



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**EFFECTO DE SUSTITUYENTES TIPO AMINA EN EL LIGANTE SOBRE LA
LUMINISCENCIA DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE IONES
LANTÁNIDOS**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. CARLA MARIANA TENORIO GUEVARA

DRA. LAURA MARÍA GASQUE SILVA
FACULTAD DE QUÍMICA

Ciudad de México, octubre 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

EFFECTO DE SUSTITUYENTES TIPO AMINA EN EL LIGANTE SOBRE LA
LUMINISCENCIA DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE IONES
LANTÁNIDOS

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. CARLA MARIANA TENORIO GUEVARA

DRA. LAURA MARÍA GASQUE SILVA
FACULTAD DE QUÍMICA



Ciudad de México, octubre 2021

AGRADECIMIENTOS

A DGAPA por el apoyo financiero a través del proyecto IN-217518; al CONACyT por la beca para estudios de posgrado otorgada —con el número de CVU: 997595—, a la Dra. Laura María Gasque Silva por el tiempo y esfuerzo dedicado a la realización de este proyecto y a este trabajo de grado. De igual modo agradezco al Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy, a la Dra. Claudia Paola Gómez-Tagle Chávez, al Dr. Federico González García, al Dr. Vojtech Janick y al Dr. Jesús Román López por las certeras y gratas anotaciones e indicaciones efectuadas. Finalmente agradezco al Q. Luis Antonio Vázquez por su apoyo en el trabajo experimental desarrollado con las cumarinas sintetizadas para este trabajo y al Q. Julio César Hernández Camacho por su apoyo en la elaboración de los cálculos teóricos realizados para este proyecto.

INTRODUCCIÓN

Importancia de los iones lantánidos

En los últimos años, los compuestos de coordinación con iones lantánidos han adquirido una gran importancia en diversas áreas tecnológicas, entre las que se cuentan, por ejemplo: el almacenamiento y procesamiento de la información digital, catálisis, biomedicina, energías limpias, entre otras^{1,2}.

Sus propiedades ópticas tienen características que han generado un gran interés ya que estos compuestos se destacan por presentar luminiscencia con largos tiempos de vida y emisiones monocromáticas e intensas que son poco dependientes del ambiente químico que los rodea. Por ello, son considerados ideales para el diseño de LEDs, láseres, sensores, pantallas, celdas solares, rastreadores de células tumorales, generadores de bioimagen, etiquetamientos de proteína, y muchos otros materiales más^{1,2}.

Cada uno de los iones lantánidos que activan ópticamente a estos compuestos, poseen emisiones características que los distinguen entre sí y que van desde el cercano infrarrojo (Nd(III), Ho(III), Er(III) e Yb(III)) hasta el ultravioleta (Gd(III)), pasando por todo el espectro del visible (Sm(III) (rosa), Eu(III) (rojo-anaranjado), Eu(II) (desde el rojo hasta el azul según el anión que lo conforme), Tb(III) (verde), Dy(III) (amarillo y azul),

¹ D. A. Atwood, *The Rare Earth Elements: Fundamentals and applications*, John Wiley and sons, United Kingdom, 2012.

² D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny and R. A. Layfield, *Chemical Reviews*, 2013, **113**, 5110-5148.

Tm(III) (azul)) [véase figura 1]^{3,4}. En particular, son aquellos con emisiones en el infrarrojo los que han demostrado gran utilidad en telecomunicaciones —pues su espectro de emisión se empalma con la “ventana de transparencia” de la sílica utilizada en la fabricación de fibra óptica—, para la construcción de láseres de estado sólido (como el de Nd: YAG), para materiales que presenten la conversión de fotones, así como para el área biomédica —debido a la poca interacción que hay entre sus emisiones y los tejidos biológicos—^{5,6,7}.

Generalidades y química de coordinación

Los iones lantánidos son un conjunto de 15 elementos ubicados en el primer periodo del bloque f de la tabla periódica; su configuración electrónica presenta la fórmula general [Xe] 4fⁿ y aunque suelen encontrarse en estado de oxidación 3+, es posible encontrarlos en estados de oxidación 2+ (como a europio e iterbio) y 4+ (como a cerio, praseodimio y terbio)^{1,8}.

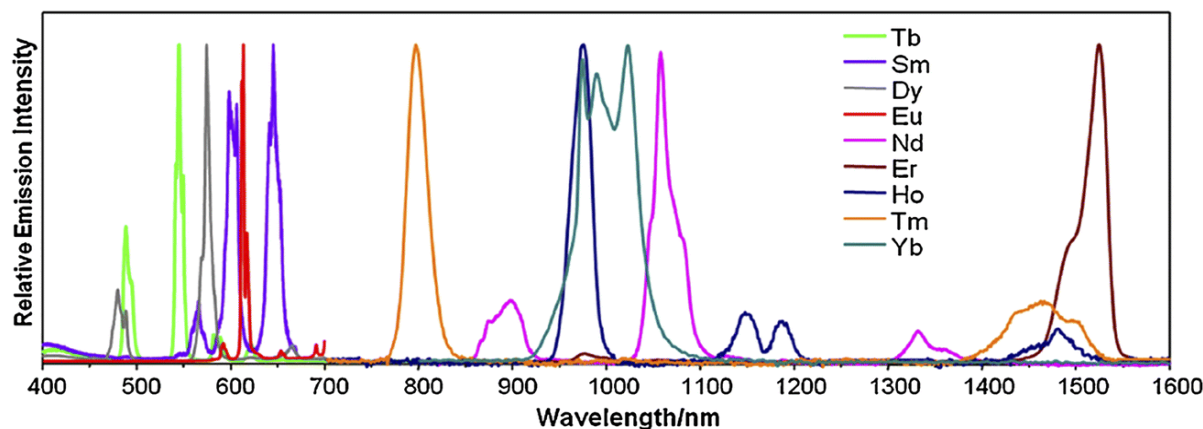


Figura 1. Espectros de emisión (normalizados) para algunos compuestos de coordinación con iones lantánidos en disolución⁹.

Puesto que donde se encuentran los electrones de valencia de estos elementos —el orbital 4f— es radialmente más interno respecto a los orbitales 5s, 5p, 6s y su extensión radial es pequeña en comparación con éstos, dichos electrones se encuentran resguardados del ambiente que los rodea por los electrones de los orbitales más externos; en consecuencia, los enlaces formados por los iones lantánidos suelen presentar un carácter predominantemente iónico debido a que el traslape que se da entre los orbitales f y los

³ Bellusci, G. Barberio, A. Crispini, M. Ghedini, M. La Deda and D. Pucci, *Inorganic Chemistry*, 2005, **44**, 1818-1825.

⁴ N. Sabbatini, M. Guardigli and J.-M. Lehn, *Coordination Chemistry Reviews*, 1993, **123**, 201-228.

⁵ J.-C. Bünzli and S. Eliseeva, *Journal Of Rare Earths*, 2010, **28**, 824-842.

⁶ S. Klink, *Synthesis and photophysics of light-converting lanthanide complexes*, Enschede : Universiteit Twente, 2000.

⁷ H. Wei, G. Yu, Z. Zhao, Z. Liu, Z. Bian and C. Huang, *Dalton Transactions*, 2013, **42**, 8951-8960.

⁸ T. Moeller, *Journal of Chemical Education*, 1970, **47**, 417-423.

⁹ H. Uh and S. Petoud, *Comptes Rendus Chimie*, 2010, **13**, 668-680

orbitales de los ligantes es mínimo. Dado que su carga más común es 3+ y tanto su radio iónico como su electronegatividad son similares a los del Ca^{2+} , se les considera ácidos duros y forman enlaces fuertes con donadores por oxígeno (especialmente agua e hidróxido); no obstante, pueden unirse con compuestos donadores por nitrógeno — generalmente esto sucede cuando se utilizan disolventes no acuosos—¹.

Los iones lantánidos suelen presentar números de coordinación entre 6 y 12 — siendo 8 y 9 los más comunes— con geometrías de baja simetría. A diferencia de los metales de transición cuyo desdoblamiento de campo cristalino es un factor determinante en la geometría de sus compuestos, el desdoblamiento que presentan los compuestos de coordinación con iones lantánidos es muy pequeño (el desdoblamiento que presentan los orbitales f es aproximadamente 1/100 con respecto al desdoblamiento que presentan los orbitales d), tal que el número de coordinación de sus compuestos se ve determinado principalmente por factores estéricos¹.

Estructura electrónica, absorción y emisión en los iones lantánidos

En los iones lantánidos, los electrones de la capa f pueden acomodarse de diversas maneras en sus siete orbitales y cada uno de estos arreglos electrónicos es denominado un “microestado”. Para poder nombrar y describir la estructura electrónica que presentan estos iones se hace el uso de los términos espectroscópicos, donde cada término representa un conjunto de microestados. El nombre de cada término se denota como $(2S+1)L_J$ donde S representa el espín total, L el momento orbital angular y J el momento angular total ($J=L\pm S$)^{1, 10}. Gracias a la presencia de diversas interacciones que se dan entre los electrones y el núcleo, los términos que presentan los iones lantánidos se encuentran no degenerados y es en ellos donde pueden acontecer transiciones electrónicas [véase figura 2]. Un caso especial del que participan transiciones entre estados electrónicos y que da lugar a la emisión de luz de cualidades particulares en los iones lantánidos es la luminiscencia. No obstante, debido a la regla de selección de Laporte —la cual indica que las transiciones por dipolo eléctrico entre orbitales de la misma simetría están prohibidas—, la absorción de las transiciones $f\rightarrow f$ —siendo que todos los orbitales f presentan la misma simetría— en los iones lantánidos es muy baja, por lo que presentan coeficientes de absorción molar muy pequeños ($0.1 < \epsilon < 10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Esto es en contraste con las moléculas orgánicas cuyas transiciones electrónicas se dan entre orbitales de diferente simetría $\pi\rightarrow\pi^*$ y que suelen presentar grandes coeficientes de absorción molar ($10,000 < \epsilon < 100,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)¹¹ o a las transiciones presentes en algunos compuestos de coordinación conocidas como de “transferencia de carga” donde las transiciones electrónicas se dan entre orbitales del centro metálico y orbitales del ligante —ambos también de diferente simetría— .

¹⁰ K. Binnemans, *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, **295**, 1-45.

¹¹ J.-C. Bünzli, *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, **293-294**, 19-47.

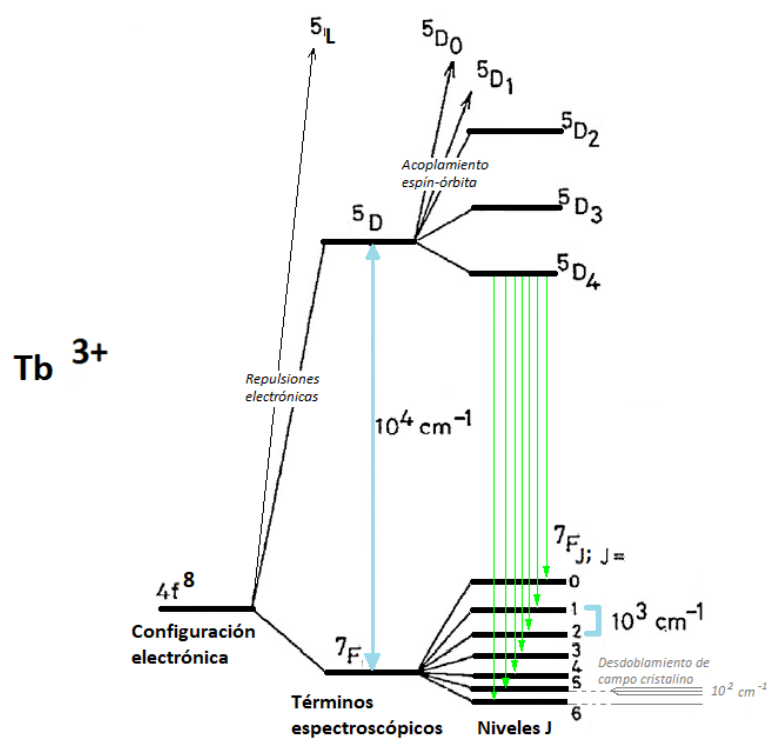


Figura 2. Desdoblamiento de microestados y transiciones electrónicas para Tb(III), adaptado de referencia 10.

Si bien en los compuestos de coordinación con iones lantánidos las interacciones no centrosimétricas y el acoplamiento vibracional relajan las reglas de selección, su absorptividad molar sigue siendo muy baja, tal que es necesario utilizar otros métodos para poblar los estados excitados de estos iones y generar luminiscencia¹.

Efecto antena

En 1941, Weissman sintetizó compuestos que presentaron una alta eficiencia de luminiscencia (correspondiente al ion lantánido) con europio y salicilaldehído. En este trabajo el químico estadounidense, dedujo que la excitación del sistema interno del europio era provocada por una absorción de luz en una región externa, este fenómeno se denominó *efecto antena*: una manera eficiente de poblar los estados excitados que pueden dar lugar a la emisión de luz de los iones lantánidos a partir de la transferencia de energía por parte de un cromóforo que se encuentre coordinado al centro metálico [véase figura 3]¹². Éstos generalmente son moléculas orgánicas con coeficientes de absorción grandes y estados excitados (S₁ y T₁) con tiempos largos de residencia que dan lugar a la transferencia de energía del ligante al ion lantánido^{13,14}.

¹² S. I. Weissman, *The Journal of Chemical Physics*, 1942, **10**, 214-217.

¹³ S. Omagari, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Seki, K. Fushimi, H. Ito, A. Meijerink and Y. Hasegawa, *Scientific Reports*, 2016, **6**, 37008.

¹⁴ S. K. Lower and M. A. El-Sayed, *Chemical Reviews*, 1966, **66**, 199-241.

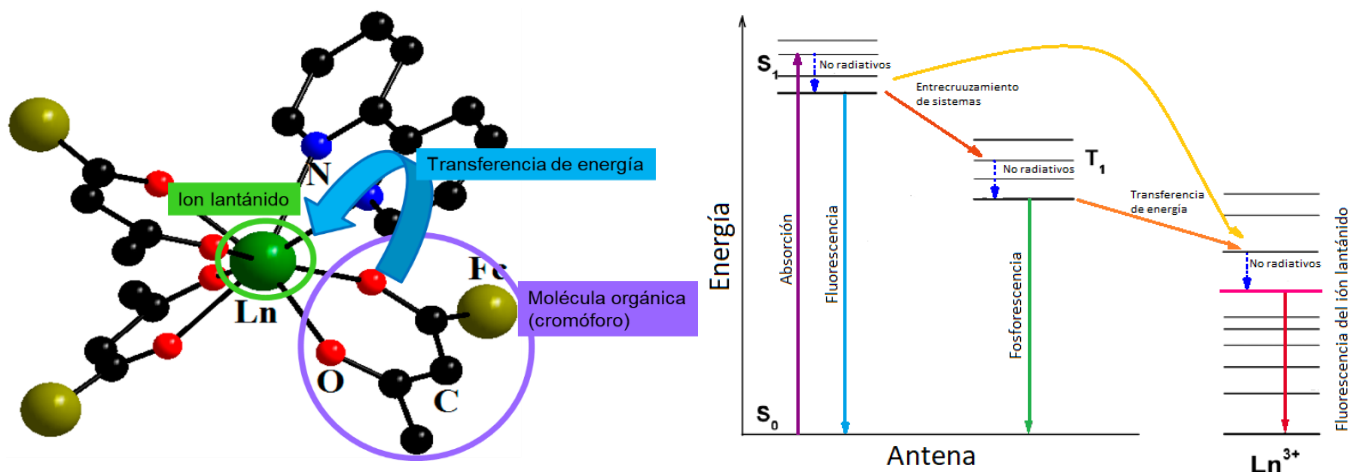


Figura 3. Efecto antena^{15,1,10}.

Algunos ejemplos de antena son las bases de Schiff, criptatos, macrociclos, y ligantes organometálicos. Los betadiconatos son compuestos orgánicos que han sido empleados ampliamente en la sensibilización efectiva de iones lantánidos desde que se describió por primera vez el efecto antena con este tipo de ligantes^{6,16,17}.

Eficiencia de la luminiscencia

Durante el desarrollo de nuevos compuestos fotoluminiscentes con iones lantánidos, se busca que dichos compuestos sean eficientes en transformar la energía que reciben como luz. La medición de dicha eficiencia se lleva a cabo por medio del rendimiento cuántico, definido como la relación entre el número de fotones emitidos por el compuesto y el número de fotones absorbidos o bien, como el cociente entre la rapidez a la cual ocurre la emisión y las rapidez correspondientes a todos los procesos que impliquen el desdoblamiento de los estados excitados¹⁸. Cabe mencionar que este rendimiento nunca es del 100% debido a que el desdoblamiento de los estados excitados puede darse tanto por mecanismos radiativos (fluorescencia o fosforescencia) como por medios no radiativos (relajación mediante estados vibracionales de osciladores de alta energía presentes dentro de la misma molécula —los modos de estiramiento O-H, N-H o C-H por ejemplo—, relajación por acoplamiento con osciladores del disolvente, etc.). Los decaimientos no radiativos suelen verse más favorecidos respecto a los decaimientos radiativos por ser más rápidos; a los procesos que interfieren con la eficiencia de la luminiscencia, se les suele denominar como “ procesos apagadores de la luminiscencia”¹.

Los factores que pueden alterar el rendimiento cuántico son muy diversos y hoy en día no se comprenden del todo debido a la complejidad del sistema en conjunto, lo cual hace muy difícil predecir si un compuesto de coordinación va a presentar una luminiscencia

¹⁵ N. Efimov, P. Koroteev, A. Gavrikov, A. Ilyukhin, Z. Dobrokhotova and V. Novotortsev, *Magnetochemistry*, 2016, **2**, 38-53.

¹⁶ R. D. Archer, H. Chen and L. C. Thompson, *Inorganic Chemistry*, 1998, **37**, 2089-2095.

¹⁷ L.-J. Xu, G.-T. Xu and Z.-N. Chen, *Coordination Chemistry Reviews*, 2014, **273-274**, 47-62.

¹⁸ J.-C. Bünzli and S. Eliseeva, *Lanthanide Luminiscence*, 2010, **7**, 1-45.

eficiente o no. En general, para maximizar la luminiscencia de los compuestos de coordinación con iones lantánidos se deben cumplir tres requisitos: los alrededores del centro metálico deben absorber mucha energía —el ligante debe presentar altos coeficientes de absortividad molar—, la transferencia de energía del ligante al centro metálico debe ser eficiente y los decaimientos no radiativos deben ser mínimos¹⁹.

Para prevenir la inhibición de la luminiscencia que se da por el acoplamiento vibracional entre osciladores de alta energía y los estados excitados de la molécula orgánica o del ion lantánido (puesto que todos presentan una energía similar), se recomienda el uso de ligantes polidentados y voluminosos que saturan la esfera de coordinación del ion, lo aíslan del entorno y generen estructuras rígidas. El uso de disolventes deuterados para disminuir la relajación vibracional provocada por el acoplamiento con osciladores O-H del disolvente también puede mejorar significativamente el rendimiento. De igual manera puede ser recomendable modificar los ligantes para que en lugar de enlaces CH se tengan enlaces CD o CF, cuyas transiciones vibracionales son de menor energía^{4,6, 12, 20}.

Los lantánidos con emisiones en el infrarrojo cercano son especialmente sensibles al apagamiento de la luminiscencia o “quenching”, pues se sabe que mientras menor sea la diferencia de energía entre el estado basal y los estados emisivos del ion lantánido, más fácilmente se dará un acoplamiento entre los estados emisivos y osciladores vibracionales, provocando una pérdida de energía por procesos no radiativos¹⁸.

Importancia del triplete

La transferencia de energía del estado triplete de la molécula orgánica, al estado emisivo del ion lantánido, es uno de los procesos de mayor repercusión en la eficiencia de la luminiscencia de los compuestos de coordinación. Si bien tanto el estado triplete de menor energía (T_1) como el estado singulete de menor energía (S_1) de la molécula orgánica pueden transferir energía al centro metálico, el singulete tiene un menor tiempo de vida, por lo que su proceso de transferencia es poco eficiente y considerado de menor importancia¹⁹.

Cuando la diferencia de energía entre T_1 de la molécula orgánica y el estado emisivo del ion lantánido es muy grande, se observa que la transferencia de energía es poco eficiente y ésta se pierde por otros medios —tanto radiativos como no radiativos— dentro de la molécula orgánica. Reforzando lo dicho anteriormente, si dicha diferencia es muy pequeña —menor a 2000 cm^{-1} aproximadamente²¹—, se observa que el rendimiento cuántico disminuye debido a una retrodonación de energía del centro metálico hacia la antena¹⁹.

¹⁹ M. Latvaa, H. Takalob, V-M Mikkala, C. Matachescu, J. Rodriguez and J. Kankarea, *Journal of Luminescence*, 1997, **75**, 149-169.

²⁰ J.-C. Bünzli and S. Eliseeva, *Chemical Science*, 2013, **4**, 1939-1949.

²¹ K.A. Gschneidner Jr., J.-C. Bünzli and V.K. Pecharsky. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, North Holland, 2007.

En 1997, Latva y sus colaboradores estudiaron la relación que hay entre la eficiencia de la luminiscencia y la ΔE que había entre el estado T_1 de la antena y el estado emisor del ion lantánido para diversos compuestos de coordinación con terbio(III) y europio(III) — estos metales han sido ampliamente estudiados debido a su potencial aplicación en sistemas biológicos, pues presentan cierto tipo de selectividad y, a diferencia de varios compuestos de coordinación, no pierden sus propiedades luminiscentes en disolución acuosa²²—. Observaron que la transferencia de energía se daba principalmente entre el triplete de menor energía de la molécula orgánica y ciertos estados emisivos característicos del lantánido¹⁷. También concluyeron que la eficiencia de la luminiscencia es óptima cuando se tiene una ΔE entre 2000 y 5000 cm^{-1} para terbio y una ΔE entre 2000 y 4000 cm^{-1} para europio. Comúnmente la literatura se considera que una buena transferencia de energía de la antena al centro metálico se da cuando la ΔE se encuentra entre los 2500-5000 cm^{-1} ²¹.

En vista de que el estado T_1 del ligante es clave en los mecanismos de transferencia de energía para la luminiscencia de los compuestos de coordinación con iones lantánidos, se vuelve de fundamental importancia considerar su tiempo de vida y la facilidad con que se puebla electrónicamente. En moléculas orgánicas la transición $S_0 \rightarrow T_1$ está prohibida por regla de espín y el coeficiente de absorción molar de los tripletes en estas moléculas es muy bajo. La forma más efectiva de poblar estos estados es mediante una transferencia de energía del estado S_1 al estado T_1 de las moléculas orgánicas, pues, aunque también está prohibida la transferencia de energía entre ambos estados por regla de espín, este proceso puede verse favorecido por acoplamiento vibracional que ocurren entre ambos estados (fenómeno conocido como entrecruzamiento de sistemas)¹⁵. Se ha observado que el uso de átomos pesados incrementa el acoplamiento espín-órbita y relaja las reglas de selección, favoreciendo este tipo de transiciones electrónicas. Otra técnica que se utiliza para favorecer el entrecruzamiento de sistemas consiste en minimizar la diferencia de energía que existe entre S_1 y T_1 de acuerdo con la siguiente ecuación: $k_{isc} \propto |\langle T_1 | H_{SO} | S_1 \rangle|^2 / (\Delta E_{S-T})^2$ donde $|\langle T_1 | H_{SO} | S_1 \rangle|^2$ representa el hamiltoniano del acoplamiento espín-órbita y ΔE_{S-T} es la diferencia de energía que existe entre S_1 y T_1 .²³

Derivados de la cumarina y efecto de los sustituyentes en las posiciones 3, 4 y 7

Las cumarinas son una familia de 1,2-benzopironas [véase figura 4] presentes en plantas que poseen diversas aplicaciones debido a sus propiedades medicinales y luminiscentes. Estas últimas han resultado de gran interés debido a su potencial aplicación en dispositivos electrónicos y médicos^{24, 25, 26}

²² Richardson, F. *Chemical Reviews*, 1982, **82**, 541-552.

²³ Y.-L. Chen, S.-W. Li, Y. Chi, Y.-M. Cheng, S.-C. Pu, Y.-S. Yeh, P.T. C, *ChemPhysChem*, 2005, **6**, 2012–2017.

²⁴ S. Emami and S. Dadashpour, *European journal of medicinal chemistry*, 2015, **102**, 611-630.

²⁵ J. Donovalová, M. Cigán, H. Stankovičová, J. Gašpar, M. Danko, A. Gáplovský and P. Hrdlovič, *Molecules*, 2012, **17**, 3259-3276

²⁶ D. Cao, Z. Liu, P. Verwilt, S. Koo, P. Jangjili, J. Kim and W. Lin, *Chemical Reviews*, 2019, **119**, 10403–10519

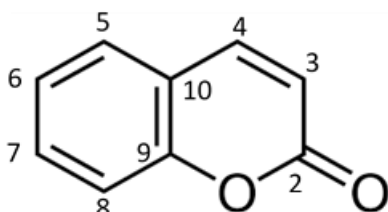


Figura 4. Cumarina²⁵.

Las propiedades luminiscentes de las cumarinas son determinadas por las posiciones relativas de su estado basal y sus estados excitados: mientras que la cumarina no sustituida no presenta luminiscencia, sus derivados sustituidos sí son luminiscentes. Cuando se introducen electrodonadores en las posiciones 6 y 7 de la cumarina, o electroattractores en la posición 3, se genera un nuevo estado conocido como ICT (“Intramolecular Charge Transfer” por sus siglas en inglés)²⁷; en consecuencia, mientras que para la cumarina no sustituida el estado S_1 ($n\pi^*$) se encuentra por debajo del estado S_2 ($\pi\pi^*$), en sus derivados ambos estados suelen ser muy similares en energía o incluso presentar el orden invertido, observándose la presencia de luminiscencia (los estados $\pi\pi^*$ suelen presentar mejores rendimientos cuánticos respecto a los estados $n\pi^*$)^{28, 29}. Según los sustituyentes utilizados, los derivados de cumarina presentarán luminiscencia a diferentes longitudes de onda —mientras mayor sea el efecto ICT, la diferencia de energía entre el estado emisor y el estado basal de la molécula será menor y su emisión se observará a menores longitudes de onda—^{26, 30}.

ICT es un mecanismo que implica una transferencia de carga electrónica de una parte rica en electrones a una parte deficiente de electrones en la misma molécula, vía un puente de electrones π . Esta separación de cargas suele verse favorecida en disolventes polares, pues se genera una mayor estabilización del estado excitado y un consecuente corrimiento al rojo de los espectros de emisión. Dicho fenómeno es más drástico en moléculas con aminas con rotación libre respecto a aquellas que se encuentran rígidas³¹.

Grupo de investigación

A pesar de sus excelentes características fisicoquímicas y sus notables propiedades ópticas, el uso de derivados de cumarina en química de coordinación de iones lantánidos ha sido muy escaso; primordialmente se han utilizado como sustituyentes en compuestos sensibilizadores de iones lantánidos, sin encontrarse directamente coordinados³².

²⁷ B.-H. Jhun, K. Ohkubo, S. Fukuzumi and Y. You, *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, **4**, 4556-4567

²⁸ S. Mello, R. Becker, A. Macanita, *Journal of Physical Chemistry*, 1994, **98**, 6054-6058

²⁹ B. Wardle, *Principles and applications of photochemistry*, John Wiley and sons, United Kingdom, (2009)

³⁰ N. Kuznetsova, O. Kaliya, *Russian Chemical Reviews*, 1992, **61**, 683-696

³¹ Ramprasad M. and S. P. Bhattacharyya. *Intramolecular Charge Transfer: Theory and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2018

³² Ó. Guzmán, F. González, S. Bernès, M. Flores, J. Ordóñez, H. García, J. Guerrero, W. Qian, N. Aliaga and L. Gasque, *Inorganic Chemistry*, 2018, **57**, 908-911

En 2016, se encontró en nuestro grupo de investigación un ligante derivado de cumarina (3-acetil-4-hidroxicumarina,) que resultó ser una excelente antena y favorece la luminiscencia de los iones lantánidos. Se lograron sensibilizar diez de ellos y de estos, europio, samario, terbio y disprosio son los que obtuvieron los mejores resultados [véase figura 5]. Dichos compuestos presentaron la fórmula general $[\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{ROH})]^{32}$.



Figura 5. Disoluciones en etanol de Cum, y compuestos de Sm(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III) y Tm(III) con dicho ligante ³².

En la literatura se presume que la presencia de grupos OH coordinados al centro metálico disminuye la luminiscencia de los compuestos con iones lantánidos, por lo que en 2020 nuestro grupo reportó compuestos de la forma $[\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{N-N})]$, Ln=Eu, Tb, Dy, Tm. Donde N-N son ligantes neutros donadores por nitrógeno (1,10-fenantrolina (fen) y 4,7-difenil-1,10-fenantrolina(bato)) que sustituyeron las moléculas de agua y disolvente coordinadas al centro metálico de los compuestos. Si bien se logró obtener una mayor eficiencia de la luminiscencia para los compuestos con terbio y europio [véase figura 6], dicha eficiencia no presentó un incremento en el compuesto de tulio ni en el de disprosio. Con apoyo de la literatura, así como de cálculos computacionales, se hizo una nueva suposición donde se postula que tiene un mayor efecto en la luminiscencia la diferencia de energía que hay entre los estados tripletes de los ligantes utilizados y el estado emisor de cada ion respecto a la presencia o ausencia de moléculas de disolvente coordinadas al centro metálico³³.

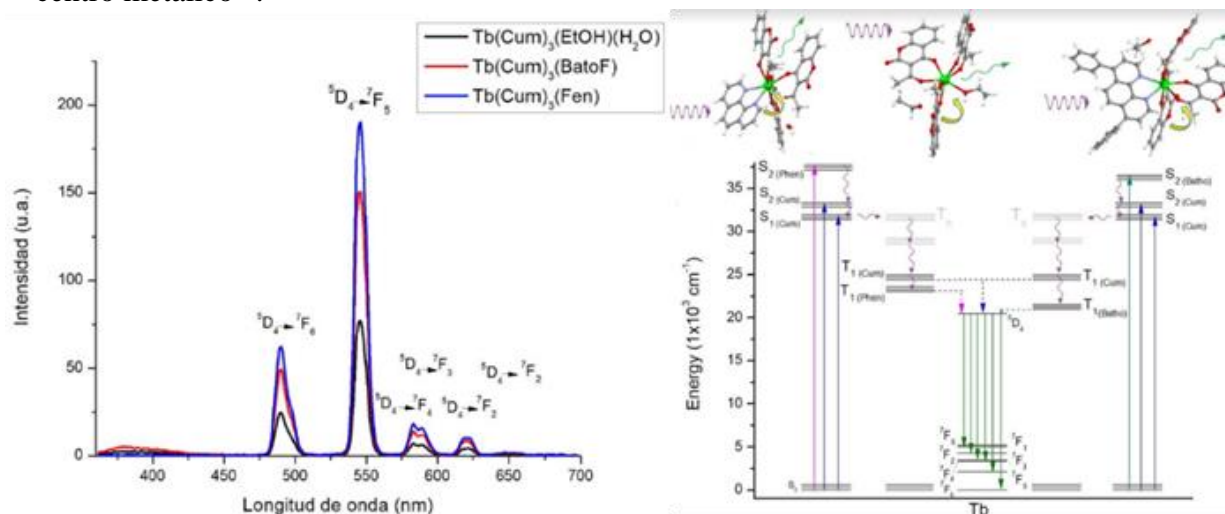


Figura 6. Espectro de emisión de compuestos con terbio sintetizados en el grupo de investigación (izquierda) y esquema con propuesta fotofísica para dichos compuestos (derecha) ³³.

³³ A. Arauzo, L. Gasque, S. Fuertes, C. Tenorio, S. Bernès and E. Bartolomé, *Dalton Transactions*, 2020, **49**, 13671-13684.

En el presente trabajo, se propuso la síntesis y caracterización de compuestos de coordinación con iones lantánidos haciendo uso de dos nuevos ligantes derivados de la cumarina: 3-acetil-7-dietilamino-4-hidroxi-2H-cromen-2-ona (HC7A) y 10-acetil-9-hidroxi-2,3,6,7-tetrahidro-1H, 5H, 11H-pirano[2,3-f]pirido[3,2,1-ij]quinolin-11-ona (HCJul) [véase figura 6] sintetizados por el grupo de investigación a cargo de Dr. Héctor García Ortega, con quienes se han tenido previas colaboraciones.

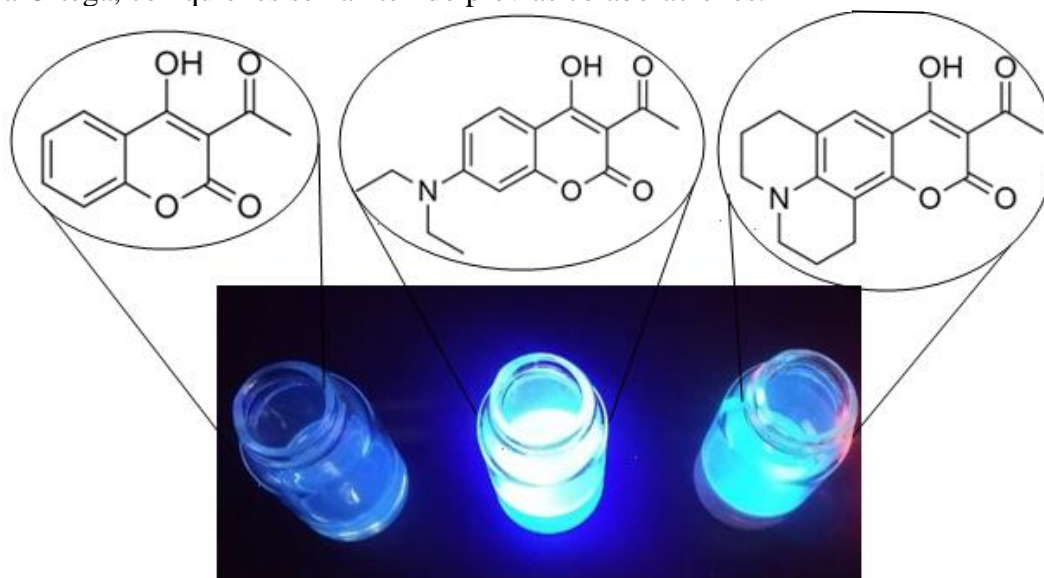


Figura 7. Ligantes derivados de la cumarina —con sus correspondientes estructuras químicas— sintetizados por el grupo de investigación a cargo del Dr. Héctor García Ortega: HCum (izquierda), HC7A (centro) y HCJul (derecha), en diclorometano $5 \times 10^{-3} M$.

Según lo observado en la foto, es posible inferir que ambos ligantes son más luminiscentes respecto a la 3-acetil-4-hidroxicumarina, como consecuencia de la sustitución que presentan en la posición 7, tal que se esperaría actúen como mejores antenas al transferir una mayor cantidad de energía al centro metálico. Para la síntesis, se eligió terbio como el primer lantánido a utilizar, puesto que es uno de los iones que suelen presentar mejor eficiencia de la luminiscencia y emite en el visible, resultando fácil de medir en disolución.

Resultados y discusión

Caracterización de los compuestos $Tb(LC)_3$, $LC=C7A$ y $CJul$

Se obtuvieron tanto los espectros vibracionales de los ligantes (HC7A y HCJul) —cuya asignación de bandas [véase tabla 1] se realizó utilizando como referencia las tablas de Nakanishi³⁴— como los espectros vibracionales de los compuestos $Tb(C7A)_3$ y $Tb(CJul)_3$. En la figura 8 es posible observar la comparación entre los espectros vibracionales de cada compuesto y el de su ligante correspondiente.

³⁴ K. Nakanishi and P. Solomon, *Infrared Absorption Spectroscopy*, Emmerson-Adams Press, 1977.

Tabla 1. Asignación de señales en los espectros vibracionales de HC7A, HCJul, Tb(C7A)₃ y Tb(CJul)₃

Vibración	HC7A (cm ⁻¹)	HCJul (cm ⁻¹)	Tb(C7A) ₃	Tb(CJul) ₃
ν CH ₂ (sustituyente en 7)	2869	2870, 2849	2870	2870, 2870
ν C=O (lactona)	1713	1713	1679	1698
ν C=O (acetilo)	1603	1603	1592	1595
δ _{as} CH ₃	1429	1429	—	1419
ν C-N	1075	1075	1076	1076
Trisustitución del anillo	846, 815	NA	—, 818	NA

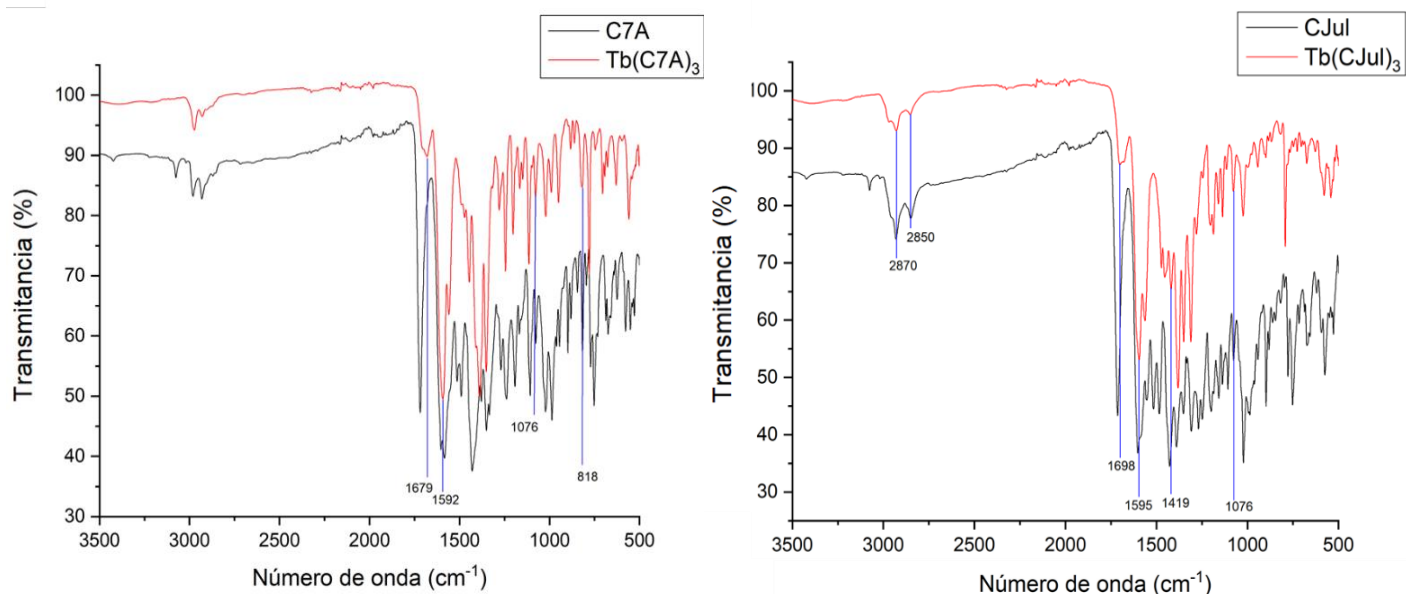


Figura 8. Espectros vibracionales de HC7A con Tb(C7A)₃ (izquierda) y de HCJul con Tb(CJul)₃ (derecha).

Se puede apreciar que ambos compuestos presentan las bandas características de su ligante, con un ligero desplazamiento hacia un menor número de onda por parte de las señales correspondientes a los estiramientos C=O y a la flexión del metilo, como consecuencia de la coordinación de las cumarinas al centro metálico.

Asimismo, se llevó a cabo el análisis elemental de los compuestos Tb(C7A)₃ y Tb(CJul)₃, los resultados se presentan en la tabla 2. Para calcular el porcentaje teórico de cada compuesto se consideró la presencia de dos moléculas de agua coordinadas al centro metálico, con base las estructuras obtenidas previamente por el grupo de investigación mediante difracción de rayos X para el compuesto Tb(Cum)₃, el cual presentó una estructura con número de coordinación 8.

Tabla 2. Análisis elemental de $Tb(CL)_3 \cdot 2H_2O$. Porcentajes teóricos, experimentales y de error.

Elemento	$Tb(C7A)_3 \cdot 2H_2O$			$Tb(CJul)_3 \cdot 2H_2O$		
	% Teo	% Exp	% Error	% Teo	% Exp	% Error
C	53.10	52.51	1.10	56.20	55.01	2.12
H	5.15	5.18	0.50	4.81	4.82	0.20
N	4.13	4.23	2.40	3.86	3.77	2.30

Espectroscopía de absorción

Se obtuvieron los espectros de absorción de las cumarinas tanto en su forma protonada (HCum, HC7A y HCJul) como desprotonada (Cum, C7A, CJul) —esto realizado con metóxido de sodio en cantidades estequiométricamente equivalentes a la cantidad de ligante presente en la disolución— en etanol y diclorometano, a una concentración de 1.25×10^{-5} mol/L. Debido a que presentaron espectros iguales en ambos disolventes, abajo únicamente, se presentan los espectros obtenidos en etanol [véase figura 9].

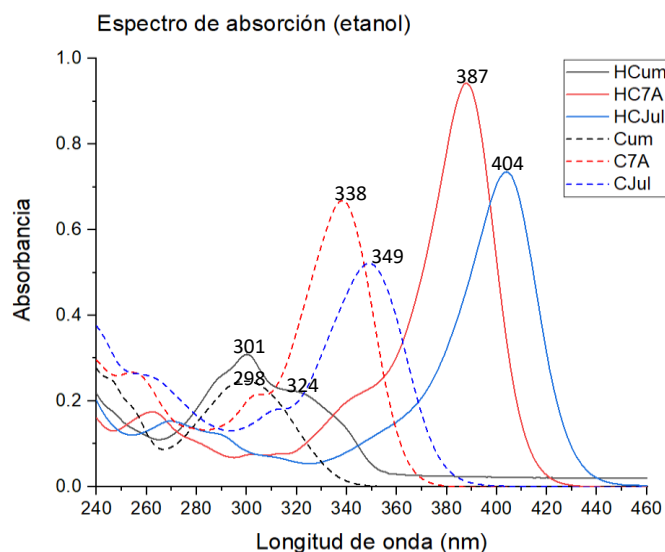


Figura 9. Espectros de absorción de las cumarinas en etanol.

Se puede observar que C7A es la cumarina que presenta una mayor absorbancia de las tres, seguida de CJul. Como era de esperarse, la sustitución en 7 de estos compuestos con grupos electrodonadores genera tanto un corrimiento al rojo como un incremento en la absorbancia, como consecuencia de un mayor efecto ICT inducido por la presencia de los grupos electrodonadores en la posición 7. CJul es la cumarina presenta el mayor corrimiento al rojo.

Si se comparan los espectros de absorción de las especies protonadas contra los de las especies desprotonadas, se observa un desplazamiento de los máximos de absorción a menores longitudes de onda, así como una menor intensidad de la señal. Esto probablemente se deba a la pérdida del efecto ICT por la presencia de una carga negativa que se distribuye entre los sustituyentes de carbonos 3 y 4 de la molécula orgánica.

A continuación en la figura 10 se muestran los espectros de absorción para los compuestos con terbio en etanol, con una concentración de 5×10^{-5} mol/L.

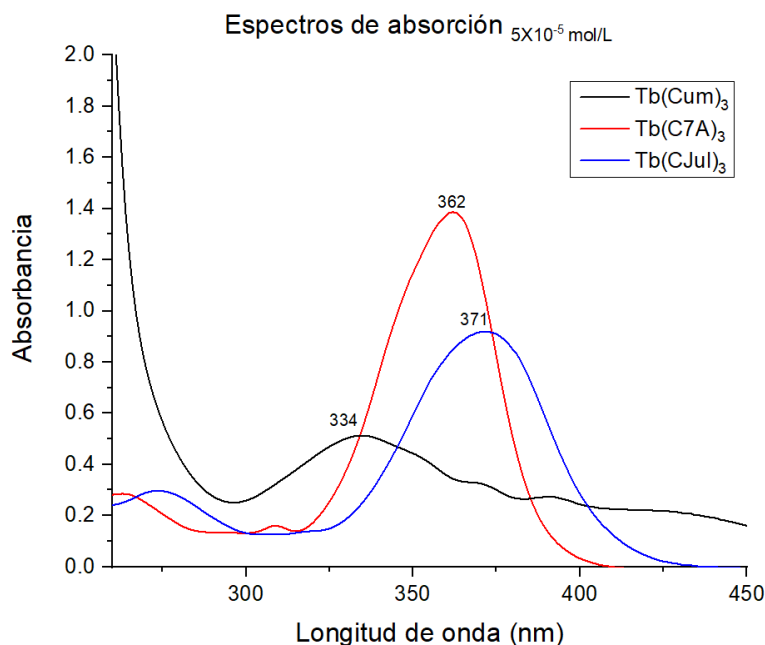


Figura 10. Espectros de absorción de Tb(Cum)₃ y Tb(LC)₃ en etanol.

En el caso del compuesto Tb(Cum)₃, los máximos de absorción presentan la misma longitud de onda que el ligante libre —tanto en la forma protonada (HCum) como desprotonada (Cum)—. En el caso de Tb(C7A)₃ y Tb(CJul)₃, el máximo de absorción presentado por cada uno de estos compuestos corresponde a una longitud de onda intermedia entre el máximo de absorción del ligante correspondiente protonado y el máximo de absorción del ligante desprotonado. Esto podría ser un indicio sobre el tipo de enlace que hay entre el ligante y el centro metálico, pues si bien estos son considerados predominantemente iónicos (lo cual supondría que el ligante se comportara como lo hace cuando se encuentra desprotonado) suele haber presencia de cierto carácter covalente que supondría la compartición de la densidad electrónica del ligante desprotonado hacia el centro metálico y un comportamiento más similar a las especies protonadas.

De los compuestos con terbio, Tb(C7A)₃ es el compuesto con la mayor absorción, seguido de Tb(CJul)₃ y el menor valor lo obtiene Tb(Cum)₃, siguiendo la tendencia de las cumarinas sin coordinar.

Fotoluminiscencia en disolución.

A continuación, en la figura 11 se presentan los espectros de emisión obtenidos para las cumarinas —protonadas (líneas sólidas) y desprotonadas (líneas punteadas)—, tanto en diclorometano como en etanol con una concentración de 5×10^{-5} mol/L.

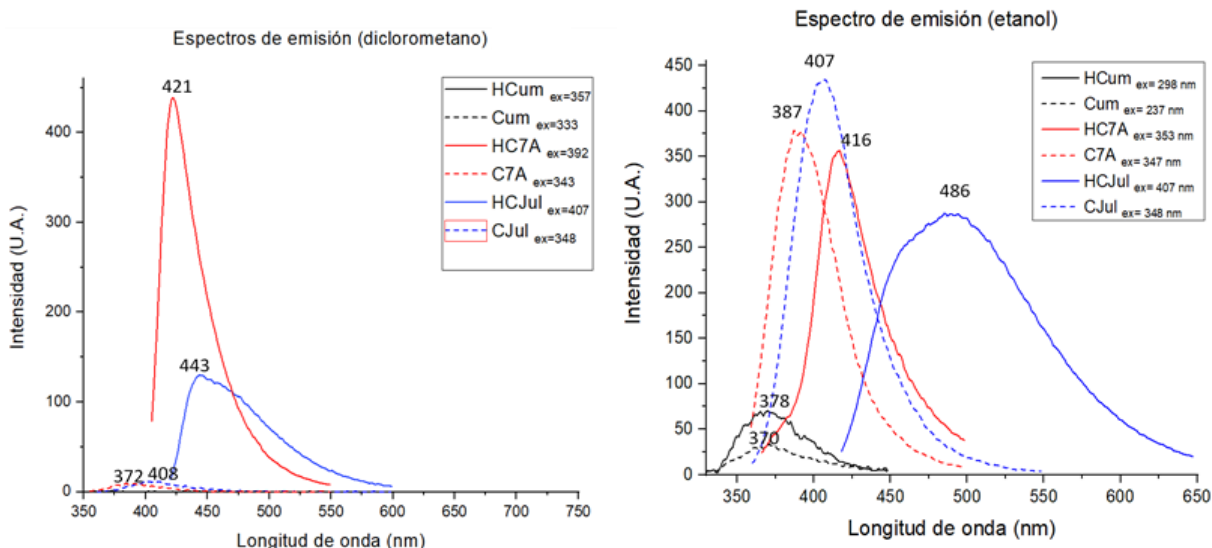


Figura 11. Espectros de emisión de las cumarinas en diclorometano (izquierda) y etanol (derecha).

En ambos disolventes, los ligantes C7A y CJul presentaron una mayor intensidad de emisión respecto a Cum. Con base en la literatura, se sabe que esto es consecuencia de la sustitución en la posición 7 que favorece el ICT. También es posible observar que la diferencia entre la intensidad de emisión de las cumarinas sustituidas en 7 y Cum, es menor en etanol que en diclorometano, debido a que el estado generado por el ICT se ve más estabilizado en un disolvente polar; generando una menor diferencia de energía entre el estado basal y el estado excitado en la cual la pérdida de energía de los electrones excitados se ve favorecida por decaimientos no radiativos.

En ambos disolventes, las especies desprotonadas presentan un corrimiento al azul respecto a las especies protonadas. En diclorometano, se observa que HC7A y HCJul al estar desprotonadas presentan una considerable caída en su emisión, mientras que en etanol existe un pequeño aumento en la intensidad de esta. La caída de emisión en diclorometano podría ser consecuencia de una micro precipitación del ligante desprotonado debido a la baja solubilidad de la especie iónica en un disolvente tan poco polar.

A continuación, en la figura 12 se presentan los espectros de emisión de $Tb(Cum)_3$ y de $Tb(LC)_3$ en etanol con una concentración de 5×10^{-5} mol/L.

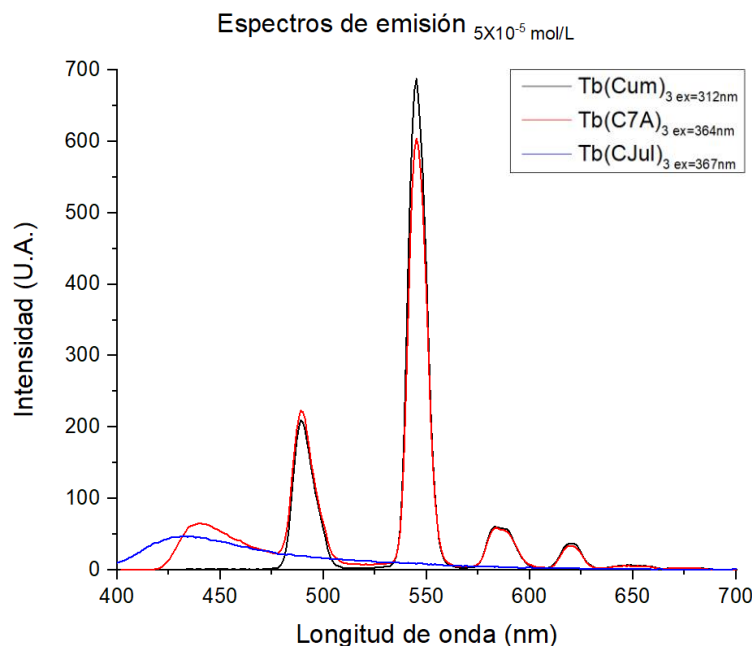


Figura 12. Espectros de emisión de Tb(Cum)_3 y de Tb(C7A)_3 en etanol.

Para los compuestos de terbio se puede observar que tanto Tb(C7A)_3 como Tb(Cum)_3 presentan el espectro de emisión característico del terbio, con la banda hipersensitiva correspondiente a la transición $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ en 545 nm. En contraste, Tb(CJul)_3 presenta solamente una banda en 430 nm, correspondiente a la emisión del ligante. Si bien tanto Cum como C7A presentan transferencia de energía al centro iónico, C7A no es una antena tan eficiente porque a pesar de presentar por sí sola una absorbancia y una fluorescencia mucho mayores a Cum, Tb(C7A)_3 presenta una emisión menos intensa que Tb(Cum)_3 ; además, Tb(C7A)_3 presenta una banda poco intensa alrededor de 440 nm que podría corresponder al ligante mientras que Tb(Cum)_3 no presenta emisión alguna en la parte del espectro correspondiente al ligante. Para Tb(CJul)_3 , se puede concluir que la transferencia de energía al centro metálico no es buena y por ello únicamente se observa la emisión de CJul.

Es importante mencionar que, si bien los resultados de los espectros de absorción de los ligantes sin coordinar y los compuestos de coordinación son consistentes entre ellos, que el espectro de absorción de C7A sea más intenso que el espectro de absorción de CJul es un resultado inesperado; dado que, a diferencia de CJul, C7A presenta una amina con rotación libre en la posición 7, es posible que presente otro estado conocido como “twisted intramolecular charge transfer” (TICT) el cual provocaría un apagamiento de la luminiscencia al disminuir más la diferencia de energía entre el estado basal y excitado de la molécula y favoreciendo la pérdida de energía por decaimientos no radiativos. Estudios previos realizados por nuestros colaboradores habían concluido que CJul presentaba tanto una mayor intensidad de absorción como de emisión respecto a C7A. Sus resultados se muestran en la figura 13.

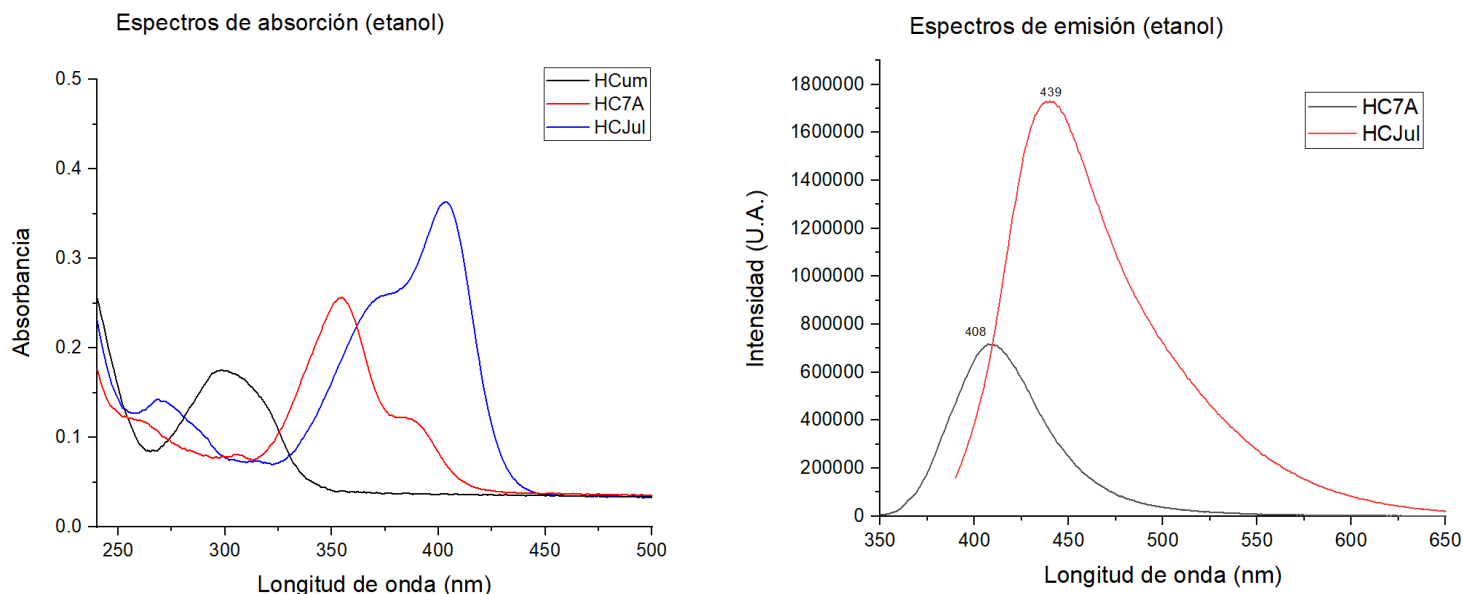


Figura 13. Espectros de absorción (izquierda) y de emisión (derecha) de HCum, HC7A y HCJul en etanol realizados por el grupo de investigación a cargo del Dr. Héctor García Ortega.

Es posible observar que mientras en el espectro de emisión realizado para este trabajo el máximo del ligante CJul se encuentra en 486 nm, en el espectro realizado por nuestros colaboradores este se encuentra en 439 nm. La diferencia con que se realizaron ambos espectros fue de casi tres meses, debido a las dificultades derivadas de la pandemia de SARS-COV-2. En ese lapso se pudo observar que el compuesto CJul se tornó de un color amarillo claro a uno naranja oscuro, lo cual lleva a suponer que podría haber una descomposición del ligante que provoque una pérdida de su intensidad de emisión. Por lo tanto, es necesario realizar más pruebas para poder obtener resultados concluyentes.

Cálculos computacionales para los tripletes para C7A y CJul.

Como se mencionó en la introducción, es bien sabido que existen diversos factores que influyen en la eficiencia de la luminiscencia de compuestos de coordinación con iones lantánidos. En este caso la hipótesis sostenía que la absortividad molar que presentaran las antenas tendría un efecto notable en la eficiencia de la luminiscencia, pero los resultados resultaron desalentadores —siendo que Tb(Cum)₃ fue el compuesto con mayor intensidad de emisión a pesar de poseer como antena la cumarina que presentaba la menor intensidad de absorción y contrario a la hipótesis planteada inicialmente, donde los compuestos con CJul y C7A presentarían una mayor intensidad de emisión—. Latva et al ¹⁹, sostienen que la diferencia de energía entre el estado triplete T₁ del ligante y el estado emisivo del ion lantánido es uno de los factores más influyentes en la eficiencia de la luminiscencia de estos compuestos. Con base en este enunciado, se procedió a realizar una estimación de dicha diferencia de energía con la ayuda de cálculos computacionales, ya que la obtención experimental de los estados tripletes de moléculas orgánicas es costosa y complicada —debido a que la transición S₀→T₁ está prohibida por el cambio de espín, es muy difícil fotoexcitar los estados T₁ directamente, y como la desactivación de estos estados suele

darse por mecanismos no radiativos (procesos más rápidos que la fosforescencia), para su obtención suelen ser necesarias temperaturas cercanas a 77K que “congelen” los modos vibracionales y desactiven la pérdida de energía por estos mecanismos³⁵. El cálculo computacional para HCum, se había llevado a cabo previamente en el grupo de investigación³² con un valor resultante de 407 nm (24570 cm^{-1}).

Para encontrar el triplete de HC7A y HCJul se llevó a cabo una optimización de su geometría y posteriormente el cálculo TD-DFT para el funcional B3LYP haciendo uso de la base 6311-g (d, p). Para simular los espectros de excitación electrónica de sistemas moleculares, los estados excitados deben de ser calculados empleando un método teórico adecuado para la geometría de equilibrio del estado fundamental electrónico; para esto, a nivel general se reconoce que el más destacado y ampliamente utilizado es el método TD-DFT, especialmente cuando se usa en combinación de funcionales estándar B3LYP. De hecho, para compuestos orgánicos heterocíclicos con múltiples insaturaciones, algunos autores parecen aceptar que este nivel de teoría puede proporcionar estructuras adecuadas, ya que ha demostrado una particular utilidad en los casos de transferencia de carga intramolecular. También, optar por este método provee la ventaja de calcular energías de transición tomando las geometrías y las frecuencias armónicas vibracionales calculadas a partir de TD-DFT, lo que posibilita una precisa descripción de las transiciones electrónicas que, en general, difiere ínfimamente de los resultados experimentales^{36,37}.

Además, en oposición a CIS y CAS-SCF, se presume que TD-DFT proporciona una descripción más precisa y equilibrada de espectros electrónicos completos²⁷; por lo tanto, como primer parámetro para determinar la exactitud del cálculo, se compararon los espectros de absorción teóricos y calculados de ambos compuestos [véase figura 14].

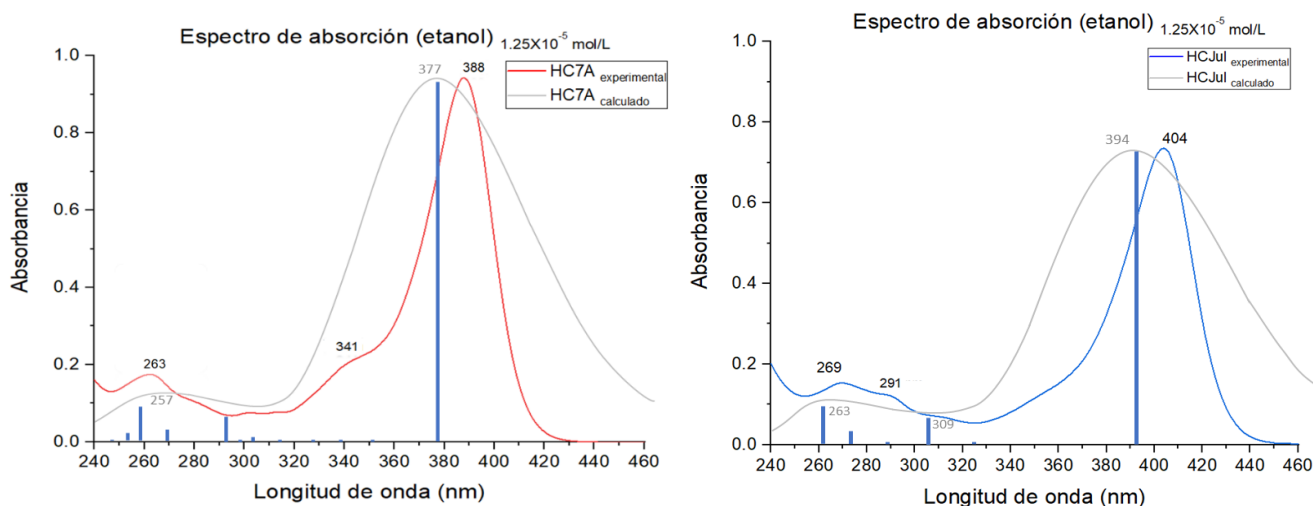


Figura 14. Espectros de absorción experimental y calculado de HC7A(izquierda) y HCJul(derecha) en etanol.

³⁵ S. Reineke, M. Baldo, *Scientific Reports*, 2014, **4**, 3797

³⁶ P. Comba, *Modeling of molecular properties*, John Wiley & Sons, 2011

³⁷ S. Grimme and E.I. Izgorodina, *Chemical physics*, 2004, **305**, 223-230.

Como se puede observar, el método TD-DFT utilizando el funcional B3LYP logra reproducir los máximos de absorción de las moléculas evaluadas con una diferencia, con respecto a los espectros experimentales, sumamente pequeña. Esto se considera lo suficientemente preciso para hablar de una buena aproximación del cálculo y de un buen desempeño del método computacional.

En la tabla 3 se presenta la diferencia de energía que hay entre el estado triplete y el estado emisor del terbio.

Tabla 3. Diferencia de energía entre el estado triplete de la antena y el estado emisor de terbio.

Compuesto	E_{T1} (nm)	E_{T1} (cm^{-1})	E_{Ln} (nm)	E_{Ln} (cm^{-1})	ΔE_{T1-Ln} (cm^{-1})
Tb(Cum) ₃	410	24390	488	20491	3898
Tb(C7A) ₃	514	19429			-1061
Tb(CJul) ₃	556	17962			-2529

Como se puede ver, el único ligante con una buena sensibilización del Terbio sería Cum, puesto que en el caso de C7A y de CJul el estado triplete del ligante queda por debajo del estado emisor del terbio, y no sería posible una transferencia de energía por parte de este estado. Experimentalmente el compuesto que efectivamente demostró ser mejor antena fue Cum. Aunque sí existe una transferencia de energía por parte de la antena en Tb(C7A)₃, también se observa una banda correspondiente a la emisión del ligante dando a suponer que dicha transferencia no es muy eficiente y finalmente se observó que no hay transferencia de energía alguna en los compuestos con CJul.

Si bien el estado triplete de HC7A se encuentra por debajo del estado emisor del terbio y no debería haber una transferencia de energía que permitiera observar la emisión correspondiente al terbio, es importante recordar que, aunque no suele ser algo muy favorecido, la transferencia de energía hacia el centro metálico también puede darse a partir del estado S_1 del ligante al estado emisor del lantánido y dicha transferencia está más favorecida cuando S_1 presenta largos tiempos de vida y se encuentra a una distancia energética razonable del estado emisor del ion lantánido. De los espectros de emisión de las cumarinas se sabe que el estado S_1 de HC7A se encuentra a menor energía que el estado S_1 de HCum, tal que la transferencia de energía $S_{1L} \rightarrow Ln$ (Ln = estado emisor del ion lantánido) es mejor para HC7A que para HCum. Si a esto se le suma que HC7A presenta una absorbancia y fluorescencia mucho mayor que a la de HCum, es posible explicar que la intensidad de emisión de Tb(C7A)₃ sea similar a la emisión de Tb(Cum)₃.

Una vez obtenido que los ligantes presentaban estados T_1 de menor energía a la requerida por terbio, se propuso que estas antenas fuesen eficientes para la sensibilización de iones lantánidos que presenten estados emisivos de menor energía, como el Nd, que presenta emisión en el infrarrojo cercano [véase tabla 4].

Tabla 4. Diferencia de energía entre el estado triplete de la antena y el estado emisor (NIR) de neodimio.

Ligante	E _{T1} (nm)	E _{T1} (cm ⁻¹)	E _{Nd} (nm)	E _{Nd} (cm ⁻¹)	ΔE _{T1-Nd} (cm ⁻¹)
HCum	410	24390	874	11441.65	12948
HC7A	514	19429			7988
HCJul	556	17962			6520

Observando las diferencias de energía que hay entre T₁ de HC7A y HCJul con neodimio, se esperaría que Nd(CJul)₃ fuera el compuesto más luminiscente, seguido de Nd(C7A)₃ y con una mejor eficiencia en la luminiscencia respecto a Nd(Cum)₃. Considerando esto, se llevó a cabo la síntesis, caracterización y medición de los tres compuestos con neodimio.

Caracterización de los compuestos Nd(LCum)₃, LCum=C7A y CJul.

Se obtuvieron los espectros vibracionales de Nd(C7A)₃ y Nd(CJul)₃ (el compuesto con Cum fue reportado con anterioridad por el grupo de investigación). Dichos espectros resultaron ser análogos a los de los compuestos con terbio; en la tabla 5 se presentan las bandas de interés obtenidas en los espectros para HC7A, HCJul, Nd(C7A)₃ y Nd(CJul)₃.

Tabla 5. Asignación de señales en los espectros vibracionales de HC7A, HCJul, Nd(C7A)₃ y Nd(CJul)₃

Vibración	HC7A (cm ⁻¹)	HCJul (cm ⁻¹)	Nd(C7A) ₃ (cm ⁻¹)	Nd(CJul) ₃ (cm ⁻¹)
ν CH ₂ (sustituyente en 7)	2869	2870, 2849	2873	2847
ν C=O (lactona)	1713	1713	1688	1672
ν C=O (acetilo)	1603	1603	1593	1592
δ _{as} CH ₃	1429	1429	-	1420
ν C-N	1075	1075	1077	1076
Trisustitución del anillo	846, 815	NA	816, 860	NA

Se llevó a cabo el análisis elemental de los compuestos Nd(C7A)₃ y Nd(CJul)₃; los resultados se presentan en la tabla 6. Para calcular el porcentaje teórico de cada compuesto se consideró la presencia de tres moléculas de agua coordinadas al centro metálico considerando la estructura de difracción de rayos X presentada por los compuestos de neodimio previamente sintetizados en el grupo de investigación.

Tabla 6. Análisis elemental de Nd(C7A)₃ y Nd(CJul)₃. Porcentajes teóricos, experimentales y de error.

Elemento	Nd (C7A) ₃ ·3H ₂ O			Nd(CJul) ₃ ·3H ₂ O		
	% Teo	% Exp	% Error	% Teo	% Exp	% Error
C	52.93	52.51	0.79	55.65	55.01	1.16
H	5.33	5.18	2.89	4.86	4.82	0.83
N	4.11	4.23	2.83	3.89	3.77	3.18

Espectroscopía de absorción de los compuestos $\text{Nd}(\text{LC})_3$, $\text{LC}=\text{C7A}$ y CJul .

En la figura 15 se presentan los espectros de absorción para los compuestos $\text{Nd}(\text{LC})_3$.

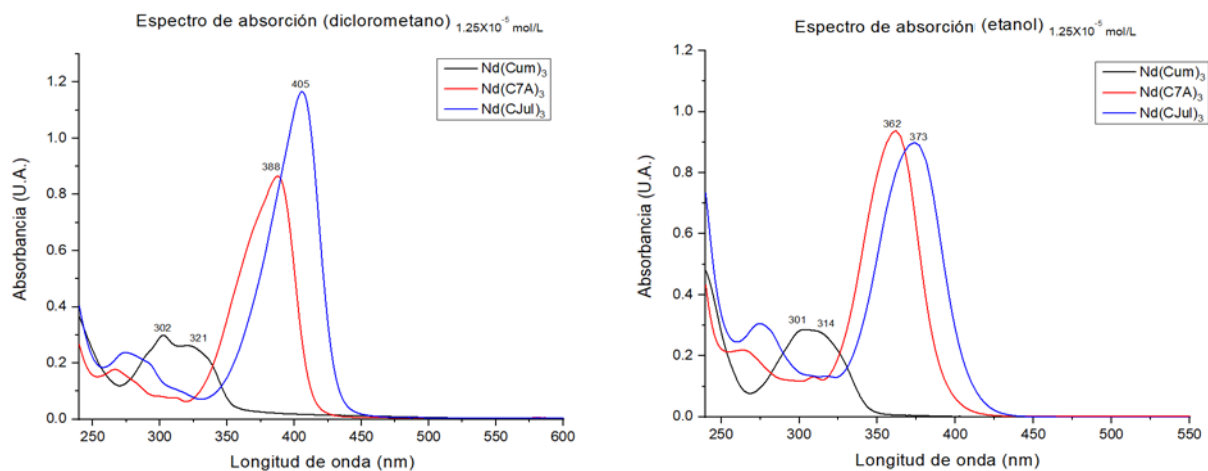


Figura 15. Espectros de absorción de $\text{Nd}(\text{Cum})_3$ y $\text{Nd}(\text{LC})_3$ en CHCl_2 (izquierda) y en EtOH (derecha).

Se puede observar que para $\text{Nd}(\text{Cum})_3$ tanto en diclorometano como en etanol los máximos de absorción se encuentran a la misma longitud de onda que los máximos del ligante no coordinado, tanto para la especie protonada como la desprotonada. En el caso de C7A y de CJul se observa que, al igual que para los compuestos de terbio, el máximo de absorción presentado por cada uno de los compuestos corresponde a una longitud de onda intermedia entre el máximo de absorción del ligante protonado y el máximo de absorción del ligante desprotonado. Respecto a la intensidad de absorción, se observa que $\text{Nd}(\text{C7A})_3$ y $\text{Nd}(\text{CJul})_3$ absorben más energía que $\text{Nd}(\text{Cum})_3$.

Para los compuestos con C7A y CJul se observa un corrimiento a menores longitudes de onda en etanol respecto a los espectros en diclorometano; esto debido a que, en un disolvente polar, la molécula polarizada se estabiliza más y genera una mayor diferencia entre los estados en los cuales acontece la transición electrónica.

Fotoluminiscencia en sólido de los compuestos $\text{Nd}(\text{LC})_3$, $\text{LC}=\text{C7A}$ y CJul .

Debido a que en el equipo disponible no es posible observar emisiones en el infrarrojo (que es donde se encuentran las bandas más representativas del neodimio) toda vez que los compuestos de coordinación con los iones lantánidos que emiten en el NIR suelen apagar su emisión en disolución, únicamente se realizaron los espectros de emisión de estos compuestos en estado sólido. En la figura 16 se presentan los espectros de emisión en estado sólido de los compuestos con neodimio.

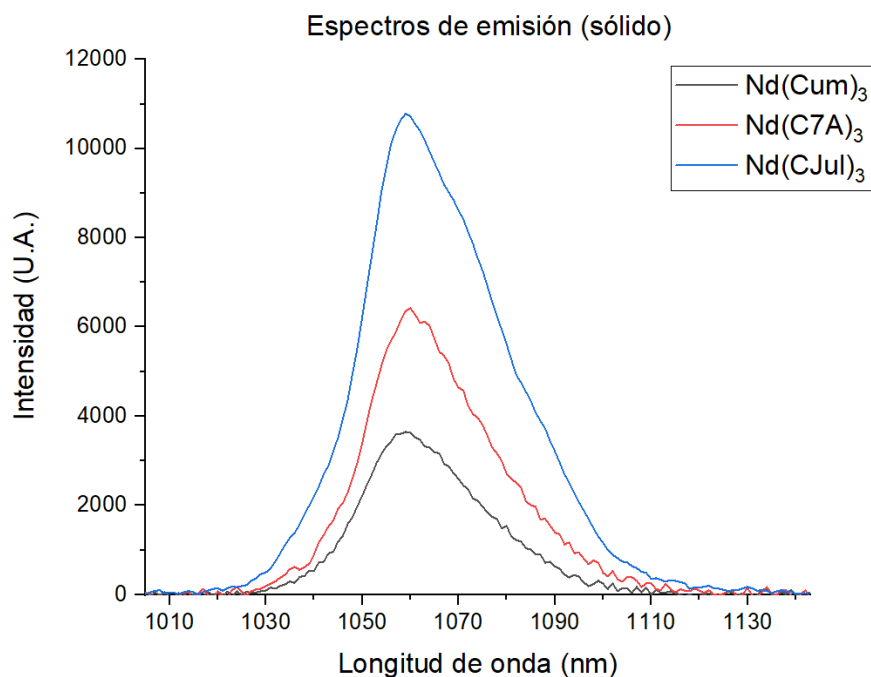


Figura 16. Espectros de emisión de $Nd(Cum)_3$ y $Nd(LC)_3$ en estado sólido.

En estos espectros se observa que sí hay una emisión por parte del neodimio en los tres compuestos, y por ende una transferencia de energía de la antena al centro metálico. Si bien en estado sólido dichos espectros no son comparables de manera absoluta, semicuantitativamente es posible notar que, de los tres compuestos, $Nd(CJul)_3$ presenta la mayor intensidad de emisión, seguido de $Nd(C7A)_3$ y por último $Nd(Cum)_3$ con la menor intensidad. Estos resultados son consistentes con la propuesta que se hizo una vez obtenidas las diferencias de energía entre los estados tripletes calculados para los ligantes y el estado emisor de los diferentes iones lantánidos, lo cual supondría que, en efecto, este es un parámetro para tomar en cuenta cuando se busca diseñar compuestos luminiscentes con lantánidos.

Con base en estos resultados, se propondría utilizar tanto C7A como CJul en otros metales que presenten emisión en el NIR.

CONCLUSIONES

- Se llevó a cabo la síntesis de cuatro nuevos compuestos de coordinación con iones lantánidos y se realizaron estudios de fotoluminiscencia. Se espera poder llevar a cabo su completa caracterización una vez que las condiciones laborales lo permitan.
- Debido a que en los espectros de absorción y emisión de los ligantes se obtuvieron resultados diferentes a lo esperado y a lo obtenido por el grupo de colaboración a

cargo de la síntesis del ligante, es importante volver a realizar estas mediciones y con nuevos lotes de C7A y CJul; así como considerar otros estudios para verificar la estabilidad y pureza de los compuestos.

- Se observó que el uso de C7A y CJul con neodimio, mejora la eficiencia de su luminiscencia. Además, los resultados obtenidos son consistentes con la propuesta planteada a partir de los cálculos computacionales que fueron realizados.
- Con base en los resultados obtenidos, se esperaría que al sintetizar nuevos compuestos con lantánidos que presenten emisiones en el infrarrojo cercano (Yb, Sm) se obtenga una mayor eficiencia de la luminiscencia con estos compuestos respecto a los análogos sintetizados con Cum.
- El uso de cálculos computacionales “low cost” para la obtención del estado triplete de los ligantes libres y el cálculo de $\Delta E_{T_{1L}-L_n}$ promete ser una buena herramienta que permita hacer predicciones rápidas para la eficiencia de la luminiscencia de compuestos de coordinación con iones lantánidos.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Reactivos y disolventes

Los ligantes fueron sintetizados por el grupo de investigación a cargo del Dr. Héctor García Ortega, en la unidad de posgrado de la Facultad de Química.

En la síntesis de los compuestos de coordinación se utilizaron las sales $Ln(NO_3)_3 \cdot XH_2O$ ($Ln = Tb, Nd$) (Sigma Aldrich), una solución 0.5 M de metóxido de sodio (Sigma Aldrich) y etanol grado reactivo 99.9% (JT Baker).

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

Equipos

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

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

- Espectrómetro FTIR Spectrum 400 de Perkin Elmer. Unidad de Servicios de Apoyo a la Industria y a la Investigación (USAII). Edificio H- Mario Molina, Facultad de Química de la UNAM.

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

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

-Fotoluminiscencia en estado sólido: Espectrofluorómetro Edinburgh Instruments FSP920, Universidad Autónoma Metropolitana (UAM-I).

Metodología

1) Cálculos Teóricos:

Los cálculos fueron realizados en Gaussian 16 con GV 05. Se utilizó DFT B3LYP con la base 6-311G+d (p) y SMD con *etanol* como disolvente.

- I) Optimización de geometría
- II) TD-DFT (N=8, singuletes y tripletes)

2) Síntesis de Tb(C7A)₃ y Tb(CJul)₃, Nd(C7A)₃ y Nd(CJul)₃:

Se disolvió 1 mmol del ligante derivado de cumarina (L=C7A, CJul) en etanol, se desprotonó con metóxido de sodio (6mL de una solución 0.5M) y se adicionó 0.33 mmol de Ln(NO₃)₃XH₂O previamente disuelto en etanol. Se dejó 6h a 60 °C (24h en el caso de los compuestos con neodimio). El producto se evaporó hasta dejar aproximadamente 5mL y precipitó con agua destilada; se filtró y dejó secar.

3) Estudios de luminiscencia:

Para los espectros de absorción de LCum y Tb(LCum)₃, se prepararon disoluciones 1.25x10⁻⁵ mol/L en etanol HPLC; para los espectros de emisión, y , las disoluciones fueron 5x10⁻⁵ mol/L.