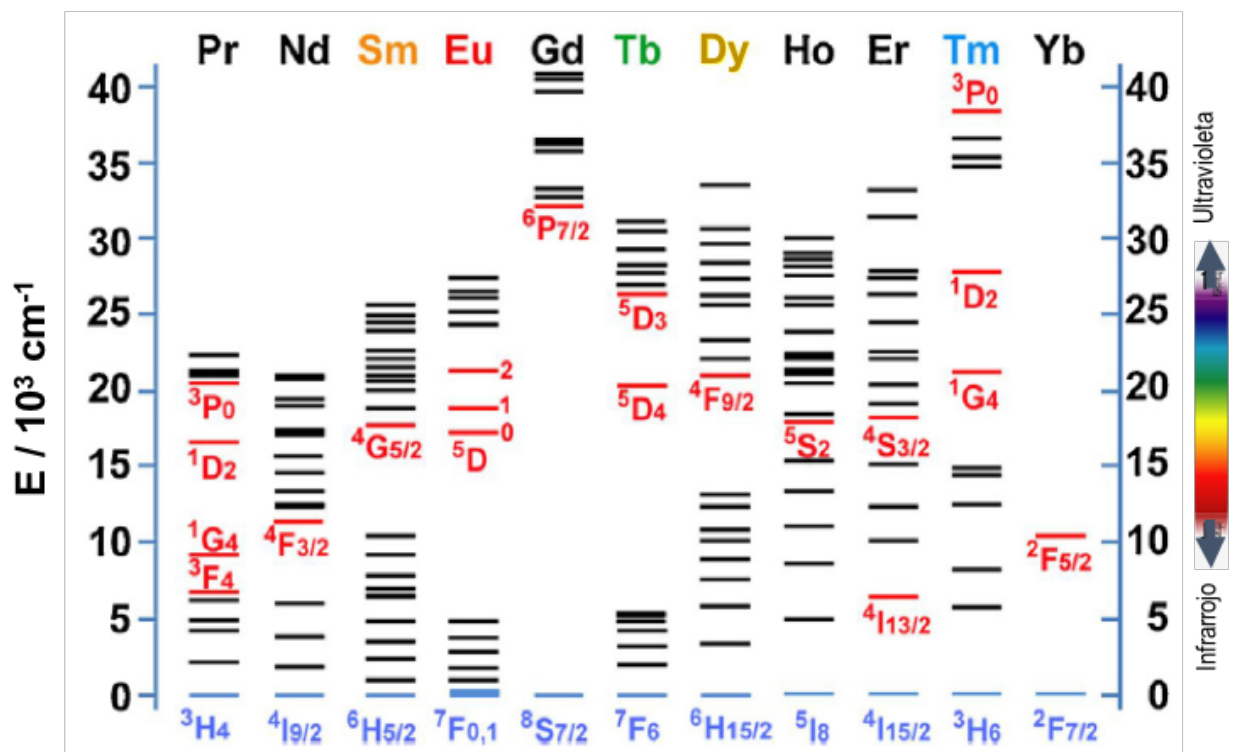


Figura 1.3.2. Diagrama de Dieke

---

## 1.4 Transiciones electrónicas de iones lantánidos

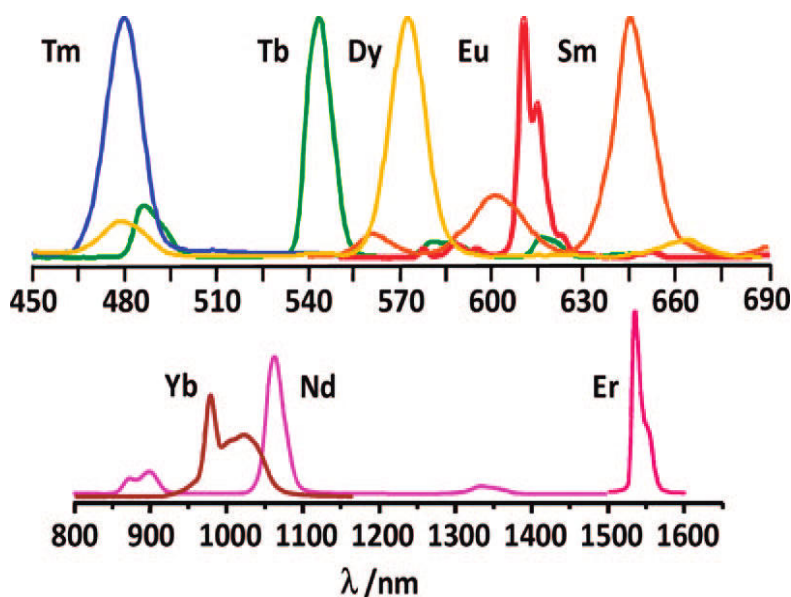
La descripción de la interacción entre fotones y la materia considera el comportamiento de la luz como ondas compuestas de dos campos perpendiculares, un campo eléctrico y un magnético, oscilando en el tiempo. Cuando un fotón es absorbido, su energía es transferida a un electrón el cual puede ser promovido hacia un orbital de mayor energía. Este proceso es promovido por operadores ligados a la naturaleza de la luz: el operador de dipolo eléctrico de paridad impar ( $\vec{P}$ ), el dipolo magnético de paridad par ( $\vec{M}$ ), y el cuadrupolo eléctrico ( $\vec{Q}$ ). [20]

Los iones lantánidos trivalentes ofrecen una amplia variedad de oportunidades para estudiarlos mediante espectroscopia, ya que su configuración electrónica  $[\text{Xe}]4f^n$  genera numerosos niveles electrónicos. Estos iones presentan tres tipos de transiciones electrónicas: transiciones intraconfiguracionales 4f-4f, transiciones 4f-5d, y transiciones de transferencia de carga. [23]

Las transiciones por transferencia de carga pueden ser tanto ligante a metal (LMCT) como metal a ligante (MLCT). Estas transiciones son permitidas por la regla de selección de Laporte. Generalmente son de alta energía, por lo que aparecen en la región UV, arriba de  $40\,000\text{ cm}^{-1}$  (250 nm), excepto para los iones que pueden ser relativamente fácil de reducir a su estado  $2+$  ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) o al oxidarse al estado  $4+$  ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ). [23]

Las transiciones 4f-5d corresponden a la promoción de un electrón 4f a una subcapa 5d. Estas transiciones también son permitidas por la regla de paridad, por lo que tienen coeficientes de absorción en el intervalo de  $10^{-2}$ - $10^{-3}\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , lo cual es comparable con las transferencias de carga. Su energía depende en gran medida del entorno del metal ya que los orbitales 5d son externos e interactúan directamente con los orbitales del ligante. No obstante, estas transiciones suelen ser energéticas y comúnmente sólo para  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  son observadas debajo de  $50\,000\text{ cm}^{-1}$  (200 nm). [23]

Finalmente, los iones  $\text{Ln}^{3+}$  presentan transiciones f-f, las cuales involucran un reacomodo de los electrones en la subcapa 4f y por lo tanto son prohibidas. Por esta razón, estas transiciones suelen ser débiles con coeficientes de absorción menores a  $10\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  e incluso llegan a ser menores que  $1\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Las transiciones 4f-4f son bastante finas y el desdoblamiento de éstas por el campo ligante es prácticamente imperceptible al entorno de los iones. En consecuencia, son fácilmente reconocibles y por lo tanto los iones lantánido son candidatos ideales para pruebas ópticas. [23]



**Figura 1.4.1.** Transiciones electrónicas 4f-4f de los iones lantánidos

A pesar de que las transiciones f-f son prohibidas, cuando un ion lantánido se encuentra bajo la influencia de un campo ligante, interacciones no centrosimétricas permiten que estados electrónicos de paridad opuesta se mezclen en las funciones de onda 4f, lo que relaja las reglas de selección y la transición se hace parcialmente permitida. A este tipo de transiciones se les conoce como transición dipolo eléctrica inducida.

Por otro lado, las transiciones dipolo magnético son permitidas, pero su intensidad suele ser débil. Pese a ello, en los espectros electrónicos de estos iones a menudo tienen una intensidad del mismo orden de magnitud que las transiciones dipolo eléctrico inducido.

Las transiciones cuadrupolares también tienen paridad permitida, pero son mucho más débiles que las transiciones MD y generalmente no se observan. Algunas transiciones ED inducidas son muy sensibles a los cambios mínimos en el entorno del centro lantánido. Estas transiciones se denominan hipersensitivas o pseudo cuadrupolares. <sup>[20]</sup>

## 1.5 Luminiscencia de iones lantánido

Como se menciona previamente, los coeficientes de absorción molar ( $\epsilon$ ) de iones lantánidos trivalentes son pequeños, usualmente en el intervalo de  $0.1 - 10 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , por lo que la excitación directa de las transiciones f-f es difícil. <sup>[24]</sup> En 1942, Weissman descubrió que la emisión de luz en complejos con lantánidos y ligantes

orgánicos se puede observar cuando se excita al ligante y posteriormente se transfiere a estados excitados del ion metálico mediante una transferencia de energía intramolecular. [25] A este fenómeno se le conoce como efecto antena o sensibilización de la luminiscencia.

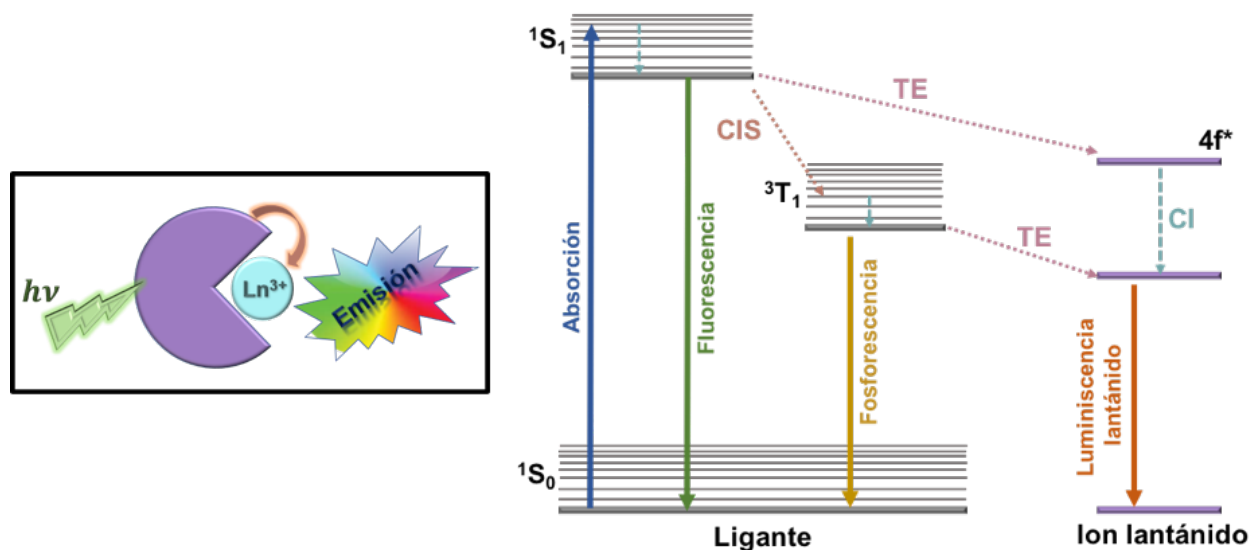


Figura 1.5.1. Esquema simplificado que describe el efecto antena

En la Figura 1.5.1 se muestra un diagrama simplificado que explica el proceso de transferencia de energía que ocurre en un material luminiscente con lantánidos. En primer lugar, el ligante absorbe luz y alcanza un estado excitado, el cual usualmente es un estado excitado singulete en compuestos con ligantes orgánicos. Posteriormente, la energía es canalizada a un estado donador con un tiempo de vida relativamente largo (como el estado triplete) y después se transfiere a uno o varios estados excitados del ion  $\text{Ln}^{3+}$ . Finalmente, después de una conversión interna a un estado emisor, la luminiscencia del ion lantánido es emitida. [26]

Si bien éste es un posible mecanismo de transferencia de energía al ion lantánido (Figura 1.5.1), es importante mencionar que no es el único mecanismo propuesto. En la literatura se ha informado que después de la absorción de radiación electromagnética por el ligante, la energía puede ser transferida al ion lantánido desde el estado excitado singulete del ligante sin transferirla antes al estado excitado triplete. Además, se ha propuesto también que después de la absorción de luz por parte del ligante, hay una transferencia de energía a un estado excitado del ion lantánido, seguido por la transferencia de energía al estado excitado triplete del ligante y a partir de aquí regresar al estado excitado del lantánido. [27, 28]

Así como en la absorción, la emisión de luz mediante transiciones f-f se logra por mecanismos ED o MD tomando en cuenta las reglas de selección. Dentro de los parámetros que caracterizan la emisión de luz de un ion  $\text{Ln}^{3+}$  son el tiempo de vida del estado excitado  $\tau_{obs} = 1/k_{obs}$  y el rendimiento cuántico  $Q$ , el cual se define como:

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

El rendimiento cuántico depende de la rapidez a la cual el nivel excitado es despoblado ( $k_{obs}$ ) y de la constante de rapidez radiativa ( $k_{rad}$ ):

$$Q_{Ln}^{Ln} = \frac{k_{rad}}{k_{obs}} = \frac{\tau_{obs}}{\tau_{rad}} \quad (3)$$

donde el subíndice y superíndice Ln se refiere a que la excitación se ha llevado a cabo directamente en el estado excitado 4f del ion lantánido, denominando a esta medición como rendimiento cuántico intrínseco. [24]

Cuando se habla de efecto antena, surge una nueva definición del rendimiento cuántico diferente al rendimiento cuántico intrínseco, el rendimiento cuántico global:

$$Q_{Ln}^L = \frac{I_{Ln}(E)}{I_L(A)} \quad (4)$$

donde  $I_{Ln}(E)$  representa el número de fotones emitidos por el ion metálico y  $I_L(A)$  el número de fotones absorbidos por el ligante. Por otro lado, la constante de rapidez  $k_{obs}$  es la suma de las constantes de rapidez que caracterizan procesos radiativos y no radiativos en la relajación del compuesto en estudio:

$$k_{obs} = k_{rad} + \sum_i k_{nr}^i \quad (5)$$

Desde un punto de vista teórico, para maximizar la luminiscencia de compuestos con iones lantánido se deben evitar pérdidas en la transferencia de energía al centro metálico y minimizar la desactivación no radiativa del ion  $\text{Ln}^{3+}$ . Sin embargo, esta tarea es bastante complicada. El problema de desactivación vibracional es más grave para los iones que emiten en la región roja del espectro visible o en el infrarrojo cercano, ya que la diferencia de energía entre el estado emisor y basal del ion  $\text{Ln}^{3+}$  pueden ser fácilmente puenteados por vibraciones de alta energía y sus sobretonos, como es el caso de vibraciones O-H, N-H, C-H, C=O, etc. [24] Este proceso en el que la energía electrónica de excitación se pierde por las vibraciones del entorno próximo se conoce como relajación multifonón.



## Capítulo 2. Antecedentes

Las propiedades electrónicas de los compuestos con iones  $\text{Ln}^{3+}$  pueden ser moduladas y mejoradas mediante cambios en la esfera de coordinación del metal. Debido al carácter que presentan, los iones lantánidos muestran preferencia por sitios de unión de carácter duro. [29] El cromóforo que promueve la sensibilización de la emisión de luz de los lantánidos se denomina comúnmente antena y es un factor importante para determinar la intensidad de emisión del compuesto. En general, la antena puede ser un sistema aromático o altamente  $\pi$  conjugado caracterizado por una alta eficiencia de absorción de luz (alto coeficiente de absorción). [30]

Las bases de Schiff son ligantes que se obtienen mediante la auto condensación simple de un aldehído o cetona apropiada y una amina primaria como precursores. [31] Este tipo de ligantes muestran una buena eficiencia para coordinar diferentes metales, incluidos los iones lantánidos. [32] El hecho de que las bases de Schiff pueden ser ligantes tetradentados por los sustituyentes que se pueden agregar a la estructura, es una buena herramienta para estabilizar los complejos. Además, los altos coeficientes de extinción de las bases de Schiff en la región UV-Vis ayudan a tener una transferencia de energía efectiva desde el ligante al ion lantánido, sensibilizando la luminiscencia. [33]

En la literatura se encuentra una gran variedad de publicaciones referentes a las propiedades luminiscentes de compuestos de coordinación de iones  $\text{Ln}^{3+}$  y bases de Schiff. [34-36] El grupo de Małgorzata Kaczmarek y colaboradores, sintetizaron compuestos de coordinación con los iones  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$  con una base de Schiff. [32] La síntesis se llevó a cabo mediante una reacción plantilla empleando 5-metilsalicilaldehído, 4-metil-1,3-fenilendiamina y la sal de nitrato del correspondiente ion lantánido. A partir de esta síntesis se obtuvieron dos tipos de compuestos. El primer grupo con fórmula general  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L})_3(\text{NO}_3)_3]$  (para  $\text{Ln}=\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ) cristaliza en el grupo espacial monoclinico  $P2_1/n$ , mientras que el segundo grupo tiene la fórmula general  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{NO}_3)_3\text{EtOH}]\text{MeOH}$  y cristaliza en el grupo espacial monoclinico  $Cc$ . En ambos casos  $\text{H}_2\text{L}$  es el ligante N,N'-bis(5-metilsaliciliden)-4-metil-1,3-fenilendiamina.

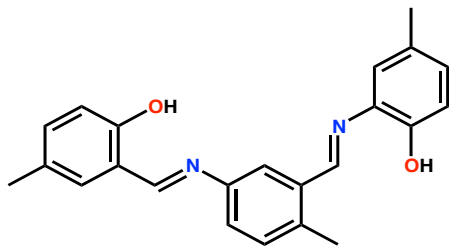
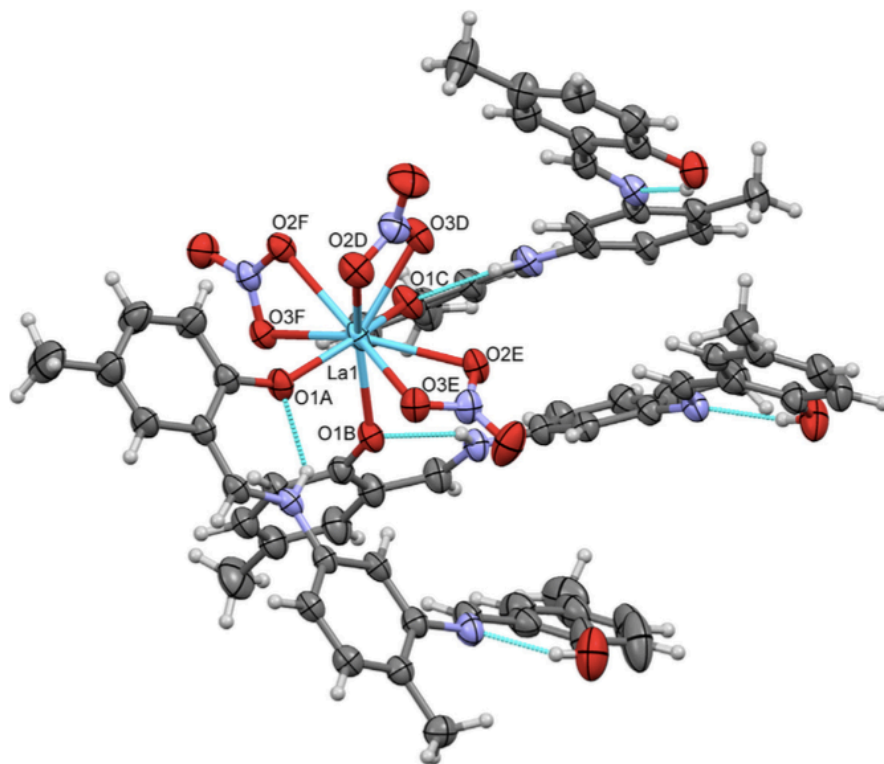
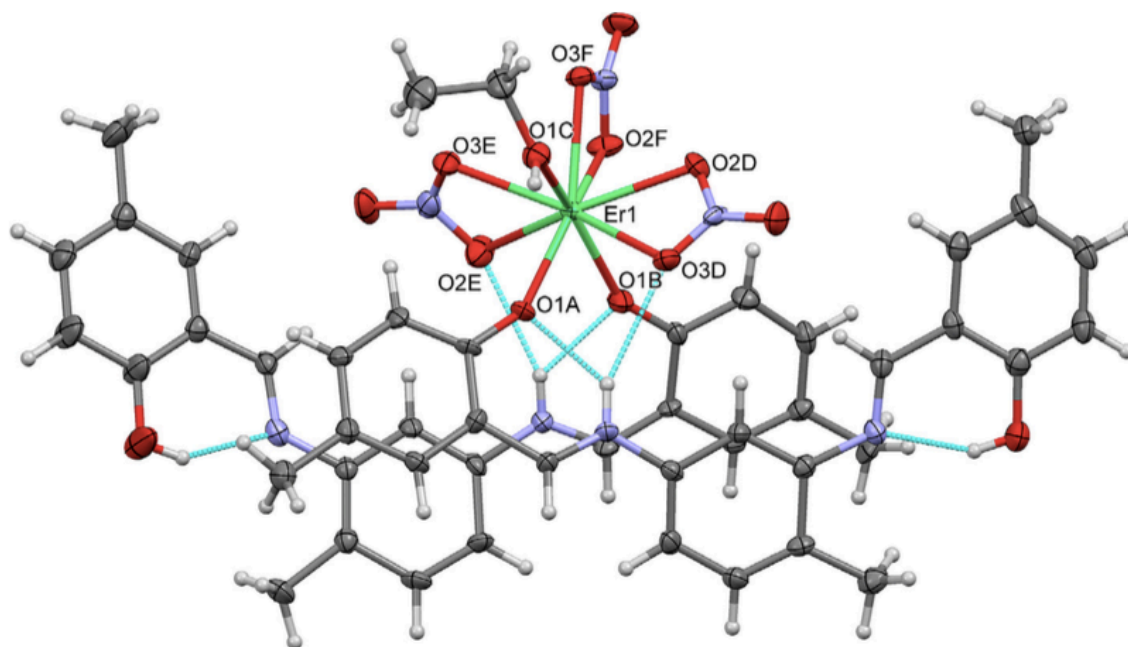


Figura 2.1. Ligante N,N'-bis(5-metilsaliciliden)-4-metil-1,3-fenilendiamina ( $\text{H}_2\text{L}$ )

Para todos los compuestos, los iones lantánido presentan un número de coordinación de 9, exclusivamente por átomos de oxígeno, y una geometría de prisma trigonal con tres capuchas.



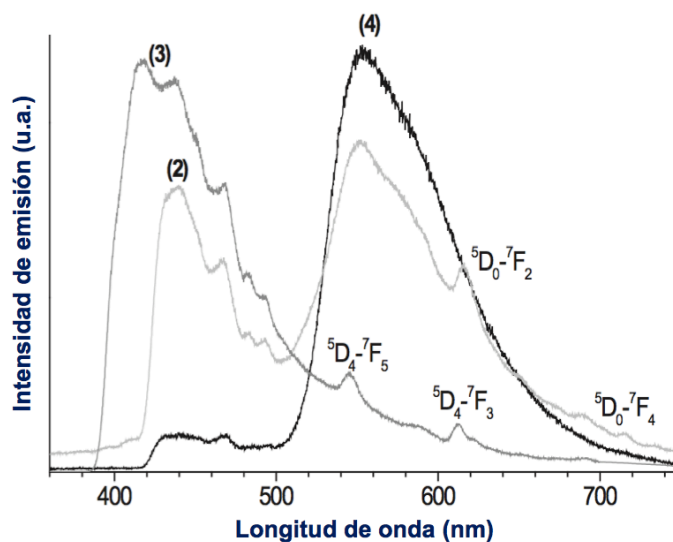
*Figura 2.2.* Estructura cristalina para el compuesto del tipo I  $[\text{La}(\text{H}_2\text{L})_3(\text{NO}_3)_3]$



*Figura 2.3.* Estructura cristalina para el compuesto del tipo II  $[\text{Er}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{NO}_3)_3\text{EtOH}]\text{MeOH}$

Se obtuvieron los espectros electrónicos de emisión en disolución empleando etanol a una concentración de  $2 \times 10^{-5}$  M en un intervalo de 200 a 800 nm. Con una longitud de onda de excitación de 278 nm, se observa que los compuestos presentan una banda de emisión entrada en 510 nm atribuida a la emisión del ligante. Además, para los compuestos con  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  se lograron asignar las transiciones  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  y  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  a 618 y 544 nm respectivamente.

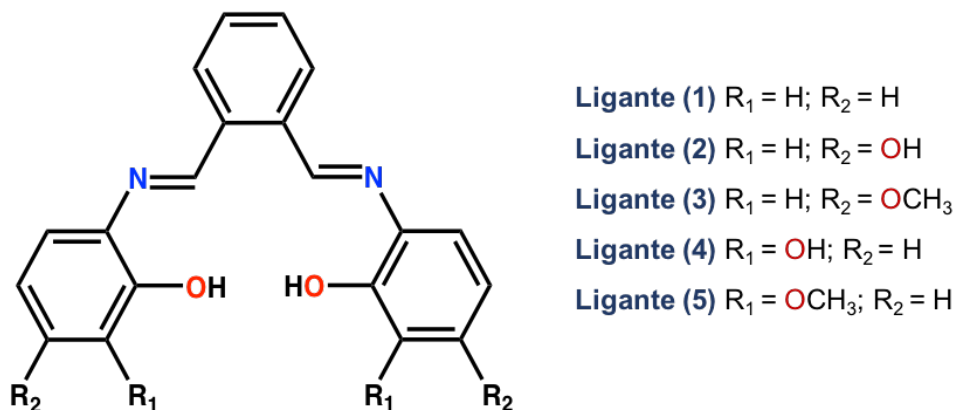
Por otro lado, se obtuvieron los espectros de emisión en estado sólido a temperatura ambiente para los compuestos con  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$ . El compuesto con europio presentó dos transiciones débiles en 615 y 714 nm, correspondientes a las transiciones  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  y  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ . En el compuesto con  $\text{Tb}^{3+}$  se asignaron las transiciones  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  en 545 nm y  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$  en 612 nm. Para los demás compuestos no se observaron transiciones electrónicas, lo que atribuyen a que probablemente la diferencia de energía entre el estado triplete de menor energía del ligante y el nivel de energía emisivo del ion lantánido no es adecuada, por lo que no se lleva a cabo una transferencia de energía.



**Figura 2.4.** Espectros de emisión en estado sólido para los compuestos con Eu (2), Tb (3) y Er (4)

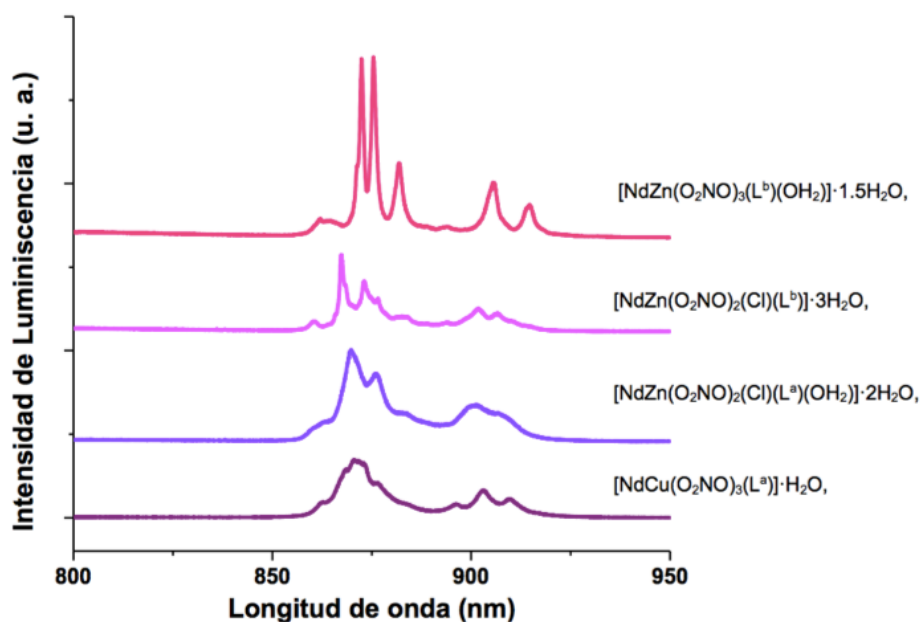
Por otra parte, el ensamblaje heteropolimetálico con iones de lantánidos y metales de bloque d se considera una herramienta para ajustar la esfera de coordinación interna y las propiedades electrónicas del complejo. Una de las ventajas de los compuestos con iones metálicos de transición, es que tienen coeficientes de absorción molar más grandes que los compuestos con iones lantánido. Entre estos metales, el  $\text{Zn}^{2+}$  es bien conocido como un estabilizador de la estructura y existen publicaciones de complejos heteropolinucleares con lantánidos y este ion que tienen propiedades de emisión. [23, 37-40]

En el grupo de trabajo, se han sintetizado compuestos de coordinación con iones lantánido y ligantes tipo base de Schiff con diferentes sustituyentes. Dentro de estos compuestos se encuentran compuestos híbridos con metales de transición que presentan propiedades luminiscentes.



**Figura 2.5.** Estructura de las bases de Schiff empleadas en el grupo de investigación

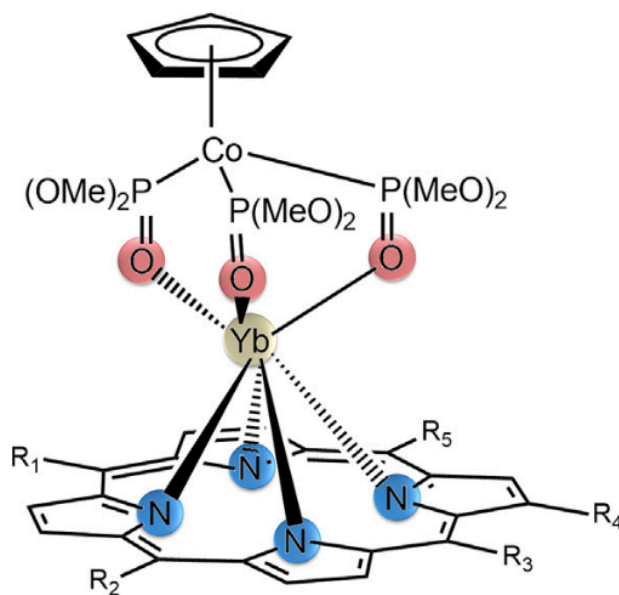
Los compuestos híbridos se obtienen mediante una síntesis en dos pasos, en la que primero se obtiene el compuesto de coordinación con el metal de transición y posteriormente se incorpora el ion lantánido en la estructura. Con los ligantes (4) y (5) que se muestran en la Figura 2.5 se obtuvieron compuestos dinucleares con el ion Nd<sup>3+</sup> y los metales de transición Cu<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup>.<sup>[41]</sup>



**Figura 2.6.** Espectros de emisión en estado sólido de compuestos de Nd<sup>3+</sup> a 80 K ( $\lambda_{exc}$  = 488 nm) <sup>[41]</sup>

Para estos compuestos, se obtuvieron los espectros de emisión en estado sólido a 80 K empleando  $\lambda_{exc}=488$  nm. En todos los casos fue posible asignar la transición  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  alrededor de 890 nm, la cual es una transición característica de este ion. Con estos resultados se propuso que lleva a cabo un proceso de transferencia de energía por parte de los diferentes cromóforos empleados hacia el ion neodimio.

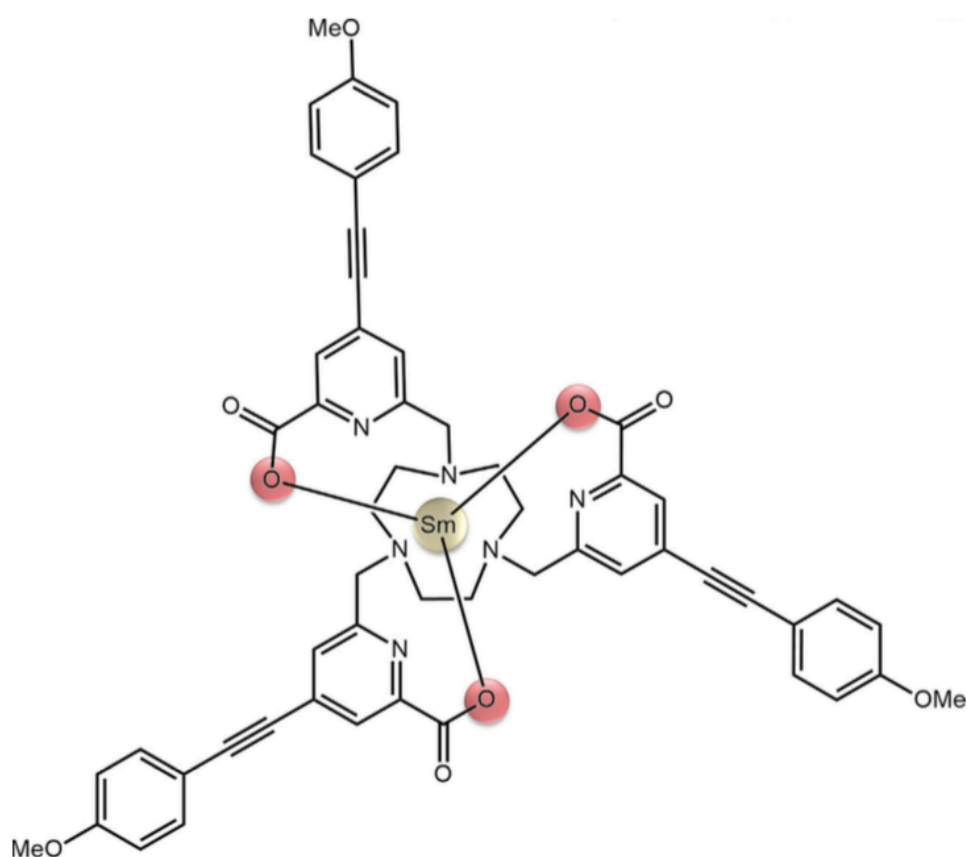
La imagenología por fluorescencia en el infrarrojo cercano junto con la imagen por resonancia magnética nuclear permite estudiar estructuras biológicas a diferentes resoluciones para hacer análisis con precisión. Los iones lantánidos como el  $Nd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  se utilizan para obtener compuestos emisores en la región NIR. [52] El diseño y la síntesis de nuevos compuestos de coordinación emisores en el NIR que contienen iones lantánidos es particularmente importante para las aplicaciones potenciales de estos materiales. Estudios recientes han revelado que un complejo de  $Yb^{3+}$  con un ligante tipo porfirina es un sistema molecular altamente luminiscente con un rendimiento cuántico del 63%. Este compuesto es soluble en agua, baja citotoxicidad, larga vida útil de residencia y buena emisión en varias líneas celulares de carcinoma. Además, el complejo muestra una fuerte emisión en disolución y especificidad *in vitro* para el aparato de Golgi en términos de imagen y terapia fotodinámica. [53]



**Figura 2.7.** Compuesto de coordinación de  $Yb^{3+}$  tipo sandwich con un ligante porfirina

Modificaciones en los ligante tipo porfirina conducen a la mejora de la luminiscencia NIR del ion  $Yb^{3+}$ , así como una brecha de energía menor entre el estado excitado del lantánido y el estado excitado  $T_1$  del ligante.

Como se muestra en la siguiente figura, compuestos de  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  con derivados de un ligante triazaciclononano se emplearon como especies emisoras para experimentos de microscopía en los intervalos del espectro visible y NIR. La calidad de las imágenes obtenidas resultó ser comparable a las obtenidas con compuestos de  $\text{Eu}^{3+}$  o  $\text{Tb}^{3+}$ . Por lo tanto, este tipo de compuestos representan una buena alternativa a los compuestos fluorescentes comerciales para la obtención de imágenes de células vivas.<sup>[54]</sup>



**Figura 2.7.** Compuesto de coordinación de  $\text{Sm}^{3+}$  tipo sandwich con un ligante tipo triazaciclononano

Con la información que se ha descrito hasta el momento, se puede decir que el diseño de materiales luminiscentes con cationes  $\text{Ln}^{3+}$  se basa en un sistema multicomponente en los que la elección del ion metálico, el sitio de coordinación y la antena son importantes optimizar la sensibilización de la luminiscencia de manera global. En vista de las amplias propiedades fotofísicas de los compuestos de coordinación con iones lantánidos que emiten en la región del infrarrojo cercano y sus potenciales aplicaciones, en el presente trabajo se sintetizaron y estudiaron las propiedades ópticas de compuestos de coordinación con iones lantánidos ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ ) con ligantes tipo base de Schiff (N,N'-bis(3-hidroxisaliciliden)-o-fenilendiamina ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ) y N,N'-bis(3-metoxisaliciliden)-o-fenilendiamina ( $\text{H}_2\text{L}^2$ )).

---

La elección de estos ligantes se hizo sabiendo que la fotoluminiscencia de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  fuertemente sensibilizada se logra mediante la excitación de un cromóforo quelante (como ligantes orgánicos), seguida de una transferencia de energía eficiente desde la especie absorbente al estado excitado de los iones metálicos (efecto antena). Las bases de Schiff son ligantes que muestran una buena eficiencia para coordinar diferentes metales, incluidos los iones lantánidos. El hecho de que estos ligantes puedan ser tetradentados gracias a los sustituyentes que se pueden añadir a la estructura, es una herramienta que se usa para estabilizar a los compuestos y ayuda a evitar que moléculas de disolvente se coordinen al lantánido que disminuyan la eficiencia del proceso de transferencia de energía.

Asimismo, se estudiaron las propiedades luminiscentes de compuestos de coordinación híbridos con los iones lantánidos antes mencionados y el ion  $\text{Zn}^{2+}$ . Como se mencionó previamente, este metal de transición es conocido como un estabilizador de estructura en compuestos de coordinación con iones lantánidos. Además, este ion no presenta transiciones electrónicas que interfieran con las transiciones características de ninguno de los iones lantánidos.

---

## Capítulo 3. Objetivos

### 3.1 Objetivo general

Realizar un estudio de las propiedades ópticas de compuestos de coordinación con iones lantánidos ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) y las bases de Schiff *N*, *N'*-bis(3-hidroxisaliciliden)-*o*-fenilendiamina ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ) y *N*, *N'*-bis(3-metoxisaliciliden)-*o*-fenilendiamina ( $\text{H}_2\text{L}^2$ ). Asimismo, realizar un estudio de las propiedades ópticas de compuestos de coordinación híbridos con el ion  $\text{Zn}^{2+}$  y los iones lantánidos y las bases de Schiff antes mencionados.

### 3.2 Objetivos particulares

- ✿ Sintetizar las bases de Schiff *N*, *N'*-bis(3-hidroxisaliciliden)-*o*-fenilendiamina ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ) y *N*, *N'*-bis(3-metoxisaliciliden)-*o*-fenilendiamina ( $\text{H}_2\text{L}^2$ ).
- ✿ Sintetizar compuestos de coordinación con los iones lantánidos  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  y las bases de Schiff antes mencionadas.
- ✿ Sintetizar compuestos de coordinación híbridos con los iones lantánidos  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  y el ion  $\text{Zn}^{2+}$  y las bases de Schiff  $\text{H}_2\text{L}^1$  y  $\text{H}_2\text{L}^2$ .
- ✿ Caracterizar los ligantes y compuestos de coordinación sintetizados mediante análisis elemental, análisis térmico, espectroscopia infrarroja, espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear y difracción de rayos X.
- ✿ Realizar un estudio por espectroscopia electrónica de absorción y emisión en estado sólido de los compuestos sintetizados a diferentes temperaturas.
- ✿ Determinar tiempos de vida de luminiscencia de los compuestos de coordinación con iones lantánidos.



## Capítulo 4. Sección experimental

### 4.1 Reactivos y equipos

Los reactivos empleados para la síntesis de los ligantes y los compuestos de coordinación, así como los disolventes, se enlistan en la tabla 4.1.1. Todos los reactivos se utilizaron sin purificación previa.

**Tabla 4.1.1.** Datos de los reactivos y disolventes empleados

Reactivo		Marca	Pureza
Nombre	Fórmula		
<i>o</i> -fenilendiamina	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	Sigma Aldrich	99.5%
2,3-dihidroxibenzaldehído	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	Sigma Aldrich	97%
<i>o</i> -vainillina (2-hidroxi-3-metoxibenzaldehído)	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	Sigma Aldrich	99%
Nitrato de praseodimio (III) hexahidratado	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	99.9%
Nitrato de neodimio (III) hexahidratado	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	99.9%
Nitrato de samario (III) hexahidratado	Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	99.9%
Nitrato de erbio (III) pentahidratado	Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	99.9%
Nitrato de tulio (III) pentahidratado	Tm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	99.9%
Nitrato de iterbio (III) pentahidratado	Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	99.9%
Cloruro de zinc (II)	ZnCl <sub>2</sub>	Sigma Aldrich	≥98%
Nitrato de zinc (II) hexahidratado	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	98%
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	J.T Baker	RA
Diclorometano	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	J.T Baker	RA

Para la caracterización de todos los compuestos sintetizados se emplearon diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas. Los equipos que se utilizaron para llevar a cabo la caracterización se enlistan en la tabla 4.1.2.

**Tabla 4.1.2.** Equipos empleados para la caracterización de los compuestos sintetizados

Técnica	Equipo	Ubicación
Análisis elemental	Analizador elemental Perkin Elmer 2400 para CHNS	Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación, Ed. Mario Molina, Facultad de Química, UNAM
Espectroscopia infrarroja (ATR)	Espectrofotómetro de FTIR/FIR Spectrum 400 Perkin Elmer	Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación, Ed. Mario Molina, Facultad de Química, UNAM
Análisis térmico	TG-DTA: Setaram SETSYS 16/18 DSC: Mettlet-Toledo DSC3	Laboratorio de análisis térmico, Facultad de Química, <i>University of Wrocław</i>
Resonancia magnética nuclear	Espectrómetro de RMN de 9.4 T Varian MR	Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación, Ed. Mario Molina, Facultad de Química, UNAM
Difracción de rayos X de monocristal	Difractómetro Oxford Gemini, $\lambda_{\text{MoK}\alpha}=0.71073 \text{ \AA}$	Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación, Ed. Mario Molina, Facultad de Química, UNAM
	Difractómetro KM4 con lámpara Mo y cámara CCD	Laboratorio de difracción de rayos X, Facultad de Química, <i>University of Wrocław</i>
Difracción de rayos X de polvos	Bruker D2 PHASER $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1.5418 \text{ \AA}$ , detector Lynxeye	Laboratorio 113, División de Posgrado, Facultad de Química, UNAM
Espectroscopia de absorción	Espectrofotómetro Cary 5000 Uv-Vis-NIR de Varian con ventana espectral 200 a 1200 nm	Departamento de espectroscopia molecular y fotoquímica, Facultad de Química, <i>University of Wrocław</i>
Espectroscopia de emisión	Láser Ocean Optics con $\lambda=445 \text{ nm}$ y detector CCD Ocean Optics	Departamento de espectroscopia molecular y fotoquímica, Facultad de Química, <i>University of Wrocław</i>

## 4.2 Síntesis de bases de Schiff

La síntesis de los ligantes se llevó a cabo de acuerdo a lo descrito en la literatura [42, 43]. Para el ligante 1 ( $H_2L^1$ ), en un matraz bola de 100 mL se disolvió *o*-fenilendiamina (10 mmol, 1.0814 g) en 45 mL de etanol. Posteriormente, se agregó poco a poco 2,3-dihidroxibenzaldehído (20 mmol, 2.7624 g) en estado sólido. Ambos reactivos se mezclaron a reflujo durante 6 horas. Al finalizar el tiempo de reacción se obtuvo un precipitado rojo, el cual se aisló por filtración al vacío y se lavó con etanol frío (3x10 mL). El producto puro se obtuvo después de recristalizarlo en etanol con un rendimiento del 85% (2.9607 g). Punto de fusión: 204-205°C

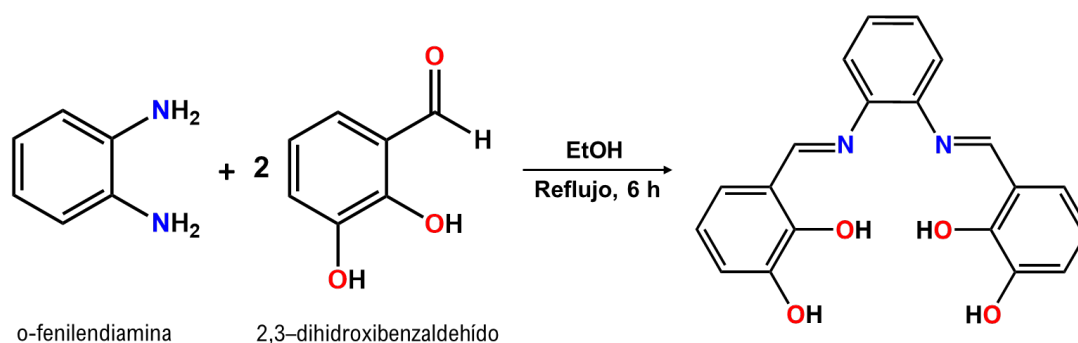


Figura 4.2.1. Esquema de síntesis del ligante 1 ( $H_2L^1$ )

En el caso del ligante 2 ( $H_2L^2$ ), en un matraz bola de 100 mL se disolvió *o*-fenilendiamina (10 mmol, 1.0814 g) en 45 mL de etanol. A continuación, se añadió poco a poco *o*-vainillina (20 mmol, 3.0430 g) en estado sólido. Ambos reactivos se mezclaron a reflujo durante 6 horas. Una vez terminado el tiempo de reacción, se obtuvo un precipitado naranja. Se filtró a vacío y se lavó con etanol frío (3x10 mL). El producto se obtuvo puro con un rendimiento del 80% (2.9978 g). Punto de fusión: 176-177°C

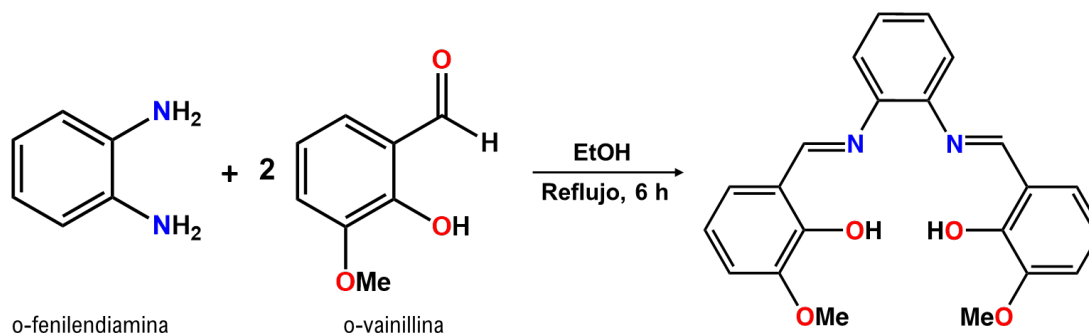
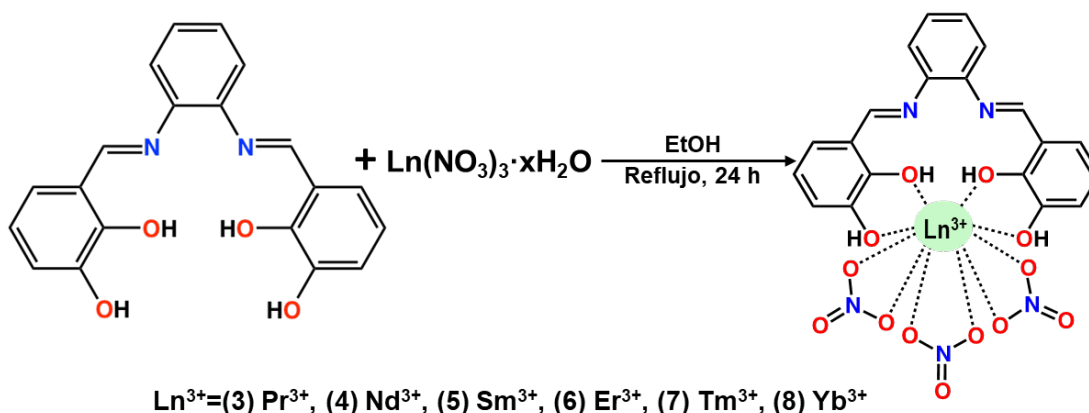


Figura 4.2.1. Esquema de síntesis del ligante 2 ( $H_2L^2$ )

### 4.3 Síntesis de compuestos de coordinación con iones Ln<sup>3+</sup>

Los compuestos de coordinación con el ligante 1 se sintetizaron de la siguiente manera. En un matraz bola de 50 mL se disolvió la base de Schiff (0.5 mmol, 0.1742 g) en etanol caliente (20 mL). A esta disolución, se añadió gota a gota la disolución de la sal de nitrato del ion lantánido correspondiente (0.5 mmol) en etanol (10 mL) con agitación constante. Los reactivos se mezclaron a reflujo durante 24 horas. Al terminar la reacción, se obtuvo un precipitado que se filtró y se lavó con etanol frío (3x10 mL). Finalmente, el producto se secó al vacío. En la tabla 4.3.1, se muestra el rendimiento y las características físicas de cada compuesto obtenido.



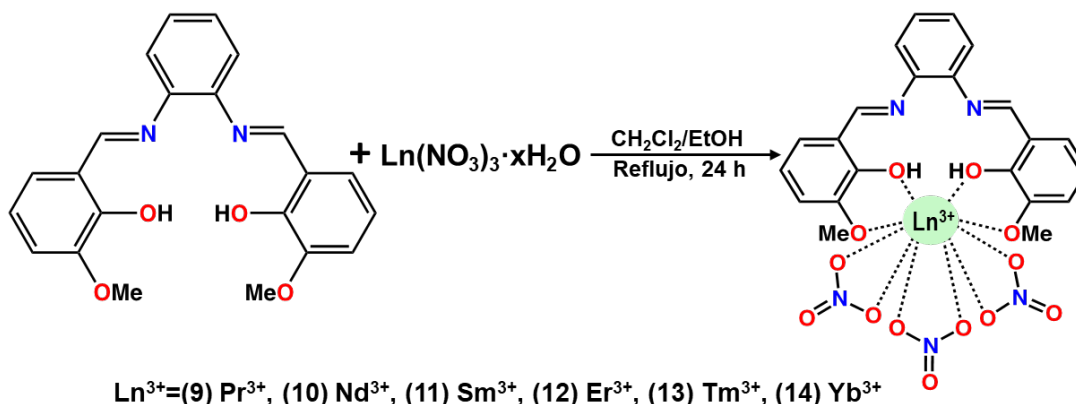
*Figura 4.3.1.* Esquema de síntesis de compuestos de coordinación con el ligante 1

*Tabla 4.3.1.* Rendimiento y color de los compuestos 3-8 con el ligante 1

Compuesto	Rendimiento	Color
(3) PrH <sub>2</sub> L <sup>1</sup>	65% (0.2282 g)	Naranja
(4) NdH <sub>2</sub> L <sup>1</sup>	69% (0.2403 g)	Naranja
(5) SmH <sub>2</sub> L <sup>1</sup>	67% (0.2371 g)	Naranja
(6) ErH <sub>2</sub> L <sup>1</sup>	72% (0.2520 g)	Naranja
(7) TmH <sub>2</sub> L <sup>1</sup>	68% (0.2781 g)	Amarillo
(8) YbH <sub>2</sub> L <sup>1</sup>	75% (0.2786 g)	Amarillo

En el caso de los compuestos de coordinación con el ligante 2, el procedimiento es similar. En un matraz bola de 50 mL se disolvió la base de Schiff (0.5 mmol, 0.1882 g) en diclorometano (10 mL). A continuación, se añadió gota a gota la disolución de la sal de nitrato del ion lantánido correspondiente (0.5 mmol) en etanol

(10 mL). La reacción se llevó a cabo durante 24 horas a reflujo. El producto obtenido se filtró y se lavó con etanol (3x10 mL). Por último, el producto se secó al vacío. En la siguiente tabla, se presenta el rendimiento obtenido para cada compuesto, así como el color que presenta cada uno de ellos.



**Figura 4.3.2.** Esquema de síntesis de compuestos de coordinación con el ligante 2

**Tabla 4.3.2.** Rendimiento y color de los compuestos 9-14 con el ligante 2

Compuesto	Rendimiento	Color
(9) $\text{PrH}_2\text{L}^2$	47% (0.1690 g)	Naranja
(10) $\text{NdH}_2\text{L}^2$	50% (0.1769 g)	Naranja
(11) $\text{SmH}_2\text{L}^2$	43% (0.1533 g)	Naranja
(12) $\text{ErH}_2\text{L}^2$	46% (0.1677 g)	Amarillo
(13) $\text{TmH}_2\text{L}^2$	45% (0.1685 g)	Amarillo
(14) $\text{YbH}_2\text{L}^2$	51% (0.1994 g)	Amarillo

#### 4.4 Síntesis de compuestos de coordinación de $\text{Zn}^{2+}$

Se obtuvieron los compuestos de coordinación con los ligantes 1 y 2 y el ion  $\text{Zn}^{2+}$ , de los cuales posteriormente se evaluaría el efecto antena de transferencia de energía hacia los iones lantánidos que se utilizaron. En el caso del ligante 1, en un matraz Erlenmeyer se disuelve la base de Schiff (0.5 mmol, 0.1742 g) en etanol (25 mL). Una vez disuelto el ligante, se añadió una disolución de cloruro de zinc (0.5 mmol, 0.0682 g) en etanol (10 mL). Los reactivos se mezclaron a temperatura ambiente con agitación constante durante 1 hora. Al terminar el tiempo de reacción, se evaporó el 50% del disolvente y se obtuvo un precipitado color amarillo. Se filtra y se lava con etanol frío (3x5 mL). El producto obtenido se deja secar al vacío.

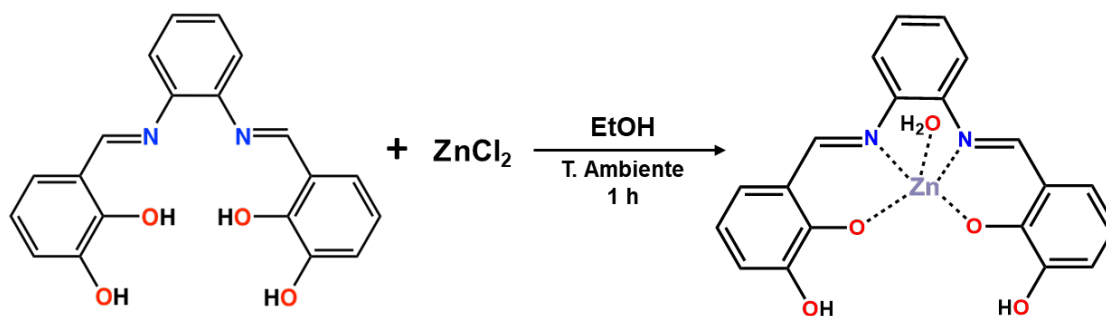


Figura 4.4.1. Esquema de síntesis de compuestos de coordinación de  $Zn^{2+}$  con el ligante 1

En el caso del ligante 2, a una suspensión de la base de Schiff (0.5 mmol, 0.1882 g) en etanol (25 mL), se añadió una disolución de nitrato de zinc (0.5 mmol, 0.1487 g) en etanol (10 mL). Los reactivos se mezclaron a temperatura ambiente con agitación constante durante 1 hora. Al finalizar el tiempo de reacción, se evaporó el 50% del disolvente y se obtuvo un precipitado color amarillo. Se filtra y se lava con etanol frío (3x5 mL). El producto obtenido se deja secar al vacío.

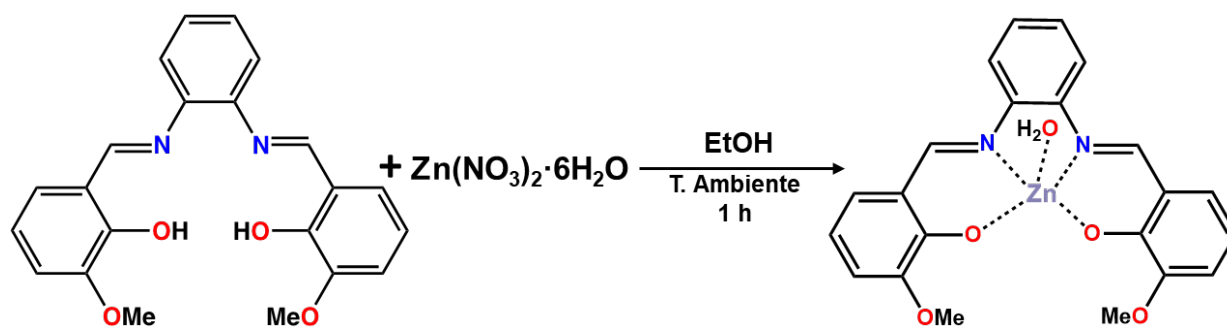


Figura 4.4.2. Esquema de síntesis de compuestos de coordinación de  $Zn^{2+}$  con el ligante 2

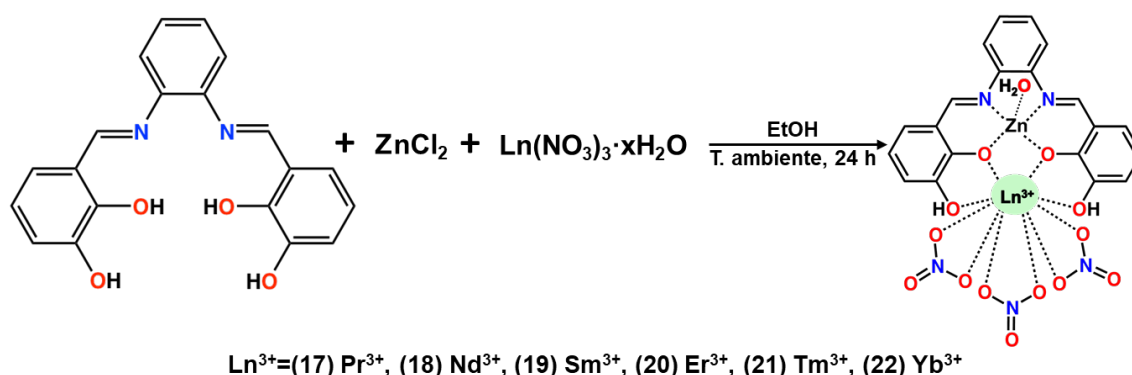
Tabla 4.4.1. Rendimiento y color de los compuestos con  $Zn^{2+}$  15-16

Compuesto	Rendimiento	Color
(15) $ZnL^1$	45% (0.0967 g)	Amarillo-café
(16) $ZnL^2$	43% (0.0984 g)	Amarillo-café

#### 4.5 Síntesis de compuestos de coordinación híbridos

A continuación, se describe la síntesis de los compuestos de coordinación híbridos con  $Zn^{2+}$ . En el caso del ligante 1, en un matraz Erlenmeyer de 125 mL se disolvió la base de Schiff (0.5 mmol, 0.1742 g) en etanol

(25 mL). Una vez disuelto el ligante, se añade gota a gota una disolución de cloruro de zinc (0.5 mmol, 0.0682 g) en etanol (10 mL) y se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadió la sal de nitrato del ion lantánido correspondiente (0.5 mmol) disuelta en etanol (10 mL). La reacción se llevó a cabo durante 24 horas con agitación constante a temperatura ambiente. Al terminar el tiempo de reacción, se obtuvo un precipitado el cual se filtró y se lavó con etanol frío (3x10 mL). Finalmente, el producto obtenido se secó al vacío. Para esta serie se obtuvieron compuestos de color amarillo con rendimientos que varían entre 50 y 60%.



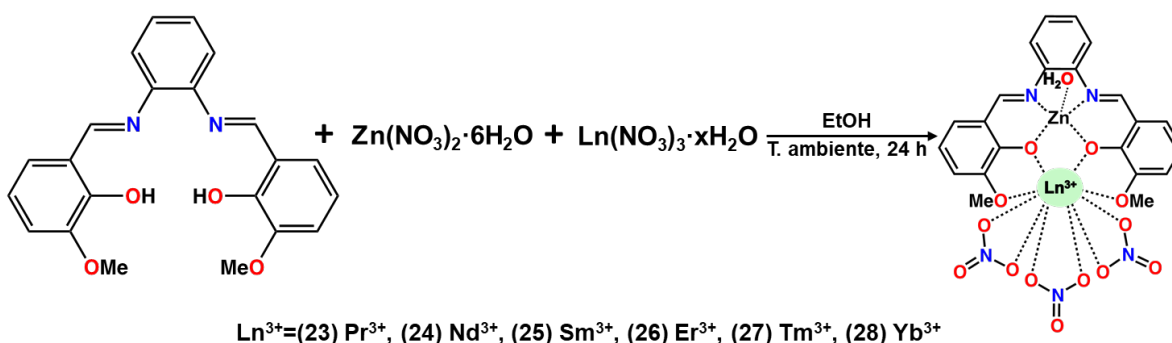
**Figura 4.5.1.** Esquema de síntesis de compuestos de coordinación híbridos con el ligante 1

**Tabla 4.5.1.** Rendimiento y color de los compuestos híbridos 17-22 con el ligante 1

Compuesto	Rendimiento	Color
(17) PrZnL <sup>1</sup>	60% (0.2378 g)	Amarillo
(18) NdZnL <sup>1</sup>	51% (0.2029 g)	Amarillo
(19) SmZnL <sup>1</sup>	54% (0.2165 g)	Amarillo
(20) ErZnL <sup>1</sup>	57% (0.2282 g)	Amarillo
(21) TmZnL <sup>1</sup>	52% (0.2110 g)	Amarillo
(22) YbZnL <sup>1</sup>	54% (0.2191 g)	Amarillo

Para el ligante 2, a una suspensión de la base de Schiff (0.5 mmol, 0.1882 g) en etanol (10 mL), se añadió poco a poco una disolución de nitrato de zinc (0.5 mmol, 0.1487 g) en etanol con agitación a temperatura ambiente. Después de 1 hora, se añadió la sal de nitrato del ion lantánido correspondiente (0.5 mmol) disuelta en etanol (10 mL), Los reactivos se mezcla con agitación constante durante 24 horas a temperatura ambiente. Al terminar el tiempo de reacción, el producto obtenido se filtró y se lavó con etanol frío (3x10 mL). Finalmente,

se secó al vacío. En esta serie se obtuvieron compuestos con diferentes tonalidades de amarillo y rendimientos que varían entre 40 y el 50%.



**Figura 4.5.2.** Esquema de síntesis de compuestos de coordinación híbridos con el ligante 2

**Tabla 4.5.1.** Rendimiento y color de los compuestos híbridos 23-28 con el ligante 2

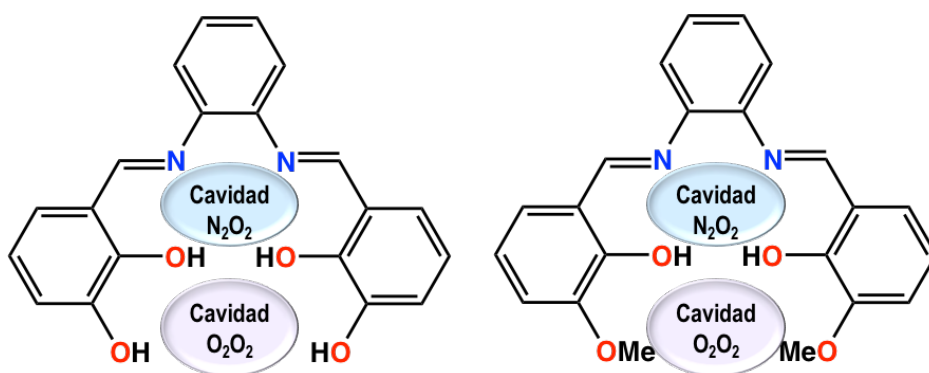
Compuesto	Rendimiento	Color
(23) PrZnL <sup>2</sup>	43% (0.1687 g)	Amarillo
(24) NdZnL <sup>2</sup>	50% (0.1971 g)	Amarillo
(25) SmZnL <sup>2</sup>	44% (0.1725 g)	Amarillo
(26) ErZnL <sup>2</sup>	43% (0.1821 g)	Amarillo
(27) TmZnL <sup>2</sup>	47% (0.1973 g)	Amarillo
(28) YbZnL <sup>2</sup>	46% (0.1879 g)	Amarillo



## Capítulo 5. Resultados y análisis

### 5.1 Observaciones generales

Se sintetizaron dos bases de Schiff simétricas que se emplearon como ligantes para los compuestos de coordinación, (1)  $H_2L^1$  y (2)  $H_2L^2$ . Por los grupos funcionales presentes en estas moléculas, hay dos compartimentos con átomos donadores por donde se puede llevar a cabo la coordinación. La primera es la cavidad interna  $N_2O_2$  formada por los átomos de nitrógeno de los grupos imina y los grupos hidroxilo en posición orto. La segunda es la cavidad externa  $O_2O_2$  formada por los mismos grupos hidroxilo de la primera cavidad y por los grupos hidroxilo (en el ligante 1) o metoxilo (en el ligante 2) en posición meta respecto al grupo imina. Debido a que se presentan estos compartimentos, es posible sintetizar compuestos de coordinación con diferentes metales ya sea mononucleares o heteronucleares.



**Figura 5.1.1.** Compartimentos en los ligandos donde se puede llevar a cabo la coordinación de metales

Una vez sintetizados y caracterizados los ligandos, se obtuvieron 26 compuestos de coordinación, doce compuestos con iones lantánidos, dos compuestos con zinc y doce compuestos híbridos con iones lantánido y zinc. En general, todos estos compuestos presentan un punto de descomposición a una temperatura mayor a  $250^\circ C$ . Por otro lado, se realizaron mediciones de conductividad en DMF a una concentración  $10^{-3} M$  y en todos los casos se obtuvo que los complejos son no electrolitos. A continuación, se discuten la caracterización de todos los compuestos sintetizados en este trabajo por los resultados obtenidos de diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas.

### 5.2 Análisis elemental

Como parte de la caracterización de los ligandos y los compuestos de coordinación sintetizados, se obtuvieron los resultados de análisis elemental. En la tabla 5.2.1 se muestran los resultados. En general, los valores

experimentales para la fórmula mínima propuesta de cada serie de compuestos son congruentes con los valores calculados. En los compuestos de coordinación, el análisis ajusta con moléculas de agua de hidratación. Esta información es corroborada con los resultados obtenidos en análisis térmico.

**Tabla 5.2.1.** Resultados de análisis elemental para ligantes y compuestos de coordinación

Compuesto	%C (exp/calc)	%H (exp/calc)	%N (exp/calc)
(1) H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> : C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	69.24 / 68.96	4.31 / 4.63	8.24 / 8.04
(2) H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> : C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	70.82 / 70.20	5.35 / 5.36	7.66 / 7.44
(3) PrH <sub>2</sub> L <sup>1</sup> : [Pr(C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]·1.5(H <sub>2</sub> O)	33.95 / 34.20	2.69 / 2.72	9.98 / 9.97
(4) NdH <sub>2</sub> L <sup>1</sup> : [Nd(C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]·H <sub>2</sub> O	34.29 / 34.48	2.54 / 2.60	9.85 / 10.05
(5) SmH <sub>2</sub> L <sup>1</sup> : [Sm(C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]·0.5(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	35.18 / 35.64	2.67 / 2.71	9.82 / 9.89
(6) ErH <sub>2</sub> L <sup>1</sup> : [Er(C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	34.24 / 34.28	2.29 / 2.30	9.98 / 10.00
(7) TmH <sub>2</sub> L <sup>1</sup> : [Tm(C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]·2.5(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	36.76 / 36.67	3.43 / 3.85	8.60 / 8.56
(8) YbH <sub>2</sub> L <sup>1</sup> : [Yb(C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	32.07 / 32.31	2.64 / 2.71	9.12 / 9.42
(9) PrH <sub>2</sub> L <sup>2</sup> : [Pr(C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]·(H <sub>2</sub> O)	36.53 / 36.63	2.93 / 3.07	9.76 / 9.71
(10) NdH <sub>2</sub> L <sup>2</sup> : [Nd(C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	37.25 / 37.39	2.63 / 2.85	9.92 / 9.91
(11) SmH <sub>2</sub> L <sup>2</sup> : [Sm(C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	37.19 / 37.07	2.95 / 2.83	10.14 / 9.82
(12) ErH <sub>2</sub> L <sup>2</sup> : [Er(C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	36.16 / 36.21	2.62 / 2.76	9.63 / 9.59
(13) TmH <sub>2</sub> L <sup>2</sup> : [Tm(C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]·(H <sub>2</sub> O)	35.12 / 35.26	2.83 / 2.96	9.29 / 9.34
(14) YbH <sub>2</sub> L <sup>2</sup> : [Yb(C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]·C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	36.15 / 36.88	2.98 / 3.35	8.86 / 8.96
(15) ZnL <sup>1</sup> : [Zn(C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)]	56.12 / 55.89	3.60 / 3.75	6.47 / 6.52
(16) ZnL <sup>2</sup> : [Zn(C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)]	57.56 / 57.72	4.29 / 4.40	5.99 / 6.12
(17) PrZnL <sup>1</sup> : [PrZn(C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)]·2H <sub>2</sub> O	30.11 / 30.30	2.69 / 2.54	8.62 / 8.83
(18) NdZnL <sup>1</sup> : [NdZn(C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)]·2H <sub>2</sub> O	30.00 / 30.17	2.44 / 2.53	8.21 / 8.79
(19) SmZnL <sup>1</sup> : [SmZn(C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)]·2H <sub>2</sub> O	29.85 / 29.95	2.36 / 2.51	8.55 / 8.73
(20) ErZnL <sup>1</sup> : [ErZn(C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)]·(H <sub>2</sub> O)	29.76 / 29.99	2.17 / 2.26	8.53 / 8.74
(21) TmZnL <sup>1</sup> : [TmZn(C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)]·1.5H <sub>2</sub> O	29.34 / 29.59	2.24 / 2.36	8.52 / 8.63
(22) YbZnL <sup>1</sup> : [YbZn(C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)]·2H <sub>2</sub> O	28.97 / 29.12	2.58 / 2.44	8.27 / 8.49
(23) PrZnL <sup>2</sup> : [PrZn(C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)]·0.5H <sub>2</sub> O	33.54 / 33.29	2.48 / 2.66	8.56 / 8.82
(24) NdZnL <sup>2</sup> : [NdZn(C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)]	33.43 / 33.53	2.47 / 2.56	8.62 / 8.89
(25) SmZnL <sup>2</sup> : [SmZn(C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)]	33.52 / 33.27	2.51 / 2.54	8.74 / 8.81
(26) ErZnL <sup>2</sup> : [ErZn(C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)]·2H <sub>2</sub> O	30.92 / 31.19	2.68 / 2.85	7.98 / 8.26
(27) TmZnL <sup>2</sup> : [TmZn(C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)]·1.5H <sub>2</sub> O	31.27 / 31.46	2.53 / 2.76	8.15 / 8.34
(28) YbZnL <sup>2</sup> : [YbZn(C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)]	32.00 / 32.35	2.61 / 2.47	8.45 / 8.57

---

### 5.3 Espectroscopia de infrarrojo

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo de los ligantes y los compuestos de coordinación sintetizados. En este caso se analizan las vibraciones del ligante que indican la coordinación de los centros metálicos en los compuestos de coordinación. Se hace énfasis en las vibraciones  $\nu(\text{C-O})$  y  $\nu(\text{C=N})$  debido a que los iones lantánidos se pueden coordinar con los átomos de nitrógeno de la imina y los átomos de oxígeno del grupo hidroxilo presentes en el ligante. Cabe recordar, que el ligante posee dos cavidades donde se puede llevar a cabo la coordinación, por lo que los centros metálicos se pueden coordinar en la cavidad  $\text{N}_2\text{O}_2$  o en la cavidad  $\text{O}_2\text{O}_2$ , por lo que el desplazamiento de las vibraciones correspondientes a estos grupos funcionales puede ser un indicio del lugar donde se coordinan los centros metálicos.

Otra de las vibraciones a considerar son las correspondientes a los iones nitrato. Este grupo es muy versátil debido a que presenta diferentes modos de coordinación, ya sea monodentado, bidentado o puente, dependiendo si se coordina a través de uno o dos átomos de oxígeno con el centro metálico. Además, el ion nitrato también puede actuar como contraión. Dado que se presentan diferentes modos vibracionales de acuerdo al tipo de coordinación o si el nitrato es un contraión, la técnica de infrarrojo es útil para determinar el caso que se presente.

De acuerdo a la literatura, cuando el ion nitrato se encuentra coordinado de manera bidentada, se presentan dos bandas intensas alrededor de  $1480$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones  $\nu(\text{N=O})$  ( $\nu_1$ ) y  $\nu_a(\text{NO}_2)$  ( $\nu_5$ ) respectivamente. Por otra parte, cuando se tiene la presencia de un ion nitrato como contraión, la banda correspondiente a la tensión asimétrica ( $\nu_3$ ) suele ser muy intensa, mientras que las demás suelen ser más débiles. Esta banda aparece alrededor de  $1387\text{ cm}^{-1}$ , cuya posición e intensidad indican que el nitrato se comporta como contraión en el compuesto de coordinación [44].

En la Figura 5.3.1 se muestran los espectros de infrarrojo para el ligante 1 y los correspondientes compuestos de coordinación con  $\text{Nd}^{3+}$  como ejemplo representativo de todos los compuestos de coordinación sintetizados con y sin el ion  $\text{Zn}^{2+}$ . Los resultados de los demás compuestos se enlistan en la Tabla 8.2.1 en el Anexo 8.2.

En general, se observó que en todos los complejos con los ligantes 1 y 2 para todas las series, la vibración  $\nu(\text{C-O})$  ( $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ ) se desplaza a números de onda menores en comparación con los ligantes ( $1276\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{H}_2\text{L}^1$  y  $1248\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{H}_2\text{L}^2$ ). Por otro lado, la vibración  $\nu(\text{C=N})$  ( $\sim 1610\text{ cm}^{-1}$ ) no se desplaza considerablemente para los compuestos sin zinc. Para los compuestos con  $\text{Zn}^{2+}$ , se desplaza a un número de onda menor, por lo que se propone que el zinc se coordina en la cavidad  $\text{N}_2\text{O}_2$  de los ligantes, mientras

que los iones lantánidos se encuentran coordinados en la cavidad O<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Además, alrededor de 490 cm<sup>-1</sup> se asignó la vibración Ln–O en todos los casos.

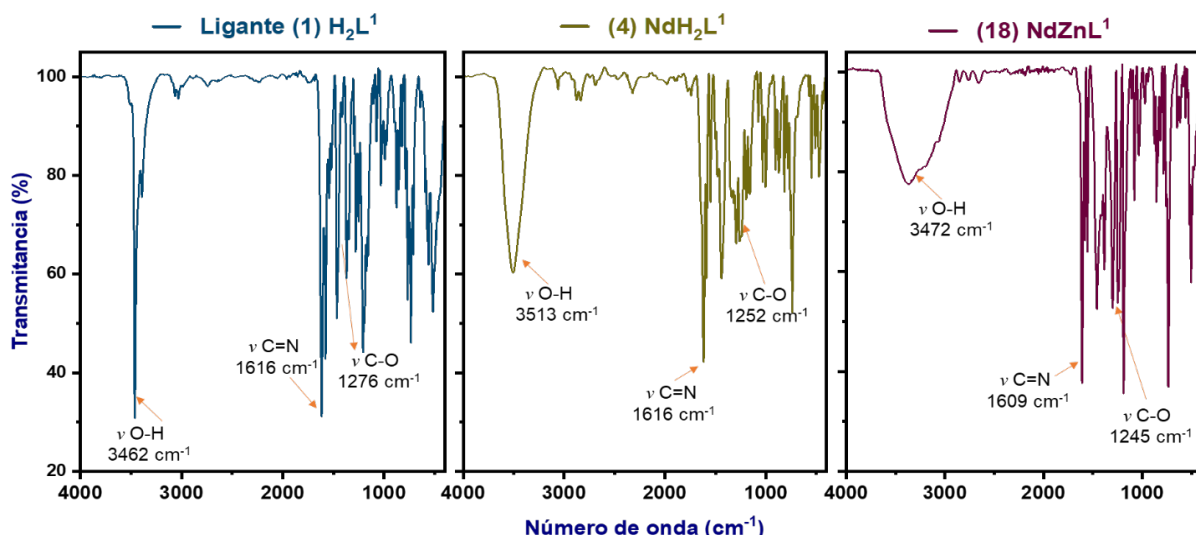


Figura 5.3.1. Espectros IR del ligante 1 y los correspondientes compuestos de coordinación con Nd<sup>3+</sup>

Del mismo modo, para todos los compuestos de coordinación, se asignó la vibración correspondiente al grupo nitrato. La vibración  $\nu_1$  se encuentra alrededor de 1475 cm<sup>-1</sup>, mientras que  $\nu_5$  se encuentra alrededor de 1295 cm<sup>-1</sup>. Dado que la diferencia entre ambas vibraciones es de alrededor 180 cm<sup>-1</sup> y la ausencia de la vibración correspondiente al nitrato iónico, se propone que estos grupos estén coordinados de manera bidentada y se encuentran dentro de la esfera de coordinación.

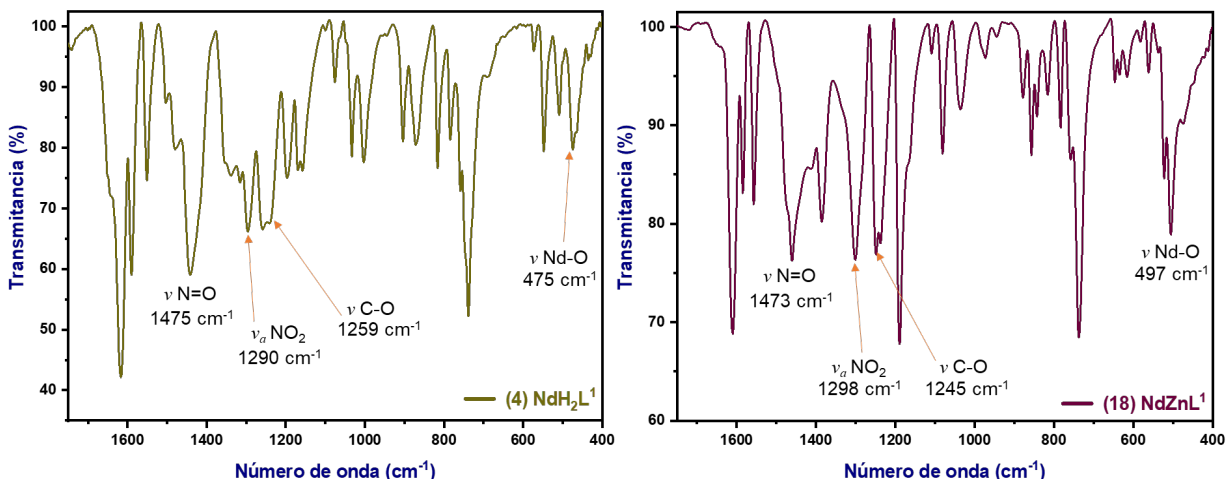


Figura 5.3.2. Ampliación de espectros IR de compuestos de coordinación con Nd<sup>3+</sup> y el ligante 1

**Tabla 5.3.1.** Resultados de espectroscopia de infrarrojo para ligantes y compuestos de coordinación

Compuesto	Vibraciones representativas (cm <sup>-1</sup> )					
	v(O-H)	v(C=N)	v(C-O)	v(N=O)	v(NO <sub>2</sub> )	v(Ln-O)
(1) H <sub>2</sub> L <sup>1</sup>	3462	1616	1276	—	—	—
(2) H <sub>2</sub> L <sup>2</sup>	—	1615	1269	—	—	—
(3) PrH <sub>2</sub> L <sup>1</sup>	3449	1617	1260	1480	1287	485
(4) NdH <sub>2</sub> L <sup>1</sup>	3513	1616	1252	1475	1290	485
(5) SmH <sub>2</sub> L <sup>1</sup>	3448	1615	1255	1484	1285	494
(6) ErH <sub>2</sub> L <sup>1</sup>	3457	1615	1258	1479	1293	501
(7) TmH <sub>2</sub> L <sup>1</sup>	3458	1615	1252	1482	1283	488
(8) YbH <sub>2</sub> L <sup>1</sup>	3449	1616	1240	1479	1291	493
(9) PrH <sub>2</sub> L <sup>2</sup>	—	1614	1236	1482	1282	492
(10) NdH <sub>2</sub> L <sup>2</sup>	—	1614	1235	1484	1290	492
(11) SmH <sub>2</sub> L <sup>2</sup>	—	1614	1237	1479	1286	491
(12) ErH <sub>2</sub> L <sup>2</sup>	—	1613	1236	1482	1283	496
(13) TmH <sub>2</sub> L <sup>2</sup>	—	1614	1235	1484	1289	497
(14) YbH <sub>2</sub> L <sup>2</sup>	—	1614	1237	1485	1288	497
(15) ZnL <sup>1</sup>	3381	1613	1240	—	—	—
(16) ZnL <sup>2</sup>	3357	1612	1239	—	—	—
(17) PrZnL <sup>1</sup>	3368	1610	1251	1473	1298	495
(18) NdZnL <sup>1</sup>	3408	1609	1250	1473	1297	500
(19) SmZnL <sup>1</sup>	3421	1610	1248	1474	1298	499
(20) ErZnL <sup>1</sup>	3427	1608	1246	1470	1303	501
(21) TmZnL <sup>1</sup>	3418	1608	1248	1469	1300	497
(22) YbZnL <sup>1</sup>	3422	1608	1249	1473	1301	499
(23) PrZnL <sup>2</sup>	—	1607	1232	1479	1298	497
(24) NdZnL <sup>2</sup>	—	1608	1234	1478	1301	491
(25) SmZnL <sup>2</sup>	—	1608	1235	1478	1299	495
(26) ErZnL <sup>2</sup>	—	1609	1231	1480	1300	494
(27) TmZnL <sup>2</sup>	—	1608	1233	1477	1301	495
(28) YbZnL <sup>2</sup>	—	1607	1234	1478	1298	493

Adicionalmente, se obtuvieron los espectros de infrarrojo lejano de los compuestos de coordinación con  $Zn^{2+}$ . Con estos espectros se corroboró la coordinación del zinc en la cavidad  $N_2O_2$  de las bases de Schiff que se emplearon, así como una molécula de agua en la esfera de coordinación de este ion. En la Figura 5.3.3 se presenta el espectro IR lejano para el compuesto (18)  $NdZnL^1$ , como ejemplo de los resultados obtenidos para todos los compuestos restantes.

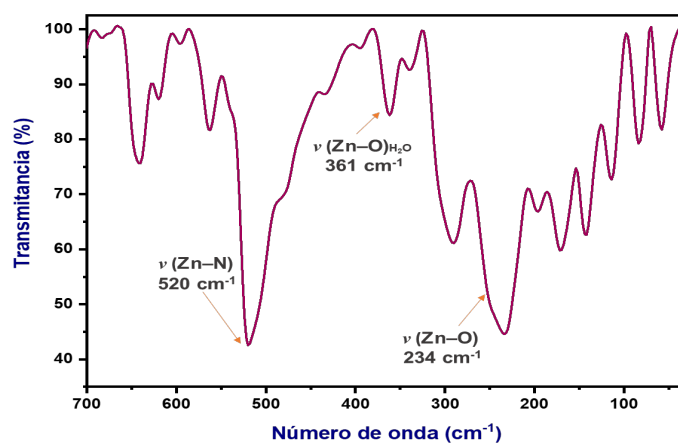


Figura 5.3.3. Espectro de IR lejano para el compuesto (18)  $NdZnL^1$

Tabla 5.3.2. Resultados de espectroscopia IR lejano de compuestos de coordinación con  $Zn^{2+}$

Compuesto	Vibraciones representativas ( $cm^{-1}$ )		
	$\nu(Zn-N)$	$\nu(Zn-O)_{H_2O}$	$\nu(Zn-O)$
(15) $ZnL^1$	525	360	232
(16) $ZnL^2$	523	360	230
(17) $PrZnL^1$	524	358	231
(18) $NdZnL^1$	520	361	234
(19) $SmZnL^1$	522	361	230
(20) $ErZnL^1$	520	362	233
(21) $TmZnL^1$	520	361	231
(22) $YbZnL^1$	522	360	228
(23) $PrZnL^2$	523	361	233
(24) $NdZnL^2$	522	361	230
(25) $SmZnL^2$	523	363	234
(26) $ErZnL^2$	525	359	232
(27) $TmZnL^2$	522	360	230
(28) $YbZnL^2$	520	361	231

---

Las bandas en 520 y 234  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones  $\nu(\text{Zn-N})$  y  $\nu(\text{Zn-O})$ . Por otro lado, se encontró en 361  $\text{cm}^{-1}$  la banda correspondiente a la vibración  $\nu(\text{Zn-O})$  de la molécula de agua coordinada al centro metálico. Estos resultados son congruentes con los valores informados en la literatura para compuestos pentacoordinados con bases de Schiff. [44, 45]

#### 5.4 Análisis térmico

Los compuestos de coordinación con  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ , e  $\text{Yb}^{3+}$  fueron analizados mediante técnicas calorimétricas. Estos experimentos se llevaron a cabo en un intervalo de temperatura 30-800°C bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ . En la Figura 5.4.1 se muestra el termograma de TG-DTA para el compuesto de  $\text{Nd}^{3+}$  y el ligante 1 ( $4 \text{NdH}_2\text{L}^1$ ) como ejemplo representativo de estos resultados. En general, estas curvas mostraron pérdida de masa en cuatro pasos. La pérdida de masa inicial se produce alrededor de 95°C, correspondiente a las moléculas de agua fuera de la esfera de coordinación. En el caso de los compuestos que tienen moléculas de etanol de solvatación en lugar de moléculas de agua de hidratación, esta pérdida se encuentra alrededor de 70°C.

Posteriormente, alrededor de 250°C se pierde un anión nitrato coordinado, seguido de la pérdida de los dos aniones nitrato restantes alrededor de 290°C. El siguiente paso, arriba de 300°C, corresponde a la descomposición del ligante. Finalmente, el último paso es la oxidación del residuo de lantánido. Cada uno de los pasos que se observan en esta curva (curva azul en la Figura 5.4.1) viene acompañado con el correspondiente efecto térmico en la curva DTA (curva roja en la Figura 5.4.1).

Además, se obtuvieron los termogramas de DCS bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  para los mismos compuestos. En general, estas curvas no muestran transiciones de fase a baja temperatura, lo cual es importante ya que posteriormente se realizaron mediciones de absorción y emisión a baja temperatura. Como ejemplo, en la Figura 5.4.2 se muestra la curva obtenida para el compuesto (4) con  $\text{Nd}^{3+}$  y el ligante 1. Para este compuesto, solo se observa un efecto endotérmico en el primer ciclo de calentamiento a 102.97°C debido a la pérdida de agua no coordinada, lo que es consistente con el efecto observado en el experimento TG-DTA. Este efecto no se observa de nuevo en ninguno de los ciclos posteriores. Además, la muestra permaneció estable a los diferentes cambios de temperatura en un intervalo de -160-120°C, ya que no se observó ningún otro efecto en los ciclos que se corrieron durante el experimento.

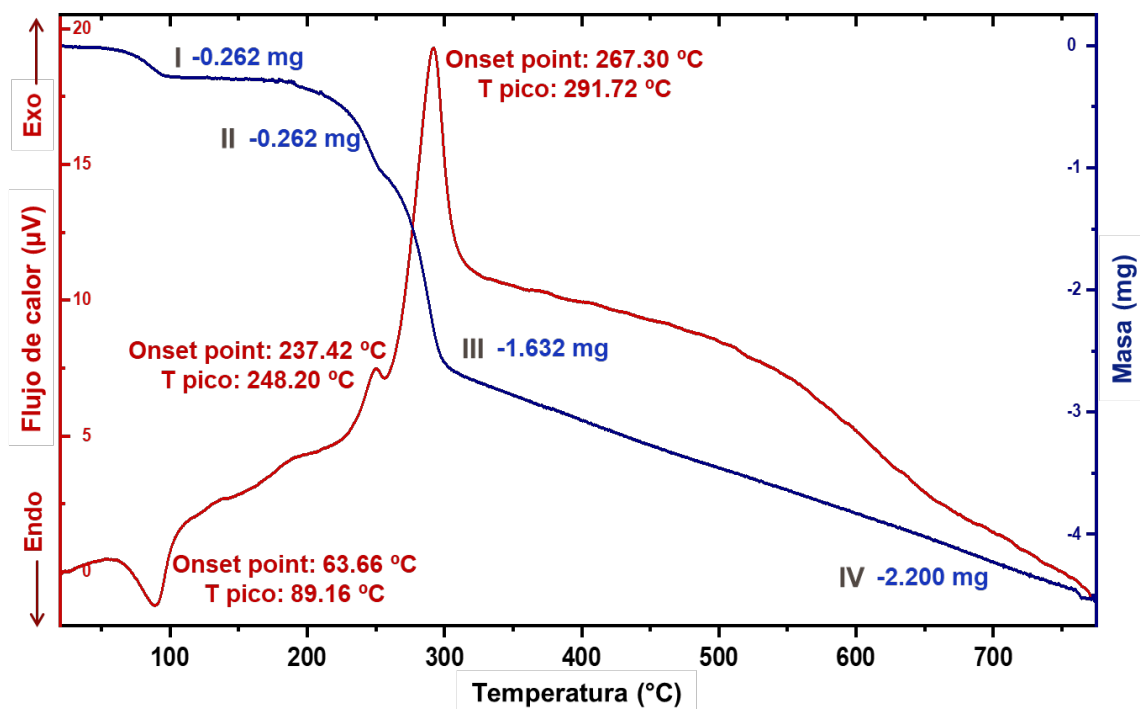


Figura 5.4.1. Termograma TG-DTA del compuesto de coordinación  $\text{NdH}_2\text{L}^1$  bajo atmósfera de  $\text{N}_2$

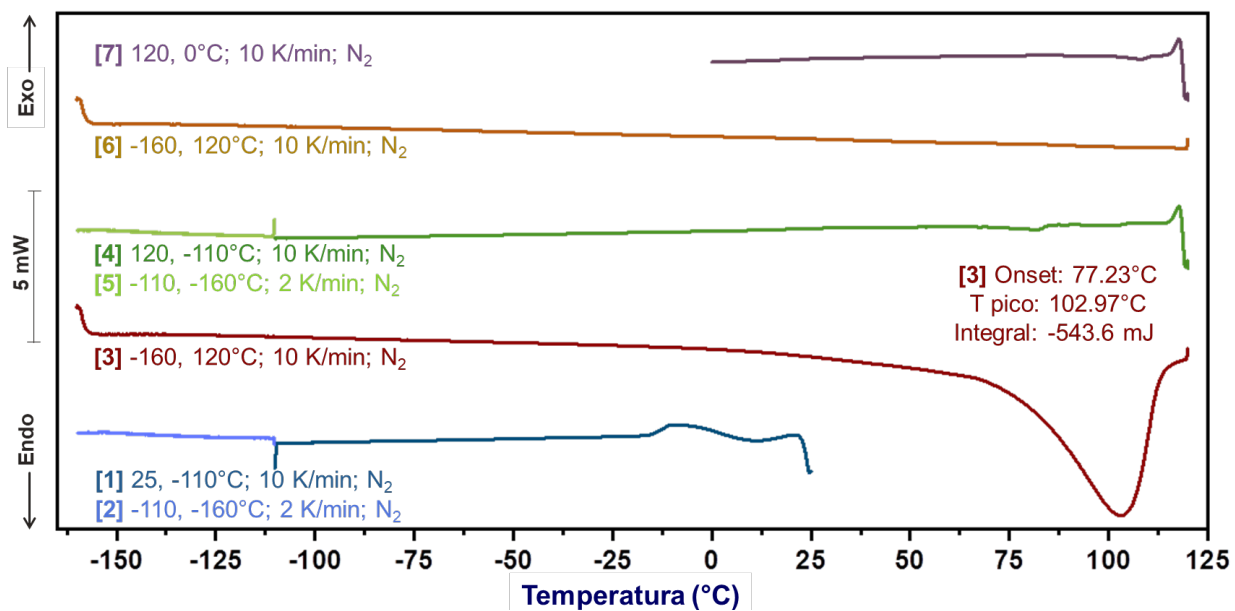


Figura 5.4.2. Termograma DSC del compuesto de coordinación  $\text{NdH}_2\text{L}^1$  bajo atmósfera de  $\text{N}_2$



---

Por otra parte, para los compuestos de coordinación con  $Zn^{2+}$  se propone que hay una molécula de agua dentro de la esfera de coordinación. A continuación, se analizan las curvas termogravimétricas del compuesto (24)  $NdZnL^2$  como un ejemplo representativo de los resultados obtenidos para este tipo de compuestos.

Para este compuesto, se observó que a diferencia de los compuestos que no contienen zinc, la primera pérdida de masa se produce a 197 °C y corresponde al 2.39% de la masa inicial, lo que equivale a una molécula de agua. La temperatura a la que se pierden las moléculas de agua o etanol de cristalización en los compuestos que no contienen zinc, es prácticamente la temperatura de ebullición. Sin embargo, en los compuestos de coordinación con zinc, la pérdida de la molécula de agua se da a una temperatura superior debido a que se encuentra dentro de la esfera de coordinación.

Posteriormente, a temperaturas superiores a 300 °C se observa la descomposición del ligante. Para este compuesto, se identificó una pérdida de masa del 30.40% seguida de una pérdida del 18.75% entre 314 y 388 °C, equivalente a la base de Schiff asimétrica y la o-vainillina, productos de la descomposición parcial del ligante.

Adicional a la curva TG-DTA, se analizó el termograma de DSC. Con este experimento se confirma que la pérdida de la molécula de agua se lleva a cabo a una temperatura superior a su punto de ebullición, ya que se identificó un efecto endotérmico en 195 °C, con lo que se corrobora que esta molécula se encuentra dentro de la esfera de coordinación del  $Zn^{2+}$ . Además, al igual que en el compuesto (4) este efecto es el único que se observa en el primer ciclo de calentamiento y la muestra permanece estable a los diferentes cambios de temperatura en un intervalo de -160 a 220°C.

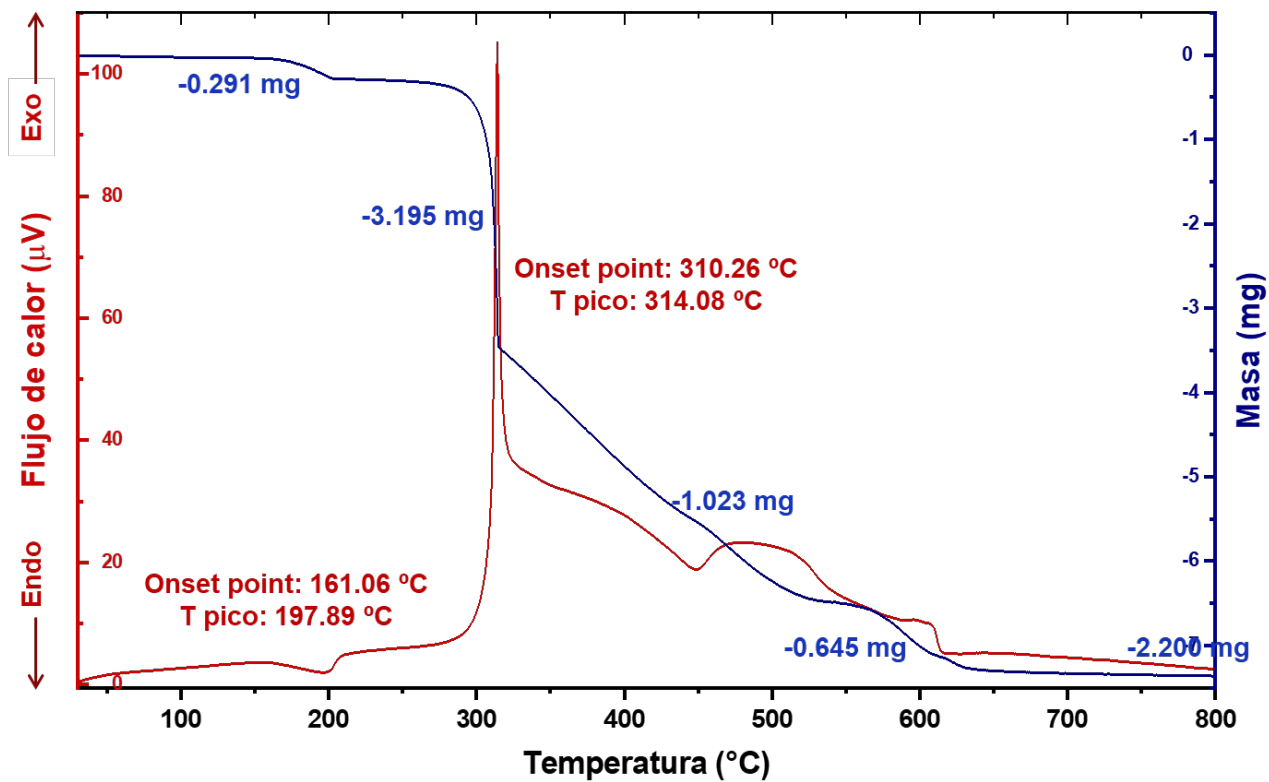


Figura 5.4.3. Termograma TG-DTA del compuesto de coordinación NdZnL<sup>1</sup> bajo atmósfera de N<sub>2</sub>

---

## 5.5 Resonancia magnética nuclear

Como parte de la caracterización estructural de los ligantes, se obtuvieron los espectros de RMN unidimensionales ( $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ) y bidimensionales (COSY, HSQC y HMBC) en DMSO- $d_6$ . Los espectros bidimensionales fueron útiles para corroborar la asignación correcta de las señales presentes en los espectros unidimensionales.

En primer lugar, se discuten los resultados obtenidos para el ligante 1. Como se observa en la Figura 5.5.1, se asignaron 7 señales en el espectro de  $^1\text{H}$ . A pesar de que la fórmula mínima para este compuesto es  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ , el número de señales que se observan es menor debido a la simetría de la molécula. Además, uno de los multipletes en el espectro corresponde a dos señales con desplazamiento químico muy similar.

Las primeras dos señales que se asignaron son dos singuletes que integran para 2H cada uno a 12.92 y 9.25 ppm, correspondientes a los protones de los grupos -OH en la molécula. Ambas señales son anchas, lo cual es un comportamiento típico para protones que se encuentran enlazados a heteroátomos. En este caso, los protones 23 y 25 se encuentran a frecuencias mayores debido a que están más desprotegidos que los protones 24 y 26 dada la cercanía del grupo imina. Esta asignación se corroboró en los espectros bidimensionales, ya que en el espectro HSQC se observa que ninguno de los protones correspondientes a los grupos -OH (H23, H24, H25 y H26) correlaciona con algún átomo de carbono (Figura 5.5.4). A continuación, en 8.88 ppm se encuentra un singulete que integra para 2H correspondientes a los protones enlazados a C9 y C10 de los grupos imina.

Posteriormente, se encuentran cuatro multipletes correspondientes a los protones de los anillos aromáticos. El primer multiplete se encuentra alrededor de 7.40 ppm e integra para 4H. Esta señal se asignó a los protones H1, H2, H3 y H6. En seguida, en 7.12 ppm se encuentra un doble de dobles ( $J=7.8, 1.6$  Hz) que integra para 2H asignado a los protones 13 y 22. La multiplicidad de esta señal se debe al acoplamiento de los protones vecinos H14 (para H13) y H21 (para H22). La siguiente señal se encuentra a 6.95 ppm e integra para dos protones, H15 y H20. Nuevamente, esta señal es un doble de dobles ( $J=7.9, 1.6$  Hz) debido al acoplamiento con los protones vecinos H14 (para H15) y H21 (para H20). Finalmente, en 6.79 ppm se encuentra un triplete ( $J=7.8$  Hz) que integra para los dos protones restantes en la molécula, H14 y H21. La multiplicidad de esta señal se debe al acoplamiento con los protones H13 y H15 en el caso de H14, y el acoplamiento de los protones H20 y H22 en el caso de H21.

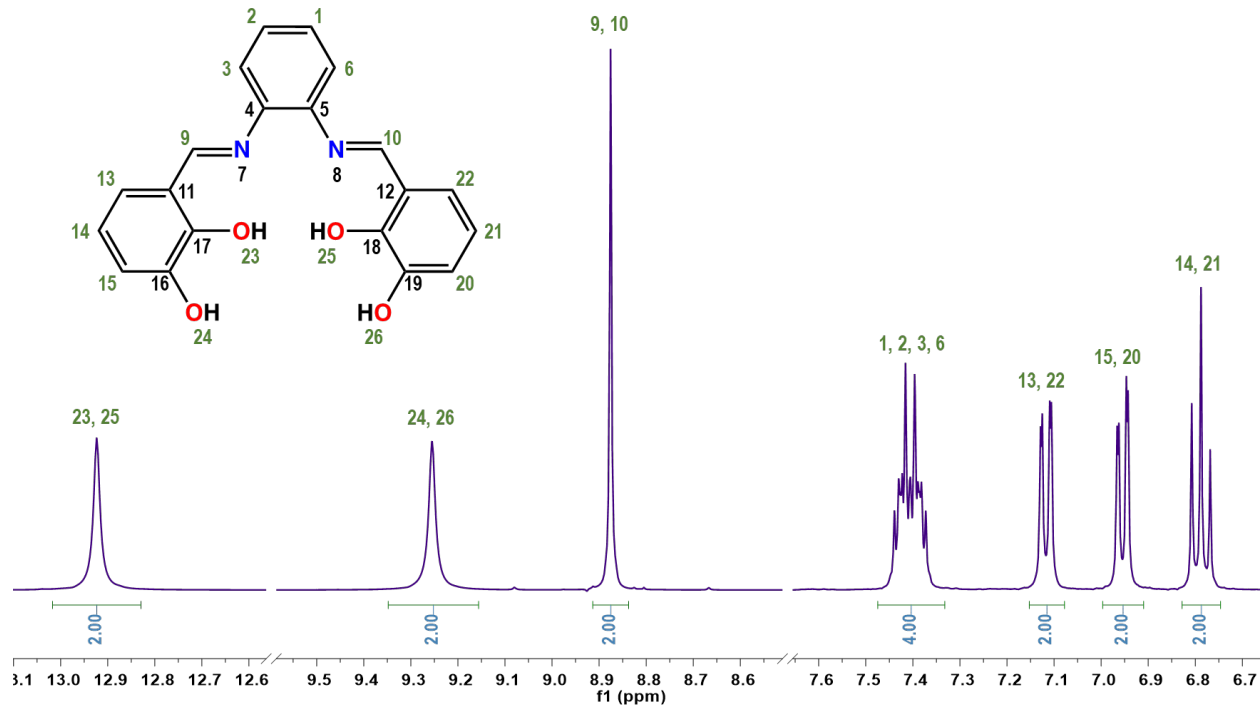


Figura 5.5.1. Espectro de RMN <sup>1</sup>H del ligante 1 H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

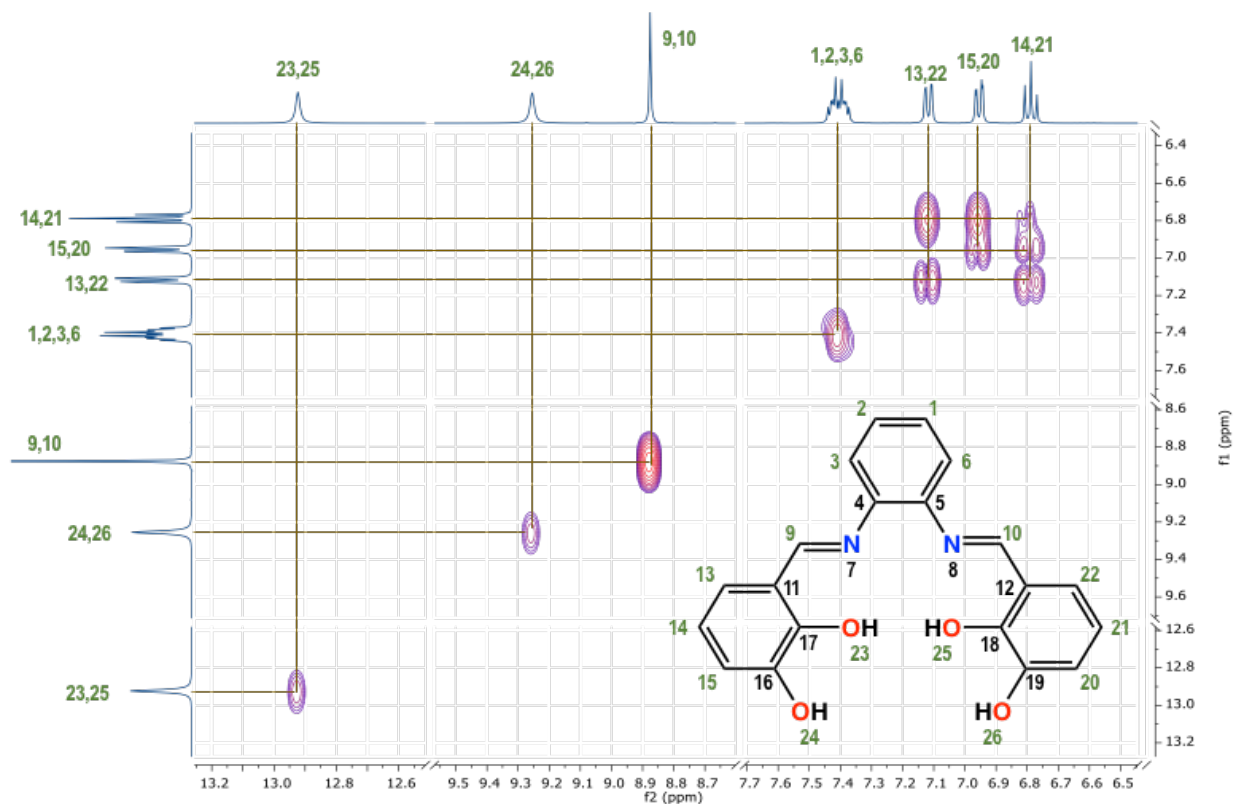


Figura 5.5.2. Espectro de RMN <sup>1</sup>H-COSY del ligante 1 H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

---

Esta asignación se llevó a cabo con ayuda del espectro bidimensional COSY, en el cual se observa la correlación homonuclear de  $^1\text{H}$ . En la Figura 5.5.2 se muestra el espectro obtenido. En este caso, se observa que la diagonal del espectro representa la correlación de los protones con sí mismos, es decir, la correlación del H1 con H1, H2 con H2 y así sucesivamente. Adicionalmente, se logró observar la correlación entre protones vecinos. Por ejemplo, se observa que el H14 se correlaciona con los protones H13 y H15, así como el H20 se correlaciona con los protones H21 y H22.

A continuación, se analizó el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ . Nuevamente, dada la simetría de la molécula, solo se observaron 10 señales (Figura 5.5.3). La asignación de las señales se hizo con ayuda de los espectros bidimensionales. En el espectro HSQC se observó la correlación heteronuclear  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  a un enlace de distancia, mientras que en el espectro HMBC se observó la correlación heteronuclear  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  a dos y tres enlaces de distancia. Por lo tanto, en el espectro HSQC, a excepción de los carbonos cuaternarios C4, C5, C11, C12, C16, C17, C18, C19, cada señal del espectro de carbono se correlaciona con la señal del protón correspondiente.

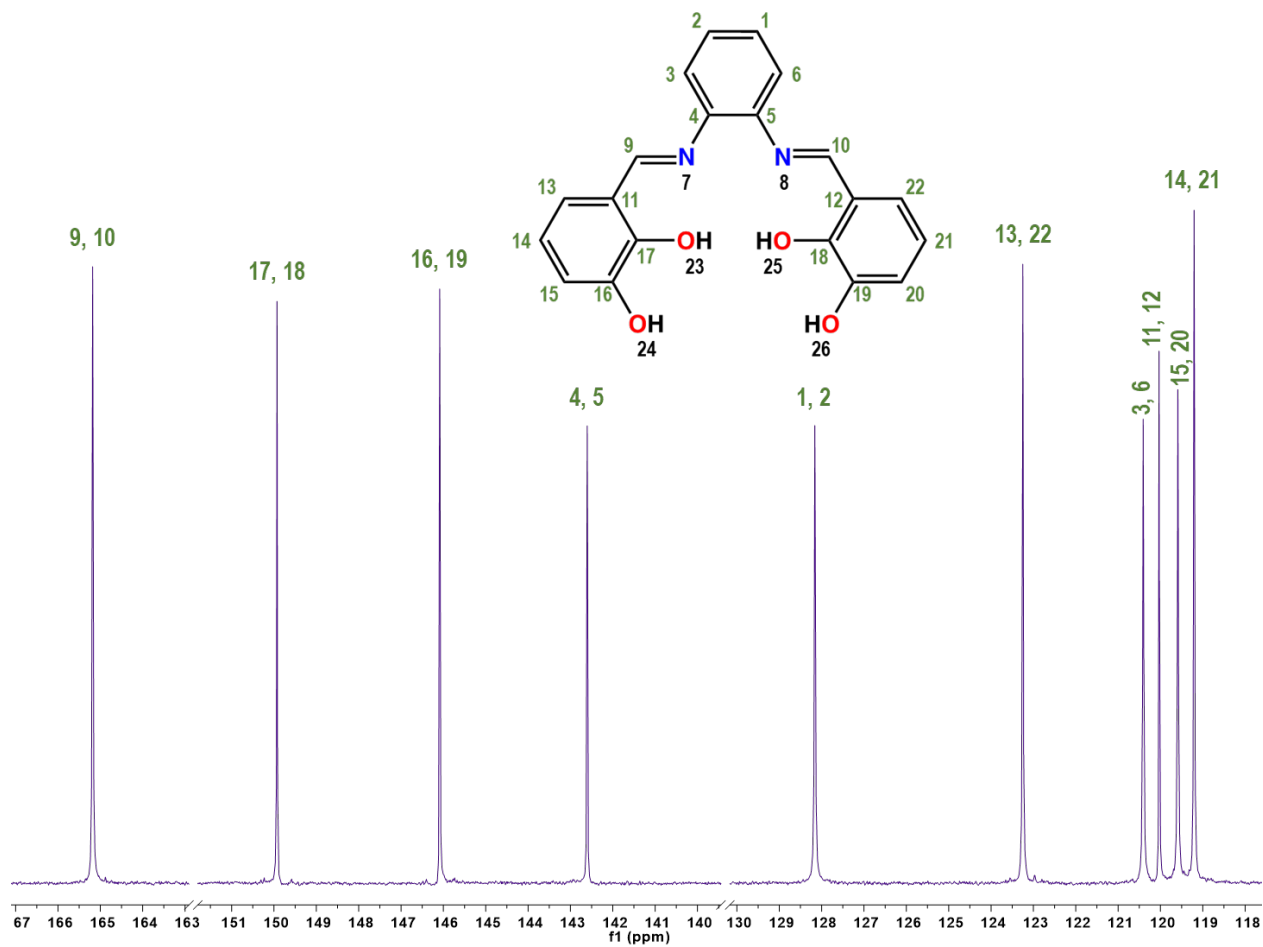
De manera similar que el espectro de  $^1\text{H}$ , las señales que se encuentran a frecuencias bajas son de aquellos átomos de carbono que se encuentran unidos a heteroátomos. En 165.18 ppm se encuentran los carbonos C9 y C10 que forman parte del grupo imina de la molécula. En seguida, en 149.93 ppm se encuentran los carbonos C17 y C18, mientras que en 146.09 ppm se encuentran C16 y C19, que son los átomos de carbono que son base de los grupos hidroxilo.

La señal en 142.60 ppm corresponde a los carbonos C4 y C5. En el espectro HMBC (Figura 5.5.5) se observó la correlación del carbono C4 con los protones H3 y H9, mientras que el C5 se correlaciona con los protones H6 y H10, los cuales se encuentran a dos y tres enlaces de distancia respectivamente.

Posteriormente en 128.16 ppm se encuentra la señal correspondiente a los carbonos C1 y C2. Esta señal solo se correlaciona con el multiplete en el espectro de protón que se asignó para los protones H1, H2, H3, H6, debido a que los protones H6 y H3 se encuentran a dos enlaces de distancia de los carbonos C1 y C2. En 120.41 ppm está la señal correspondiente a los carbonos C3 y C6. Del mismo modo, en el espectro HMBC esta señal se ve correlacionada con el multiplete de los protones H1, H2, H3 y H6.

Por otro lado, en 123.25 ppm se encuentran los carbonos C13 y C22. En el espectro HMBC esta señal correlaciona con los protones H9 y H10 que se encuentran a tres enlaces de distancia, con los protones H15 y H20 a tres enlaces de distancia, y con los protones H14 y H21 que están a dos enlaces de distancia. En

seguida, a 120.03 ppm se encuentran los carbonos C11 y C12. Estos núcleos están correlacionados con los protones H9 y H10 a dos enlaces de distancia, así como con los protones H14 y H21 a tres enlaces de distancia.



**Figura 5.5.3.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C del ligante 1 H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

Finalmente, las últimas dos señales corresponden a los carbonos C15 y C20 en 119.59 ppm y los carbonos C14 y C21 a 119.20 ppm. Los carbonos C15 y C20 correlacionan con los protones H13 y H22 a tres enlaces de distancia, mientras que los carbonos C14 y C21 correlacionan con los protones H15 y H20 a dos enlaces de distancia, de acuerdo a los resultados obtenidos en el espectro de HMBC.

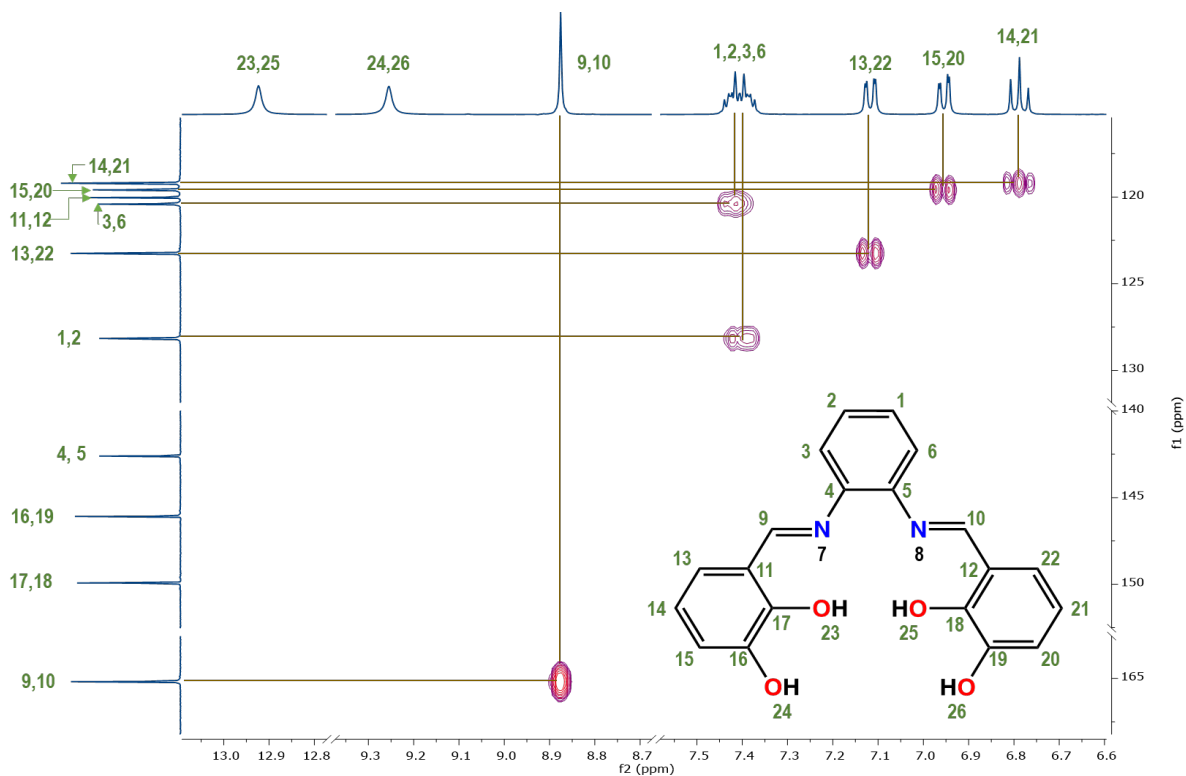


Figura 5.5.4. Espectro de RMN  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC del ligante 1  $\text{H}_2\text{L}^1$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )

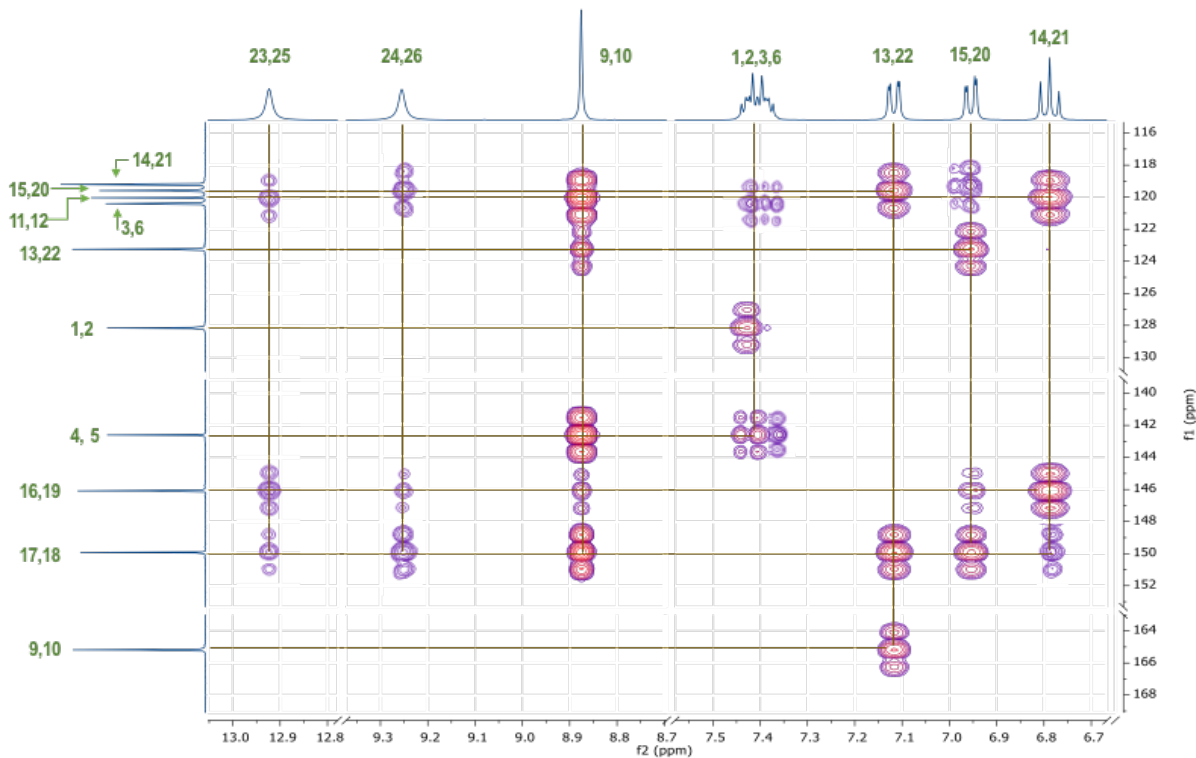
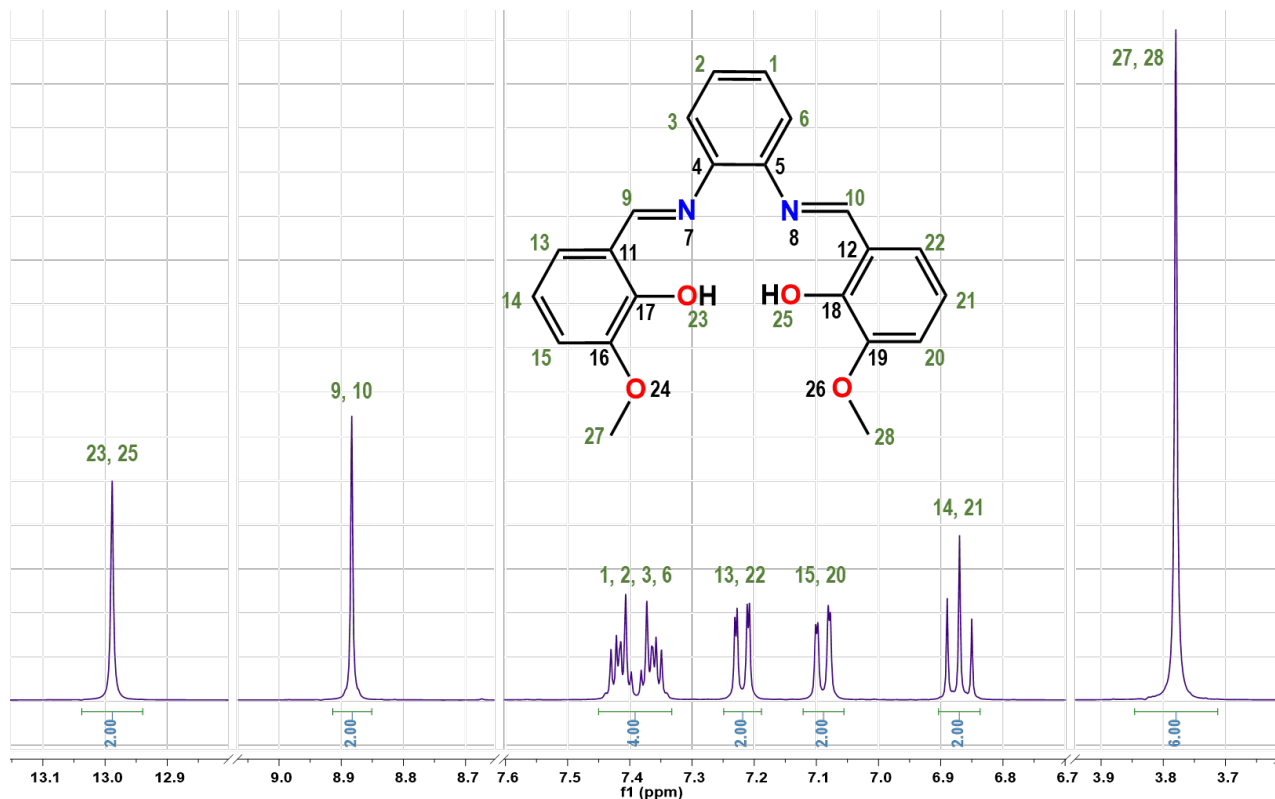


Figura 5.5.5. Espectro de RMN  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC del ligante 1  $\text{H}_2\text{L}^1$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )

De manera similar, se obtuvieron los espectros de RMN para el ligante 2. Los resultados obtenidos para este ligante son muy similares al ligante 1. La asignación de todas las señales en el espectro de  $^1\text{H}$  es congruente con los resultados obtenidos en el espectro bidimensional COSY- $^1\text{H}$  que encuentra en el anexo 8.2.



**Figura 5.5.6.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del ligante 2  $\text{H}_2\text{L}^2$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )

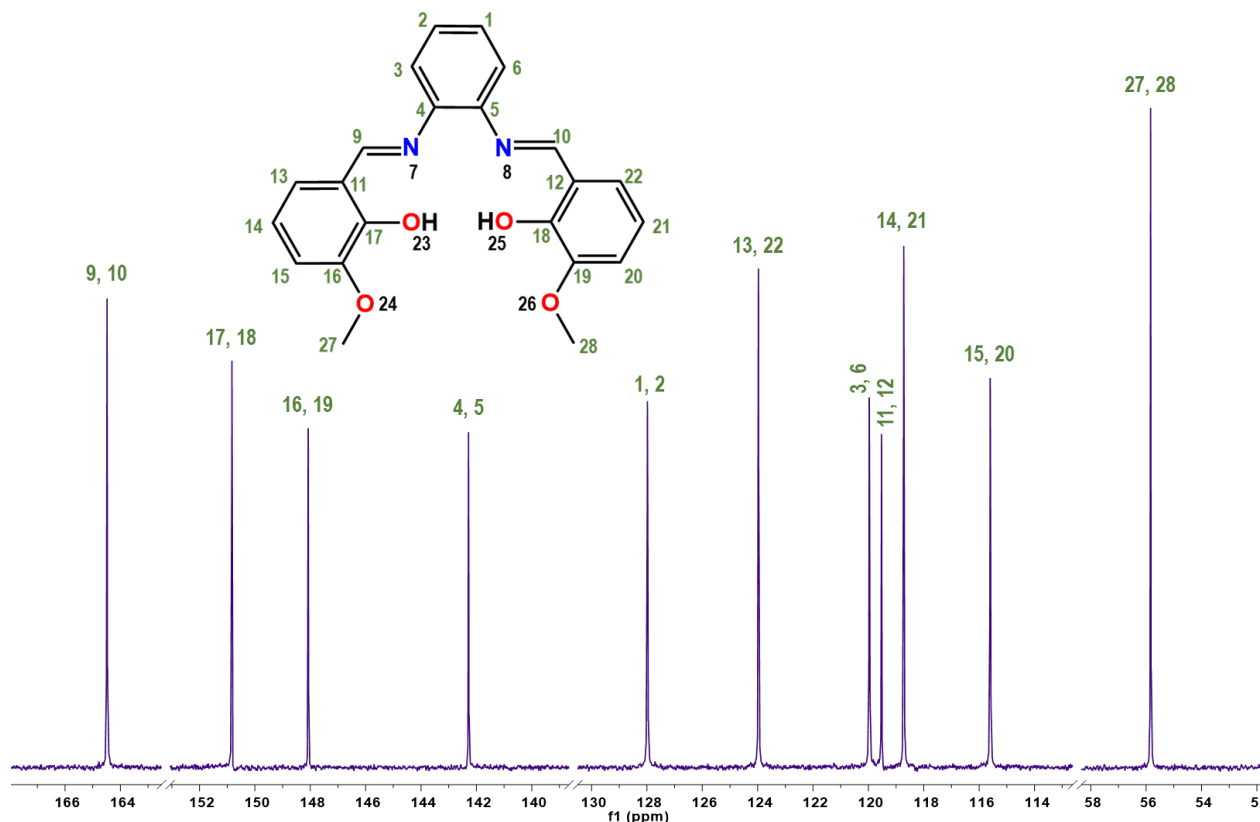
Nuevamente, el número de señales que se observaron se debe a la simetría de la molécula. A frecuencias mayores se encuentra un singlete que integra para dos protones correspondiente a H23 y H25, los protones de los grupos hidroxilo presentes en la molécula. En 8.88 ppm se encontró un singlete que integra para dos protones correspondiente a los protones H9 y H10 del carbono del grupo imina. En seguida, entre 7.39 y 6.87 se asignaron las señales correspondientes a los protones aromáticos.

En 7.39 ppm se encontró un multiplete que integra para 4 protones, H1, H2, H3 y H5. A continuación, en 7.22 ppm se encontró un doble de dobles ( $J=7.9, 1.5$  Hz) que integra para dos protones, H13 y H22, los cuales se correlacionan con los protones H14 y H21 respectivamente. En 7.08 ppm se asignó otro doble de dobles ( $J=8.1, 1.5$  Hz) que integra para dos protones, correspondiente a H15 y H20 lo cuales se correlacionan con los protones H14 y H21 respectivamente. La siguiente señal es un triplete en 6.87 ppm ( $J=7.9$  Hz) que integra



para dos protones, H14 y H21. La multiplicidad de esta señal se debe a la correlación de los protones H13 y H15 con H14 y la correlación de los protones H20 y H22 con H21.

Finalmente, en 3.78 ppm se encontró un singulete que integra para seis protones, correspondiente a los protones de los grupos metoxilo del ligante H27 y H28. Como se mencionó previamente, las asignaciones son congruentes con los resultados obtenidos en el espectro COSY en el que se observó la correlación de cada protón con sí mismo y con los protones vecinos.



**Figura 5.5.7.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C del ligante 2 H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

Por otro lado, se obtuvo espectro de RMN <sup>13</sup>C para este ligante en el que se asignaron las 11 señales esperadas. Así como en los espectros anteriores, a mayor desplazamiento químico se encontraron los átomos de carbono unidos a heteroátomos. En 164.48 ppm se encuentran los carbonos C9 y C10 del grupo imina de la molécula. Esta señal correlaciona nos los protones H9 y H10 en el espectro HSQC, así como con los protones H13 (para el caso de C9) y H22 (en el caso de C10) en el espectro HMBC. Estos protones se encuentran a tres enlaces de distancia.

---

En seguida, en 150.83 ppm se encontraron C17 y C18, los carbonos base de los grupos hidroxilo del ligante. En 148.07 ppm se encontraron C16 y C19, mientras que la señal en 142.28 ppm corresponde a C4 y C5. Debido a que todas estas señales corresponden a carbonos cuaternarios, no se observó ninguna correlación en el espectro HSQC. Sin embargo, se logró observar la correlación de los protones a dos y tres enlaces de distancia en el espectro HMBC. Por ejemplo, los carbonos C17 y C18 correlacionan con los protones H23 y H25 a dos enlaces de distancia respectivamente, así como H9, H13 y H15 (con C17) y H10, H20 y H22 (con C18) a tres enlaces de distancia. El carbono C16 correlaciona con H14, H23, y H27 a tres enlaces de distancia, así como con H15 a dos enlaces de distancia. De manera análoga, C19 correlaciona con H21, H25 y H28 a tres enlaces y H20 a dos enlaces de distancia. Por último, C4 y C5 correlacionan con H9 y H10 respectivamente a tres enlaces de distancia.

A continuación, se asignaron las señales correspondientes a los carbonos aromáticos. En 127.98 ppm se encuentran los carbonos C1 y C2 que correlacionan con H1 y H2 en el espectro HSQC, así como con H3 y H6 en el espectro HMBC. En 123.97 ppm se asignó la señal para C13 y C22, los cuales correlacionan con H13 y H22 (espectros HSQC), así como H15 y H20 (espectro HMBC) que se encuentran a tres enlaces de distancia. En 119.97 se encuentran C3 y C6 que correlacionan con H3 y H6 respectivamente en el espectro HSQC, mientras que en 119.53 se encuentran C11 y C12, los cuales, al ser carbonos cuaternarios no tienen correlación en el espectro HSQC.

Posteriormente, en 118.72 ppm están los carbonos C14 y C21. Estos últimos carbonos, además de correlacionar con H14 y H21 (HSQC), correlacionan con H15 y H20 respectivamente que se encuentran a dos enlaces de distancia. En seguida 115.60 ppm se encuentran C15 y C20. En el espectro HMBC se observa la correlación de C15 con H13 y H14, así como la correlación de C20 con H22 y H21 a tres y dos enlaces de distancia respectivamente.

Finalmente, en 55.84 ppm se encuentran los carbonos C27 y C28 correspondientes a los grupos metoxilo del ligante. Estos carbonos correlacionan con la señal correspondiente a H27 y H28 en el espectro HSQC. En el espectro HMBC no se observa la correlación con ningún otro protón, ya que se encuentran a más de tres enlaces de distancia.

Adicional a estos resultados, se obtuvieron los espectros de RMN  $^1\text{H}$  para los compuestos (15)  $\text{ZnL}^1$  y (16)  $\text{ZnL}^2$ . Esta técnica fue de utilidad para la caracterización de estos compuestos, ya que se observó que un vez que se lleva a cabo la coordinación del ion zinc en la cavidad  $\text{N}_2\text{O}_2$  de la base de Schiff correspondiente, los grupos hidroxilo se desprotonan, por lo que el singulete correspondiente al protón de este grupo no se

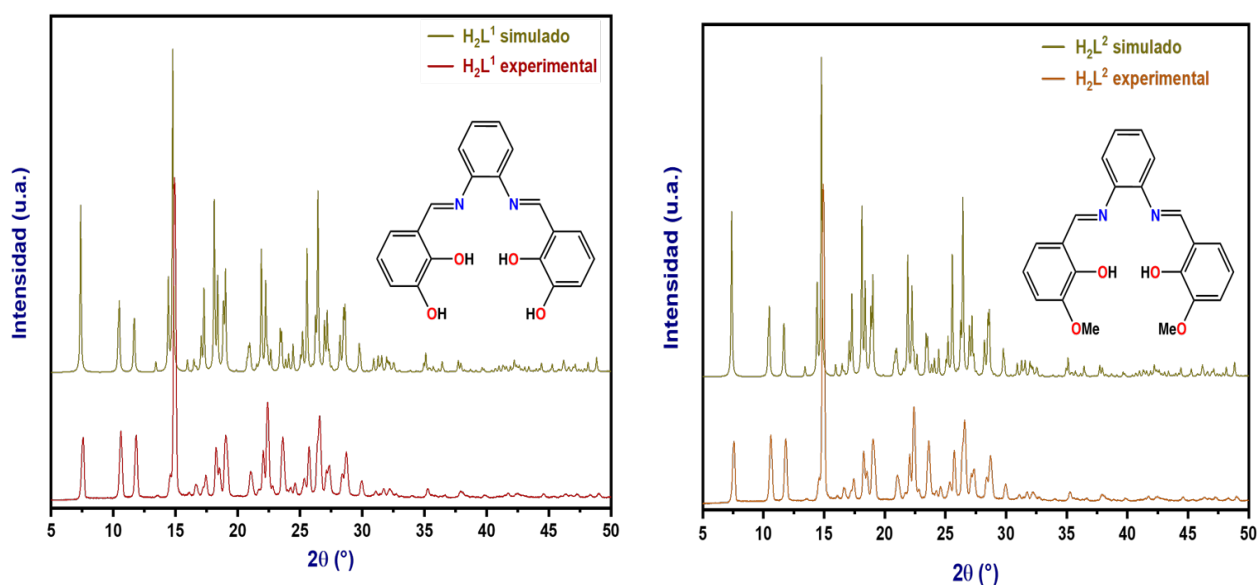
encuentra en el espectro. Además, se observaron diferencias en los desplazamientos químicos, especialmente para los protones H9 y H10 del grupo imina y para H24 y H26 del grupo hidroxilo en el caso del ligante 1. Asimismo, el multiplete que integra para los protones H1, H2, H3 y H6 se separa en dos señales. En la siguiente tabla se encuentra un resumen de los resultados obtenidos.

**Tabla 5.5.1.** RMN  $^1\text{H}$  para compuestos de coordinación con  $\text{Zn}^{2+}$  y comparación con ligantes

Compuesto (15) $\text{ZnL}^1$				Ligante 1
H#	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	Integración	$\delta$ (ppm)
H14, H21	6.41	Triplete	2	6.79
H15, H20	6.79	Doblete	2	6.95
H13, H22	6.93	Doblete	2	7.12
H1, H2	7.39	Multiplete	2	7.41
H3, H6	7.93	Multiplete	2	
H9, H10	8.05	Singulete	2	8.88
H24, H26	9.05	Singulete	2	9.25
H23, H25	---	---	---	12.92
Compuesto (16) $\text{ZnL}^2$				Ligante 2
H#	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	Integración	$\delta$ (ppm)
H27, H28	3.74	Singulete	6	3.78
H14, H21	6.41	Triplete	2	6.87
H15, H20	6.83	Doble de dobles	2	7.09
H13, H22	7.00	Doble de dobles	2	7.22
H1, H2	7.35	Multiplete	2	7.39
H3, H6	7.86	Multiplete	2	
H9, H10	8.33	Singulete	2	8.88
H23, H25	---	---	---	12.99

## 5.6 Difracción de rayos X

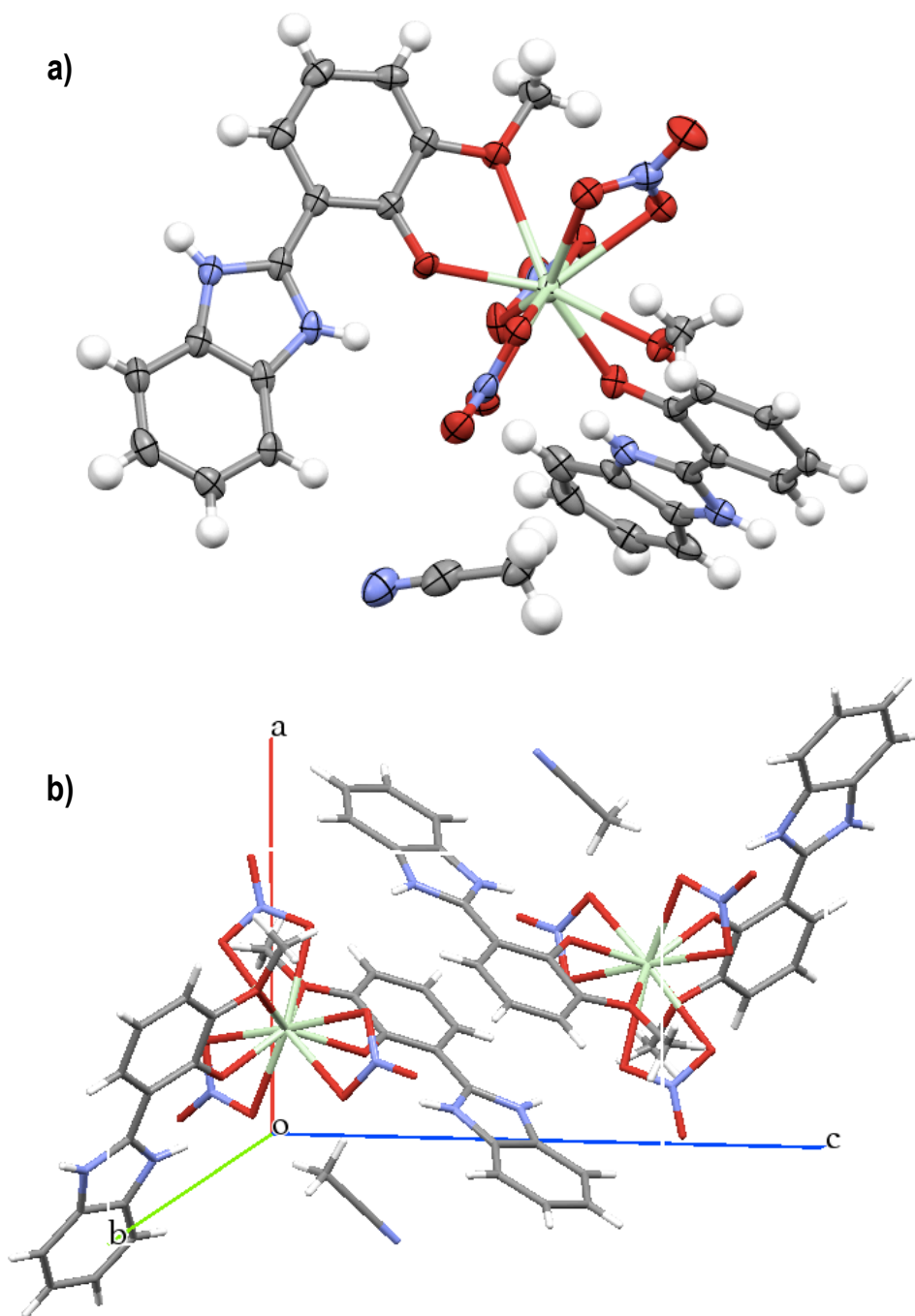
Los ligantes que se utilizaron en este proyecto han sido sintetizados de acuerdo a la información encontrada en la literatura, en la que también se encuentran las estructuras de rayos X a partir de las cuales fue posible obtener el correspondiente difractograma de polvos. [37,46] Para caracterizar los ligantes se obtuvieron resultados de difracción de rayos X de polvos y se compararon con los que se encuentran en la base de datos. Estos resultados se obtuvieron a temperatura ambiente en un intervalo de 5 a 50 grados. Como se observa en las siguientes figuras, los difractogramas obtenidos coinciden con los simulados a partir de las estructuras cristalinas de los ligantes.



**Figura 5.6.1.** Difractograma de rayos X de polvos del ligante 1  $H_2L^1$  y del ligante 2  $H_2L^2$

Por otra parte, con el fin de complementar la caracterización estructural de los compuestos de coordinación, se intentó obtener cristales adecuados para analizarlos por la técnica de difracción de rayos X de monocristal. De los sistemas de cristalización que se prepararon, del compuesto (10)  $NdH_2L^1$  se obtuvieron cristales. Para obtenerlos se siguieron los siguientes pasos. En un tubo en forma de L se añadió una disolución del compuesto en metanol y se colocó en un baño de aceite a  $70^\circ\text{C}$ . Después de cuatro días, se observó que el disolvente se había evaporado por completo sin obtener cristales, por lo que se volvió a disolver el compuesto en metanol y se colocó en un vial. Para tratar de obtener cristales por difusión, el vial con el compuesto se colocó dentro de un vaso con éter etílico y se dejó en reposo. Después de este paso se obtuvieron cristales. Sin embargo, no eran del tamaño adecuado, por lo que estos cristales pequeños se disolvieron en

acetonitrilo. Después de una semana se obtuvieron cristales de tamaño y calidad adecuada para ser analizados. No obstante, al final de todo el proceso de cristalización se observó que los cristales eran de un color más oscuro al color del compuesto original. Al inicio, el compuesto de coordinación era naranja y al final los cristales eran de color marrón.

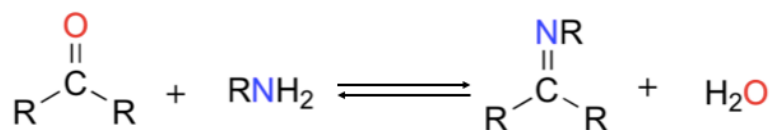


**Figura 5.6.2.** Estructura de rayos X para el compuesto (10) NdH<sub>2</sub>L<sup>1</sup> a) diagrama ORTEP con 50% de probabilidad y b) celda unitaria vista desde el plano ac

**Tabla 5.6.1.** Datos cristalográficos

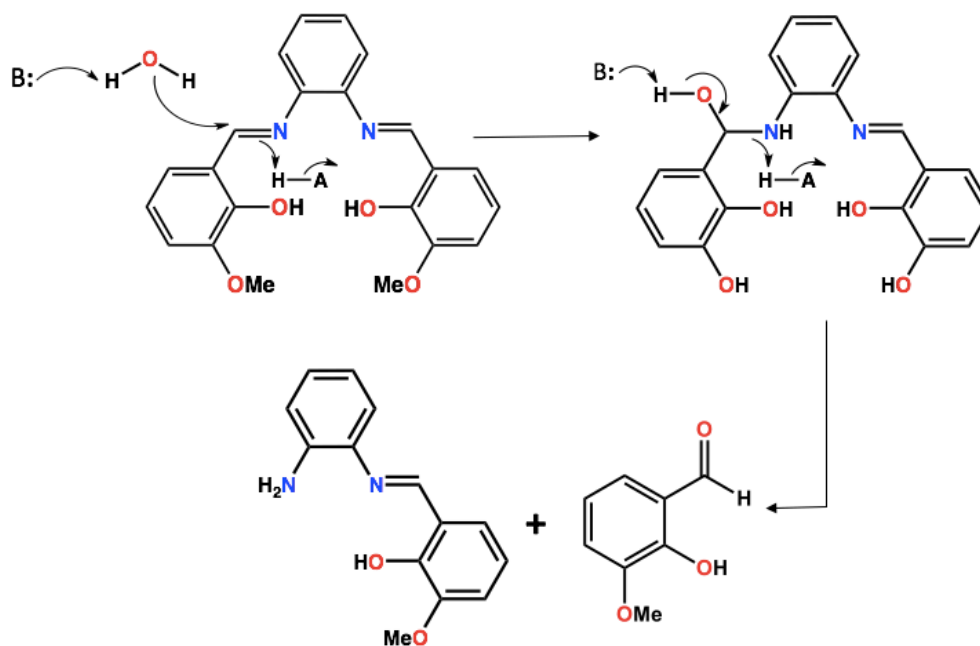
<b>Sistema cristalino</b>	Triclínico	
<b>Grupo espacial</b>	<i>P</i> -1	
<b>Parámetros de celda</b>	a = 9.7738(4) Å b = 12.5816(6) Å c = 13.9639(5) Å	α = 93.146(3)° β = 93.667(3)° γ = 109.672(4)°
<b>Z</b>	2	
<b>R(%)</b>	4.56	

Como se observa en la figura 5.6.2, el ligante coordinado al centro lantánido no corresponde a la base de Schiff sino a dos ligantes bencimidazólicos. En la literatura se encuentra descrito que las bases de Schiff presentan un equilibrio con las materias primas que lo forman en presencia de agua.



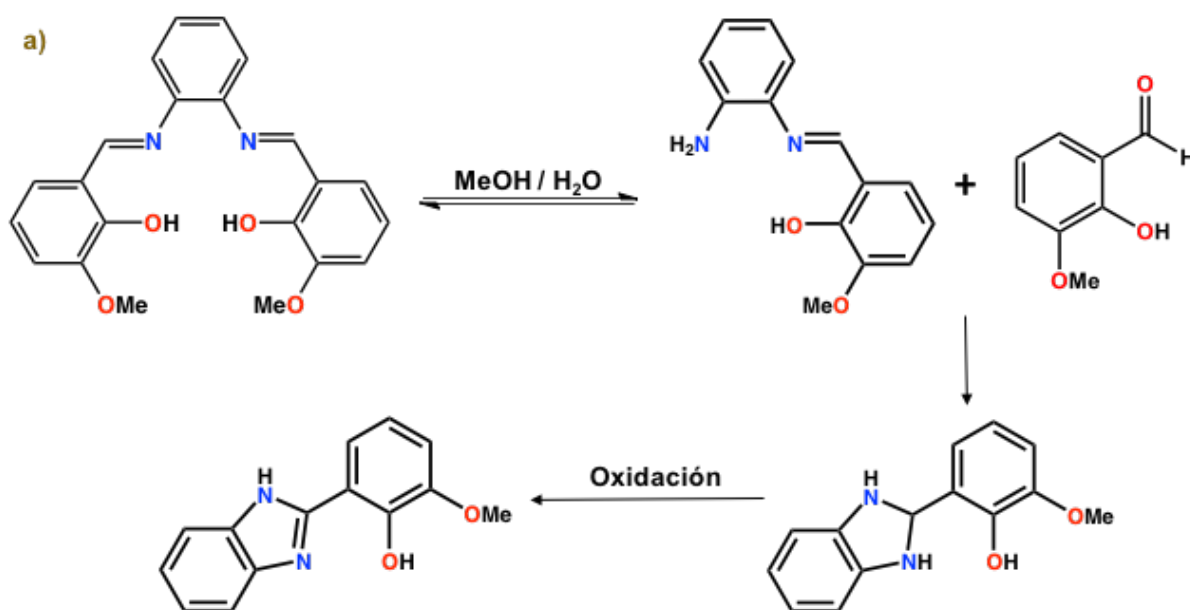
**Figura 5.6.3.** Equilibrio de formación de bases de Schiff

La conversión de una imina de regreso al aldehído o cetona de partida se lleva a cabo por medio de una hidrólisis como se muestra a continuación:



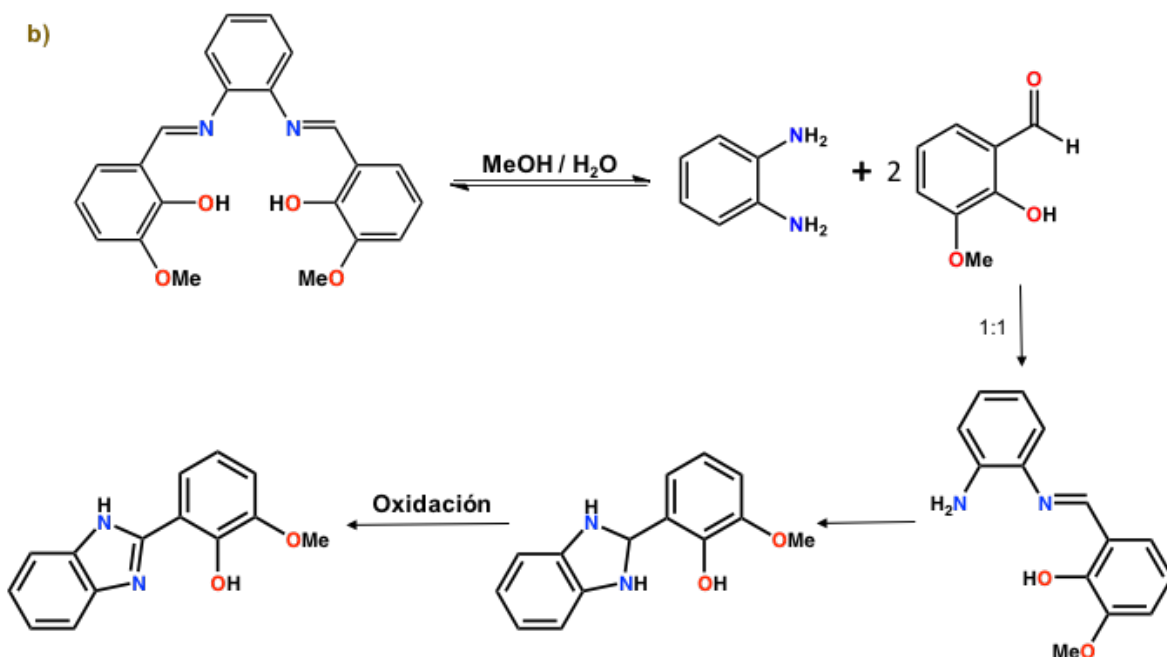
**Figura 5.6.4.** Hidrólisis de una base de Schiff

En la literatura se ha informado la síntesis de bencimidazoles a partir de aminas y aldehídos <sup>[49, 50]</sup>, los cuales también son las materias primas empleadas en la síntesis de iminas. Además, se ha informado que los iones lantánidos pueden servir como catalizadores en la síntesis de bencimidazoles a partir de estos reactivos <sup>[47, 48]</sup>. Dado que el disolvente que se empleó en el sistema de cristalización no era anhidro, el agua presente en el medio pudo atacar a uno de los átomos de carbono que forma parte de un grupo imina del ligante y de este grupo pasar a la amina primaria. De este modo se obtiene una base de Schiff asimétrica que posee tanto el grupo imino como el grupo amino. En esta especie se puede dar otro ataque de la amina al carbono del grupo imina para así obtener el bencimidazol protonado el cual posteriormente se oxida con el oxígeno del aire.



**Figura 5.6.5.** Hidrólisis parcial del ligante 2 seguida de la formación del bencimidazol

En caso de que se llevara a cabo la hidrólisis completa de la base de Schiff simétrica (ligante 2) se obtendrían dos equivalentes de o-fenilendiamina y un equivalente de o-vainillina. Estos compuestos pueden reaccionar para obtener la base de Schiff asimétrica y repetir el proceso descrito anteriormente para obtener el bencimidazol. Este proceso ha sido informado previamente y además se sabe que el ion lantánido pudo catalizar esta reacción y favorecer la formación del bencimidazol. <sup>[47-50]</sup>



**Figura 5.6.6.** Hidrólisis completa del ligante 2 seguida de la formación del bencimidazol

Por lo tanto, tanto la hidrólisis parcial como la hidrólisis completa del ligante 2 involucran la formación de una base de Schiff asimétrica que posteriormente da lugar a la formación de un bencimidazol. Esto se corroboró mediante un experimento procurando mantener las condiciones en las que se montó el sistema de cristalización, y se hizo un seguimiento por resonancia magnética nuclear. En un tubo de resonancia se colocaron equivalentes iguales de  $\text{o}$ -fenilendiamina y  $\text{o}$ -vainillina y se disolvieron en metanol deuterado. Posteriormente el tubo de resonancia se colocó en un baño de aceite a  $60^\circ\text{C}$ . Después de calentar 24 horas se volvió a registrar el espectro de RMN  $^1\text{H}$ . Este tubo se dejó en reposo durante una semana más y nuevamente se volvió a registrar el espectro de proton. (anexo 8.3)

Por otro lado, para poder comparar los espectros obtenidos con la base de Schiff asimétrica, se sintetizó este compuesto de la siguiente manera. En un matraz Erlenmeyer de 50 mL se disolvió 1 mmol de  $\text{o}$ -vainillina (0.1521 g) en 5 mL metanol dando lugar a una disolución amarillo claro. Posteriormente, se añadió poco a poco una disolución de  $\text{o}$ -fenilendiamina (1 mmol, 0.1081 g en 10 mL de metanol). Los reactivos se agitaron a temperatura ambiente durante 18 horas. Al finalizar este tiempo se obtuvo un compuesto cristalino que corresponde a la base de Schiff asimétrica (anexo 8.4)



Desde el momento en que se mezcla la o-fenilendiamina con la o-vainillina se observan cambios, ya que la mezcla de reacción cambia de color amarillo-café a naranja claro. Al comprar los espectros de RMN  $^1\text{H}$  se observó que después de calentar el tubo por 24 horas se obtiene un espectro en el que se observan señales que corresponden a la base de Schiff asimétrica. Además, después de dejar el tubo en reposo por una semana se comienzan a apreciar señales de baja intensidad que coinciden con señales presentes en el espectro del bencimidazol.

Con esta información obtenida de los espectros de resonancia y la información disponible en la literatura, se propone que en el sistema de cristalización para el compuesto (10)  $\text{NdH}_2\text{L}^2$  se pudo llevar a cabo la hidrólisis parcial o completa del ligante  $\text{H}_2\text{L}^2$  para dar lugar a la formación de una base de Schiff asimétrica seguida de la formación de un bencimidazol. Después de esta reacción se formó el compuesto de coordinación con el bencimidazol y el ion neodimio que cristalizó.

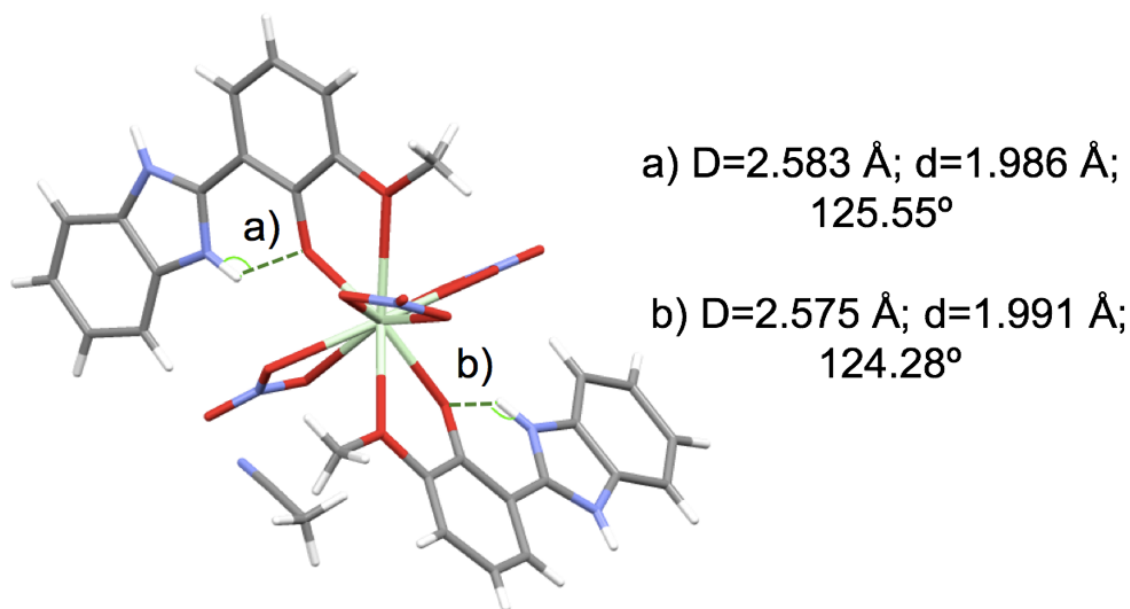
Una vez dicho lo anterior, se analizó la estructura del cristal del compuesto de coordinación obtenido. Este cristal pertenece al grupo espacial *P*-1 del sistema cristalino triclinico con dos moléculas por celda unitaria. La esfera de coordinación del ion neodimio(III) se forma exclusivamente de átomos de oxígeno. Los grupos  $-\text{OH}$  y  $-\text{OMe}$  presentes en las dos moléculas de bencimidazol se coordinan al centro metálico, así como tres grupos nitrato que se encuentran coordinados de manera bidentada, dando como resultado un número de coordinación 10.

En esta estructura cristalina, se identificaron interacciones intra e intermoleculares. De acuerdo a los parámetros geométricos de un puente de hidrógeno, esta interacción se puede clasificar como un interacción de fuerza débil, media o fuerte. Los parámetros a tomar en cuenta son la distancia entre donador y aceptor (D), la distancia entre el átomo de hidrógeno y el aceptor (d), y el ángulo formado entre el donador, el hidrógeno y el átomo aceptor. En la tabla 5.6.2 se encuentran los intervalos de valores que presentan estos parámetros para hacer la clasificación de la interacción.

**Tabla 5.6.2.** Parámetros geométricos de interacciones por puente de hidrógeno <sup>[51]</sup>

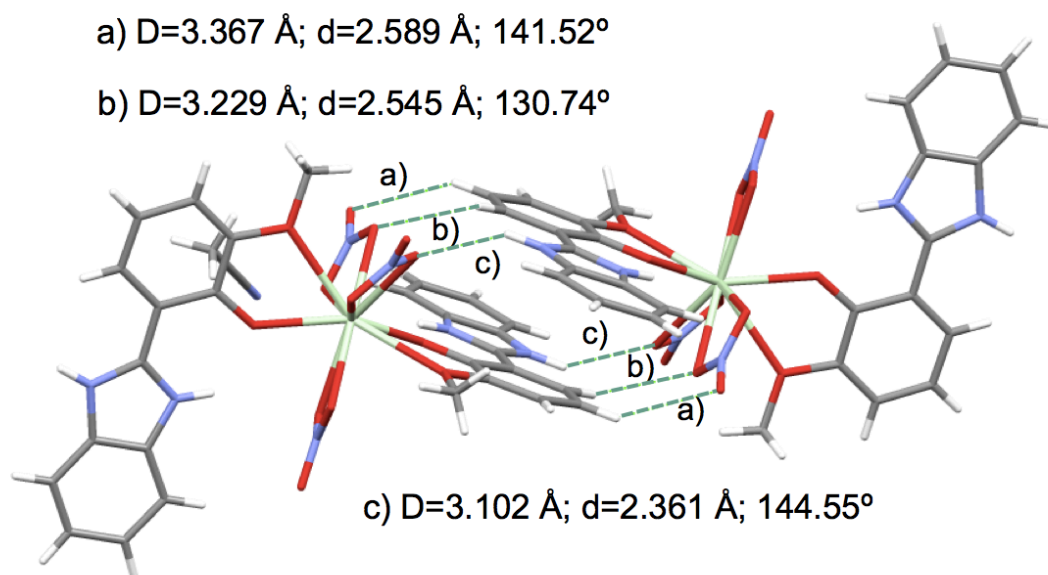
Parámetro	Fuerte	Media	Débil
Distancia $D(\text{X}\cdots\text{A})$ (Å)	2.2 – 2.5	2.5 – 3.2	3.0 – 4.0
Distancia $d(\text{H}\cdots\text{A})$ (Å)	1.2 – 1.5	1.5 – 2.2	2.0 – 3.0
Ángulo $(\text{X}-\text{H}\cdots\text{A})$ (°)	175 – 180	130 – 180	90 – 180

Esta estructura presenta dos interacciones intramoleculares entre el nitrógeno del anillo imidazólico y el grupo hidroxilo de cada molécula de bencimidazol. La primera interacción tiene como parámetros geométricos  $D=2.583 \text{ \AA}$ ,  $d=1.986 \text{ \AA}$  y un ángulo de  $125.55^\circ$ . La segunda interacción presenta  $D=2.575 \text{ \AA}$ ,  $d=1.991 \text{ \AA}$  y un ángulo  $124.28^\circ$ . De acuerdo a estos valores ambas interacciones se clasifican como fuerza media.



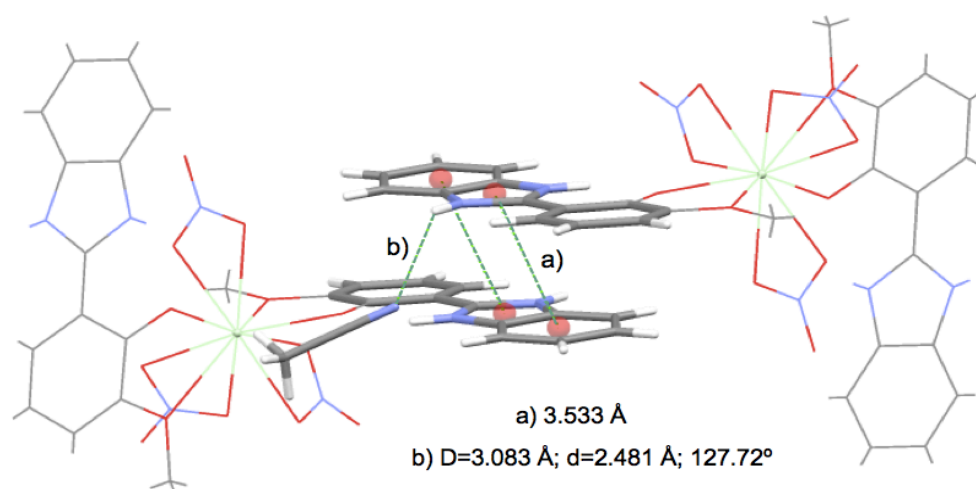
**Figura 5.6.7.** Interacciones intramoleculares en estructura del compuesto (10)  $\text{NdH}_2\text{L}^2$

Adicionalmente, se presentan dos puentes de hidrógeno débiles entre los oxígenos de un ion nitrato y los protones del anillo aromático de un ligante bencimidazol de una molécula vecina. Los parámetros geométricos de estas interacciones son  $D=3.367 \text{ \AA}$ ,  $d=2.589 \text{ \AA}$  y un ángulo de  $141.52^\circ$  para la primera interacción, y  $D=3.229 \text{ \AA}$ ,  $d=2.545 \text{ \AA}$  y un ángulo de  $130.74^\circ$  para la segunda. Además, el protón del grupo  $\text{-NH}$  en el anillo imidazólico interacciona con un oxígeno de otro ion nitrato coordinado al neodimio. Esta interacción tiene como parámetros geométricos  $D=3.102 \text{ \AA}$ ,  $d=2.361 \text{ \AA}$  y un ángulo de  $144.55^\circ$ , lo que se clasifica como una interacción de fuerza débil.



**Figura 5.6.8.** Interacciones intermoleculares en estructura del compuesto (10)  $\text{NdH}_2\text{L}^2$

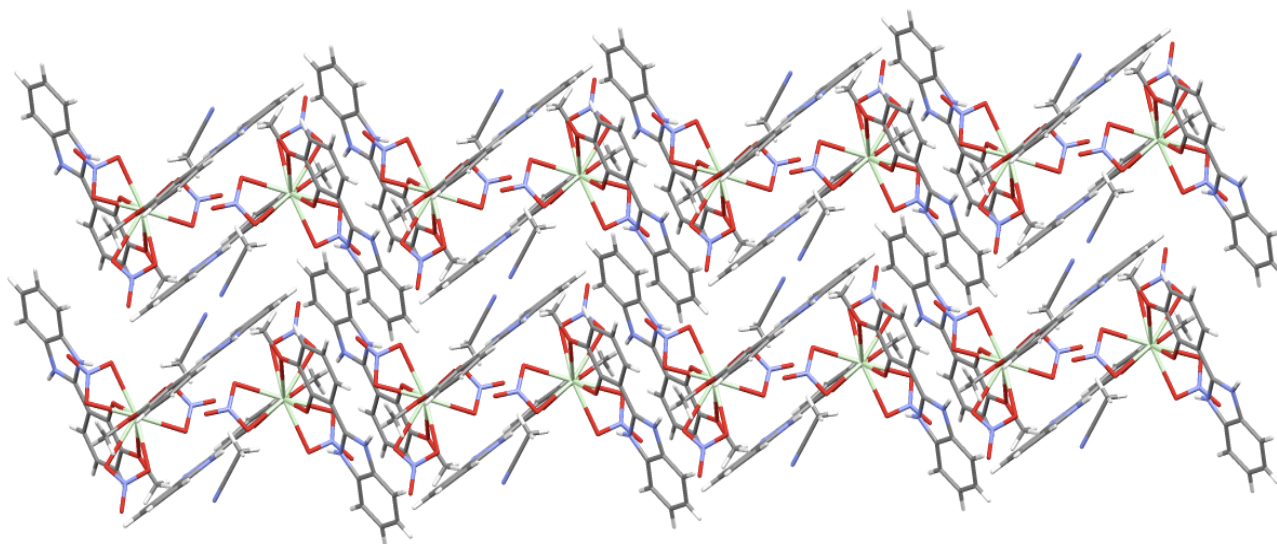
Por otro lado, los anillos del segundo ligante bencimidazólico presentan interacciones  $\pi$  con los anillos del bencimidazol de una molécula adyacente, donde la distancia entre los centroides de estos anillos es igual a  $3.533 \text{ \AA}$ . Además, se encontró otro enlace de hidrógeno entre el protón del grupo  $-\text{NH}$  de una molécula de bencimidazol y el nitrógeno de una molécula de acetonitrilo presente en la estructura. Los parámetros de esta interacción son  $D=3.083 \text{ \AA}$ ,  $d=2.481 \text{ \AA}$  y un ángulo de  $127.72^\circ$ , por lo que se considera como una interacción de fuerza débil.



**Figura 5.6.9.** Interacciones intermoleculares en estructura del compuesto (10)  $\text{NdH}_2\text{L}^2$  a) interacción  $\pi$ , b) puente de hidrógeno con molécula de acetonitrilo

---

El arreglo cristalino que adopta este compuesto se debe a las interacciones intra e intermoleculares previamente descritas. En él, los ligantes bencimidazólicos forman láminas entre las cuales se ubican las moléculas de acetonitrilo y los grupos nitrato coordinados al neodimio.



**Figura 5.6.8.** Arreglo cristalino del compuesto (10)  $\text{NdH}_2\text{L}^2$  visto a lo largo de eje b

## 5.7 Espectroscopia de absorción

A continuación, se obtuvieron los espectros electrónicos de absorción en estado sólido de los compuestos obtenidos como polvo. En primer lugar, se registraron los espectros en un intervalo de 250-800 nm a temperatura ambiente para observar las transiciones características de los ligantes empleados. Para estos experimentos, se prepararon pastillas con el correspondiente compuesto y KBr en una proporción 10:90. En general, todos los espectros de los compuestos de coordinación con y sin  $Zn^{2+}$  son similares.

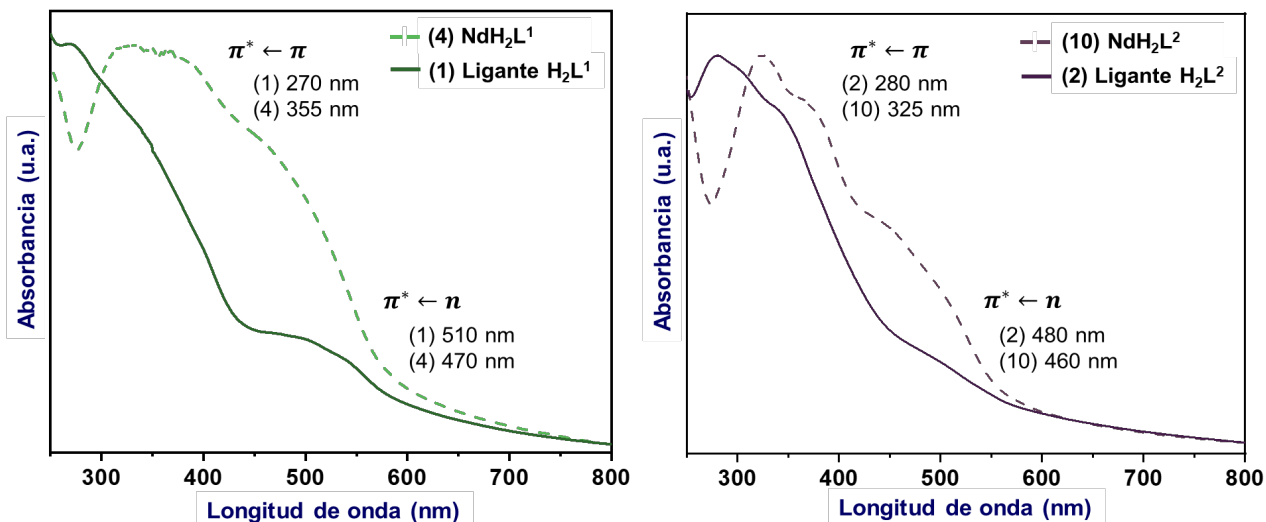


Figura 5.7.1. Espectros de absorción de compuestos de coordinación con  $Nd^{3+}$  con los ligantes 1 y 2 en estado sólido a temperatura ambiente

Por otra parte, con el fin de observar las transiciones electrónicas características de cada ion lantánido, se obtuvieron los espectros de absorción en la región NIR. En este caso, sólo para los compuestos con los iones  $Nd^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  fue posible asignar transiciones f-f. Para obtener estos resultados se prepararon pastillas de los compuestos de coordinación con KBr en una proporción 90:10, de modo que la concentración del compuesto de coordinación aumentara para que fuera posible observar estas transiciones, ya que son de baja intensidad. En la figura 5.7.2 se muestran los espectros de absorción de los compuestos de coordinación con  $Nd^{3+}$  a temperatura ambiente. Para estos compuestos fue posible asignar cuatro transiciones f-f.  ${}^4F_{9/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$  en 677 nm,  ${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$  en 736 nm,  ${}^4F_{7/2} + {}^4H_{9/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$  en 795 nm y  ${}^4F_{3/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$  en 870 nm. Dentro de estas transiciones, la transición  ${}^4F_{3/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$  no se encuentra muy bien definida porque se encuentra en la región donde termina el intervalo espectral del detector, por lo que la eficiencia no es muy buena.

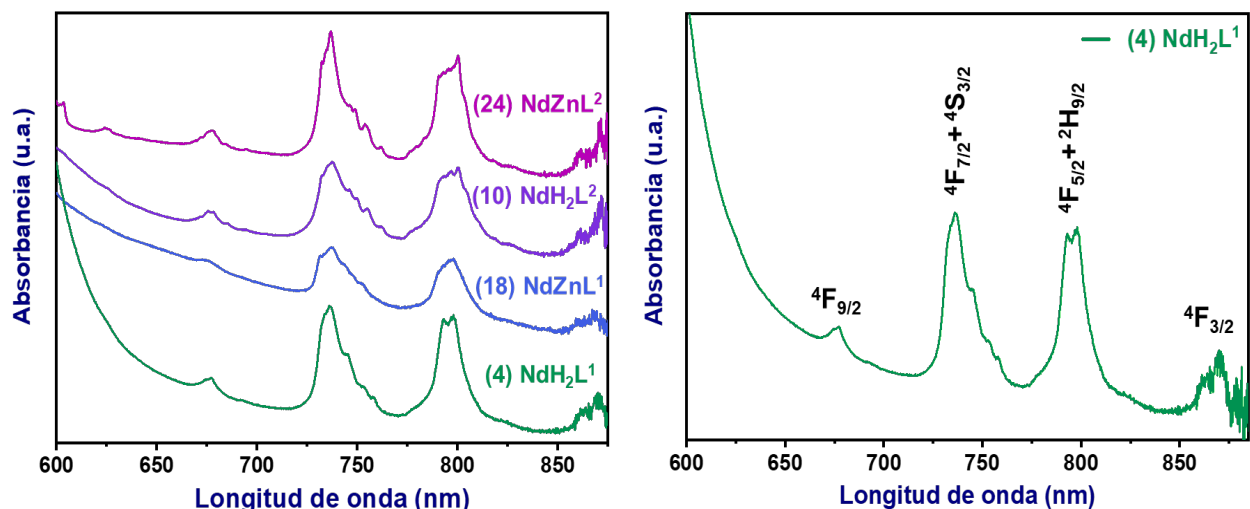


Figura 5.7.2. Espectros de absorción de compuestos de coordinación con  $\text{Nd}^{3+}$  en estado sólido a 300 K

Para estos mismos compuestos se obtuvieron los espectros de absorción a 4 K, empleando las mismas pastillas que se midieron a temperatura ambiente. En este caso, al disminuir la temperatura se observó que las transiciones se desdoblan y se ven mejor definidas. Además, las denominadas “hot bands” no se observan en los espectros. Como se aprecia en la Figura 5.7.3 b), las transiciones después de 750 nm no se observan a baja temperatura. Esto se atribuye al efecto Stark<sup>[21]</sup>, ya que al trabajar a esta temperatura solo el nivel de menor energía en el estado basal se encuentra poblado. Cuando se trabaja a temperatura ambiente todos los subniveles o microestados de Stark del estado basal se encuentran poblados. En consecuencia, la señal que se observa en el espectro de absorción es ancha.

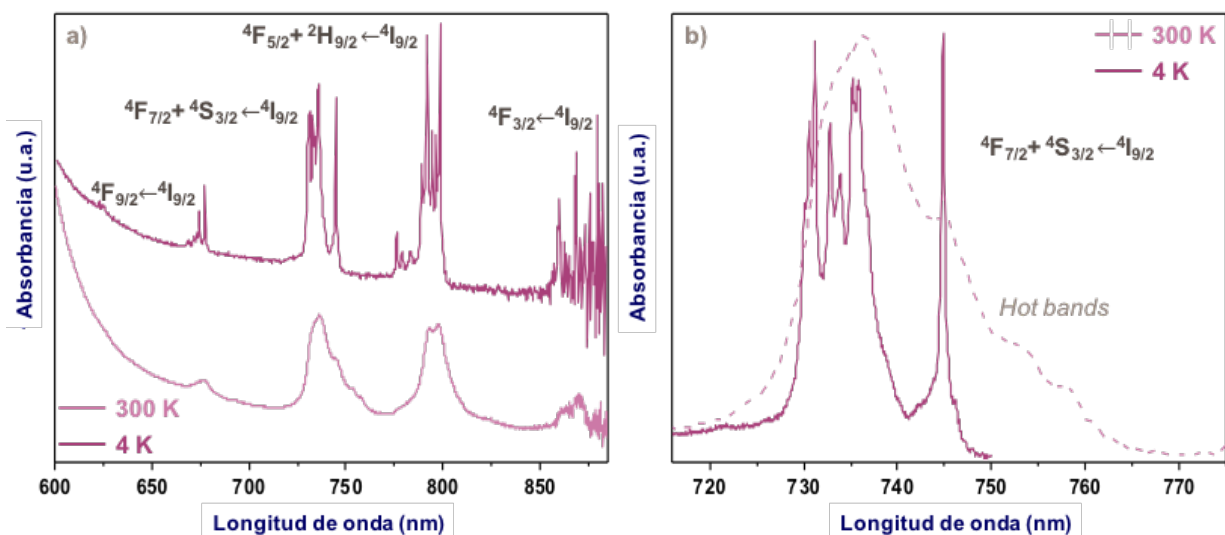
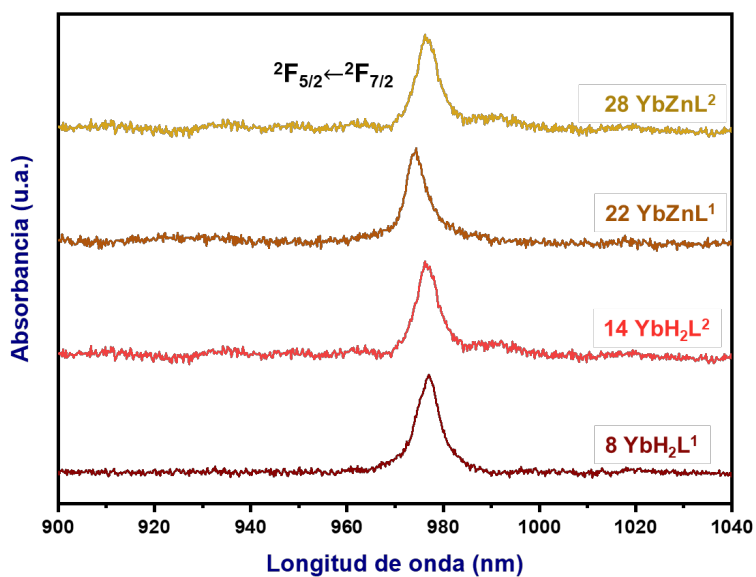


Figura 5.7.3. a) Comparación de espectros de absorción del compuesto  $\text{NdH}_2\text{L}^1$  a 300 y 4 K, b) comparación de la transición  ${}^4\text{F}_{7/2} + {}^4\text{S}_{3/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  a 300 y 4 K

Del mismo modo, se obtuvieron los espectros de absorción de los compuestos con  $\text{Yb}^{3+}$  en estado sólido a temperatura ambiente. Al igual que para los compuestos de neodimio, fue necesario hacer tabletas de los compuestos de coordinación con KBr. Nuevamente las tabletas se prepararon en relación 90:10, 90% del complejo y 10% de KBr. En este caso se logró asignar la transición  ${}^2\text{F}_{5/2} \leftarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  en 977 nm, la cual es una transición característica de este ion.



**Figura 5.7.4.** Espectros de absorción de compuestos de coordinación con  $\text{Yb}^{3+}$  en estado sólido a 300 K

## 5.8 Espectroscopia de emisión

Se obtuvieron los espectros de emisión de los ligantes y los compuestos de coordinación sintetizados. Las bases de Schiff que se emplearon como ligantes en este trabajo, son compuestos orgánicos que presentan propiedades luminiscentes debido a que son sistemas aromáticos conjugados. Para los ligantes 1 y 2 se obtuvieron los espectros de emisión en estado sólido a temperatura ambiente. Estas mediciones se llevaron a cabo en un fluorímetro FluoroMax4 (Horiba Scientific) con una lámpara de xenón como fuente de excitación. En ambos casos, se empleó una longitud de onda de excitación de 450 nm. Como se muestra en la Figura 5.8.1, el ligante 1 presentó un máximo de emisión en 610 nm, mientras que en el ligante 2 se encontró el máximo de emisión en 605 nm. Para estos ligantes, se ha hecho un estudio teórico previo y se encontró que estos máximos corresponden a la transición  $T_1 \rightarrow S_0$ .<sup>[41]</sup>

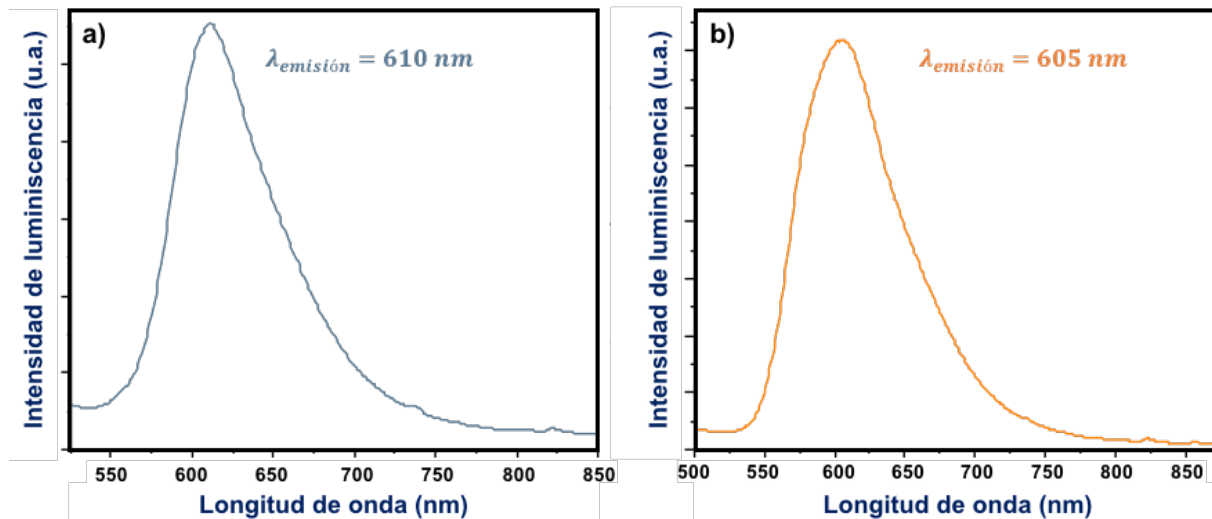


Figura 5.8.1. Espectros de emisión en estado sólido del a) ligante 1  $H_2L^1$  y b) ligante 2  $H_2L^2$  con  $\lambda_{exc} = 450 \text{ nm}$

Por otra parte, los compuestos de coordinación de zinc también presentaron propiedades luminiscentes. Empleando las mismas condiciones de medición que para los ligantes, el compuesto (15)  $ZnL^1$  presentó un máximo de emisión en 600 nm y el compuesto (16)  $ZnL^2$  un máximo en 596 nm. En ambos casos el máximo de emisión cambió respecto al observado en los ligantes ya que al introducir el zinc los estados excitados de las bases de Schiff cambian.



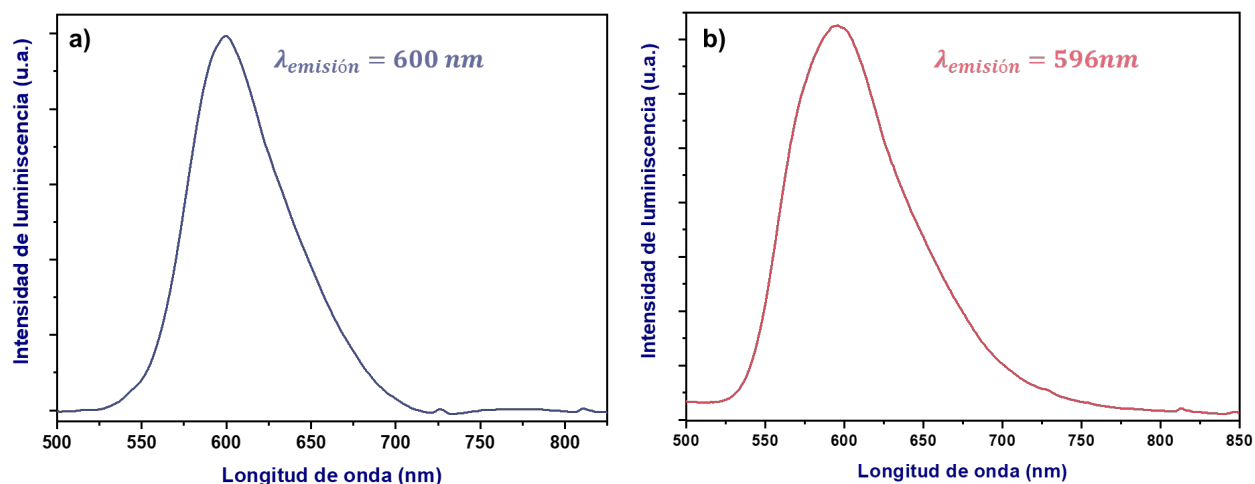


Figura 5.8.2. Espectros de emisión en estado sólido del a)  $\text{ZnL}^1$  y b)  $\text{ZnL}^2$  con  $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$

A continuación, para todos los compuestos con iones lantánido se obtuvieron los espectros de emisión en estado sólido. Para estas mediciones se empleó un laser azul de 1 W de potencia con una longitud de onda de 445 nm como fuente de excitación. De estos resultados se obtuvo que solo los compuestos con neodimio e iterbio presentaron propiedades luminiscentes, características de los iones lantánidos.

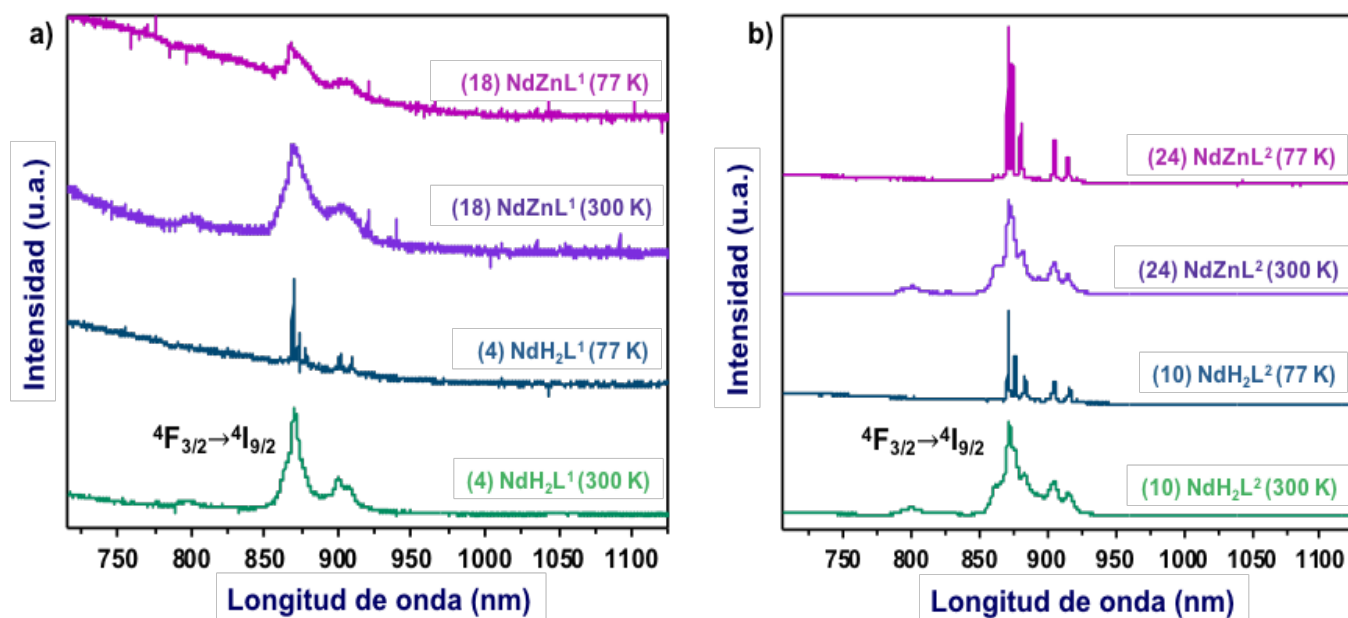
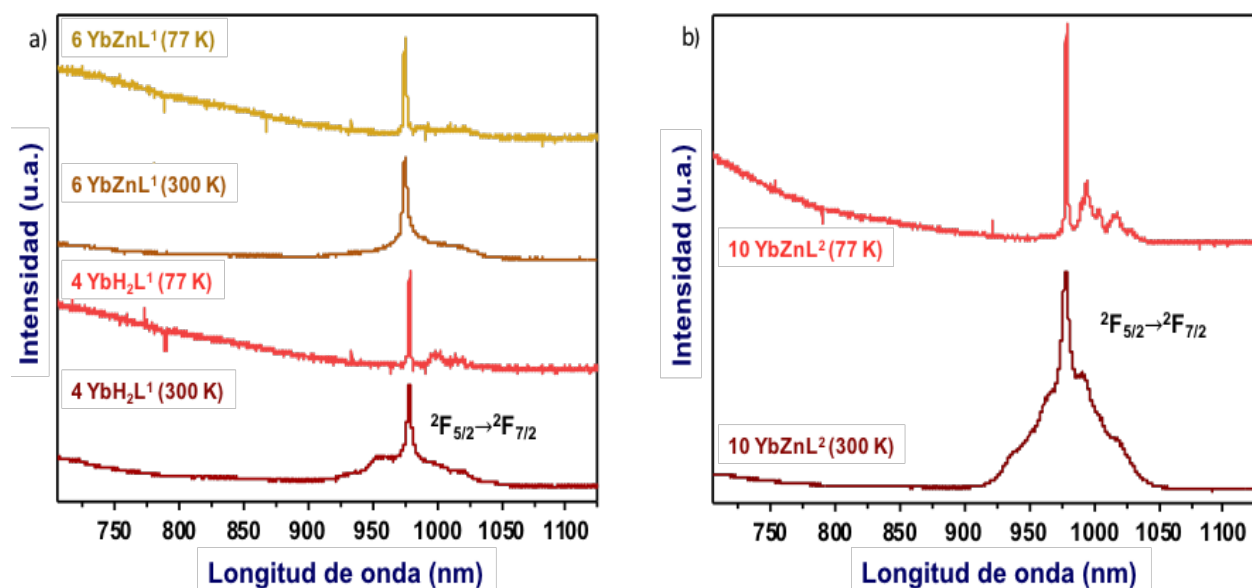


Figura 5.8.2. Espectros de emisión de compuestos de coordinación con  $\text{Nd}^{3+}$  en estado sólido con a) ligante 1  $\text{H}_2\text{L}^1$  y b) ligante 2  $\text{H}_2\text{L}^2$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 445 \text{ nm}$

El ion neodimio, presenta emisión en tres diferentes regiones espectrales en el NIR. La primera entre 870 y 920 nm correspondiente a  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , la segunda entre 1060 y 1090 nm correspondiente a  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ , y finalmente la tercera transición entre 1320 y 1390 nm correspondiente a  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ . La Figura 5.8.2 muestra los espectros de emisión de los compuestos con  $\text{Nd}^{3+}$  a 300 y 77 K. Para todos los compuestos se logró asignar la transición  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ . Las transiciones  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  y  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  típicas de este ion en la región NIR no se pudieron asignar por limitaciones del detector.

En general, se observó un fenómeno similar a lo observado en los espectros de absorción. Al disminuir la temperatura los espectros obtenidos están mejor definidos y las transiciones anchas ubicadas a mayor energía exhiben una intensidad mucho menor debido a que representan las transiciones de los subniveles térmicamente poblados en el estado excitado del neodimio.

En los espectros con iterbio fue posible asignar la transición  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  en 977 nm tanto a temperatura ambiente como a 77 K (Figura 5.8.3). Al igual que en los espectros de neodimio, las transiciones a mayor energía a temperatura ambiente no están presentes en los espectros a baja temperatura.



**Figura 5.8.3.** Espectros de emisión de compuestos de coordinación con  $\text{Yb}^{3+}$  en estado sólido con a) ligante 1  $\text{H}_2\text{L}^1$  y b) ligante 2  $\text{H}_2\text{L}^2$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 445 \text{ nm}$

Por otro lado, en los espectros de emisión para los compuestos de coordinación con este ion a baja temperatura se espera observar 4 líneas finas debido a las transiciones desde el subnivel de Stark de menor

---

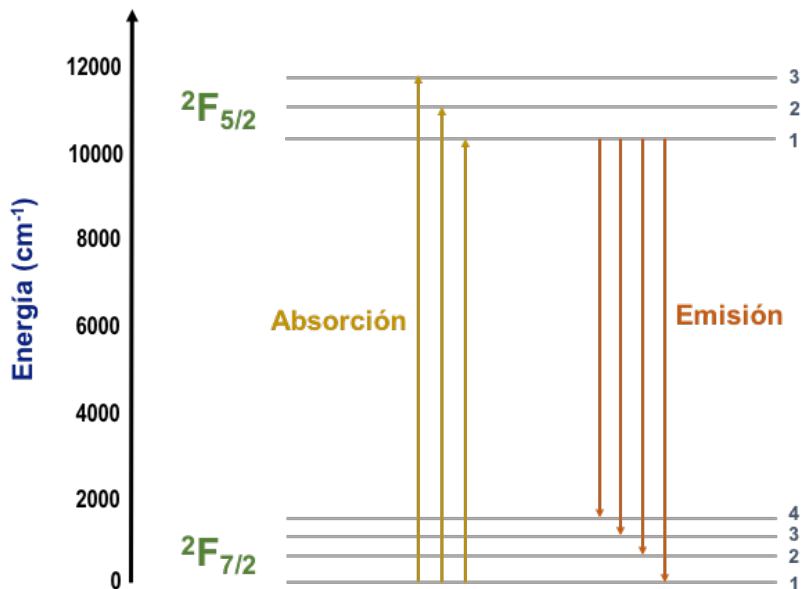
energía del estado excitado a los cuatro multipletes del estado basal. Sin embargo, a pesar de que la temperatura de trabajo se disminuyó, es necesario disminuirla más para poder observar solo estas cuatro transiciones. Además, algunas transiciones más débiles también pueden ser de origen vibrónico, ya que se sabe que para el  $\text{Yb}^{3+}$  se producen fuertes combinaciones electrón-fonón de transiciones tanto electrónicas como vibrónicas.

Para explicar el efecto Stark observado en los espectros electrónicos obtenidos, me basaré en la figura 5.8.4. Como se mencionó previamente, al disminuir la temperatura solo los microestados de menor energía se encuentran poblados. Por lo tanto, en el espectro de absorción se observan las transiciones a partir del primer subnivel del estado basal  $^2F_{7/2}$  a los subniveles del estado excitado  $^2F_{5/2}$  (transiciones en color amarillo).

Se observa que las transiciones que se lleven a cabo a partir de los subniveles 2, 3 y 4 serán de menor energía que aquellas que son a partir del subnivel 1, ya que la diferencia de energía entre el primer subnivel del estado basal  $^2F_{7/2}$  y los subniveles del estado excitado  $^2F_{5/2}$  es mayor. Por lo tanto, en el espectro de absorción a temperatura ambiente las *hot bands* se encuentran a menor energía (mayor longitud de onda) que las transiciones presentes a baja temperatura.

Por otro lado, en los espectros de emisión, las transiciones que se observan al disminuir la temperatura son a partir del primer subnivel del estado excitado  $^2F_{5/2}$  hacia los cuatro microestados del estado basal  $^2F_{7/2}$  (transiciones en color naranja).

Esto quiere decir que las transiciones electrónicas se llevan a cabo de los subniveles 2 y 3 del estado excitado hacia el estado basal y serán de mayor energía que las transiciones a partir del subnivel 1, debido a que la diferencia de energía entre este subnivel y el estado basal es menor. Por esta razón, en los espectros de emisión las *hot bands* se encuentran a mayor energía (menor longitud de onda) respecto a las transiciones que sólo se observan al disminuir la temperatura.

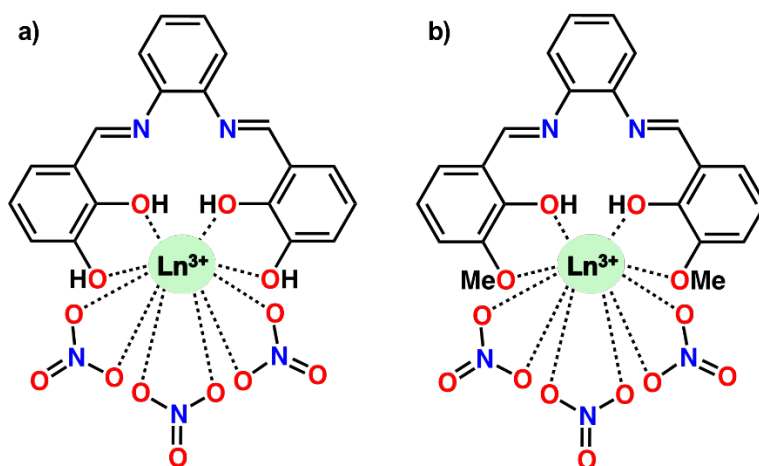


**Figura 5.8.4.** Subniveles de Stark para el ion Yb<sup>3+</sup> y transiciones electrónicas observadas a baja temperatura

Los compuestos con Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> y Tm<sup>3+</sup> no presentaron la luminiscencia característica de estos iones, por lo que no fue posible asignar dichas transiciones. Debido a esto se propone que no hay una transferencia de energía óptima de los cromóforos empleados hacia los iones lantánido. Una posible explicación para esto es que probablemente el estado triplete de los ligantes se encuentre a menor energía que estado excitado emisor de estos iones, o que no tenga la diferencia energética adecuada para que se lleve a cabo dicha transferencia. Por lo tanto, no se lleva a cabo la transferencia de energía y los compuestos no son luminiscentes. La baja energía del estado triplete de los ligantes empleados los hace más adecuados para excitar iones lantánidos como Nd<sup>3+</sup> o Yb<sup>3+</sup>, cuyos estados excitados emisivos se encuentran a menor energía en comparación con los otros iones (ver Figura 1.3.2). Además, podrían estar presentes mecanismos de apagamiento de la luminiscencia como el mecanismo multifonon, es decir, el proceso por el cual la energía electrónica de excitación se pierde por energía vibracional del entorno próximo al centro lantánido. [24]

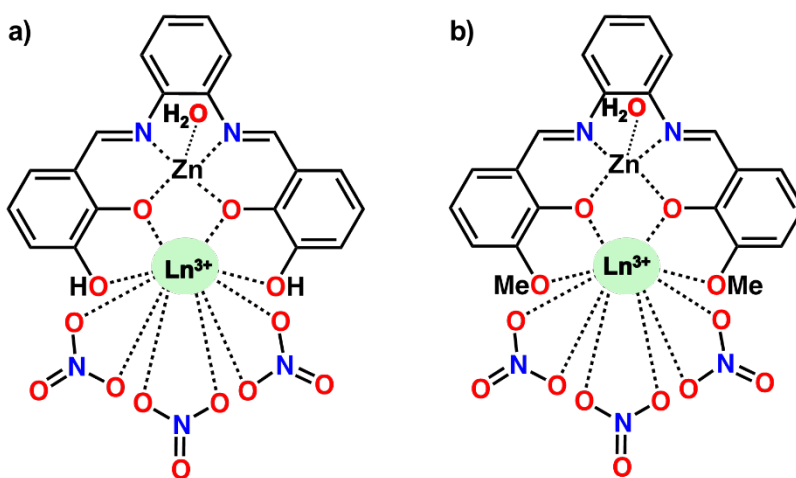
## 5.9 Propuesta estructural

Con base en todos los resultados discutidos, se proponen las siguientes estructuras para los compuestos de coordinación. En todos los casos, el ligante correspondiente se coordina al centro lantánido en relación 1:1 por la cavidad  $O_2O_2$ . Además, los iones nitrato se encuentran dentro de la esfera de coordinación de los iones lantánido, con lo que se propone un número de coordinación 10 para estos centros metálicos.



**Figura 5.9.1.** Propuesta estructural para compuestos de coordinación de iones lantánidos con a) ligante 1 y b) ligante 2

En los compuestos de coordinación con  $Zn^{2+}$ , se propone que este ion se coordina en la cavidad interna  $N_2O_2$  y que los ligantes se desprotonan. Para completar la esfera de coordinación del zinc, una molécula de agua se encuentra coordinada, por lo que se propone un número de coordinación de 5.



**Figura 5.9.2.** Propuesta estructural para compuestos híbridos con a) ligante 1 y b) ligante 2

---

## Capítulo 6. Conclusiones

- ✿ Se sintetizaron 28 compuestos: dos ligantes, doce compuestos de coordinación con iones lantánido, dos compuestos de coordinación con  $Zn^{2+}$  y doce compuestos de coordinación híbridos de iones  $Ln^{3+}$  y  $Zn^{2+}$ . Se propuso un número de coordinación 10 para los iones lantánidos, mientras que para el ion  $Zn^{2+}$  se propuso un número de coordinación 5.
- ✿ En los espectros de infrarrojo se observó un desplazamiento de las vibraciones características de los ligantes, lo que indicó la coordinación de los metales. Al analizar las vibraciones correspondientes a los grupos nitrato, se determinó que se encuentran coordinados al centro lantánido de manera bidentada. La ausencia de la vibración correspondiente al grupo nitrato iónico junto con las pruebas de conductividad, descarta la posibilidad de tener un nitrato como contraion. En el caso de los espectros de infrarrojo lejano de los compuestos con zinc, se identificaron las vibraciones respectivas a los enlaces Zn-N y Zn-O, con lo que se propone que el zinc se coordina en la cavidad  $N_2O_2$  de los ligantes.
- ✿ Con los resultados obtenidos del análisis térmico, se comprobó la presencia de moléculas de agua o etanol fuera de la esfera de coordinación en el caso de los compuestos en los que se observa una pérdida de masa junto con el correspondiente efecto endotérmico alrededor de la temperatura de ebullición de cada disolvente. Para los compuestos en los que se propone la presencia de agua dentro de la esfera de coordinación se observó que la temperatura a la que se efectúa la pérdida de masa es superior a la temperatura de ebullición.
- ✿ La técnica de resonancia magnética nuclear de  $^1H$  y  $^{13}C$  contribuyó a la caracterización estructural de los ligantes. Además, la ausencia de las señales correspondientes a los protones 23 y 25 en los espectros de RMN  $^1H$  para los compuestos con zinc, es indicativa de una desprotonación de los grupos hidroxilo de las bases de Schiff después de que el zinc se coordina en la cavidad  $N_2O_2$  de los ligantes.
- ✿ Las condiciones en el medio de cristalización para el compuesto (10)  $NdH_2L^1$  favorecieron la hidrólisis de la base de Schiff seguida de la reacción de los fragmentos obtenidos para obtener un bencimidazol, el cual se coordinó al ion  $Nd^{3+}$  y dio lugar al cristal obtenido. Tanto la hidrólisis parcial como la hidrólisis completa del ligante dan lugar a una base de Schiff asimétrica que contiene un grupo amino y un grupo imino previa a la formación del bencimidazol.

- 
- ✿ En los espectros de absorción de los ligantes (1)  $H_2L^1$  y (2)  $H_2L^2$  se observaron transiciones electrónicas  $\pi-\pi^*$  y  $n-\pi^*$  en la región UV-Vis, las cuales se desplazaron a menor energía al coordinarse a los centros metálicos.
  - ✿ Se asignaron transiciones electrónicas características de los iones lantánido  $Nd^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  en la región NIR en los espectros de absorción y emisión de los compuestos de coordinación mononucleares e híbridos, por lo que se propone que para estos iones hubo una transferencia de energía por parte del ligante (para los compuestos con iones lantánidos) y del compuesto de coordinación con zinc (compuestos híbridos).
  - ✿ Los espectros electrónicos obtenidos a temperatura ambiente son anchos comparados con los espectros a baja temperatura debido a la contribución de transiciones conocidas como *hot bands*. La disminución de la temperatura permitió observar el desdoblamiento de las transiciones electrónicas de los iones  $Nd^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  en los espectros de absorción y emisión, por la disminución de vibraciones. Además, se logró identificar el efecto Stark, ya que al disminuir la temperatura sólo se promueven las transiciones electrónicas a partir del nivel de menor energía.
  - ✿ Los iones  $Pr^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  y  $Tm^{3+}$  no presentaron propiedades luminiscentes. Se propuso que no hay una transferencia de energía óptima de los ligantes hacia estos iones o bien, podrían estar presentes mecanismos de apagamiento de la luminiscencia.
  - ✿ Con base en las propiedades de los compuestos luminiscentes en la región NIR y las aplicaciones encontradas en estudios previos, se propone hacer un estudio de la actividad biológica de los compuestos sintetizados como perspectivas del proyecto. Además, se pueden buscar modificaciones en el ligante que permitan mejorar las propiedades luminiscentes de los iones empleados que no presentaron propiedades luminiscentes y analizar la posibilidad de encontrar una aplicación biológica en investigaciones futuras.

---

## Capítulo 7. Referencias

1. Kotova, O., Bradberry, S. M., Savyasachi, A. J. and Gunnlaugsson, T. Recent advances in the development of luminescent lanthanide-based supramolecular polymers and soft materials. *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 16377-16387.
2. Bünzli, J.-Cl. G. Lanthanide light for biology and medical diagnosis. *J. Lumin.*, **2016**, 170, 866-878.
3. Olea-Román, D., Bélenger-Desmarais, N., Flores-Álamo, M., Bazán, C., Thouin, F., Reber, C. and Castillo-Blum, S. E. Spectroscopic studies of lanthanide complexes of varying nuclearity based on a compartmentalized ligand. *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 17175-17188.
4. Lakshmanan, A. *Luminescence and display phosphors. Phenomena and applications*, Ed. Nova Science, New York, USA, **2008**, 1-5
5. Müller, C.D., Falcou, A., Reckfuss, N., Rojahn, M., Wiederhim, V., Rudati, P., Frohne, H., Nuyken, O., Becker, H. and Meerholz, K. Multi-colour organic light-emitting displays by solution processing. *Nature*, **2003**, 421, 829-833
6. Hirai, Y. *Assembled lanthanide complexes with advanced photophysical properties*, Ed. Springer, Japan, **2018**, 1-10
7. Blasse, G., Grabmaier, B.C., *Luminescent materials*, Ed. Springer, Berlin, Germany, **1994**, 10-30
8. Ronda, C. *Luminescence. From theory to applications*, Ed. Wiley, Germany, **2008**, 1-20
9. Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*, Tercera edición, Ed. Springer, USA, **2006**
10. Requena Rodríguez, A., Zúñiga Román, J. *Espectroscopía*, Primera edición, Ed. Pearson, España, **2004**
11. Harris, D.C. *Quantitative chemical analysis*, Octava edición, W. H Freeman & Company, USA, **2010**
12. Han, T.H., Lee, Y., Choi, M., Woo, S.H, Bae, S.H., Hong, B., Ahn, J.H. and Lee, T.W. Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode. *Nat. Phot.*, **2012**, 6, 105-110
13. Filho, E.V., de Sousa Filho, P.C., Serra, O.A., Weber, I.T., Lucena, M.A.M., Luz and P.P. New luminescent lanthanide-based coordination compounds: Synthesis, studies of optical properties and application as marker for gunshot residues. *J. Lumin.*, **2018**, 202, 89-96
14. Bünzli, J.-Cl. G. Lanthanide coordination chemistry: from old concepts to coordination polymers. *J. Coord. Chem.*, **2014**, 67, 3706-3733
15. Martinez-Gomez, N. C., Vu, H. N. and Skovran, E. Lanthanide Chemistry: from coordination in chemical complexes shaping our technology to coordination in enzymes shaping bacterial metabolism. *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 10083-10089
16. Cotton, S. *Lanthanide and actinide chemistry*, Ed. Wiley, England, **2006**, 1-7



- 
17. Taha, Z.A., Ajlouni, A.M. and Momami, A. Structural, luminescence and biological studies of trivalent lanthanide complexes with N,N'-bis(2-hydroxynaphthylmethylidene)-1,3-propanediamine Schiff base ligand. *J. Lumin.*, **2012**, 132, 2832-2841
  18. Huang, C.H. *Rare earth coordination chemistry. Fundamentals and Applications*, Ed. Willey, Singapore, **2010**
  19. Jiang, S.D., Wang, B.W. and Gao, S. *Advances in lanthanide single-ion magnets*, Ed. Springer, Berlin, Germany, **2014**
  20. Bünzli, J.-Cl. G. and Eliseeva, S.V. *Basics of lanthanide photophysics*, Ed. Springer-Verlag, Berlin, Germany, **2010**
  21. Steinkemper, H., Fischer, S., Hermle, M. and Goldschmidt, J.C. Stark level analysis of the spectral line shape of electronic transitions in rare earth ions embedded in host crystals, *New J. Phys.*, **2013**, 15, 1-15
  22. Dieke, G.H. and Crosswhite, H.M. *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*, Interscience, New York, USA, **1968**
  23. Bünzli, J.-Cl. G. and Comby, S. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Lanthanide Near-Infrared luminescence in molecular probes and devices*, Chapter 235, Vol. 37, Ed. Elsevier, **2007**
  24. Bünzli, J.-Cl. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 293-294, 19-47
  25. Weissman, S.I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium. *J. Chem. Phys.*, **1942**, 10, 214-217
  26. SeethaLekshmi, S., Ramya, A.R., Reddy, M.L.P. and Varughese, S. Lanthanide complex-derived white-light emitting solids: A survey on design strategies. *J. Photochem. Photobiol. C*, **2017**, 33, 109-131
  27. Moore, E.G., Samuel, A.P.S. and Raymond, K. From antenna to assay: Lessons learned in lanthanide luminescence. *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42, 542-552
  28. Yang, C., Fu, L.M., Wang, Y., Zhang, J.P., Wong, W.T., Ai, X.C., Qiao, Y.F., Zou, B.S. and Gui, L.L. A highly luminescent europium complex showing visible-light-sensitized red emission: Direct observation of singlet pathway. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5010-5013
  29. Rakibuddin, M. and Ananthakrishnan, R. Novel nano coordination polymer based synthesis of porous ZnO hexagonal nanodisk for higher gas sorption and photocatalytic activities. *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, 362, 263-273
  30. Armelano, L., Quici, S., Barigelletti, F., Accorsi, G., Bottaro, G., Cavazzini, M. and Tondello, E. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 487-505

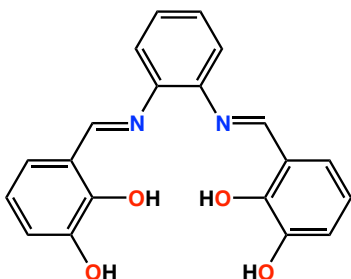
- 
31. Kaczmarek, A.M., Alvares Porebski, P.W., Mortier, T., Lynen, F., Van Deun, R. and Van Hecke, K. Near-infrared luminescence and RNA cleavage ability of lanthanide Schiff base complexes derives from N,N'-bis(3-methoxysalicylidene)ethylene-1,2-diamine ligands. *J. Inor. Biochem.*, **2016**, 163, 194-205
  32. Kaczmarek, M.T., Kubicki, M.K. and Hnatejko, Z. Two types of lanthanide Schiff base complexes: Synthesis, structure and spectroscopic studies. *Polyhedron*, **2015**, 102, 224-232
  33. Chen, H. and Archer, R.D. Synthesis, characterization and Luminescence of europium(III) Schiff base complexes. *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 2089-2095
  34. Makhinson, B., Duncan, A.K., Elam, A.R., Bettencourt-Dias, A. Medley, C.D., Smith, J.E. and Werner, E.J. Turning on lanthanide luminescence via nanoencapsulation. *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 6311-6318
  35. Wang, C., Wang, S., Bo, L., Zhu, T., Yang., Zhang, L., Jiang, D., Chen, H. and Huang, S. Synthesis, crystal structures and NIR luminescence properties of binuclear lanthanide Schiff base complexes. *Inorg. Chem. Comm.*, **2017**, 85, 52-55
  36. Zhu, T., Yu, Z., Yang, X., Bo, L., Jiang, D. and Chen, H. Self-assembly of luminescent polynuclear Cd-Ln complexes with a flexible long-chain Schiff base ligand. *Polyhedron*, **2018**, 148, 124-128
  37. Lo, W.K., Wong, W.K., Wong, W.Y., Guo, J., Yeung, K.T., Cheng, Y.K., Yang, X. and Jones, R. Heterobimetallic Zn(II)-Ln(III) phenylene-bridged Schiff base complexes, computational studies, and evidence for singlet energy transfer as the main pathway in the sensitization of near-infrared Nd<sup>3+</sup> luminescence. *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 9315-9325
  38. Yang, X., Jones, R.A., Wu, Q., Oye, M.M., Lo, W.K., Wong, W.W. and Holmes, A.L. Synthesis, crystal structures and antenna-like sensitization of visible and near infrared emission in heterobimetallic Zn-Eu and Zn-Nd Schiff base compounds. *Polyhedron*, **2006**, 25, 271-278
  39. Hui, Y., Feng, W., Wei, T., Lü, X., Song, J., Zhao, S., Wong, W.K. and Jones, R.A. Adjustment of coordination environment of Ln<sup>3+</sup> ions to modulate near-infrared luminescent properties of Ln<sup>3+</sup> complexes. *Inorg. Chem. Comm.*, **2011**, 14, 200-204
  40. Zhao, S., Liu, X., Lü, X. and Wong, W.K. Heterobinuclear Zn-Ln (Ln= La, Nd, Eu, Gd, Tb, Er and Yb) complexes based on asymmetric Schiff-base ligand: synthesis, characterization and photophysical properties. *Luminescence*, **2013**, 28, 690-695
  41. Olea Román, D. *Diseño, síntesis, caracterización y aplicación de materiales con iones lantánidos y bases de Schiff: Luminiscencia y Magnetismo*. Tesis de doctorado, México, **2015**
  42. Khan, T. and Datta, A. Enhanced fluorescence with nanosecond dynamics in the solid state of metal ion complexes of alkoxy salophens. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19, 30120-30127
  43. Hernández-Benítez, J., Jiménez-Cruz, P., Cureño-Hernández, K.E., Solano-Peralta, A., Flores-Álamo, M., Flores-Parra, A. Gracia-Mora, I. and Castillo-Blum, S.E. [V<sup>IV</sup>O]<sup>2+</sup> complexes: Structure, unusual magnetic properties and cytotoxic effect. *Inorg. Chim. Acta*, **2018**, 480, 197-206

- 
44. Nakamoto, K. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*, sexta edición, Ed. Wiley, New Jersey, USA, **2009**
  45. Vanco, J., Marek, J., Trávníček, Z., Racanská, E., Muselík, J., Svajlenová, O. Synthesis, structural characterization, antiradical and antidiabetic activities of copper(II) and zinc(II) Schiff base complexes derived from slicylaldehyde and  $\beta$ -alanine. *J. Inorg. Biochem.*, **2008**, *102*, 595-605
  46. Rodríguez-Doutón, M.J., Frenández, M.I., González-Noya, A.M., Maneiro, M., Pedrido, R. and Romero, J. Novel manganese(II) complexes with Schiff base N,N'-(1,2-phenylene)-bis(3-hydroxysalicylideneimine). *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-organic Chemistry*, **2014**, *36*, 655-662
  47. Prabhakar, V., Babu, K.S., Ravindranath, L.K. and Latha, J. Facile and efficient one-pot synthesis of benzimidazoles using lanthanide triflate catalyst. *WJPPS*, **2015**, *4*, 553-566
  48. Venkateswarlu, Y., Ramesh, S. and Leelavathi, P. Facile and efficient one-pot synthesis of benzimidazoles using lanthanum chloride. *Org. Med. Chem. Lett.*, **2013**, *3*, 1-8
  49. Lee, Y.S., Cho, Y.H., Lee, S., Bin, J.K., Yang, J.H., Chae, G. and Cheon, C.H. Significant facilitation of metal-free aerobic oxidative cyclization of imines with water synthesis of benzimidazoles. *Tetrahedron*, **2015**, *71*, 532-538
  50. Shi, Q., Chen, L., Liu, D., Wu, J., Wu, L., Zhu, L., Cheng, Q., Lu, R., Fan, D., Lü, X. A new tetranuclear nickel complex based on the benzimidazole ligand for the controllable polymerization of methyl methacrylate. *Inorg. Chem. Comm.*, **2013**, *29*, 22-26
  51. Jeffrey, G.A. *An introduction to hydrogen bonding*, Oxford University, England, **1997**
  52. Kaczmarek, M. T., Zabiszak, M., Nowak, M. and Jastrzab, R. Lanthanides: Schiff base complexes, applications in cancer diagnosis, therapy and antibacterial activity. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, *370*, 42-54
  53. Hu, J.Y., Ning, Y., Meng, J., Zhang, Z.Y., Gao, S. and Zhang, J.L. Highly near-IR emissive ytterbium(III) complexes with unprecedented quantum yields. *Chem. Sci.*, **2017**, *8*, 2702-2709
  54. Bui, A.T., Grichine, A., Brasselet, S., Duperray, A., Andraud, C. and Maury, O. Unexpected efficiency of a luminescent samarium(III) complex for combined visible and near-infrared biphotonic microscopy. *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 17757-17761

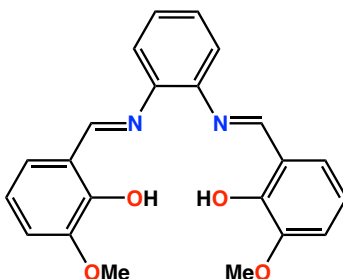
## Capítulo 8. Anexos

### 8.1 Lista de los compuestos sintetizados

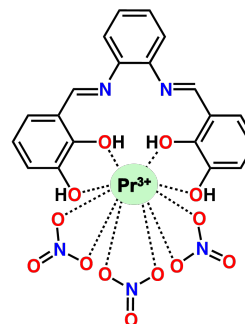
(1)  $H_2L^1$



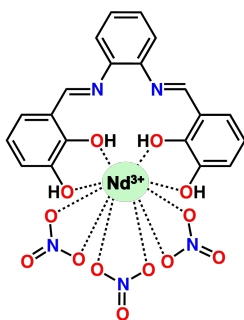
(2)  $H_2L^2$



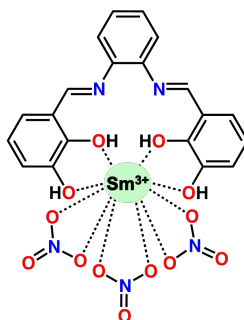
(3)  $PrH_2L^1$



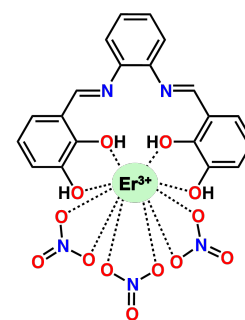
(4)  $NdH_2L^1$



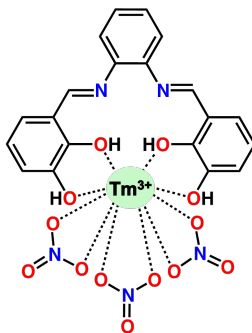
(5)  $SmH_2L^1$



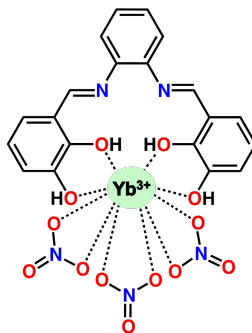
(6)  $ErH_2L^1$



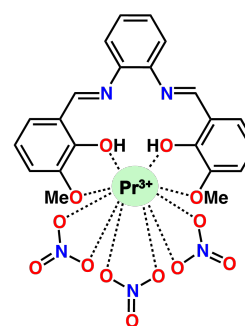
(7)  $TmH_2L^1$



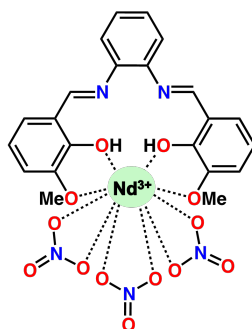
(8)  $YbH_2L^1$



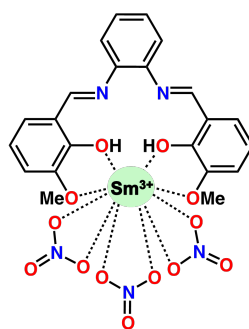
(9)  $PrH_2L^2$



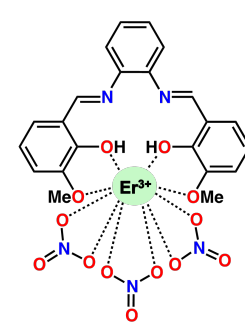
(10)  $NdH_2L^2$



(11)  $SmH_2L^2$

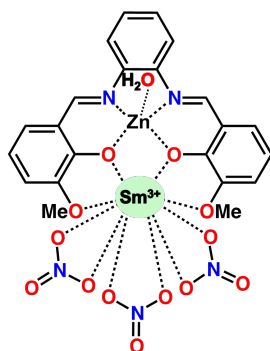


(12)  $ErH_2L^2$

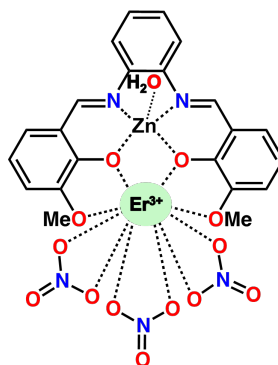




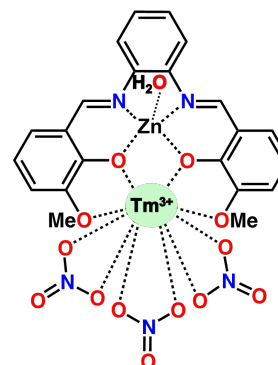
(25) SmZnL<sup>2</sup>



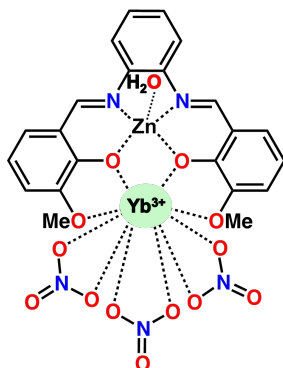
(26) ErZnL<sup>2</sup>



(27) TmZnL<sup>2</sup>



(28) YbZnL<sup>2</sup>



## 8.2 Espectros bidimensionales de RMN

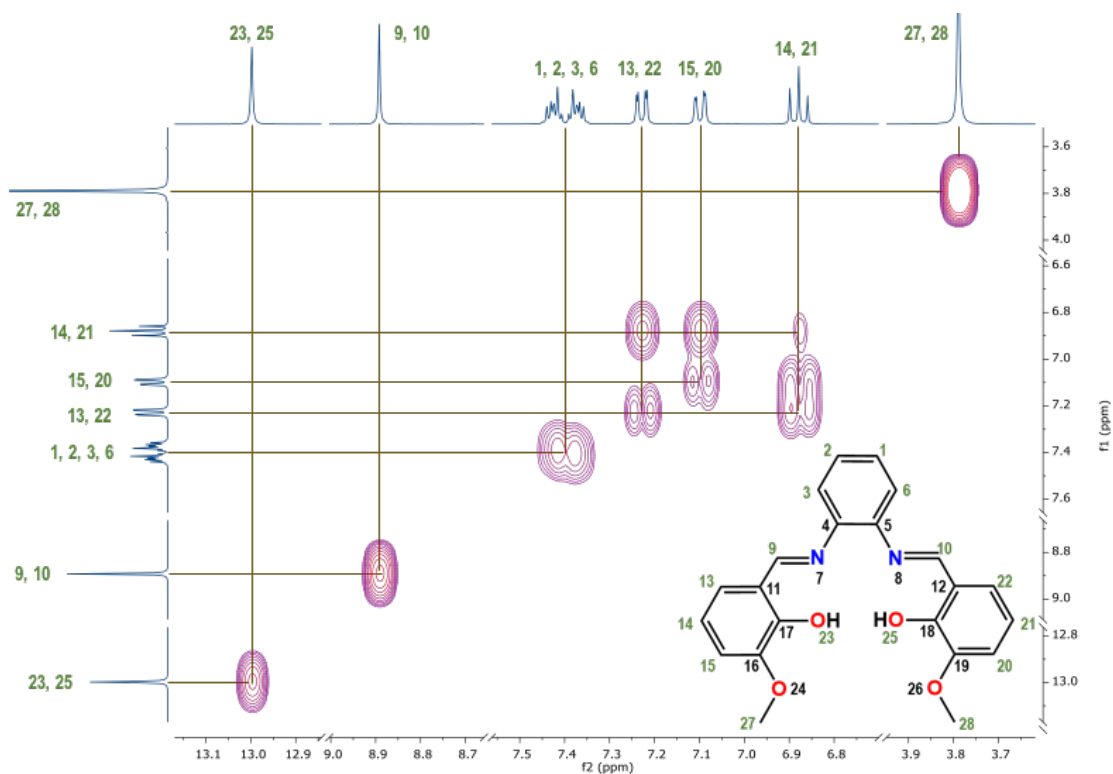


Figura 8.2.1. Espectro de RMN  $^1\text{H}$ -COSY del ligante  $2\text{H}_2\text{L}^2$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )

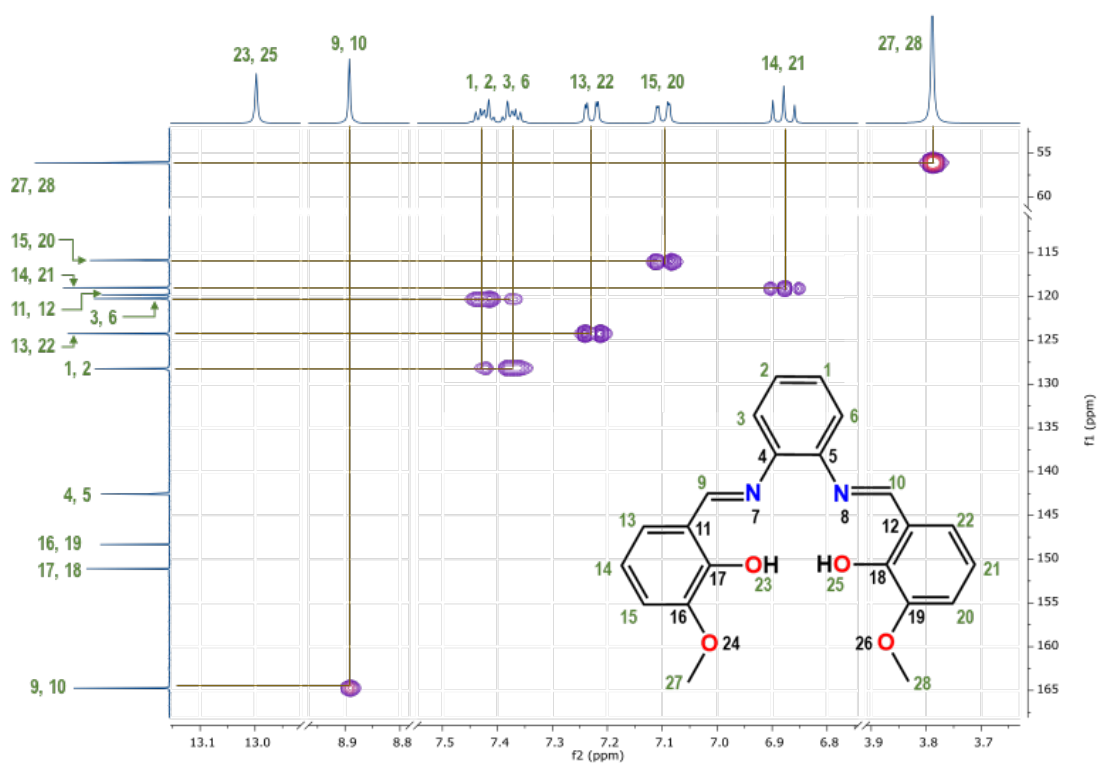


Figura 8.2.2. Espectro de RMN  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC del ligante 2  $\text{H}_2\text{L}^2$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )

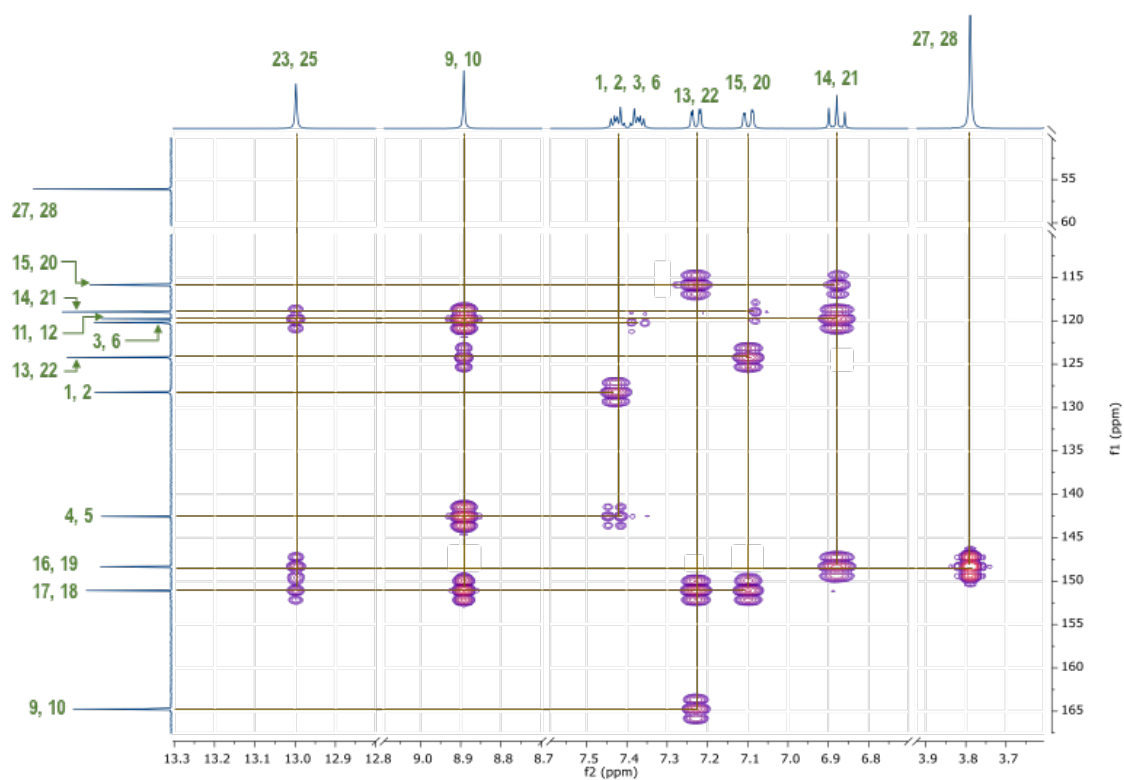


Figura 8.2.3. Espectro de RMN  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC del ligante 2  $\text{H}_2\text{L}^2$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )



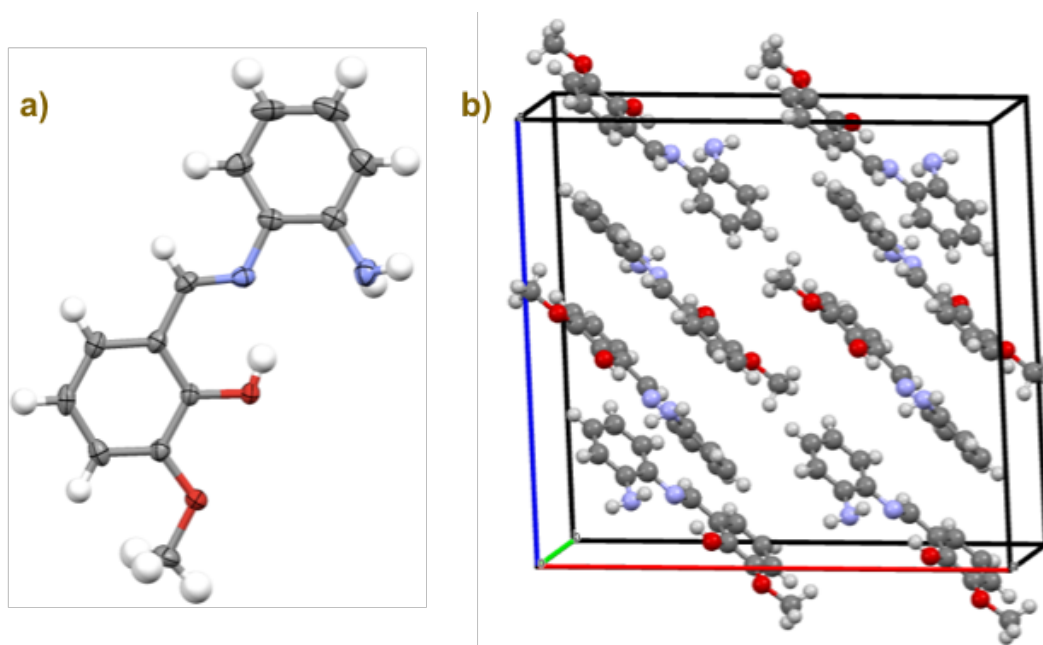
### 8.3 Espectros de RMN para experimento de bencimidazol



Figura 8.3.1. Comparación de espectros de RMN <sup>1</sup>H

#### 8.4 Estructura cristalina de base de Schiff asimétrica

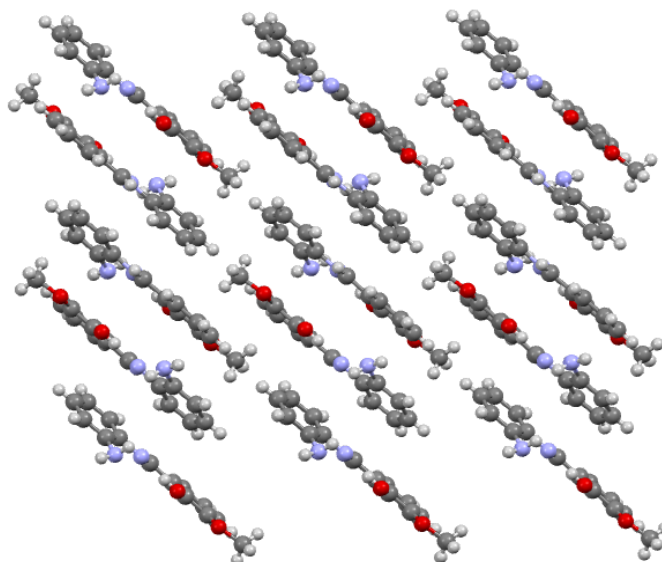
A partir de la síntesis de la base de Schiff asimétrica para el experimento anterior, se obtuvieron cristales adecuados para su análisis por difracción de rayos X de monocristal. Este cristal pertenece al grupo espacial  $C 2/c$  del sistema cristalino monoclinico con ocho moléculas por celda unitaria. El arreglo cristalino que se presenta se puede describir como laminar.



**Figura 8.4.1.** Estructura cristalina de base de Schiff asimétrica a) diagrama ORTEP a 50% de probabilidad y b) vista de celda unitaria desde el plano  $ac$

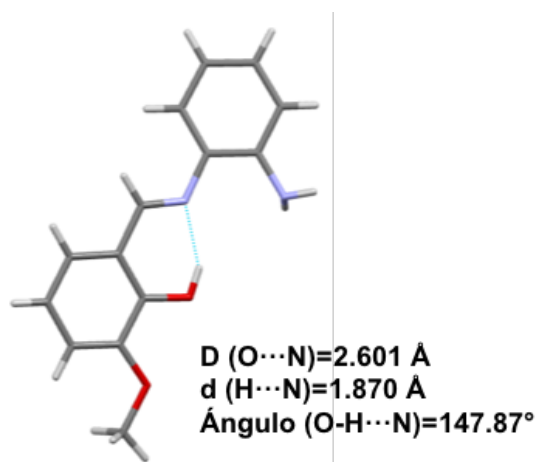
**Tabla 8.4.1.** Datos cristalográficos

<b>Sistema cristalino</b>	Monoclinico	
<b>Grupo espacial</b>	$C 2/c$	
<b>Parámetros de celda</b>	$a = 19.2528(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 6.9118(6) \text{ \AA}$	$\beta = 91.196(7)^\circ$
	$c = 18.0145(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
<b>Z</b>	8	
<b>R(%)</b>	5.63	



**Figura 8.4.2.** Arreglo cristalino de base de Schiff asimétrica

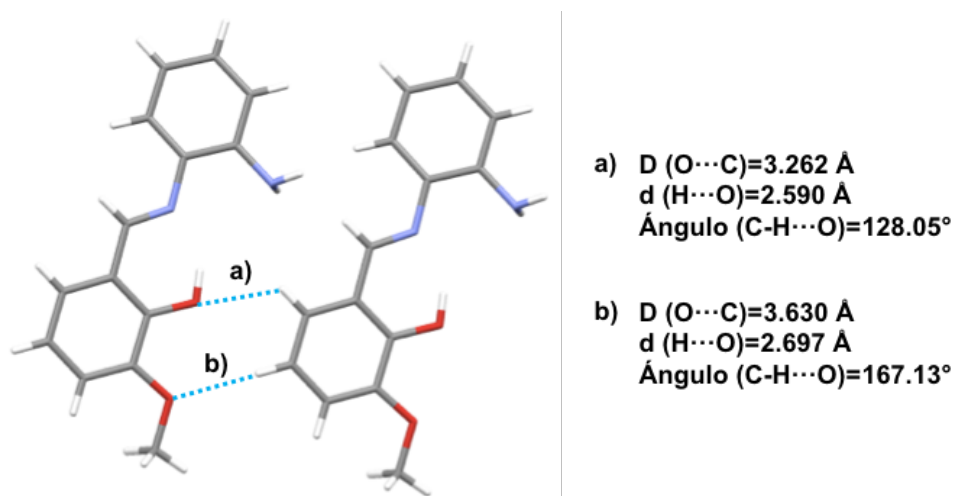
En esta estructura se identificaron interacciones intra e intermoleculares. La interacción intramolecular corresponde a un puente de hidrógeno entre el grupo  $\text{-OH}$  y el nitrógeno que forma parte de la imina. Esta interacción presenta los parámetros geométricos  $D=2.601 \text{ \AA}$ ,  $d=1.870 \text{ \AA}$  y un ángulo de  $147.87^\circ$ , por lo que se puede clasificar como una interacción de fuerza media.



**Figura 8.4.3.** Interacciones intramoleculares en estructura de base de Schiff asimétrica

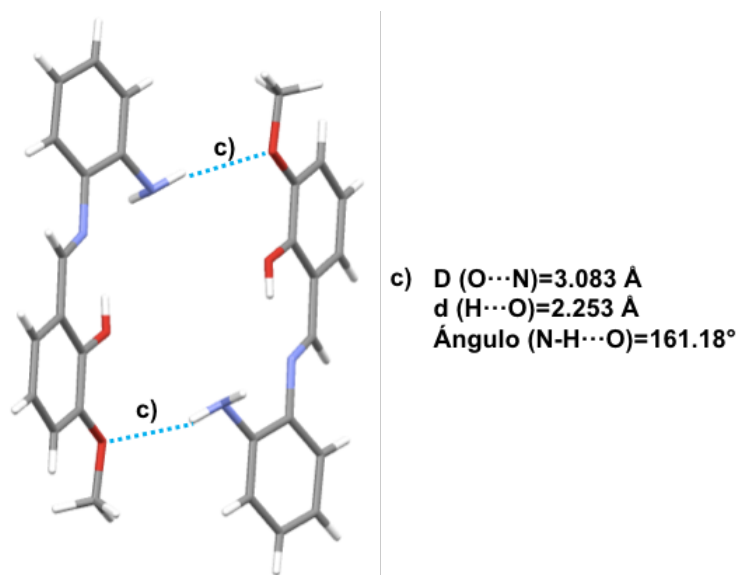
Adicionalmente, se presentan tres puentes de hidrógeno intermoleculares. El primero se forma de la interacción del oxígeno del grupo  $\text{-OH}$  con un grupo  $\text{-CH}$  de un anillo aromático adyacente. Los parámetros

geométricos de esta interacción son  $D=3.262 \text{ \AA}$ ,  $d=2.590 \text{ \AA}$  y un ángulo de  $128.05^\circ$ , por lo que se clasifica como una interacción débil. El segundo puente de hidrógeno se forma con el oxígeno del grupo  $-\text{OMe}$  y un grupo  $-\text{CH}$  del anillo aromático junto. Esta interacción también es de fuerza débil ya que presenta los parámetros  $D=3.630 \text{ \AA}$ ,  $d=2.697 \text{ \AA}$  y un ángulo de  $167.13^\circ$ .



**Figura 8.4.4.** Interacciones intermoleculares en estructura de base de Schiff asimétrica

Finalmente, el tercer puente de hidrógeno se forma por la interacción del oxígeno del grupo  $-\text{OMe}$  y el grupo  $-\text{NH}_2$  de dos moléculas vecinas. Los parámetros geométricos para esta interacción son  $D=3.083 \text{ \AA}$ ,  $d=2.253 \text{ \AA}$  y un ángulo de  $161.18^\circ$ , por lo que a diferencia de las interacciones anteriores se clasifica como una interacción de fuerza media.



**Figura 8.4.5.** Interacciones intermoleculares en estructura de base de Schiff asimétrica