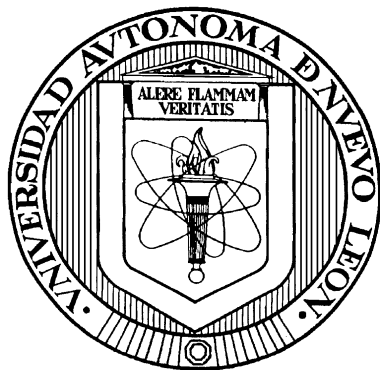


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**DISEÑO DE SISTEMAS MOLECULARES: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y
ESTUDIO DE PROPIEDADES FOTOLUMINISCENTES DE COMPLEJOS DERIVADOS DE
LIGANDOS TIPO POLIOXAAZA CON LANTÁNIDOS**

Por

SARA LUISA RODRÍGUEZ DE LUNA

Como requisito parcial para obtener el Grado de DOCTOR EN CIENCIAS con

Orientación en Química de los Materiales

Abril, 2013

DISEÑO DE SISTEMAS MOLECULARES: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ESTUDIO DE PROPIEDADES FOTOLUMINISCENTES DE COMPLEJOS DERIVADOS DE LIGANDOS TIPO POLIOXAAZA CON LANTÁNIDOS

DIRECTOR

Dra. Perla Elizondo Martínez

CO-DIRECTOR

Dr. Sylvain Bernès Flouriot

PRESIDENTE

SECRETARIO

VOCAL

VOCAL

VOCAL

SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Dra. Teresa Garza González

RESUMEN

Sara Luisa Rodríguez de Luna Fecha de Graduación: Mayo, 2013

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: DISEÑO DE SISTEMAS MOLECULARES: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ESTUDIO DE PROPIEDADES FOTOLUMINISCENTES DE COMPLEJOS DERIVADOS DE LIGANDOS TIPO POLIOXAAZA CON LANTÁNIDOS

Número de páginas:	Candidato para el grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales
--------------------	--

Propósito y método de estudio: El proyecto de tesis se enfocó primeramente a la síntesis de complejos de Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III) y Ho(III) vía directa o por plantilla, a partir de nuevos macrociclos tipo polioxaaza **L1'**, **L1''**, **L1'''**, **L2**, **L3** y el tipo criptando **L4**. Estos últimos se obtuvieron mediante condensación del precursor 2,6-bis(2-formifenoximetil)piridina (**L**) con distintas aminas. Los compuestos se caracterizaron por AE, TGA, espectroscopía, UV, IR y H RMN. Posteriormente se evaluaron las propiedades fotoluminiscentes de los compuestos sintetizados, incluyendo al precursor **L** y sus complejos, mediante el estudio de sus espectros de absorción y excitación-emisión, además de evaluar su rendimiento cuántico para aquellos que resultaron con propiedades fotoluminiscentes de acuerdo al análisis de los espectros. La estimación del rendimiento cuántico se llevó a cabo mediante el método óptico de muestras diluidas y por esfera de integración.

Contribuciones y conclusiones: Los resultados de la caracterización mediante las diferentes técnicas demuestran por una parte que los macroligandos **L1'**, **L1''**, **L1'''**, **L2**, **L3** y **L4** se sintetizaron exitosamente por condensación base de Schiff vía directa. Por otra parte la obtención de los complejos con los lantánidos Ln [Ln= Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III) y Ho(III)] de **L1'**, **L2**, **L3** y **L4** con fórmula general $[C_{24}H_{23}N_3O_3(NO_3)_3(H_2O)_3Ln]$, $[C_{48}H_{46}N_8O_2(NO_3)_3(H_2O)_2Ln]$, $[C_{37}H_{31}N_5O_2(NO_3)_3(H_2O)_2Ln]$ y $[C_{75}H_{81}N_{11}O_9(NO_3)_3(H_2O)_{10}Ln]$ respectivamente. Para el caso de **L1'** y **L4** se obtuvieron vía directa y para los de **L2** y **L3** por plantilla. El estudio de propiedades fotoluminiscentes a los compuestos sintetizados, arrojó que los ligandos **L**, **L1'**, **L2** y **L3** presentan intensidad emisiva relativamente alta, lo que sugiere que se pueden potencializar como fluorosensores hacia diversas especies, asimismo, **L**, **L1'** y **L4** resultaron mejores antenas colectoras de luz para la sensibilización de los lantánidos en sus complejos ya que la intensidad luminiscente en las señales características de los lantánidos se vieron intensificadas.

FIRMA DEL ASESOR: _____ FIRMA DEL CO-ASESOR: _____

ÍNDICE

	PÁGINA
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	
1. DISEÑO DE SISTEMAS MOLECULARES	2
1.1 Generalidades de los Sistemas Moleculares con Lantánidos	3
1.2 Lantánidos	7
1.3 Dadores Orgánicos	9
1.3.1 Características Generales de los Macrociclos	10
1.3.2 Métodos de Obtención de Macrociclos y sus Complejos	13
1.4 Propiedades Fotoluminiscentes de los Sistemas Moleculares a Base de Lantánidos	17
1.5 Aplicaciones de los Sistemas Moleculares a Base de Lantánidos	23
1.5.1 Aplicaciones Médicas	23
1.5.2 Aplicaciones Tecnológicas	24
1.5.3 Aplicaciones Medioambientales	25
1.6 Antecedentes	28
1.7 Hipótesis	45
1.8 Objetivos	45
1.8.1 Objetivo General	45
1.8.2 Objetivos Específicos	45
CAPÍTULO II: METODOLOGÍA	
2.1 Disolventes, Reactivos y Equipos Utilizados	48
2.1.1 Disolventes	48
2.1.2 Reactivos	49
2.1.3 Equipos	50
2.2 Metodología General	52
2.3 Técnicas de Caracterización	54
2.4 Síntesis de Compuestos	58
2.4.1 Síntesis de Ligandos	58
2.4.1.1 Síntesis de Ligandos Precursores 2,6-bis(2-formifenoximetil)piridina, <i>N,N'</i> -bis(2-aminobencil)etilendiimina y <i>N,N',N''</i> (2-aminobencil)tris-(2-aminoetil)imina	58
2.4.1.2 Síntesis de Ligandos L1', L1'' y L1'''	58
2.4.1.3 Síntesis del Ligando L2	61
2.4.1.4 Síntesis del Ligando L3	62
2.4.1.5 Síntesis del Ligando L4	63
2.4.2 Síntesis de los Complejos	64
2.4.2.1 Complejos de L1', L1'' y L1'''	65

	PÁGINA
2.4.2.2 Complejos de L2	66
2.4.2.3 Complejos de L3	67
2.4.2.4 Complejos de L4	68
2.5 Estudio de las Propiedades Fotoluminiscentes de Ligandos y Complejos	70

CAPÍTULO III: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Síntesis de Ligandos Precursores 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina, <i>N,N'</i>-bis(2-aminobencil)etilendiimina y <i>N,N',N''</i>(2-aminobencil)tris-(2-aminoetil)imina	73
3.2 Síntesis y Caracterización de los Ligandos L1', L1'' y L1''' y sus Complejos	75
3.3 Síntesis y Caracterización del Ligando L2 y sus Complejos	82
3.4 Síntesis y Caracterización del Ligando L3 y sus Complejos	89
3.5 Síntesis y Caracterización del Ligando L4 y sus Complejos	93
3.6 Estudio de Propiedades Fotoluminiscentes de los Compuestos	98
3.6.1 Análisis por Espectroscopia de Fluorescencia de L y sus Complejos	99
3.6.2 Análisis por Espectroscopia de Fluorescencia de L1' y sus Complejos	108
3.6.3 Análisis por Espectroscopia de Fluorescencia de L2 y sus Complejos	111
3.6.4 Análisis por Espectroscopia de Fluorescencia de L3 y sus Complejos	115
3.6.5 Análisis por Espectroscopia de Fluorescencia de L4 y sus Complejos	117
3.7 Difracción de Rayos X de Monocristal	121
3.7.1 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina (L)	121
3.7.2 Complejos de Dy(III) y Eu(III) Derivados del Precursor L	123

CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES

CAPÍTULO V: PERSPECTIVAS Y TRABAJO FUTURO

BIBLIOGRAFÍA

LISTA DE TABLAS

TABLA		PÁGINA
1	Disolventes para la síntesis de los compuestos	48
2	Disolventes utilizados para caracterizar los compuestos.	48
3	Reactivos utilizados para la síntesis de los compuestos.	49
4	Características y resultados de análisis elemental de L1' , L1'' y L1''' .	76
5	Resultados de IR de L, L1' , L1'' y L1''' .	78
6	Desplazamientos químicos del ¹ H RMN (CDCl ₃) correspondiente a L1' .	79
7	Características y resultados de análisis elemental de complejos derivados de L1' .	80
8	Señales en el infrarrojo para los complejos derivados de L1' .	82
9	Característica y resultados de análisis elemental.	82
10	Desplazamientos químicos del ¹ H RMN (CDCl ₃) correspondiente a L2 .	85
11	Características y resultados de análisis elemental de complejos derivados de L2 .	86
12	Señales en el infrarrojo para los complejos derivados de L2 .	88
13	Características y resultados del análisis elemental de L3 .	90
14	Características y resultados de análisis elemental de complejos derivados de L3 .	91
15	Señales en el infrarrojo para los complejos derivados de L³ .	93

TABLA	PÁGINA
16 Características y resultados del análisis elemental de L4 .	93
17 Desplazamientos químicos del ^1H RMN (CDCl_3) correspondiente a L4 .	95
18 Características y resultados de análisis elemental de complejos derivados de L4 .	96
19 Señales en el infrarrojo para los complejos derivados de L4 .	98
20 Transiciones y longitudes de onda para los complejos de L .	102
21 Resultados de los parámetros ópticos para el complejo $[\text{PrL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.	103
22 Gradiente resultante para los complejos de L .	104
23 Rendimientos cuánticos de los complejos derivados de L , a determinada transición electrónica. Disoluciones de Concentración 1×10^{-5} M, a temperatura ambiente.	105
24 Rendimientos cuánticos de los complejos derivados de L1' , a determinada transición electrónica. Disoluciones de Concentración 1×10^{-5} M, a temperatura ambiente.	111
25 Datos cristalográficos de las estructuras de $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_4$, $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{DyN}_5\text{O}_{19}$ y $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{EuN}_5\text{O}_{19}$.	125

LISTA DE FIGURAS

FIGURA		PÁGINA
1	Representación del mecanismo denominado “efecto antena” con un complejo de Eu(III).	19
2	Diagrama de Jablonski- Dieke [43].	21
3	Ligantes derivados de L .	27
4	Esquema de síntesis para L1' .	59
5	Esquema de síntesis para L1'' .	60
6	Esquema de síntesis para L1''' .	61
7	Esquema de síntesis para L2 .	62
8	Esquema de síntesis para L3 .	63
9	Esquema de síntesis para L4 .	64
10	Esquema de síntesis para los complejos de L1' .	66
11	Esquema de reacción para la obtención de los complejos con L² .	67
12	Esquema de reacción para la obtención de los complejos de L3 .	68
13	Esquema de reacción para la obtención de los complejos de L4 .	69
14	a) Espectro de infrarrojo de L y b) de L1' .	77
15	Espectro ¹ H RMN en CDCl ₃ a 400 MHz de L1' .	79
16	Espectro de infrarrojo para el complejo [C ₂₄ H ₂₃ N ₃ O ₃ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₃ Pr].	81
17	Espectro de infrarrojo para L2 .	83
18	Espectro de ¹ H RMN de L2 .	85

FIGURA	PÁGINA
19 Espectro de infrarrojo para el complejo de Nd(III) con L2 .	87
20 TGA/DTA de $[C_{48}H_{46}N_8O_2(NO_3)_3(H_2O)_2Nd]$.	89
21 Espectro de infrarrojo para el ligante L3 .	90
22 Espectro de infrarrojo para el complejo de Dy(III) con L³ .	92
23 Espectro de infrarrojo para L4 .	94
24 Espectro ¹ H RMN en CDCl ₃ a 400 MHz de L4.	95
25 Espectro de infrarrojo para el complejo $[C_{75}H_{81}N_{11}O_9(NO_3)_3(H_2O)_{10}Dy]$.	97
26 Espectro emisión de L , (λ_{exc} = 297 nm, C 1×10^{-3} M, OD 0.16, s4).	99
27 Espectro emisión de [L-Eu(III)] , (λ_{exc} = 280 nm, C 1×10^{-5} M, OD 0.5, s5).	101
28 Espectro de emisión de (a) [L-Tb(III)] , λ_{exc} = 280 nm, OD 0.23, s5; (b) [L-Ho(III)] , λ_{exc} = 280 nm, OD 0.08, s7 + filtro de 455 nm; (c) [L-Sm(III)] , λ_{exc} = 280 nm, OD 0.25, s5 y (d) [L-Dy(III)] , λ_{exc} = 280 nm, OD 0.35, s5.	102
29 Espectro de emisión de $[PrL_2(NO_3)_3(H_2O)_2]$ a diferente concentración (λ_{exc} = 280 nm).	104
30 Espectro emisión de L1' , (λ_{exc} = 250 nm, C 1×10^{-3} M, OD 0.8, s5).	109
31 Espectro de emisión del complejo L1'-Eu(III) , (λ_{exc} = 280 nm, OD 0.25, s5).	110
32 Espectros de emisión de los complejos de L1' con (a) Pr(III), λ_{exc} = 280 nm, OD 0.25, s5; (b) Tb(III), λ_{exc} = 280 nm, OD 0.17, s5; (c) Dy(III), λ_{exc} = 280 nm, OD 0.25, s5 y (d) Sm(III), λ_{exc} = 280 nm, OD 0.25, s5.	110

FIGURA	PÁGINA
33 Espectro emisión de L2 , (λ_{exc} = 360 nm, OD 0.17, s2).	112
34 Espectro de emisión del complejo de L2 con Eu(III), (λ_{exc} = 250 nm, OD 0.46, s5). En el inserto, la línea en azul y en verde (λ_{exc} = 250 nm, OD 0.46, s5) y en rojo (λ_{exc} = 250 nm, OD 0.46, s4).	113
35 Espectro de emisión de L2 con Eu(III) a distinto pH, en acetonitrilo: Línea azul (pH 7.86, λ_{exc} = 250 nm, OD 0.27, s5), línea roja (pH 4.28, λ_{exc} = 250 nm, OD 0.27, s5), línea verde (pH 2.47, λ_{exc} = 250 nm, OD 0.64, s5) y línea rosa (pH 11.91, λ_{exc} = 250 nm, OD 0.64, s5).	114
36 Espectro emisión de L3 , (λ_{exc} = 250 nm, OD 0.17, s3).	115
37 Espectro de emisión de L3 con Eu(III), (λ_{exc} = 250 nm, OD 0.44, s5).	116
38 Espectro emisión de L4 , (λ_{exc} = 310 nm, OD 0.26, s5).	118
39 Espectro de emisión de L4 con Eu(III), (λ_{exc} = 280 nm, OD 0.39, s5).	118
40 Espectros de emisión de los precursores: L (λ_{exc} = 297 nm, OD 0.16, s4), ABE (λ_{exc} = 250 nm, OD 0.16, s5), ABT (λ_{exc} = 250 nm, OD 0.13, s5) y 1,3-diamino-2- propanol (λ_{exc} = 240 nm, OD 0.18, s5).	120
41 Representación ORTEP de la estructura cristalina C ₂₁ H ₁₇ NO ₄ (Elipsoides termales al 50 % de probabilidad).	121
42 Representación ORTEP de la estructura cristalina C ₄₂ H ₃₈ EuN ₅ O ₁₉ (Elipsoides termales al 50 % de probabilidad).	123

FIGURA**PÁGINA**

- 43** Representación ORTEP de la estructura cristalina $C_{42}H_{38}DyN_5O_{19}$ (Elipsoides
termales al 50 % de probabilidad). 124

NOMENCLATURA

UV- Vis	Ultravioleta Visible
Φ	Rendimiento cuántico
τ	Tiempo de vida
ABE	<i>N,N'</i> -bis(2-aminobencil)etilendiimina
ABT	<i>N,N',N''</i> (2-aminobencil)tris-(2-aminoetil)imina
TREN	tris(2-aminoetil)amina
AE	Análisis elemental
EM	Espectroscopia de masas
IR	Infrarrojo
^1H RMN	Resonancia Magnética nuclear de protón
^{13}C	Resonancia magnética nuclear de caarbono
M	Molar
nm	nanometros
g	gramos
u.a.	Unidades Arbitrarias
DTA	Análisis térmico diferencial
TGA	Análisis termogravimétrico
S	slits

OD	Densidad óptica
λ	Longitud de onda
C	Concentración
mL	mililitros
h	horas
M:L	Metal: Ligando
ACN	Acetonitrilo
ν	frecuencia
ppm	desplazamiento químico
MHz	Megahertz
cm^{-1}	centímetros
MOMD	Método óptico de muestras diluidas

I. INTRODUCCIÓN

1. DISEÑO DE SISTEMAS MOLECULARES

A lo largo de los años los lantánidos han sido considerados como una serie de elementos con una química muy compleja, difícil de comprender, y en general, la investigación sobre los mismos, no ha sido suficiente. No obstante, en vista de las múltiples propiedades que presentan, en la última década, se ha encontrado un número considerable de estudios y publicaciones sobre este campo de investigación, consecuencia además, de la gran demanda que existe en diseñar y crear materiales que cumplan con los requerimientos de diversas áreas como la química, bioquímica, medicina, industrial, tecnológica y ambiental, para resolver los problemas a los que se enfrentan ordinariamente [1-3].

Una de las propiedades por las cuales los lantánidos han adquirido gran interés, es por las características fotoluminiscentes que manifiestan. Es por esta razón, que también se ha intensificado el desarrollo en el diseño de ligandos capaces de formar complejos con estos metales, para facilitar la búsqueda y aplicación de propiedades cada vez más novedosas de los mismos [4,5].

Para lograr mas avances en la investigación, es necesario construir estructuras complejas mediante el ensamblaje de partes simples, y así poder obtener un material

con las características idóneas e integrarlo a una aplicación real, como lo demanda el ámbito actual [6].

Por ello, en la presente tesis se pretenden destacar las características fotoluminiscentes que pueden llegar a mostrar algunos compuestos conformados por lantánidos y ligandos orgánicos, a través del análisis de cada una de estas partes en cuanto al diseño, síntesis y estudio luminiscente, con la finalidad de crear sistemas moleculares capaces de competir con los materiales que existen hoy en día, y destinarlos a una aplicación en particular de toda la diversidad de áreas de investigación actuales.

1.1 GENERALIDADES DE LOS SISTEMAS MOLECULARES

En la actualidad, distintos grupos de investigación, se han enfocado en el estudio de las propiedades fotoluminiscentes, ópticas y magnéticas de sistemas moleculares formados con metales lantánidos y ligandos orgánicos multidentados, así como en la preparación de nuevos compuestos que presenten dichas propiedades, con la finalidad de utilizarlos en la creación de nuevos materiales o en la mejora de los mismos, dando lugar a un sinfín de oportunidades dentro de la química aplicada [7,8].

Existen reportes que muestran el uso con éxito de óxidos, boratos y tantalatos [9,10], así como complejos de los lantánidos para la obtención de una gran diversidad de materiales [11,12], utilizados en la elaboración de láseres, sensores, diodos, marcadores luminiscentes, proyectores moleculares de luz (LCMDs), materiales quirúrgicos, entre otros [13,14]. El utilizar complejos en la producción de dispositivos luminiscentes en general, presenta ventajas con respecto a otro tipo de compuestos [15,16], particularmente si el ligando en el complejo presenta grupos cromóforos en su estructura, ya que le confiere mayor sensibilidad y capacidad de absorción frente a la radiación UV-Vis y permite que funcionen como antenas colectoras de luz, proceso fundamental conocido como “efecto antena” [17,18], que favorece que los compuestos puedan mostrar o intensificar la luminiscencia, sensibilizando las transiciones f-f de los lantánidos. En este proceso, el ligando absorbe la máxima cantidad posible de la radiación incidente, posteriormente los grupos cromóforos se encargan de transferir la energía absorbida al ion metálico, tan eficientemente como sea posible y este último, mediante transiciones electrónicas la emite con mayor intensidad y a diferentes frecuencias. Si el ion metálico es de la serie de los lantánidos, las responsables de la emisión son las transiciones f-f.

En los últimos años, se han desarrollado compuestos moleculares luminiscentes, algunos de ellos, derivados de ligandos del tipo β -dicetonas con los iones lantánidos, en su mayoría con Eu(III) y Tb(III) los cuales han sido ampliamente estudiados y sobre los cuales existen varias publicaciones [19], donde reportan la presencia de propiedades luminiscentes adecuadas para su uso en la fabricación de dispositivos luminiscentes. Sin embargo, existen ciertos inconvenientes para estos ligandos que les impiden funcionar como eficientes antenas, ya que algunos complejos derivados de estos presentan insuficiente fotoestabilidad al exponerse a la radiación UV [20], tal es el caso de complejos de Tb(III) con receptores de este tipo, que a pesar de que presentan sustituyentes aromáticos, el efecto antena no resulta tan eficiente, debido a que el estado triplete de estos ligandos se encuentra en la mayoría de los casos abajo del nivel de resonancia 5D_4 , correspondiente al Tb(III), que provoca la ausencia de luminiscencia al no haber un traspaso de energía suficiente del ligando al ion lantánido [21].

Las propiedades de las β -dicetonas han sido mejoradas por diversos investigadores [22], con la intención de favorecer que su estado triplete se encuentre a un nivel de mayor energía, mediante la modificación de la estructura de los ligandos para proporcionarles mayor rigidez, mediante la incorporación de sustituyentes que les confieran dicha característica, como por ejemplo grupos fenilos, indazoles, fenantrolina, que atenúan los movimientos de torsión en la molécula [23,24]. Con los ligandos modificados lograron obtener compuestos con mayor intensidad de emisión luminiscente [25].

En este proyecto se sintetizaron complejos de Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Ho(III), Tb(III) y Dy(III) con nuevos ligandos orgánicos diseñados con las propiedades adecuadas (grupos cromóforos, conjugación, sustituyentes, rigidez y sitios de coordinación) para funcionar como eficientes “antenas colectoras de luz” al ser expuestos a la radiación UV. A los compuestos sintetizados se les estudiaron las propiedades fotoluminiscentes, que inició con la exposición de los compuestos bajo una lámpara de radiación UV de 254 y 366 nm, posteriormente la obtención de los espectros de excitación-emisión y en función del análisis de los resultados de lo anterior se continuó con la evaluación de eficiencia cuántica (Φ).

De acuerdo a lo anterior resalta la importancia en el diseño y la síntesis de complejos con estructuras adecuadas para que puedan funcionar y/o emplearse en la fabricación de eficientes materiales luminiscentes, por lo que este trabajo sentó las bases para obtener una serie de compuestos para su uso en dichos materiales. La aplicación más viable para los complejos estaría enfocada hacia el área tecnológica e industrial, en la primera de ellas al emplearlos como tal o como dopantes de algún tipo de matriz, con el fin de utilizarlos como marcadores luminiscentes o en la creación de dispositivos emisores de luz (LED's por sus siglas en inglés). En lo que respecta al ámbito industrial utilizarlos para la fabricación de sensores basados en las propiedades luminiscentes de estos complejos, por ejemplo, para la detección de algunos iones

como Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , H^+ , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} y PO_4^{3-} en disolución acuosa y concentraciones de oxígeno en agua y vapor [26].

1.2 LANTÁNIDOS

Los lantánidos forman parte de una familia de elementos metálicos ubicados en el período 6 de la tabla periódica. Suelen ser llamados tierras raras, debido a que eran obtenidos en forma de óxidos (tierras) a partir de minerales relativamente raros.

En los últimos años, los lantánidos han sido objeto de numerosos estudios, debido a las interesantes propiedades que presentan, las cuales abarcan sus características químicas y espectroscópicas, que explican en la medida de lo posible algunos detalles de las propiedades fotoluminiscentes que poseen y que los hacen candidatos para emplearlos en la construcción de materiales moleculares innovadores [27].

Para resaltar algunas de las características importantes que poseen los lantánidos, como se mencionó anteriormente, una de ellas es el relleno gradual de los orbitales 4f, además, presentan altos números de coordinación, que puede ir desde 3 a 12, lo cual favorece la capacidad para formar complejos con ligandos orgánicos multidentados.

Una de las propiedades más significativas de estos iones, es la fotoluminiscencia, lo cual está directamente relacionado a su naturaleza química. La emisión de los lantánidos, es consecuencia de las transiciones electrónicas f-f, y como es sabido, estos orbitales están bien protegidos por los orbitales *s* y *p*, por lo cual, se ven perturbados sólo a un grado muy limitado por los ligandos. Este blindaje es responsable de las propiedades específicas de luminiscencia, ocasionando que las transiciones de los complejos de los lantánidos tiendan a dar bandas muy estrechas en sus espectros de emisión [28].

Dependiendo de su naturaleza electrónica, los iones lantánidos muestran emisión luminiscente en la región espectral del visible o infrarrojo cercano cuando son excitados con radiación ultravioleta. Por ejemplo, el Eu(III) y Tb(III) emiten en el visible, mientras que el Yb(III) y Er(III) se caracterizan por hacerlo en el infrarrojo, y otros iones, como el Pr(III), Nd(III), Sm(III), Dy(III), Ho(III) y Tm(III) muestran emisión en ambas regiones del espectro electromagnético. El Gd(III) emite en la región del ultravioleta, pero su luminiscencia sólo puede ser observada en ausencia de ligandos orgánicos con niveles energéticos bajos del estado singulete y triplete [29].

Debido a la gran cantidad de aplicaciones que han mostrado los materiales moleculares basados en lantánidos, con respecto a sus propiedades fotoluminiscentes, se consideró importante para el presente trabajo, obtener compuestos que exhiban

dichas características, estudiarlos, y finalmente, proponer una aplicación de acuerdo a las propiedades resultantes.

1.3 DADORES ORGÁNICOS

Los lantánidos, al formar sistemas moleculares con ligandos orgánicos, han demostrado ser excelentes materiales luminiscentes. Sin embargo, los iones lantánidos, por si solos, presentan algunas limitaciones que les impide ser utilizados como fuentes luminiscentes, esto se debe a la baja energía que absorben cuando son foto excitados, lo que conlleva a que presenten un rendimiento cuántico muy bajo. Una de las formas para la solución de esta problemática, es la síntesis de sistemas moleculares, mediante la unión del ion lantánido a ligandos orgánicos polidentados, capaces de actuar como antenas. Dichos ligandos, aumentan marcadamente la luminiscencia del ion lantánido, al presentarse el traspaso de energía absorbida desde el ligando hacia él ion, resultando una emisión en el visible e infrarrojo cercano, con bandas angostas y de gran pureza cromática [30].

Es importante mencionar que no todos los ligandos actúan como eficientes antenas colectoras de luz y por ende el proceso de sensibilización de las transiciones del lantánido no se da de manera apropiada, por ello, es importante su diseño para que cuente con las características estructurales adecuadas, esto es, aumentar en ellos la rigidez, el número de grupos cromóforos, la conjugación, y el número de heteroátomos, tal y como se verá en la siguiente sección, en donde además, se hace referencia a las generalidades de los macroligandos y en particular a los utilizados en este proyecto.

1.3.1 Características Generales de los Macrociclos y Criptandos

Las propiedades ópticas de los lantánidos, dependen fuertemente del ambiente químico del ion, en este caso, de la interacción con ligandos a los cuales estén coordinados. A continuación, se describen algunas de las características principales, para comprender acerca de estos sistemas orgánicos.

Un macrociclo se puede definir como toda estructura cíclica de, al menos, nueve miembros en su estructura, y que posea un mínimo de tres heteroátomos que puedan actuar como dadores o ligantes [31].

El gran avance en la síntesis y estudio de los macrociclos ha desencadenado a la par, con el desarrollo de la química supramolecular, rama de la química encargada del

estudio de especies complejas que son resultado de la asociación de dos o más especies químicas unidas por fuerzas intermoleculares débiles. Estas especies químicas reciben el nombre de sustrato y receptor molecular. El sustrato puede ser un catión, anión o molécula neutra que pueda formar complejos con ligandos químicamente afines, mientras que el receptor molecular es aquel ligando cuya estructura presente átomos dadores, para enlazar o coordinar un sustrato. Los macrociclos, están dentro de la química supramolecular, ya que pueden actuar como multireceptores [32].

Hay una familia de ligandos, denominados criptandos, que son estructuralmente mucho más complejos, y se caracterizan por encapsular fuertemente a los iones metálicos, especies neutras y aniónicas. Estos son ligandos policíclicos en forma de cripta, que encapsulan determinados sustratos. El interés en la síntesis de criptandos reside en que estos pueden actuar como multireceptores, incrementando con ello su campo de aplicación [33].

Para los ligandos, existen una serie de factores que influyen en la complejación, las cuales serán descritas a continuación.

- a) Tamaño del catión metálico o sustrato y tamaño de la cavidad macrocíclica.
- b) Átomos dadores presentes en los ligandos o receptores.
- c) Características estructurales.

Con respecto al tamaño del catión metálico, se pueden dar varias combinaciones, una de ellas, es cuando el catión metálico tiene un tamaño similar al tamaño de la cavidad macrocíclica, en este caso se sitúa en el centro de la cavidad y corresponde a tener mayor estabilidad, si es mayor, existen dos posibilidades: que el catión se ubique encima del plano del macrociclo, y la otra, que forme estructuras 2:1 (ligando:metal). Por último, si el ion metálico es menor que la cavidad, puede situarse dentro de la cavidad (aunque el complejo será menos estable que si el ion fuera del mismo tamaño que la cavidad), también puede colocarse en un extremo del macrociclo y completar su índice de coordinación con moléculas del disolvente, o bien, puede resultar la formación de compuestos binucleares [34].

Otro de los aspectos importantes, es el tipo de átomos presentes tanto en el sustrato como en el receptor. Las características electrónicas de los sustratos tienen gran influencia en la coordinación, además del radio iónico, adicional a los conceptos de duro y blando introducidos por Pearson [35]. Para obtener una complejación selectiva, es primordial adecuar el receptor a los requerimientos del sustrato.

En lo que se refiere a las características estructurales, uno de los factores que mayor influencia tiene en los macrociclos, además de la forma y el tamaño de la cavidad, es la rigidez, lo cual supone una mayor selectividad, debido a que impone barreras estéricas que hacen que aumente la energía conformacional, lo que conlleva a una disminución de la estabilidad termodinámica del complejo, y en contraparte, aumenta su estabilidad cinética (la formación-disociación del complejo implican la deformación del ligando, que atraviesa un estado de transición donde se intercambian moléculas de disolvente durante el proceso de solvatación- desolvatación) [36].

1.3.2 Métodos de Obtención de los Macrociclos y sus Complejos

Cuando se hace referencia a los procesos sintéticos y de coordinación de los macrociclos en la química supramolecular, se suelen manejar dos conceptos: reconocimiento molecular y autoensamblaje. El reconocimiento molecular se refiere a la complementariedad que debe existir entre el tamaño de la cavidad del ligando y el sustrato. Más concretamente, el reconocimiento molecular depende de las características estructurales y coordinativas. El autoensamblaje, es la generación de una molécula bien definida a partir de fragmentos que se unen entre sí para formar una molécula más compleja. Estos fragmentos, deben tener los átomos dadores y los aceptores completamente orientados para que la unión sea posible, y así, la reacción será favorecida termodinámica y cinéticamente [37,38].

En la síntesis de macrociclos, se deben tener en cuenta una serie de principios, con la finalidad de obtener una síntesis exitosa del mismo. Algo que debe ser prioridad, es maximizar el rendimiento resultante de la ciclación, utilizando estrategias sintéticas que inhiban las reacciones competitivas (por ejemplo las polimerizaciones). Un punto estratégico sería utilizar el menor número de pasos posibles, y además, preparar los precursores por separado y ya después hacerlos reaccionar entre sí. Otra opción que suele ser usada muy a menudo, es la protección de grupos funcionales, con el objetivo de reducir las reacciones paralelas [39].

Los principales procedimientos sintéticos de macrociclos, son la síntesis directa, y la vía templete o plantilla que son los que se utilizaron en este proyecto.

La síntesis directa es la reacción de ciclación más sencilla, y supone que las especies a reaccionar posean grupos terminales que puedan ensamblarse entre sí de modo que el ciclo se cierre. Por otro lado, la síntesis por plantilla es aquella que se lleva a cabo con la presencia de un ion metálico, aprovechando la habilidad organizativa del mismo por sus propiedades de coordinación. Este ion actúa como plantilla en el curso estérico de la reacción, para dar la formación del producto cíclico [40].

Entre los papeles que desempeña el ion metálico en la reacción por plantilla, se pueden mencionar los siguientes: dirige el curso estérico de las etapas de condensación, lo que facilita la formación del producto cíclico. Por otra parte, promueve la formación del macrociclo como complejo metálico (el macrociclo actúa como secuestrador del metal y promueve la formación del complejo al desplazar el equilibrio hacia productos).

Además, la reacción por plantilla está ligada con la naturaleza de los átomos dadores existentes en los precursores del macrociclo y con la compatibilidad entre el tamaño del ion metálico y el de la cavidad macrocíclica. Cabe destacar que los iones lantánidos, son usados hoy en día como efectivos agentes de plantilla. , esto representa una ventaja si se quiere formar complejos con los lantánidos, ya que no sería necesario aplicar procedimientos adicionales para primeramente, desplazar al metal “*plantilla*” y luego llevar a cabo la reacción de complejamiento requerida.

La síntesis vía plantilla ofrece varias ventajas frente a la síntesis directa, entre las cuales podemos mencionar:

- Altos rendimientos de reacción, resultado de la disminución de reacciones competitivas como la polimerización, y a la preorganización de los fragmentos reactivos.

- Se realizan en un único paso, lo cual previene procedimientos complicados que reducirían los rendimientos de la reacción.
- No se requieren condiciones de alta dilución, lo cual ahorra una cantidad considerable de disolventes.
- Existe posibilidad de ciclación selectiva.

La principal desventaja que presenta la síntesis por plantilla es que hay que aplicar un proceso de desmetalación para obtener el ligando libre de metal sobre todo si este no es el de interés en la formación del complejo y a veces dicho proceso no es sencillo, debido a que los enlaces con el metal no suelen ser lábiles [41]. Para lograr la desmetalación se pueden utilizar los siguientes métodos:

- Adicionar un ligando competidor fuerte, que desplace el macrociclo de su coordinación con el ion metálico.
- Disolver el complejo en algún disolvente mas coordinante en el cual el ligando sea poco soluble.
- Adicionar ácidos a los macrociclos que contengan en su estructura grupos amino quelatos, para inducir su desmetalación.
- Reducir el complejo, siempre y cuando el ion metálico sea cinéticamente inerte en su estado de oxidación original.

En cuanto a la síntesis de los complejos, los métodos pueden ser muy diversos. Si el macrociclo es obtenido previamente, se prosigue a su complejación con el catión metálico deseado.

1.4 Propiedades Fotoluminiscentes de los Sistemas Moleculares a Base de Lantánidos

La luminiscencia es un proceso en el cuál un material que fue previamente excitado emite luz, y cuya excitación es provocada en condiciones de temperatura ambiente o bajas temperaturas. Dependiendo de la fuente de excitación, la luminiscencia es comúnmente clasificada en fotoluminiscencia, catodoluminiscencia, electroluminiscencia, radioluminiscencia, quimioluminiscencia, triboluminiscencia, bioluminiscencia, sonoluminiscencia.

La fotoluminiscencia, describe al proceso por medio del cual se usa energía electromagnética para excitar el material luminiscente. Además, existe otra clasificación del proceso fotoluminiscente de acuerdo al tiempo que dura la emisión (tiempo de decaimiento) después de cesar la excitación:

- Fluorescencia: Cuando la emisión toma valores del orden de 1×10^{-3} segundos o menores.

- Fosforescencia: Cuando la emisión ocurre en tiempos mayores a 1×10^{-3} segundos, e incluso horas [42].

Los complejos formados con iones lantánidos y ligandos orgánicos polidentados, han mostrado poseer propiedades fotoluminiscentes de gran importancia, que los hace buenos candidatos para utilizarse en la fabricación de materiales que exhiban dichas características. El uso de ligandos quelatantes conjugados en la preparación de complejos y/o materiales derivados de metales lantánidos que pretenden ser utilizados en la creación de dispositivos con características fotoluminiscentes, resulta trascendental, debido a que estos receptores orgánicos suelen presentar grupos cromóforos en su estructura, ricos en electrones π con capacidad de absorber radiación, lo cuál les permite funcionar como antenas colectoras de energía, proceso fundamental en compuestos fotoluminiscentes de este tipo, que se conoce como “efecto antena” (**Figura 1**), y el cuál consta de 3 etapas:

1. Cuando el ligando es expuesto a radiación UV, absorbe la máxima cantidad posible de la radiación incidente.
2. Los grupos cromóforos en el ligando se encargan de transferir dicha energía al ion lantánido tan eficientemente como sea posible.
3. Finalmente, el ion lantánido, debido a transiciones electrónicas f-f, emite esa energía a diferente longitud de onda dependiendo del ion lantánido.

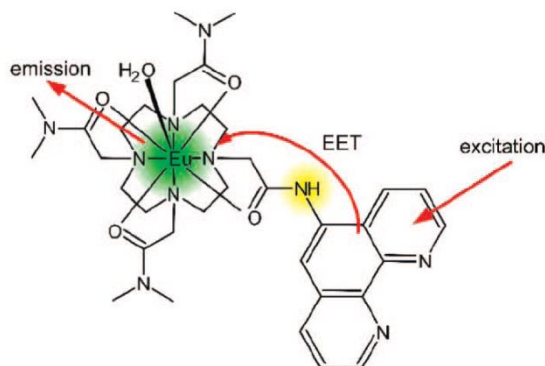


Figura 1. Representación del mecanismo denominado “efecto antena” con un complejo de Eu(III)[43].

El efecto antena también se puede explicar observando los complejos desde una perspectiva de sus niveles energéticos, mediante el Diagrama acoplado denominado de Jablonski-Dieke (**Figura 2**), en el cual se presentan 2 complejos (de Eu(III) y Tb(III)), además que engloba los términos usados con mayor frecuencia en este tipo de compuestos.

Cuando el complejo es expuesto a radiación UV, los electrones presentes en el estado basal del ligando (S_0) absorben dicha energía, y pasan al primer estado excitado del ligando (S_1), una vez aquí, ocurre un mecanismo denominado “cruce entre sistemas” (k_{isc}), que se refiere a la transferencia de energía de manera no radiativa entre estados electrónicos de diferente multiplicidad de espín, llegando dicha energía al estado triplete del ligando (T_1). Una vez en el estado triplete, ocurre la transferencia

de energía desde el ligando hacia el ion lantánido, llegando hasta el nivel de resonancia del ion lantánido (5D_0 para Eu(III) y 5D_4 para Tb(III)), y finalmente, ocurre el proceso de desactivación vibracional, en el cuál la energía es emitida por el ion lantánido llegando a los estados electrónicos basales del ion, y es cuando se presenta la fotoluminiscencia.

Dentro de la molécula, ocurren diversas vías de desactivación o transferencia de la energía, las cuales dependen del tipo de molécula y de la naturaleza de los estados excitados implicados, y se pueden clasificar en 3 categorías:

1. Proceso radiativo: Implica la emisión de energía desde un estado electronicamente excitado que regresa al estado electrónico fundamental.
2. Proceso no radiativo: La energía del estado excitado se transfiere a otro estado sin que le acompañe ninguna emisión.
3. Procesos de quenching: Desactivación que implica la transferencia de energía de la molécula inicialmente excitada a otras partículas en el medio mediante choques inelásticos [44].

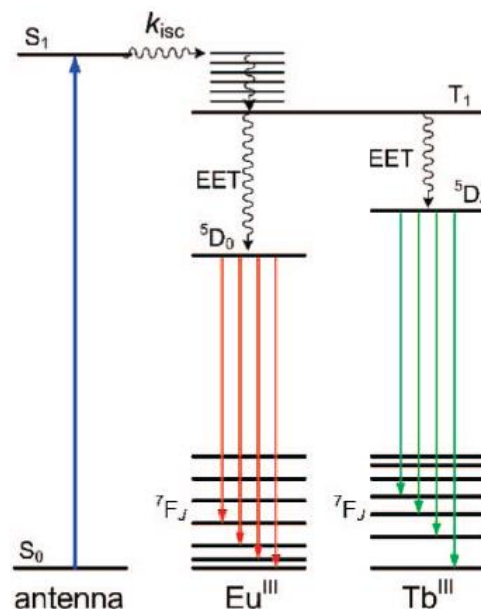


Figura 2. Diagrama de Jablonski- Dieke [43].

Con base a las propiedades luminiscentes, Whan y Crosby [45], proponen una clasificación de los complejos de los iones lantánidos, planteada en 3 categorías:

1. En el primer grupo, se encuentran los complejos de La(III), Gd(III) y Lu(III), estos no exhiben una fluorescencia, debido a que el La(III) y Lu(III) no presentan transiciones internas $4f (f^0)$ y (f^{14}) respectivamente. En el caso del Gd(III), sus estados excitados más bajos tienden a localizarse generalmente por arriba del estado triplete de los ligandos, con lo cual se imposibilita una transferencia energética ligando-metal, que trae como consecuencia una nula luminiscencia del ion metálico.

2. En el segundo grupo, se ubican los complejos de Sm(III), Eu(III), Tb(III) y Dy(III), los cuales se caracterizan por exhibir una fuerte fluorescencia. Estos iones tienden a presentar sus niveles energéticos excitados muy próximos al estado de energía triplete de los ligandos, lo cual favorece el traspaso de energía del ligando hacia el metal.

3. Por último, se tienen a los complejos de Pr(III), Nd(III), Ho(III), Er(III), Tm(III) e Yb(III), los cuales, comúnmente exhiben fluorescencia débil. La razón de ello se debe a que estos iones poseen varios niveles de energía poco espaciados, incrementando con ello la posibilidad de transiciones no radiativas entre estos niveles, reflejando una atenuación luminiscente.

En lo que respecta al tema de propiedades fotoluminiscentes de sistemas moleculares a base de iones lantánidos, existen dos parámetros importantes a estimar en estos compuestos, cuyo valor es importante conocer, ya que revela en gran medida en que área podría ser aplicado, y su potencialidad para su buen funcionamiento en dicha área y/o campo de aplicación. Estos parámetros son el tiempo de vida (τ) y el rendimiento cuántico (Φ).

El rendimiento cuántico es una medida de la relación entre el número de fotones absorbidos por parte de las moléculas del compuesto de interés y el número de fotones emitidos desde el estado excitado de spín permitido de mas baja energía de dicho compuesto. El tiempo de vida se refiere al tiempo necesario para reducir la concentración de moléculas en el estado excitado “n” veces, y viene dado por el recíproco de la sumatoria de las constantes de relajación k de cada uno de los procesos involucrados en el proceso fotoluminiscente del sistema bajo estudio [46].

1.5 Aplicaciones de los Sistemas Moleculares a Base de Lantánidos

A continuación, se mencionan algunas aplicaciones que presentan los compuestos moleculares a base de ligandos orgánicos macrocíclicos y iones lantánidos.

1.5.1 Aplicaciones Tecnológicas

Dentro de las aplicaciones tecnológicas se pueden utilizar en situaciones que van desde la resolución de problemas analíticos y estructurales, su uso como catalizadores (como es el caso de la hidrogenación de alquenos) [47], hasta otros escenarios más sofisticados, como el desarrollo de dispositivos emisores de luz, diodos y láseres [48,49]. Otro enfoque que se les ha dado, es como marcadores luminiscentes, ya sea en seres vivos (que caen dentro de las aplicaciones médicas), o para la detección de documentos o billetes falsos [50-52]. También se han aplicado en el diseño y

construcción de electrodos selectivos para medir la actividad de distintos iones metálicos, inclusive en fluidos biológicos como la sangre. Por otra parte, el desarrollo de fibras ópticas construidas con este tipo de compuestos, actualmente ha sido el foco de atención de algunos grupos de investigación dedicados al ámbito de materiales fotoluminiscentes [53,54]. Las fibras ópticas son dispositivos que permiten el fácil y rápido procesamiento de los datos dentro de las redes de datos, presentando elevada selectividad, alta fiabilidad, tiempo de análisis corto, miniaturizable, portátil y de fácil manejo [55]. Es por ello, que los investigadores han unido esfuerzos en optimizar el funcionamiento de estos dispositivos, al obtener compuestos con mejores propiedades ópticas.

En cuanto a su aplicación en la construcción de láseres, también se ha observado un gran avance. Por ejemplo, se han desarrollado láseres para su uso en la industria, que por las características de emisión de los lantánidos, permiten un corte o incisión de gran precisión, además de un fácil manejo [56].

1.5.2 Aplicaciones Médicas

Actualmente, los complejos con lantánidos, han adquirido gran demanda en el campo de la medicina. Esto se debe en gran medida, a que presentan gran estabilidad, tanto termodinámica como cinética, lo cual evita la posible liberación del ion metálico en el organismo, que causaría daños a la salud [57]. También, se han estado empleando

algunos complejos de Gd(III) como agentes de contraste en imágenes de resonancia magnética nuclear y algunos otros en diagnósticos clínicos e investigación de enzimas, antibióticos, células, hormonas, entre otros fármacos [58,59].

Los láseres también están implicados en el área médica. Se han desarrollado láseres para su uso en algunos tipos de cirugías, como las bucodentales y artroscópicas. Las principales características para su uso en este tipo de operaciones, se debe a la gran precisión de corte que presentan, y, aquellos que tienen la capacidad para emitir en el infrarrojo, llegan a presentar un efecto bactericida [56].

1.5.3 Aplicaciones Medioambientales

Dentro de las aplicaciones ambientales, se destaca el uso de estos compuestos como sensores químicos. Un sensor es un sistema que interacciona reversiblemente con una especie química, emitiendo una señal. Dependiendo de su naturaleza, existen los sensores ópticos, magnéticos, electroquímicos y de calor. Dentro de los sensores, la propiedad empleada es la emisión de fluorescencia, dado que su respuesta al estímulo químico es rápida y con un límite de detección relativamente bajo. Es por ello, que hoy en día, este tipo de compuestos cada vez se utilizan más para la detección y extracción de metales, aniones y algunas moléculas, por lo que continuamente, se busca mejorar la selectividad y sensibilidad de estos sensores [60].

Entre otras aplicaciones ambientales se destaca su uso como trazadores, ya que cumplen con la mayoría de los requisitos que debe presentar un buen trazador: debe ser fácil de detectar, barato, con poca abundancia relativa para que la radiación no interfiera su detección, de comportamiento similar al material trazado, además, estos complejos de lantánidos con macrociclos, muestran gran estabilidad química.

Hay estudios desarrollados, que muestran el uso de complejos de disprosio y samario para estudios de materiales oleosos en aguas [61].

Conociendo la gran importancia que tienen este tipo de materiales en las áreas descritas anteriormente, en este trabajo se llevó a cabo la síntesis de complejos con los lantánidos derivados de una serie de ligandos derivados del precursor **L** (**Figura 3**) y la evaluación de las propiedades luminiscentes. Todos se obtuvieron mediante condensación entre **L** y diversas aminas. Para los ligandos **L^{1'}**, **L^{1''}** y **L^{1'''}** se utilizaron aminas alifáticas, 1,3-diamino2-propanol, 1,4-diaminobutano y 1,6-diaminohexano respectivamente. En el caso de **L²**, **L³** y **L⁴** se hizo uso de aminas aromáticas obtenidas por el grupo de investigación, *N,N',N''*-(2-aminobencil)tris-(2-aminoetil)imina (**ABT**) , *N,N'*-bis(2-aminobencil)etilendiimina (**ABE**) y tris(2-aminoetil)amina (**TREN**) respectivamente. Se buscó aumentar en los nuevos ligandos: los sitios de coordinación, la conjugación y la rigidez con la intención de aumentar la energía del estado triplete del ligando [62] y con ello el rendimiento cuántico Φ .

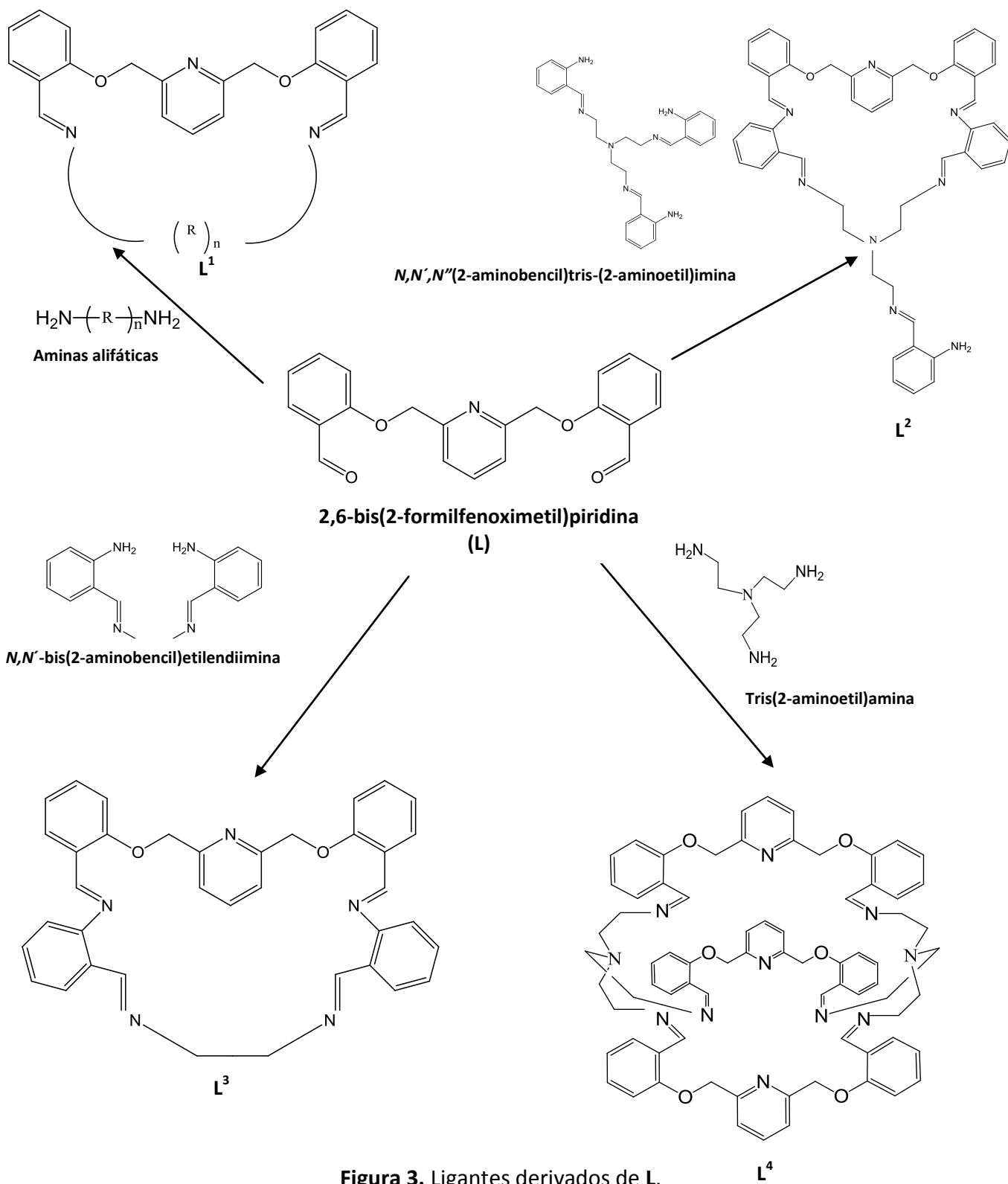


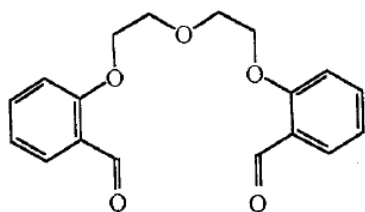
Figura 3. Ligantes derivados de L.

1.6 Antecedentes

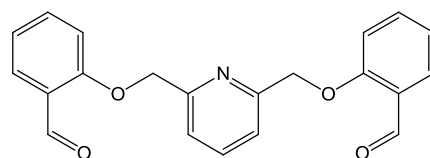
En la última década se ha desarrollado el interés de los investigadores en sintetizar complejos con iones lantánidos, una de las razones es que presenten mejores propiedades fotoluminiscentes a los ya existentes, y para ello, es necesario emplear ligandos que puedan funcionar como eficientes “antenas colectoras” para que se logre un proceso intramolecular de transferencia de energía eficiente. Teniendo en cuenta lo antes mencionado, a continuación se mencionarán algunos trabajos que, por un lado sirvieron de base para el diseño de los nuevos ligandos con las características requeridas y con los que se trabajó en este proyecto de tesis y por otro lado los que apoyaron la metodología de síntesis de los mismos.

En el 2003, C. Lodeiro et al. [63] obtuvieron con éxito 4 ligandos macrocíclicos bases de Schiff mediante ciclocondensación vía directa [1+1] y [2+1] de 1,7-bis(2'-formilfenil)-1,4,7-trioxaheptano (E1) o 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina (E2) con 2,6-bis(o-aminofenoximetil)piridina (E3) o 1,2,4,5-tetraaminebenzeno·4HCl (E4), obteniendo E5, E6, E7 y E8 respectivamente. Posteriormente, sintetizaron complejos con los iones metálicos Y(III), M(II) (M= Co, Ni, Zn, Cd y Pb) y Ln(III) (Ln= La, Eu, Tb y Gd), partiendo de sales percloratos y nitratos hidratados (para los lantánidos). Con los ligandos E5 y E6 se llevaron a cabo por reacción directa entre una disolución de los macrociclos y otra de la sal metálica, y con E7 y E8 por “plantilla” usando al ión

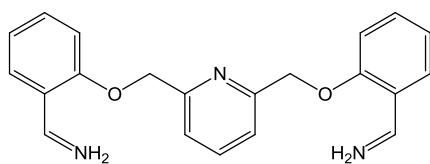
lantánido como agente de plantilla. Los complejos se caracterizaron por AE, EM, IR, UV-Vis y ^1H RMN.



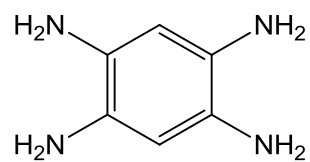
E1



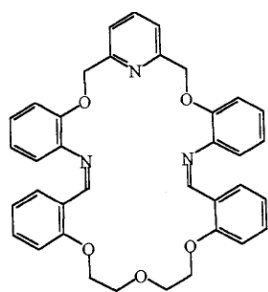
E2



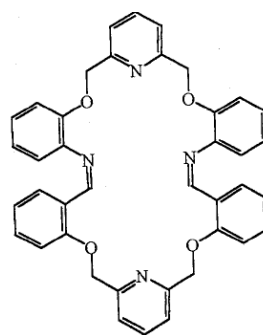
E3



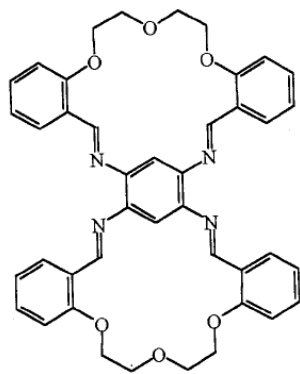
E4



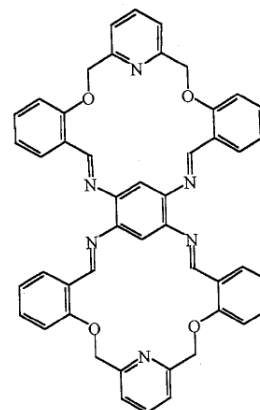
E5



E6

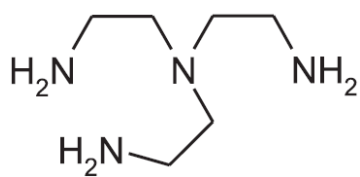


E7

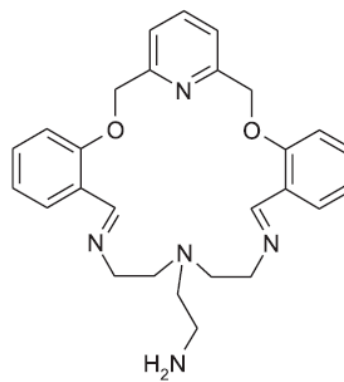


E8

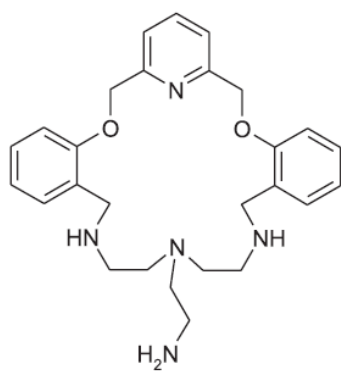
El mismo grupo de investigación [64] en el 2004, llevó a cabo la síntesis de 7 ligandos macrocíclicos oxa-aza mediante condensación entre 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina y las aminas tris(2-aminoetil)amina (E9) (ligandos E10, E11 y E12) y N,N-bis(3-aminopropil)metilamina (E13) (ligandos E14, E15, E16 y E17). E10 y E13 se obtuvieron por “plantilla” en presencia de Ba(II), y de ahí, fueron obtenidos más derivados por modificaciones estructurales. A partir de E11 (forma reducida de E10) se obtuvo E12, mediante condensación del amino de E11 y el carbonilo del salicilaldehído, formando un enlace imino. Con E14 (forma reducida de E13), mediante reacción de alquilación de grupos NH con metil-imidazol y metil-indol, se lograron obtener E15 y E16 respectivamente, adquiriendo grupos *pendant-arms* en su estructura. Adicionalmente, obtuvieron una serie de complejos mono y dinucleares con los iones metálicos Y(III), Zn(II), Cd(II) (sales de perclorato) y Ln(III) (Ln= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Er y Lu) (sales nitrato hidratadas) que fueron caracterizados por AE, EM, IR, UV-Vis, ^1H RMN y ^{13}C .



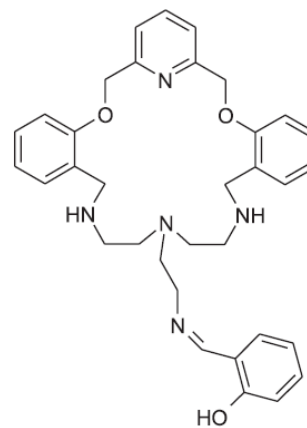
E9



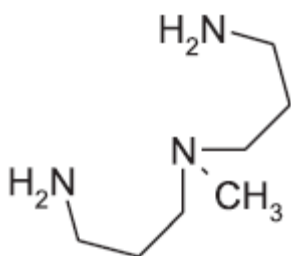
E10



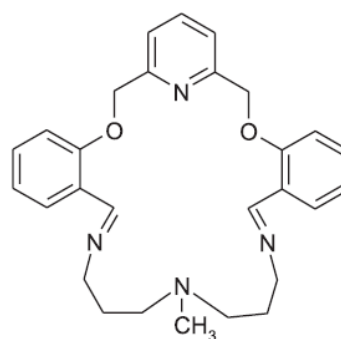
E11



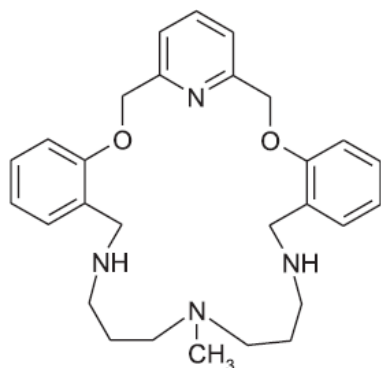
E12



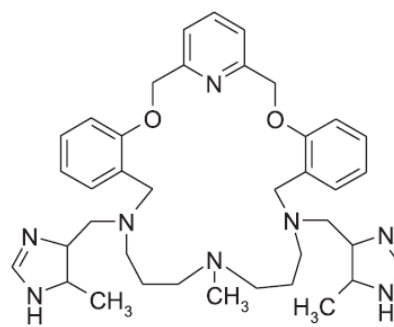
E13



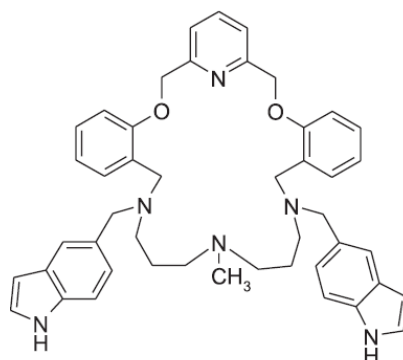
E14



E15



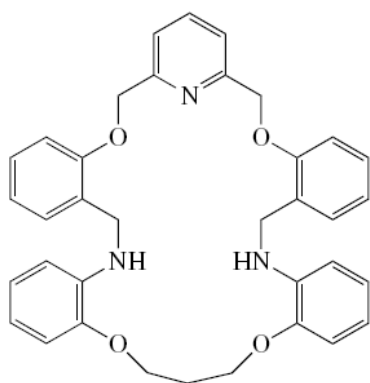
E16



E17

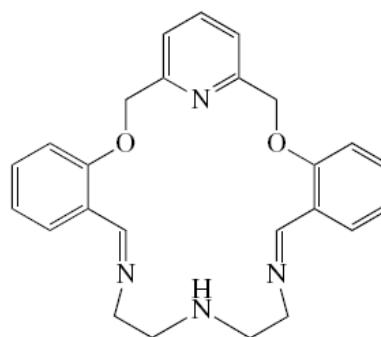
Bajo esa misma línea de investigación, en el 2006, E. Bértolo et al. [65] sintetizaron tres ligandos E18, E19 y E20 mediante condensación directa entre 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina y 3 diferentes aminas, la 1,2-bis(2-aminofenoxi)propano (E21), dietilentriamina (E22), y 3,6-dioxa-1,8-octanodiamina (E23). A partir de estos ligandos sin sustituyentes, fueron obtenidos los correspondientes *pendant-arms* mediante alquilación de los grupos NH libres de los ligandos originales con distintos halogenuros de arilo: con bromuro de p-nitrobencilo

(E24), se obtuvieron E25 y E26, con clorhidrato de 2-clorometilpiridina (E27) obtuvieron E28 y con bromuro de o-nitrobencilo (E29) obtuvieron E30. Con estos nuevos ligandos tipo *pendant-arms* sintetizaron con éxito vía directa una serie de complejos con los iones La(III), Ce(III), Pr(III), Sm(III), Eu(III) y Ho(III), partiendo de sales perclorato y nitratos, logrando formar los complejos $\text{LaE25}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CeE25}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{EuE25}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}_2\text{E28}(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}_2\text{E28}(\text{NO}_3)_6 \cdot 5\text{EtOH}$, $\text{LaE26}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{CeE26}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SmE26}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{HoE26}(\text{NO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{LaE30}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{CeE30}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrE30}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LaE30}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y $\text{PrE30}(\text{NO}_3)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, los cuales se caracterizaron por AE, EM, IR y ^1H RMN. Los investigadores observaron un mayor número de complejos obtenidos con los ligandos originales, concluyendo que es debido a que la introducción de grupos *pendant-arms* provoca una mayor selectividad en los nuevos ligandos hacia el ion lantánido. Además, encontraron que el contraión de la sal de partida juega un rol importante en la síntesis de complejos, pues un número mayor fue obtenido utilizando sales nitrato.

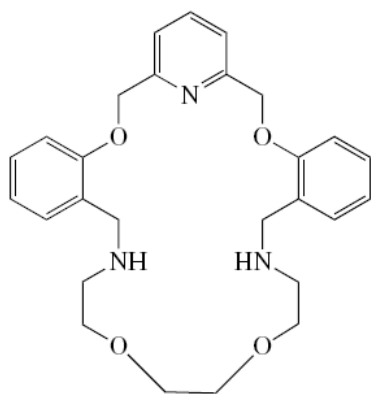


E18

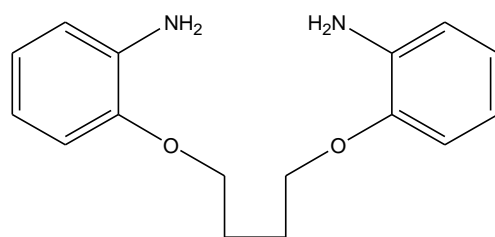
E17



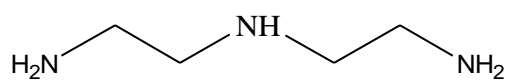
E19



E20

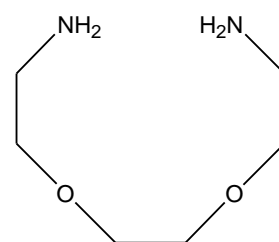


E21

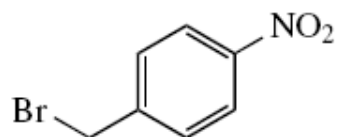


E22

E20

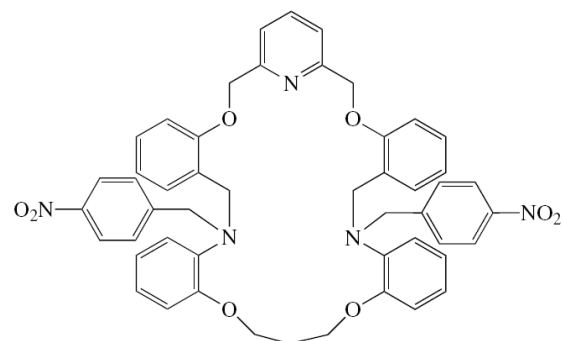


E23

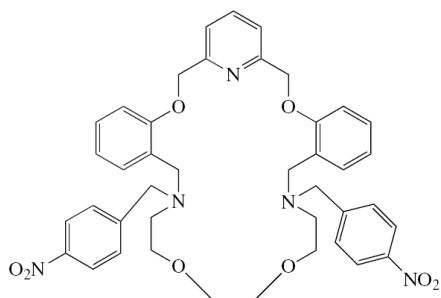


E24

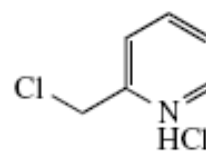
E20



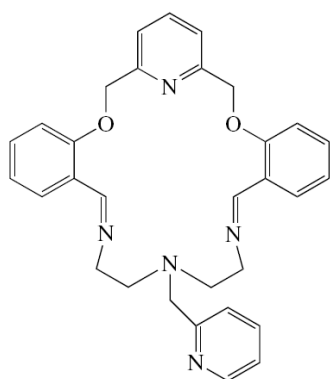
E25



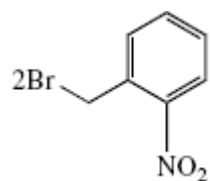
E26



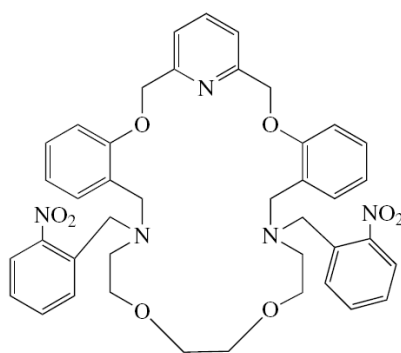
E27



E28



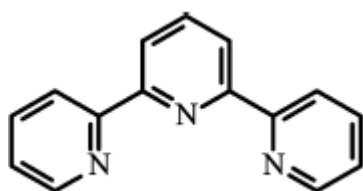
E29



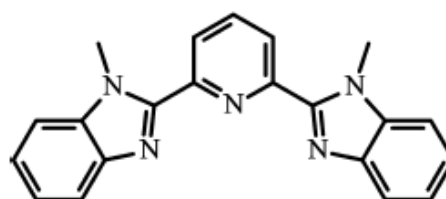
E30

En el 2009, A. Escande et al. [66] realizaron un estudio de la formación y estabilidad de una serie de complejos formados con 2 tipos de ligandos, uno el 2,2':6',2''-terpiridina (E41) y el 2,6-bis(bencimidazol-2-il)piridina (E42) con La(III), Pr(III), Eu(III) y Lu(III), utilizando disolventes como H₂O, CH₃OH y CH₃CN y diferentes sales metálicas como nitratos, cloruros, percloratos, triflatos y tiocianatos. Concluyeron mediante un estudio termodinámico-teórico que son varios los factores que afectan el número de coordinación del ion lantánido y la estabilidad del complejo: los grupos sustituyentes en un ligando (naturaleza química) así como su rigidez, la relación metal-ligando (M-A), la sal lantánida de inicio, el disolvente de la mezcla de reacción. Los

resultados indicaron que la estabilidad de los compuestos decrece conforme aumenta la relación M-A (solo los derivados de E42, debido a la rotación del ligando provocada por enlaces interanulares) y la afinidad de los átomos de oxígeno y nitrógeno de las especies coordinantes sigue la tendencia $O_{H_2O} \approx O_{(CF_3SO_3)^-} > O_{CH_3OH} \approx O_{(NO_3)^-} > O_{(ClO_4)^-} > N_{-CH_3CN} > N_{-(SCN)^-}$.



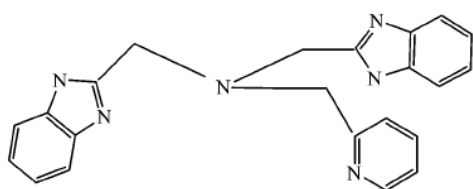
E41



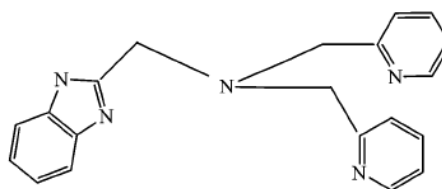
E42

Las características estructurales que presentan este tipo de compuestos los hace viables de presentar interesantes propiedades magnéticas, ópticas, fotoluminiscentes, entre otras, por lo que además de su síntesis, las propiedades antes mencionadas han sido objeto de estudio en los últimos años, tal y como lo demuestran los trabajos presentados a continuación que se enfocarán principalmente a las luminiscentes.

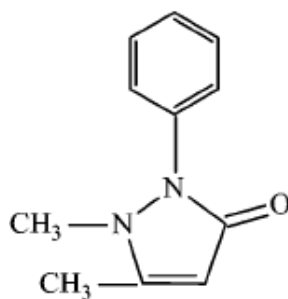
Tal es el caso de X. Yang et al. [67], que en el 2003 evaluaron las propiedades fotoluminiscentes de tres series de complejos de fórmula general $[\text{LnE37}(\text{Antipy})_3](\text{ClO}_4)_3$ (serie A), $[\text{LnE37}(\text{Antipy})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (serie B), y $[\text{LnE38}(\text{NO}_3)_3]$ (serie C) (Ln= La(III), Pr(III), Eu(III), Gd(III) y Tb(III)) derivados de los ligandos bis(2-bencimidazolmetil)(2-piridilmetil)amina (E37) y bis(2-piridilmetil)(2-bencimidazolmetil)amina (E38), y como co-ligante la antipirina (Antipy) (E39). Para los complejos, identificaron cada señal de emisión y determinaron los rendimientos cuánticos y tiempos de vida luminiscentes en acetonitrilo y metanol. Realizaron un análisis comparativo entre los complejos de Eu(III) y Tb(III) de la series A, B y C, en donde identificaron las bandas más intensas ($^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5$ y $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ respectivamente), y en base a ellas, evaluaron los τ . Concluyeron que fueron mayores en acetonitrilo que en metanol, debido a que en metanol parte de la energía de desactivación se pierde de manera no radiativa (por la mayor vibración del enlace O-D que el correspondiente $\text{C}\equiv\text{N}$ del acetonitrilo). En lo que refiere a los rendimientos cuánticos, los resultados indican mayores Φ en los complejos de Eu(III) y Tb(III) de la serie A que los correspondientes de B y C, debido a que en A el ion lantánido está totalmente coordinado por E37 y 3 moléculas de antipirina, que funcionan como efectivas antenas.



E37



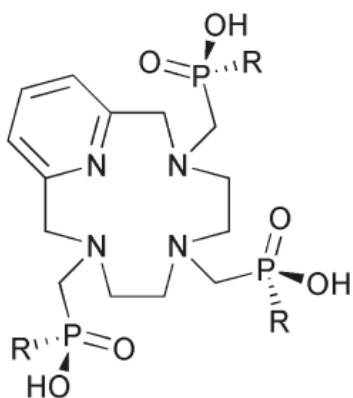
E38



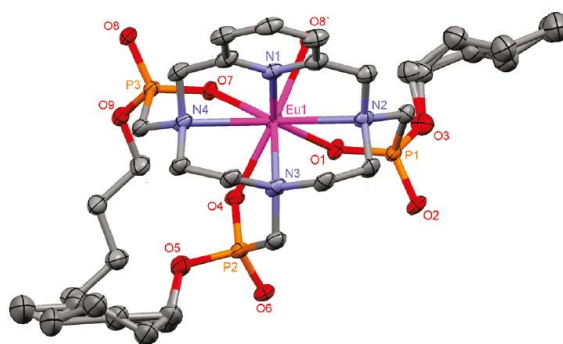
E39

En el 2009, G. Kiefer et al. [68] sintetizaron complejos de Gd(III), Eu(III) y Tb(III) con el ligando 3,6,9-tris(ácido metileno-butilfosfónico)-3,6,9-15 tetraazabicyclo [9.3.1]pentadeca-1(15),11,13-trieno (H₃PCTMB) (E43). Lograron obtener la estructura cristalina de los 3 compuestos, presentando un número de coordinación de 8, coordinándose a los N del ciclo, así como a 4 átomos de oxígeno. Llevaron a cabo el estudio de las propiedades fotoluminiscentes de los compuestos, para el caso del complejo [EuPCTMB]₂·9H₂O (E44) se realizaron en disolución acuosa y en metanol, a distintas concentraciones (de 4.3x10⁻³ M a 4.3x10⁻⁶ M), donde la de mayor concentración mostró mayor intensidad luminiscente, además de asignar las transiciones características que experimenta el Eu(III) ⁵D₀-⁷F_J (J= 0-4), identificando la

transición $^5D_0-^7F_2$ como la más sensible. En el caso del complejo $[TbPCTMB]_2 \cdot 9.25H_2O$ se evaluaron los tiempos de vida (τ), resultando ser de $\tau_{H_2O} = 2.50$ ms y $\tau_{D_2O} = 3.11$ ms. Los autores piensan que sería de gran interés hacer un estudio en el campo de la medicina, para aplicar estos compuestos como reactivos de contraste en imágenes de resonancia magnética nuclear.



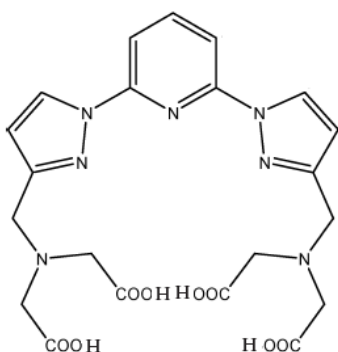
E43



E44

La estabilidad que presentan los complejos es señal de un alto grado de complementariedad entre los sitios de unión que ofrece la estructura de un ligando y los iones, tal es el trabajo que realizaron M. Mato-Iglesias et al. [69] en 2009, donde reportan el estudio de la estabilidad y de las propiedades fotofísicas de una serie de complejos formados entre el ligando 2,6-bis{3-[*N,N*-bis(carboximetil)aminometil]pirazol-1-il}-piridina (E45) con los iones La(III), Pr(III), Nd(III), Eu(III), Ho(III), Er(III), Yb(III) y Lu(III). Ellos encontraron mediante potenciometría una gran estabilidad de los complejos en disolución acuosa, por tal motivo el estudio de las propiedades fotoluminiscentes se realizó en disolución acuosa, pensando que al ser

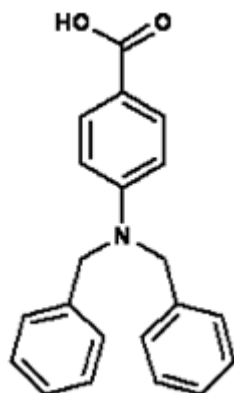
solubles en agua, podrían ser empleados en el área biológica y biomédica. Los complejos de Pr(III), Nd(III), Er(III) y Yb(III) se excitaron con luz UV, emitiendo en el visible e infrarrojo cercano, el complejo de Yb(III) obtuvo un tiempo de vida de la luminiscencia infrarroja relativamente largo en el agua. Con los resultados encontrados, sugirieron aplicarlos en la fabricación de láseres para el área médica.



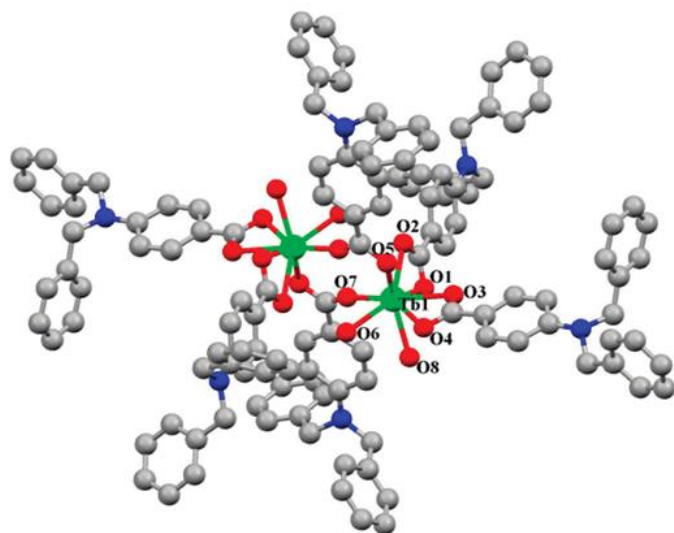
E45

En el 2010, A. Ramya et al. [70] diseñaron, sintetizaron y caracterizaron tres nuevos complejos binucleares de Tb(III), Eu(III) y Gd(III) utilizando como ligando un carboxilato aromático, el ácido 4-(dibencilamino)benzoico (E46). Los compuestos presentan la fórmula general $[Ln_2(L)_6(H_2O)_4]$, obtuvieron la estructura cristalina de los compuestos con Tb(III) y Eu(III) (E47 y E48 respectivamente). Además, los investigadores evaluaron las propiedades luminiscentes y reportan que el compuesto de Tb(III) presenta gran intensidad luminiscente, desprendiendo una luz clara color verde cuando es irradiado con luz UV, y cuyo rendimiento cuántico es de 0.82, lo que representó para ellos ser buen candidato para aplicarlo en la fabricación de dispositivos

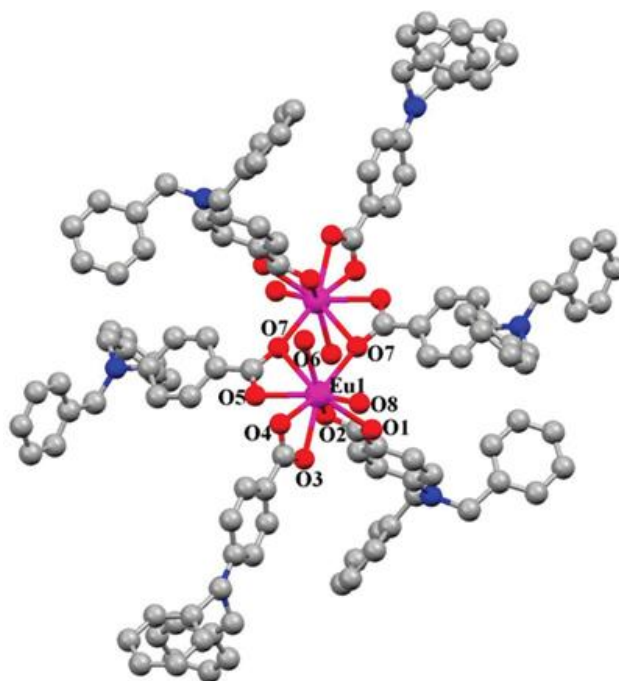
fotónicos. La eficiencia luminiscente en el caso del complejo con Eu(III) resultó muy pobre.



E46

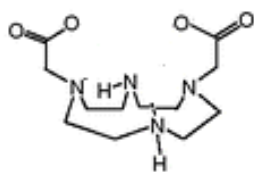


E47

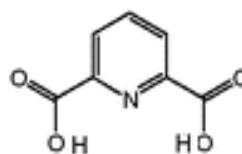


E48

Después de revisar varios trabajos de síntesis y estudios de propiedades fotoluminiscentes, es importante destacar algunas de las investigaciones que en la actualidad han culminado con la aplicación de estos compuestos, como por ejemplo, el trabajo desarrollado por M. Cable et al. [71], quienes en 2009, lograron la detección de esporas bacterianas de *Bacillus atrophaeus* mediante un complejo de Tb(III), usado como marcador luminiscente. Su investigación abarcó la síntesis, caracterización y estudio de propiedades fotoluminiscentes de complejos con los iones lantánidos utilizando derivados del 1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,7-diacetato (DO2A) (E49) y el ácido dipicolínico (DPA) (E50), presentando la fórmula $[Ln(DO2A)(DPA)]$ ($Ln = Sm(III), Eu(III), Tb(III)$ y $Dy(III)$). Posteriormente realizaron un estudio comparativo entre los cuatro complejos, donde determinaron sus rendimientos cuánticos (a 298 K), en base a la transición de emisión más intensa (sensible) que corresponde a cada ion lantánido, $^5D_4-^7F_4$ para Tb(III) en torno a 570-600 nm, $^5D_0-^7F_4$ para Eu(III) entre 675-710 nm, $^4F_{9/2}-^6H_{13/2}$ para Dy(III) en 555-595 nm y $^4G_{5/2}-^6H_{7/2}$ para Sm(III) entre 580-625 nm, (todos excitados a 278 nm). Los resultados indicaron que el complejo de Tb(III) presentó el mayor Φ (0.110), debido a la eficiente transferencia de energía intramolecular entre el estado triplete del ligante (DPA) y el nivel de resonancia del ion.

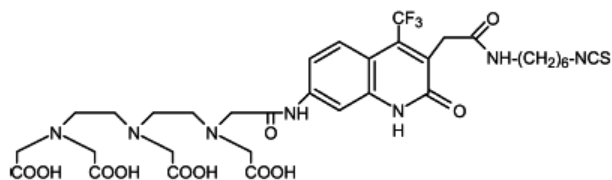


E49

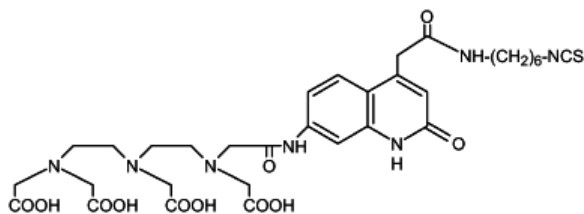


E50

En el trabajo realizado por L. Krasnoperov et al. [72] en 2010 se reporta el uso de complejos de Tb(III) y Eu(III) como marcadores moleculares luminiscentes para la detección de oligonucleótidos de ADN, las propiedades pensando en que a futuro se pueden aplicar en biopolímeros como las proteínas y los polisacáridos. Estos compuestos, además de los complejos de Dy(III) y Sm(III) se sintetizaron con 2 ligandos uno derivado del 7-amino-4-trifluorofenil-3-carbometoximetil-2-(1H) quinolona (DTPA-cs124-CF₃-NCS) (E51) y otro del 7-amino-4-carboetoximetil-2(1H)quinolona (DTPA-cs124-NCS) (E52). Realizaron el estudio de las propiedades fotoluminiscentes que incluyó la determinación del tiempos de vida en disolución acuosa, resultando relativamente largos, oscilando entre 0.0023 y 1.500 ms, este último correspondiente al complejo Tb(III)-(DTPA-cs124-CF₃-NCS), lo que dio pie precisamente a su aplicación como marcadores.



E51



E52

Con base a lo anteriormente expuesto, se destaca la importancia en la investigación sobre este campo. En particular, se citaron varios trabajos donde los autores obtuvieron ligandos y complejos con los iones lantánidos, que de acuerdo a sus características estructurales, pudieran ser candidatos para presentar interesantes propiedades fotoluminiscentes sin embargo no explotan dicha área de oportunidad [63,65]. También, hay estudios donde se hace una investigación completa en cuanto a cómo es que afecta, por ejemplo, la selectividad de un ligando hacia un determinado ion, teniendo en cuenta parámetros como el número de sustituyentes, rigidez, relación metal: ligando, el contraión de la sal de partida y disolvente de reacción [66], que si bien es cierto que sirvieron de base para este enfoque en este proyecto de tesis, se considera que aún queda trabajo por realizar en dichas investigaciones, como lo es evaluar las propiedades de los compuestos, por ejemplo las ópticas, particularmente las fotoluminiscentes, entre otras. Con respecto al estudio de fotoluminiscencia de compuestos a base de lantánidos y ligandos orgánicos, es un campo donde aun hay algunas cuestiones por resolver, que permitan comprender el comportamiento de algunos compuestos en función de su estructura molecular.

Es por esto que en este proyecto se decidió sintetizar nuevos ligandos con características estructurales que por una parte pudieran formar complejos los lantánidos y por otro fueran capaces de sensibilizar las transiciones electrónicas $4f-4f$

de emisión de los mismos, dando lugar a la intensificación de las propiedades luminiscentes propias del ion lantánido y comparadas con la de los complejos de L.

1.7 Hipótesis

Los complejos de Ln(III) y macroligandos derivados de 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina (L) con mayor rigidez, conjugación y sitios coordinantes presentan mayor fotoluminiscencia que los complejos de L.

1.8 Objetivos

1.8.1 Objetivo General

Determinar las propiedades fotoluminiscentes de complejos formados con iones de los lantánidos y una serie de macroligandos derivados de 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina (L), incluyéndolo, con potenciales propiedades fotoluminiscentes.

1.8.2 Objetivos Específicos

1. Sintetizar los ligandos diseñados mediante modificación de L con aminas sustituidas a través de reacciones de condensación base de Schiff.
2. Caracterizar los ligandos sintetizados.

3. Sintetizar y caracterizar los complejos formados con los diferentes ligandos y los iones lantánidos.
4. Evaluar las propiedades fotoluminiscentes de cada uno de los compuestos.

II. METODOLOGÍA

2.1 DISOLVENTES, REACTIVOS Y EQUIPOS UTILIZADOS

2.1.1 DISOLVENTES

A continuación, se enlistan los disolventes empleados para la síntesis de los compuestos, pruebas de solubilidad, purificación, cristalización, y algunos estudios de fotoluminiscencia. (Tabla 1).

Tabla 1. Disolventes para la síntesis de los compuestos.

Disolvente	Pureza	Casa comercial
Acetona	99.9%	Aldrich
Acetonitrilo	99.9%	CHROMANORM
Cloroformo	99.5%	Scharlau
Dimetilsulfóxido	99.6%	Analytical reagent
Diclorometano	99.9%	Scharlau
Etanol	99.8%	AnalR NORMAPUR
Éter etílico	99.8%	AnalR NORMAPUR
Éter de petróleo	90% vol	Scharlau
Metanol	99.9%	Scharlau

Para la caracterización por ^1H RMN, fue necesario utilizar disolventes deuterados. (Tabla 2).

Tabla 2. Disolventes utilizados para caracterizar los compuestos.

Disolvente	Casa comercial
Acetona- d_6 (99.96% D)	Euriso-top
Acetonitrilo- d_3 (99.80% D)	Euriso-top
Agua- d_2 (99.90% D)	Euriso-top
Cloroformo- d_1 (99.80% D)	Euriso-top
Dimetilsulfóxido- d_6 (99.80% D)	Euriso-top
Metanol- d_3 (99.96% D)	Euriso-top

2.1.2 REACTIVOS

Todos los reactivos empleados en la síntesis de precursores, ligandos y complejos (**Tabla 3**) fueron adquiridos de casas comerciales y sin previa purificación.

Tabla 3. Reactivos utilizados para la síntesis de los compuestos.

Reactivo	Casa comercial
2,6-(dimetanol)piridina 98%	Aldrich
Tribromuro de fosforo 99%	Aldrich
Salicilaldehído 98%	Acros Organic
Hidróxido de sodio 99%	DEQ
Fierro	DEQ
Ácido clorhídrico 99.8%	Fermont
2-nitrobenzaldehído 98%	Aldrich
Etilendiamina 98%	Aldrich
Tris-(2-aminoetil)amina 96%	Aldrich
1,3-diamino-2-propanol 98%	Aldrich
1,4-diaminobutano 98%	Aldrich
1,6-diaminohexano 98%	Aldrich
NaOH 99%	DEQ
Pr(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 99.9%	Aldrich
Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 99.9%	Aldrich
Sm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 99.9%	Aldrich
Eu(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 99.9%	Aldrich
Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 99.9%	Aldrich
Dy(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 99.9%	Aldrich
Ho(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 99.9%	Aldrich
Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 99.9%	Aldrich
Yb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 99.9%	Aldrich

2.1.3 Equipos

- Medidor de punto de fusión Electrothermal 9100.
- - Difrctómetro de Rayos X de monocristal Bruker P4.
 - Enraf Nonius Kappa CCD perteneciente a la SCSIE.

Radiación: Generador de Rayos X de ánodo rotatorio de Molibdeno

Detector: CCD con resolución de 9 píxeles/mm²

Software: Colección de programas SUPERGUI incluyendo las utilidades COLLECT para la colección de datos, DENZO para el indexado y SCALEPACK para integrado y escalado.

- IR- FT Nicolet 550 Magna- IR Spectrometer.
- Analizador Elemental Perkin Elmer Inst. Series II 2400 CHNS-O.
- pH-Metro Thermoelectron Co. Modelo Orion 420A+.
- Espectrofluorimetro Photon Technology International GL-3300, Nitrogen Laser, aditado con:
 - Lámpara LPS-220B Lamp Power Supply.
 - Monocromadores MD-5020 y TCM-1000.
 - Termostato Julabo F30-C.
- Ultravioleta 3000 Hanover.
- Analizador Térmico Simultáneo Linseis, STA PT1600 HP.
- Resonancia Magnética Nuclear, Bruker Advanced de 300, 400 y 500 MHz.

- Medidor de rendimiento cuántico
 - Lámpara de Xenon Hamamatsu Photonics, House Unit, 20-30 kV.
 - Detector Hamamatsu Photonics Multi- Channel Analyzer C10027, Model c10027-01.
 - Esfera de Integración Hamamatsu Photonic, Model A10104-01
 - Monocromador Hamamatsu Photonic, Model L9799-01
 - Programa PMA Software U6039-05, 3.4.2 Version.

2.2 METODOLOGIA GENERAL

1. Síntesis de los diferentes ligandos derivados de **L** por condensación de base de Schiff entre **L** y diversas aminas sustituidas por síntesis directa o plantilla según sea adecuado.
2. Síntesis de los complejos utilizando diferentes condiciones de reacción:
 - a) Diferentes disolventes de reacción de acuerdo al tipo de complejo que se pretende sintetizar (estructuralmente hablando), entre los cuales se encuentran acetonitrilo, metanol, etanol, tolueno, hexano, etc.
 - b) Primero se llevará a cabo la reacción a temperatura ambiente, y de no formarse los complejos se formarán a reflujo.
 - c) Probar diferentes tiempos de reacción.
3. Caracterización de los compuestos sintetizados mediante el uso de técnicas como:
 - a) Espectroscopía UV- Vis.
 - b) Espectroscopía de Infrarrojo.
 - c) Análisis elemental.
 - d) Espectrometría de masas.
 - e) Resonancia magnética nuclear.
 - f) Difracción de rayos X de monocristal.

4. Evaluación de las propiedades fotoluminiscentes:
- a) Exposición de los compuestos sintetizados bajo radiación UV con una lámpara de longitudes de onda de 254 y 366 nm.
 - b) Medición de los espectros de máxima absorción, de excitación y emisión de cada uno de los compuestos sintetizados.
 - c) Identificación y asignación de las transiciones electrónicas que experimenta cada ion lantánido en los complejos que presenten propiedades luminiscentes.
 - d) Evaluación del rendimiento cuántico (Φ) de los complejos que muestren propiedades fotoluminiscentes en estado sólido o en disolución.
 - e) Estimar los tiempos de vida de la luminiscencia (τ) de los complejos que muestren propiedades fotoluminiscentes en estado sólido o en disolución.

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las características de todos los equipos que a continuación se describen y que fueron utilizados tanto en la caracterización de los compuestos como en la medición de propiedades se mencionaron en la sección 2.1.3 de este capítulo

Análisis Elemental Orgánico

Las estequiometrias de los compuestos se obtuvieron por comparación de los valores porcentuales experimentales con los calculados para las fórmulas empíricas propuestas para cada uno de los compuestos.

Espectroscopia Infrarroja

Los espectros infrarrojos se registraron usando la técnica de ATR (Reflexión Total Atenuada). Para el caso de los ligandos sintetizados, esta técnica permitió seguir el curso de las reacciones de síntesis mediante la identificación de la presencia o ausencia de algunos grupos funcionales orgánicos. En los complejos, fue interesante observar el ensanchamiento y/o corrimiento a menores números de onda de algunas bandas de absorción, debido a la interacción del metal lantánido con uno o varios heteroátomos (sitios de coordinación) presentes en el ligando.

Resonancia Magnética Nuclear (^1H RMN y ^{13}C RMN)

La resonancia magnética nuclear, es una herramienta de caracterización que permitió obtener información acerca de la estructura de los compuestos. La técnica se basa en la aplicación de un campo magnético a la muestra, y de acuerdo al espectro obtenido, en el caso de protón o carbono, se pueden observar las señales debidas a los distintos tipos de protones y/o carbonos presentes en las moléculas, que tienen un ambiente químico diferente, así como el número de ellos, que indica el total de protones o carbonos presentes en la molécula.

Espectroscopia Ultravioleta Visible

En el presente trabajo, además de su uso como apoyo en la caracterización de los compuestos obtenidos, se utilizó la longitud de onda de máxima absorción de los ligandos y de los complejos, para realizar el estudio de las propiedades fotoluminiscentes de los compuestos. La longitud de onda de máxima absorción corresponde a la energía que absorbe el compuesto cuando se encuentra bajo cierta radiación energética. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

Termogravimetría Diferencial

Se realizaron medidas de Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Análisis Termogravimétrico (TGA) de los complejos para conocer acerca de la estabilidad térmica y de la composición de los mismos ya que es importante conocer hasta que temperatura los compuestos son estables, esto es, permanecen Íntegros, sin descomponerse .

Difracción de Rayos X de Monocristal

Es una de las técnicas de caracterización más fiables con la cual cuentan los químicos hoy en día para la caracterización de compuestos ya que da sin lugar a dudas la estructura del mismo. La técnica consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través del cristal sujeto a estudio, este haz es dispersado a varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos, y por difracción genera un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg, con lo cual se puede elucidar la estructura cristalina. La principal limitación de esta técnica es que se necesita obtener cristales que presente las características adecuadas para su análisis por esta técnica.

La difracción de rayos X de monocristal permite dar información acerca de las distancias de enlaces en la molécula, grupo puntual y sistema cristalino al cual pertenece, y posibles interacciones como puentes de hidrógeno. De acuerdo a lo anterior, se obtuvieron conclusiones acertadas en cuanto a la estructura de algunos compuestos sintetizados en este trabajo de tesis.

Espectroscopia de Luminiscencia

Los espectros de emisión y excitación de fluorescencia de los compuestos se midieron en disolución. Para la determinación de la luminiscencia de los complejos, fue necesario tomar en cuenta otros parámetros en el fluorímetro, como la distancia o abertura en la ranura para la salida de luz (slits), además de algunos filtros con el afán de mitigar la señal de emisión de la lámpara del equipo, que la mayoría de la veces, coincidía con las señales de los compuestos objeto de estudio.

Para el caso de la medición de los rendimientos cuánticos, el equipo cuenta con esfera de integración, y demás accesorios para la determinación de este parámetro.

2.4 SÍNTESIS DE COMPUESTOS

2.4.1 Síntesis de Ligandos

2.4.1.1 Síntesis de Ligandos Precursores 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina, *N,N'*-bis(2-aminobencil)etilendiimina y *N,N',N''*(2-aminobencil)tris-(2-aminoetil)imina.

Para la obtención del precursor **L**, **ABE** y **ABT**, se siguió la metodología descrita por Rodríguez [73], Domínguez [74] y Elizondo [75] respectivamente.

2.4.1.2 Síntesis de Ligandos **L1'**, **L1''** y **L1'''**

La modificación del precursor **L** para la obtención de las tres variantes de **L1**, se realizó mediante condensación entre el precursor **L** y las aminas alifáticas correspondientes: 1,3-diamino-2-propanol (para **L1'**) a temperatura ambiente, con 1,4-diaminobutano (para **L1''**) y con 1,6-diaminohexano (para **L1'''**), estos últimos a reflujo.

Ligando L1'

La síntesis de **L1'** se realizó a temperatura ambiente entre una disolución de **L** y otra de 1,3-diamino-2-propanol, ambas en metanol, mediante el siguiente procedimiento: Se mezclan 30 mL de una disolución de 0.57 mmoles (0.20 g) de **L**, con 10 mL de una disolución de 0.57 mmoles (0.05 g) de 1,3-diamino-2-propanol. La mezcla de reacción se deja con agitación magnética a temperatura ambiente durante 1 hora. En la **Figura 4**, se muestra el esquema de reacción.

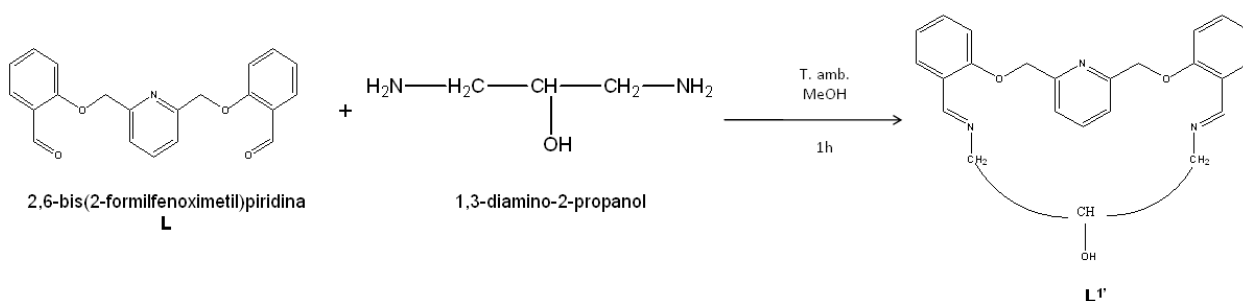


Figura 4. Esquema de síntesis para **L1'**.

El sólido obtenido fue purificado con una mezcla de metanol: éter etílico (1:1), filtrado y secado a vacío. El ligando **L1'** se obtuvo como un sólido color blanco, con punto de fusión de 176- 178°C y con rendimiento del 87%.

Ligando L1''

La síntesis de **L1''** se realizó a reflujo entre una disolución de **L** y otra de 1,4-diaminobutano, ambas en metanol, donde se mezclan 20 mL de una disolución de 0.14 mmoles (0.05 g) de **L**, con 8 mL de una disolución de 0.14 mmoles (0.013 g) de 1,4-diaminobutano. La mezcla de reacción se deja con agitación magnética a condición de reflujo durante 1 hora. El ligante **L1''** se obtuvo como un sólido color blanco, con punto de fusión de 164-166°C y rendimiento del 83%. En la siguiente **Figura** se observa el proceso de síntesis.

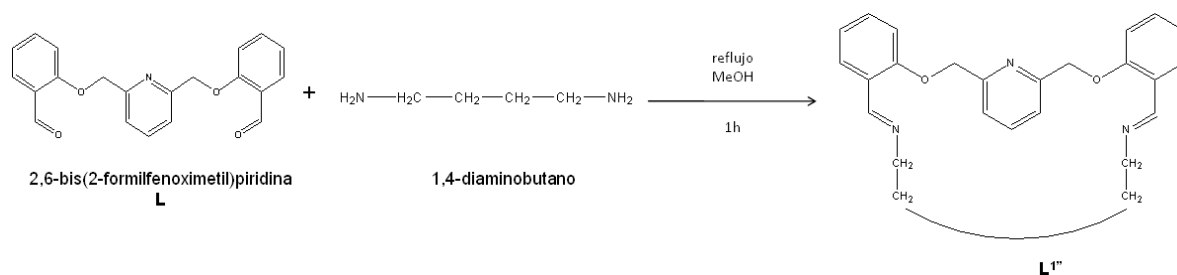


Figura 5. Esquema de síntesis para **L1''**.

Ligando L1'''

La síntesis de **L1'''** se realizó vía directa a reflujo entre una disolución de **L** y otra de 1,6-diaminohexano, ambas en metanol, siguiendo el mismo procedimiento que para **L1''** mezclando en este caso la disolución de **L**, con 8 mL de una disolución de 0.14 mmoles (0.017 g) de 1,6-diaminohexano y manteniendo el reflujo durante 2 horas. El producto obtenido se purificó en una mezcla de metanol: éter etílico (1:1), el cual se

filtró y secó a vacío, aislándose como un sólido color blanco con punto de fusión de 170- 171°C y rendimiento del 85%. El proceso anterior se muestra en la **Figura 6**.

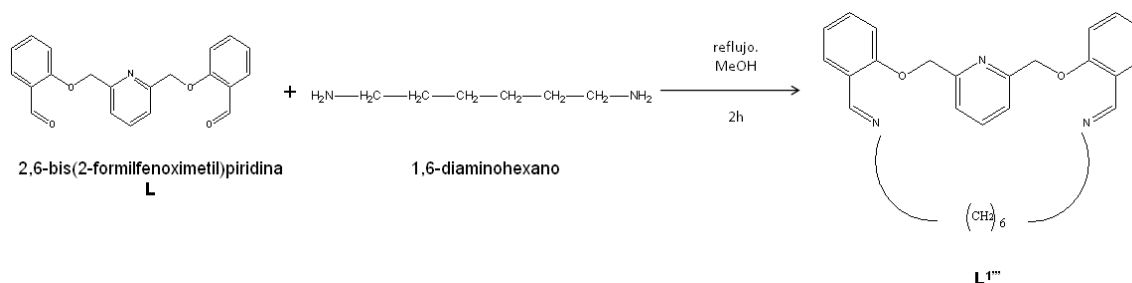


Figura 6. Esquema de síntesis para **L^{1'''}**.

2.4.1.3 Síntesis del Ligando L2

La síntesis de **L2** se obtuvo mediante condensación base de Schiff vía directa, entre **L** y la amina *N,N',N''*(aminobencil)tris-(2-aminoetil)imina, en relación 1:1, tal y como se muestra en la **Figura 7**. Para su obtención, se pesan 0.13 mmoles (0.04 g) de **L** y se disuelven en 12 mL de metanol en caliente y con agitación, y por otra parte, se pesan 0.13 mmoles (0.06 g) de *N,N',N''*(aminobencil)tris-(2-aminoetil)imina y se disuelven en 22 mL de metanol, a condición de reflujo. Posteriormente, la disolución de **L** se coloca a un sistema a reflujo, y cuando comienza a refluir, se le añade gota a gota durante 20 minutos la disolución de *N,N',N''*(aminobencil)tris-(2-aminoetil)imina. La mezcla de reacción se deja con agitación magnética y a reflujo durante 8 horas. La mezcla obtenida se rotaevapora hasta la mitad del volumen y se seca a vacío,

obteniendo a **L2** como un sólido color amarillo con punto de fusión de 128°C, el cual es purificado con metanol. Se calculó el rendimiento de reacción, el cual fue de 85%.

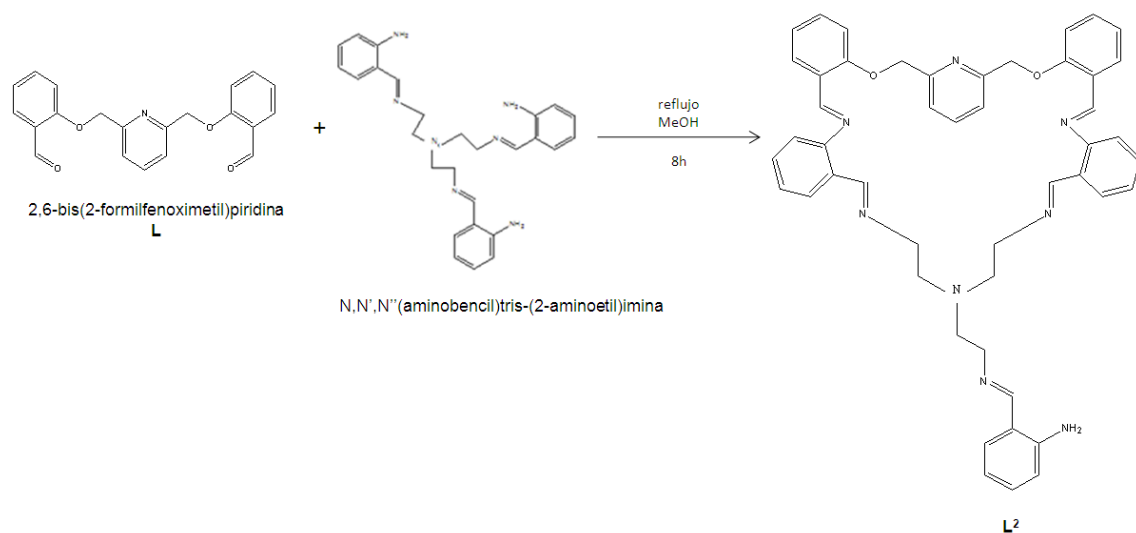


Figura 7. Esquema de síntesis para **L2**.

2.4.1.4 Síntesis del Ligando **L3**

La síntesis de **L3** se llevó a cabo mediante condensación base de Schiff vía directa, entre **L** y la amina **ABE**, en relación 1:1, como se muestra en la **Figura 8**. El procedimiento se describe a continuación: se disuelven en acetonitrilo a temperatura ambiente y con agitación, por una parte, en 20 mL, 0.29 mmoles (0.1 g) de **L** y por otra parte en 15 mL, 0.29 mmoles (0.08 g) de **ABE**. Posteriormente, la disolución de **L** se coloca en un sistema a reflujo, y cuando comienza a refluir, se le añade gota a gota durante 1 hora la disolución de **ABE**. La mezcla se dejó con agitación magnética y a

reflujo durante 6 horas. Finalmente se evapora lentamente, obteniendo un sólido color beige. El sólido se purificó en acetonitrilo, filtrado y secado a vacío. El rendimiento resultó del 81% y el punto de fusión de 231°C.

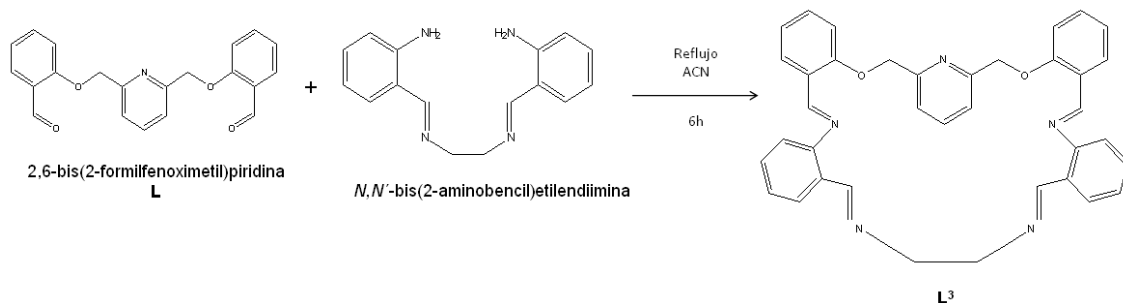


Figura 8. Esquema de síntesis para **L3**.

2.4.1.5 Síntesis del Ligando L4

El ligando **L4** se obtuvo por condensación vía directa, entre **L** y la amina tris(2-aminoetil)amina (TREN), en relación 3:2, como se ilustra en la **Figura 9**. Para lograr dicha síntesis, fue necesario realizar lo siguiente: sobre una disolución de 0.58 mmoles (0.2 g) de **L** de 100 mL de acetonitrilo y a temperatura ambiente, se añade gota a gota durante 4 horas una disolución de 0.47 mmoles (0.07 g) de TREN en 50 mL del mismo disolvente. Se forma una suspensión lechosa, la cual se mantiene en agitación durante 24 horas. Posteriormente, el sólido obtenido es filtrado y purificado en una mezcla de acetonitrilo: éter etílico (1:1) y finalmente se seca a vacío. Se obtuvo **L4** como un sólido amarillo con punto de fusión de 157°C, con rendimiento del 80%.

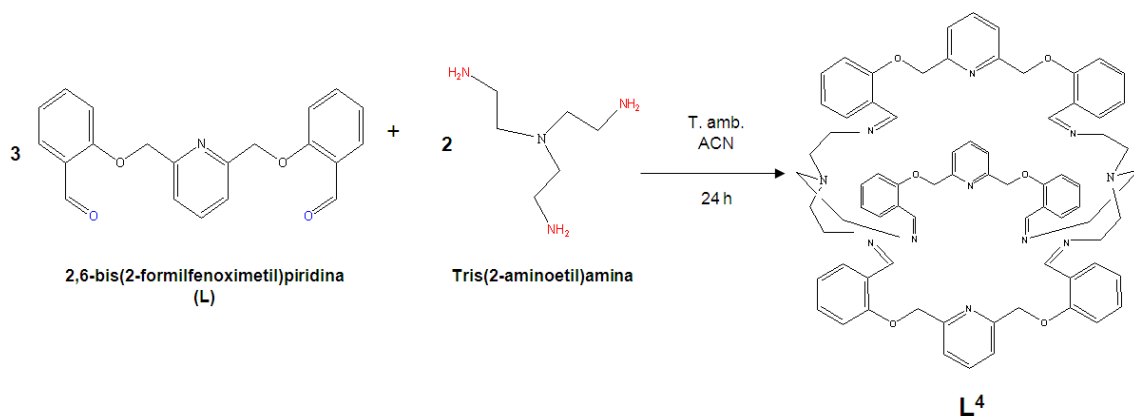


Figura 9. Esquema de síntesis para **L4**.

Todos los sólidos obtenidos en la síntesis de **L1'**, **L1''**, **L1'''**, **L2**, **L3** y **L4**, fueron caracterizados por las distintas técnicas mencionadas en la sección 2.3.

2.4.2 Síntesis de los Complejos

Para la obtención de una parte de los complejos su síntesis se llevó a cabo por vía directa y la otra parte vía plantilla, en este caso haciendo uso del ion lantánido de interés como agente de plantilla, como se menciona en las siguientes secciones.

2.4.2.1 Complejos de L1', L1'' y L1'''

Los complejos de **L1'** se obtuvieron vía directa a temperatura ambiente y en relación 1:1, M:L, tal y como se muestra en la Figura 10 . Con respecto a los ligandos **L1''** y **L1'''**, se hicieron intentos para la obtención de sus complejos vía directa y por plantilla, sin embargo los experimentos no arrojaron evidencia de que indiquen su formación.

Para la síntesis de los complejos de **L1'** se pesaron 0.09 mmol (0.03 g) del ligando y se disolvieron en 20 mL de cloroformo, con agitación magnética y a temperatura ambiente. Posteriormente, se pesaron las cantidades apropiadas de las correspondientes sales de los lantánidos $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.03 g) (Ln= Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III) y Ho(III)) para una relación molar M:L de 1:1 y se disolvieron en 2 mL de etanol. Enseguida, se añade gota a gota cada disolución de la sal por separado en la de **L1'**, observándose la precipitación de un sólido amarillo en todos los casos, se deja reaccionar durante 1.5 horas. Finalmente, este sólido es filtrado, lavado con etanol y secado a vacío para su posterior caracterización. En la **Figura 10** se observa el esquema de reacción.

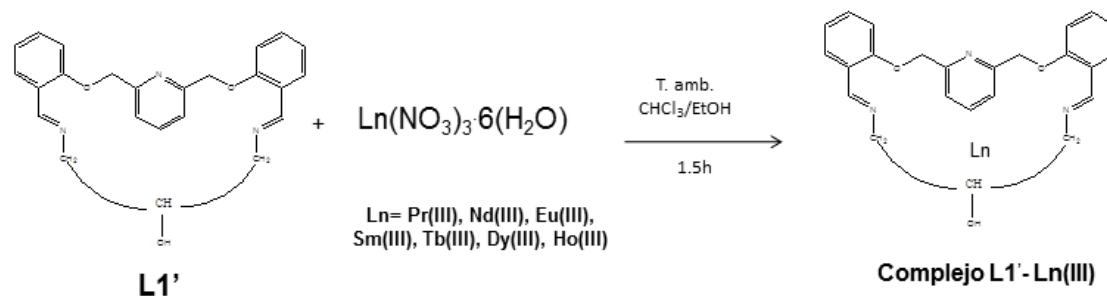


Figura 10. Esquema de síntesis para los complejos de **L1'**.

2.4.2.2 Complejos de L2

Para la obtención de los complejos derivados de **L2**, se utilizó el método por vía plantilla, ya que por vía directa, no se logró la formación de los mismos. Aprovechando que los lantánidos han mostrado ser buenos agentes de plantilla, se utilizaron como tal en la formación de los complejos y así evitar el proceso de demetalación que se tendría que hacer si se quisiera obtener el ligante libre de metal y formar el complejo de interés. Se prepararon en relación, **L**: amina: metal 1:1:1 y para esto, se disuelven 0.13 mmoles (0.04 g) de **L** en 5 mL de acetonitrilo (ACN), se pesan los mmoles correspondientes de la sal $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr(III)}$, 0.05 g; Nd(III) , 0.05 g; Eu(III) , 0.06 g; Sm(III) , 0.05 g; Tb(III) , 0.06 g; Dy(III) , 0.06 g y Ho(III) , 0.06 g) y se disuelven en 2 mL de ACN, y las dos disoluciones anteriores se mezclan y se colocan en agitación magnética durante 10 minutos a temperatura ambiente. Aparte, se prepara una disolución de 0.13 mmoles (0.06 g de **ABT**) disueltos en 12 mL de ACN con agitación magnética y en

caliente. Posteriormente, se añade gota a gota durante 20 minutos, la disolución de la amina a la disolución de L/Ln(III), y esta mezcla se deja a temperatura ambiente por un tiempo de 4 horas. En todos los casos, se obtuvo un sólido color naranja, el cual se filtró y secó a vacío, para purificarlo en metanol. La **Figura 11** muestra el esquema de reacción para su obtención.

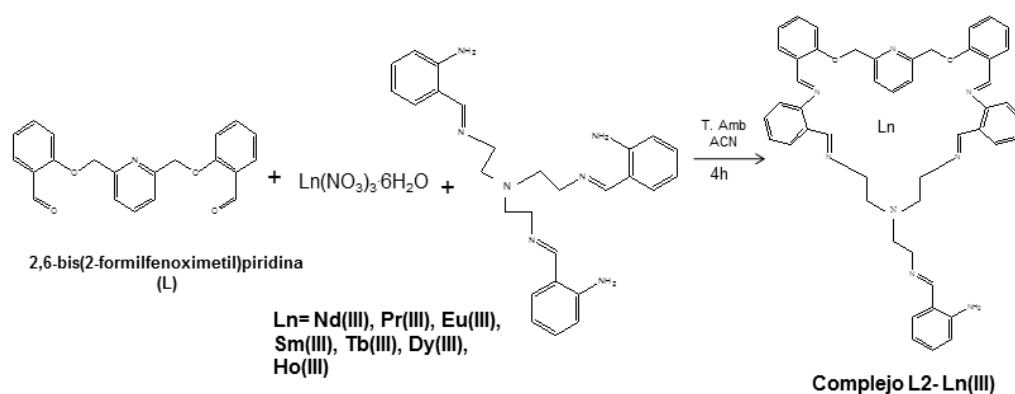


Figura 11. Esquema de reacción para la obtención de los complejos con L².

2.4.2.3 Complejos de L3

La síntesis de los complejos derivados de **L3**, se realizó por las dos vías, resultando la formación de los complejos por condensación vía plantilla. La relación utilizada para la síntesis fue de 1:1:1 (L: amina: metal). Para su síntesis, fue necesario disolver 0.09 mmoles (0.03 g) de **L** en 20 mL de acetonitrilo (ACN), además de disolver los mmoles correspondientes de la sal Ln(NO₃)₃·6H₂O (Ln= Pr(III), 0.04 g; Nd(III), 0.04 g; Eu(III), 0.04 g; Tb(III), 0.04 g; Sm(III), 0.04 g; Dy(III), 0.04 g y Ho(III), 0.04 g) en 2 mL de

ACN, y las dos disoluciones anteriores, se colocan en agitación magnética y a reflujo durante 4 horas, y posteriormente, se le añade a esta una disolución formada con 0.09 mmoles (0.02 g) de **ABE** en 15 mL de ACN. Posteriormente, la mezcla de reacción se deja a reflujo durante 4 horas. Terminado el tiempo de reacción, la disolución fue rotaevaporada hasta la mitad del volumen, y se añadió éter etílico (aproximadamente la mitad del volumen de la reacción rotaevaporada) en todos los casos, se observó la precipitación de sólidos color naranja (con diferente tonalidad), los cuales se dejaron hasta evaporación completa del disolvente para rescatarlos. Finalmente, fueron secados a vacío. En la **Figura 12**, se ilustran las condiciones de reacción con las cuales fue posible la obtención de dichos complejos.

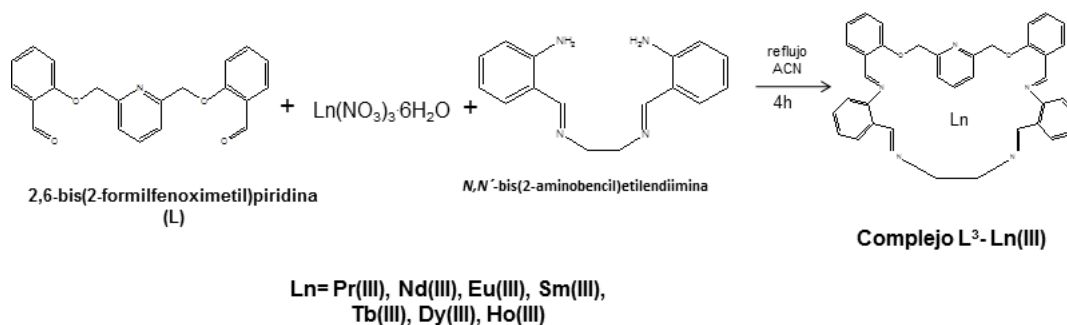


Figura 12. Esquema de reacción para la obtención de los complejos de **L3**.

2.4.2.4 Complejos de L4

Los complejos derivados de **L4**, se sintetizaron vía directa a temperatura ambiente y en relación 1:2 L:M, entre una disolución de **L4** y otra de la sal del lantánido

correspondiente, como se muestra en la **Figura 13**. Para esto, se pesan 0.07 mmol (0.08 g) de **L4** y se disuelven en 20 mL de acetonitrilo, con agitación magnética y a temperatura ambiente, posteriormente, se pesan los mmoles correspondientes de la sal $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr(III)}$, 0.19 g; Nd(III) , 0.19 g; Sm(III) 0.20 g; Eu(III) , 0.20 g; Tb(III) , 0.20 g; Dy(III) , 0.20 g y Ho(III) , 0.20 g) y se disuelven en 2 mL de acetonitrilo, enseguida, se añade gota a gota dicha disolución en la de **L4**, observándose la precipitación de un sólido beige en todos los casos, se deja reaccionar durante 2 horas. Finalmente, este sólido es filtrado, lavado con ACN y secado a vacío para su posterior caracterización.

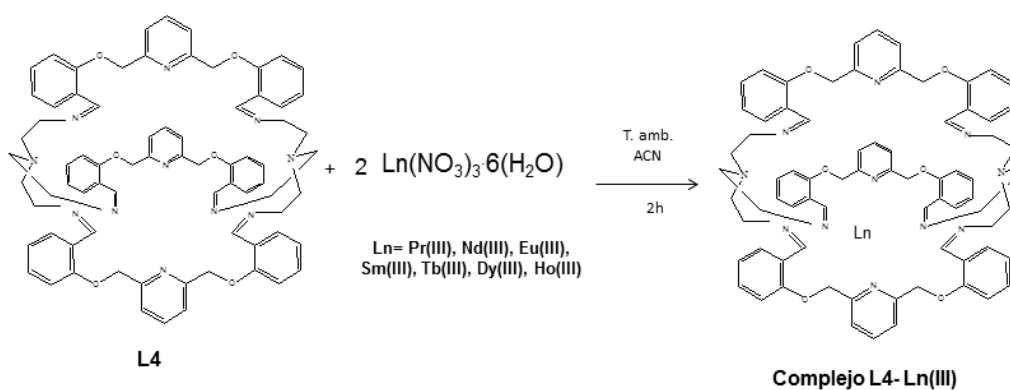


Figura 13. Esquema de reacción para la obtención de los complejos de **L4**.

2.5 Estudio de las Propiedades Fotoluminiscentes de Ligandos y Complejos

El estudio de las propiedades luminiscentes para todos los compuestos, fue realizado en disolución. Para la medición de los espectros de excitación-emisión, fue necesario tomar en cuenta diferentes parámetros, efectuando para ello varias medidas, y obteniendo mejores resultados. Los parámetros que fueron medidos son: densidad óptica de la muestra, distancia de la rendija por donde pasa la luz de la lámpara hacia la fuente.

Respecto al estudio de las propiedades fotoluminiscentes de los complejos derivados de **L**, en este trabajo, se completó dicho estudio calculando el rendimiento cuántico para los que mostraron mejores propiedades de acuerdo al análisis de los espectros de emisión-excitación: $[\text{PrL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{NdL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{SmL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{EuL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{TbL}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{L}$, $[\text{DyL}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{L}$ y $[\text{HoL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Para ello, se siguió el método llevado a cabo por Petoud, que es el método óptico de muestras diluidas (MOMD) [76], para lo cual se prepararon disoluciones de sulfato de quinina (utilizado como estándar) del orden de 2, 4, 6, 8 y 9×10^{-5} mol/L, y de cada uno de los complejos de **L**, a las mismas concentraciones que el estándar. El disolvente utilizado fue acetonitrilo, debido a que tanto el estándar como los complejos

son solubles en el. Para cada una de las disoluciones anteriores, se determinó el índice de refracción, y se obtuvieron los espectros de absorción, de excitación y emisión. Finalmente, con los valores de índice de refracción, longitud de onda de máxima absorción e intensidad de la emisión, se determinó el valor del rendimiento cuántico haciendo uso de la **Ecuación 1**.

$$\phi_x = \phi_{ST} \left(\frac{Grad_x}{Grad_{ST}} \right) \left(\frac{\eta_x^2}{\eta_{ST}^2} \right) \quad \text{Ecuación 1.}$$

Donde ϕ_x es el rendimiento cuántico de la muestra, ϕ_{ST} es el rendimiento cuántico del estándar, $Grad_x$ y $Grad_{ST}$ son los valores de de la pendiente de la intensidad de la muestra y el estándar (0.540, reportado en literatura [1]) respectivamente, y η_x y η_{ST} son los índices de refracción de la muestra y el estándar respectivamente.

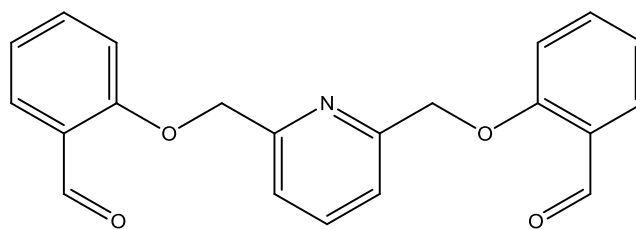
También se calcularon los rendimientos cuánticos para los complejos derivados de **L** y **L1'** en un fluorímetro que contaba con esfera de integración, para lo cual, los datos son mas correctos y confiables, ya que el equipo hace la medición en las condiciones óptimas, que debe ser con ausencia de fuentes externas de luz. Las características donde se llevaron a cabo estas medidas, vienen descritas en la sección 2.1.3. Fue necesario preparar disoluciones de cada uno de los complejos a concentraciones en el rango de 10^{-5} M. Una vez preparadas, las muestras fueron colocadas en la celda de cuarzo, y se purgó con corriente de N_2 cada una de ellas, durante 10 minutos, para su posterior análisis

III. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Síntesis de Ligandos Precursores

2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina (L)

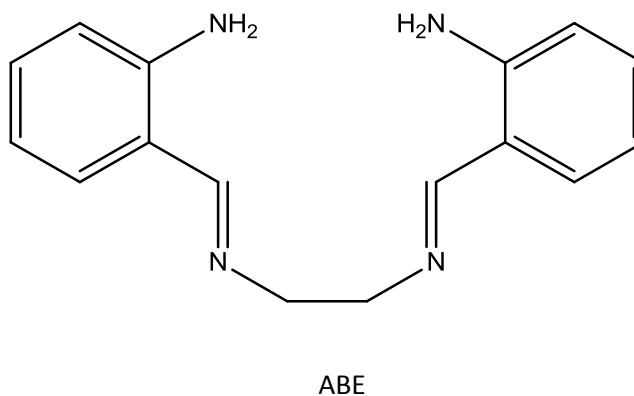
El precursor **L**, se obtuvo como un sólido blanco, con rendimiento del 65% y punto de fusión de 141- 142°C. Los resultados obtenidos del análisis elemental muestran congruencia con la fórmula molecular ($C_{21}H_{17}NO_4$) correspondiente a **L**: Experimental (teórico): 72.25 (72.61) %C; 4.67 (4.94) %H; 4.23 (4.03) %N. Estos resultados coinciden con los reportado en bibliografía [73], lo que sugiere que **L** se obtuvo tal y como se esperaba.



L

***N,N'*-bis(2-aminobencil)etilendiimina (ABE)**

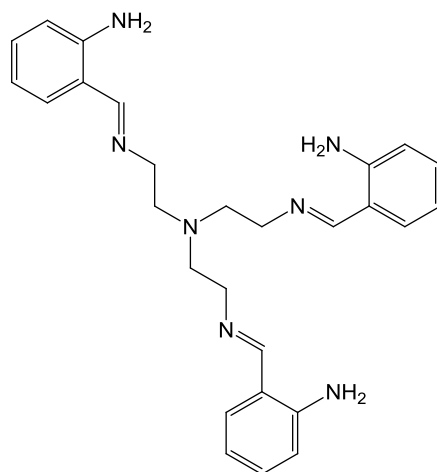
El precursor **ABE** se obtuvo como un sólido cristalino color amarillo, con rendimiento del 91% y punto de fusión de 192°C, este resultado y el del análisis elemental que va de acuerdo con la fórmula molecular ($C_{16}H_{18}N_4$) correspondiente a **ABE**, coinciden con los reportados en literatura [74]: [Experimental (teórico): 72.10 (72.14) %C; 6.68 (6.66) %H; 20.84 (21.04) %N]. Lo anterior demuestra que **ABE** se aisló satisfactoriamente.



***N,N',N''*(2-aminobencil)tris-(2-aminoetil)imina (ABT)**

Se llevó a cabo la síntesis del precursor ABT, se aisló como un sólido cristalino color amarillo pálido, con un rendimiento del 87% y punto de fusión de 144°C. Los resultados del análisis elemental: Experimental (teórico): 71.02 (71.18) %C; 7.82 (7.30) %H; 22.40 (21.52) %N, muestran congruencia con la fórmula molecular ($C_{27}H_{33}N_7$)

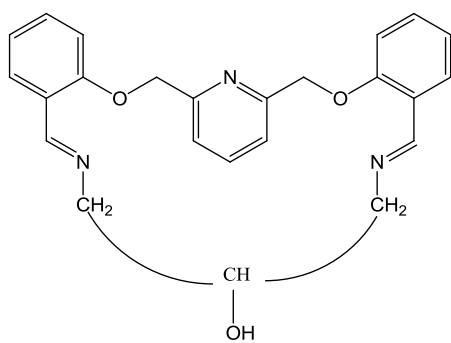
correspondiente a **ABT**. Todos los resultados obtenidos se ajustan a los reportados por Elizondo [75], lo que indica su obtención.



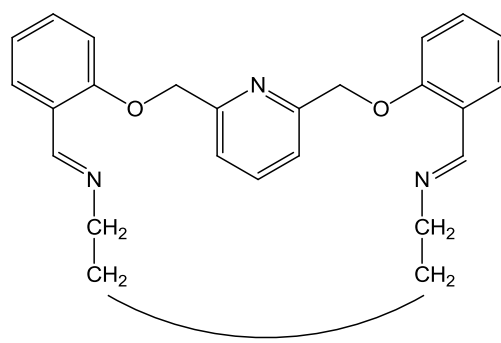
ABT

3.2 Síntesis y Caracterización de los Ligandos L1', L1'' y L1''' y sus complejos

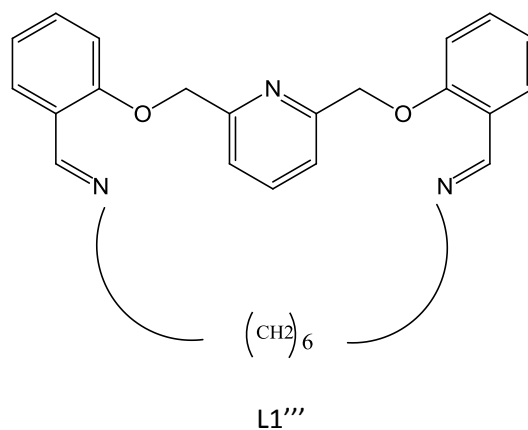
Caracterización de los Ligandos L1', L1'' y L1'''



L1'



L1''



Los resultados del análisis elemental realizados a **L1'**, **L1''** y **L1'''** concuerdan satisfactoriamente con los esperados para las fórmulas moleculares propuestas (**Tabla 4**).

Tabla 4. Características y resultados de análisis elemental de **L1'**, **L1''** y **L1'''**.

COMPUESTO	COLOR	P. FUSIÓN (°C)	ANÁLISIS ELEMENTAL		
			%C Exp. (teórico)	%H Exp. (teórico)	%N Exp. (teórico)
L1' (C ₂₄ H ₂₃ N ₃ O ₃)	Blanco	176- 178	75.62(75.18)	6.15(6.04)	14.80(14.60)
L1'' (C ₂₅ H ₂₅ N ₃ O ₂)	Blanco	164- 166	75.29(75.17)	6.15(6.31)	10.89(10.51)
L1''' (C ₂₇ H ₂₉ N ₃ O ₂)	Blanco	170- 173	75.67(75.85)	6.79(6.84)	9.71(9.82)

Con respecto al análisis de **L1'**, **L1''** y **L1'''** por espectroscopia de infrarrojo, los espectros resultaron similares, en la **Figura 14**, se muestra a modo de comparación, los espectros del precursor **L** (**Figura 14a**) y el de **L1'** (**Figura 14b**). En este último no aparecen las señales correspondientes al grupo C=O en torno a 1683 cm⁻¹ y las de las aminas primarias, además, se observa la banda característica del grupo imino en torno

a 1636 cm^{-1} , lo que sugiere que la condensación se llevó a cabo con éxito. En el caso de **L1'**, adicionalmente se aprecia una banda ancha en 3402 cm^{-1} asignable al enlace O-H que se deriva de la amina de inicio. También se observan otras bandas que son consistentes en todos los ligandos, como la señal en torno en 1591 y 1595 cm^{-1} debida al enlace C=N del anillo piridínico, así como la del grupo éter en torno a 1237 y 1239 cm^{-1} . En la **Tabla 5**, se muestra la asignación de bandas principales. Estos resultados y los obtenidos por análisis elemental indican la obtención de los ligandos.

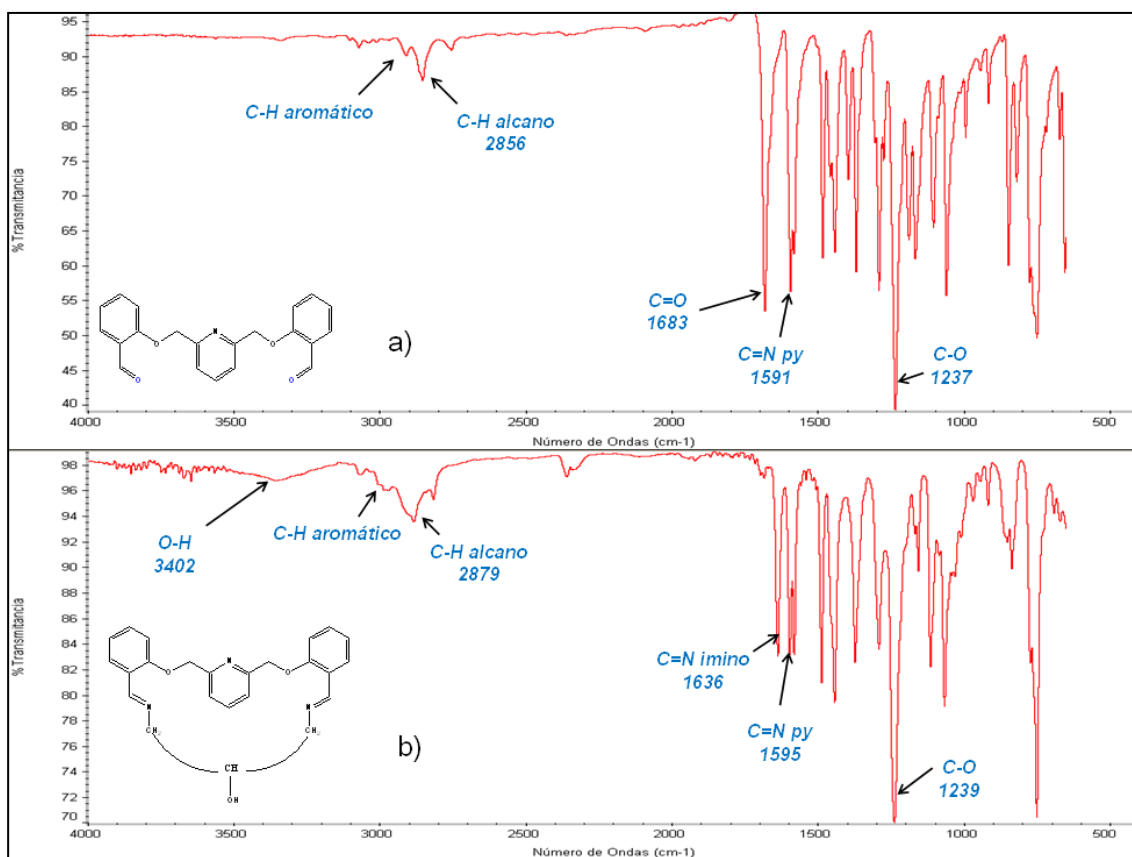


Figura 14. a) Espectro de infrarrojo de **L** y b) de **L1'**.

Tabla 5. Resultados de IR de L, L1', L1'' y L1'''.

COMPUESTO	GRUPOS FUNCIONALES (ν , cm^{-1})				
	ν O-H	ν C=O	ν C=N _{imi}	ν C=N _{py}	ν C-O-C
L	-----	1683	-----	1591	1237
L1'	3402	-----	1636	1595	1239
L1''	-----	-----	1636	1594	1241
L1'''	-----	-----	1637	1591	1238

En la **Figura 15** se observa el espectro por resonancia magnética de protón correspondiente al macroligando **L1'**. Se pueden observar once tipos de protones con diferentes ambientes químicos, la integración de las señales se ajusta a los 23 hidrógenos esperados en base a la fórmula molecular $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$, lo cual coincide con los resultados de análisis elemental. Dicho espectro muestra una señal a 4.22 ppm que puede asignarse a protones de alcohol, que presenta la estructura propuesta. También puede observarse un singulete en 5.37 ppm que integra para 4 protones y pueden ser asignados a los grupos metileno. Cuatro señales en el rango 7.08- 7.72 ppm asignables a protones aromáticos. El singulete en 8.50 ppm puede atribuirse a los protones azometínicos que confirma que la condensación se llevó a cabo.

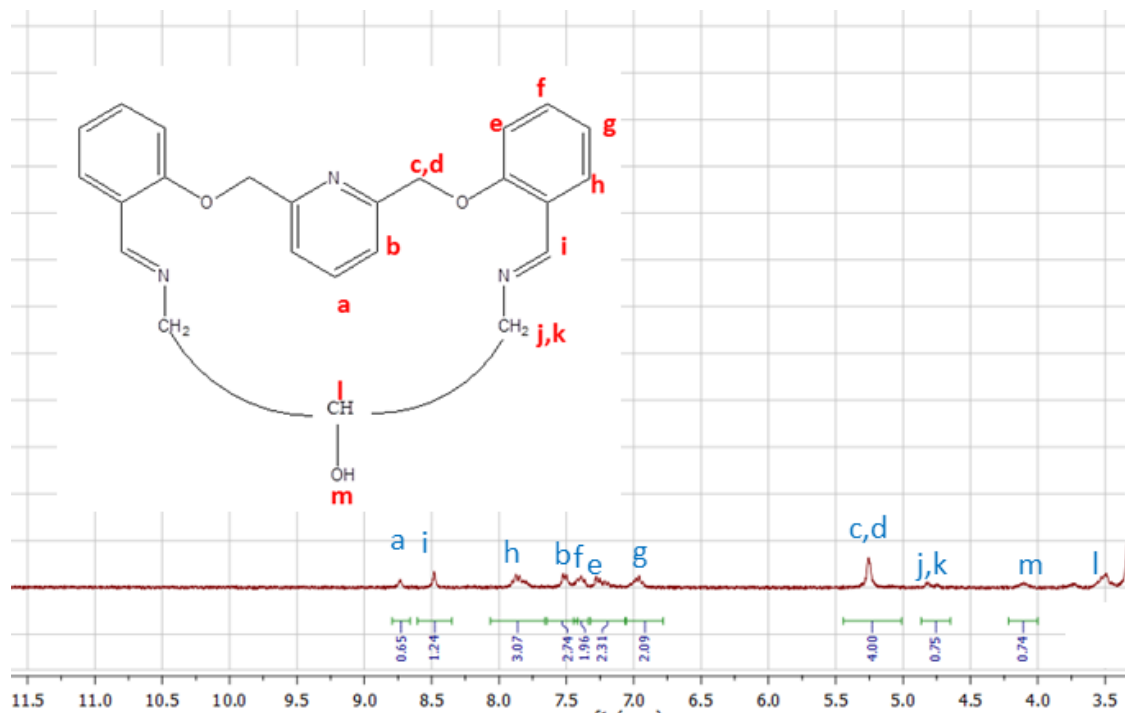
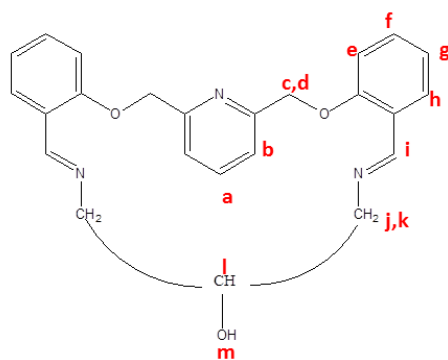


Figura 15. Espectro ^1H RMN en CDCl_3 a 400 MHz de $\text{L1}'$.

En la **Tabla 6**, se muestran los desplazamientos y tipos de protones que registró $\text{L1}'$.

Tabla 6. Desplazamientos químicos del ^1H RMN (CDCl_3) correspondiente a $\text{L1}'$.

Tipo de Protón	$\delta(\text{ppm})$
a	8.26 (1H, HAr)
b	7.68 (2H, HAr)
c,d	5.37 (4H, CH_2)
e	7.26 (2H, HAr)
f	7.58 (2H, HAr)
g	7.08 (2H, HAr)
h	7.72 (2H, HAr)
i	8.50 (2H, $\text{HC}=\text{N}$)
j,k	4.82 (4H, CH_2)
l	3.58 (1H, CH)
m	4.22 (1H, OH)



Caracterización de los Complejos Derivados de L1'

Con respecto a los complejos de L^{1'}, se obtuvieron sólidos color amarillo con punto de descomposición mayor a los 600 °C. De acuerdo a los resultados por análisis elemental, presentan fórmula molecular general [C₂₄H₂₃N₃O₃(NO₃)₃(H₂O)₃Ln] (Ln= Pr(III), Nd(III), Eu(III), Sm(III), Tb(III), Dy(III) y Ho(III)), como se muestra en la **Tabla 7**. Estos resultados, indican la obtención de los complejos en relación M-L 1:2, con la presencia en la estructura de tres iones nitrato y tres moléculas de agua.

Tabla 7. Características y resultados de análisis elemental de complejos derivados de L^{1'}.

COMPUESTO	COLOR	P. FUSIÓN (°C)	ANÁLISIS ELEMENTAL		
			%C Exp. (teórico)	%H Exp. (teórico)	%N Exp. (teórico)
[C ₂₄ H ₂₃ N ₃ O ₃ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₃ Pr]	Amarillo	>600	75.62 (75.18)	6.15(6.04)	14.80 (14.60)
[C ₂₄ H ₂₃ N ₃ O ₃ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₃ Nd]	Amarillo	>600	36.80(36.84)	3.58(3.73)	10.72(10.74)
[C ₂₄ H ₂₃ N ₃ O ₃ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₃ Eu]	Amarillo	>600	36.60(36.69)	3.67(3.72)	10.61(10.69)
[C ₂₄ H ₂₃ N ₃ O ₃ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₃ Sm]	Amarillo	>600	36.28(36.33)	3.52(3.68)	10.51(10.59)
[C ₂₄ H ₂₃ N ₃ O ₃ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₃ Tb]	Amarillo	>600	36.33(36.40)	3.61(3.69)	10.58(10.61)
[C ₂₄ H ₂₃ N ₃ O ₃ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₃ Dy]	Amarillo	>600	35.98(36.01)	3.59(3.65)	10.41(10.49)
[C ₂₄ H ₂₃ N ₃ O ₃ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₃ Ho]	Amarillo	>600	35.79(35.85)	3.58(3.63)	10.37(10.44)

Por espectroscopia de infrarrojo, en todos ellos se observan las señales de vibración de enlaces que corresponden a los grupos característicos del ligando pero con un ensanchamiento en las bandas de C=N_{imi} en torno a 1634 cm⁻¹, C=N_{py} en 1594 cm⁻¹, C-O-C en torno a 1239 cm⁻¹, lo que sugiere la interacción del metal con el heteroátomo del grupo característico. Adicionalmente se aprecian bandas debidas a iones nitrato alrededor de 1289, 1080 y 827 cm⁻¹, que sugieren, debido al desdoblamiento de las

mismas, que al menos uno de ellos se encuentra coordinado al ion lantánido. Se observa además la aparición de la banda debida al enlace O-H alrededor de 3160 cm^{-1} que se asigna a moléculas de agua, lo que va de acuerdo con lo obtenido en el AE. Para ejemplificar lo anterior, en la **Figura 16** se muestra el espectro de $[\text{L1}'\text{-Pr(III)}]$ y en la **Tabla 8**, se da la asignación de las señales para los complejos en donde se aprecia que los resultados obtenidos por espectroscopia de infrarrojo van de acuerdo con los del análisis elemental.

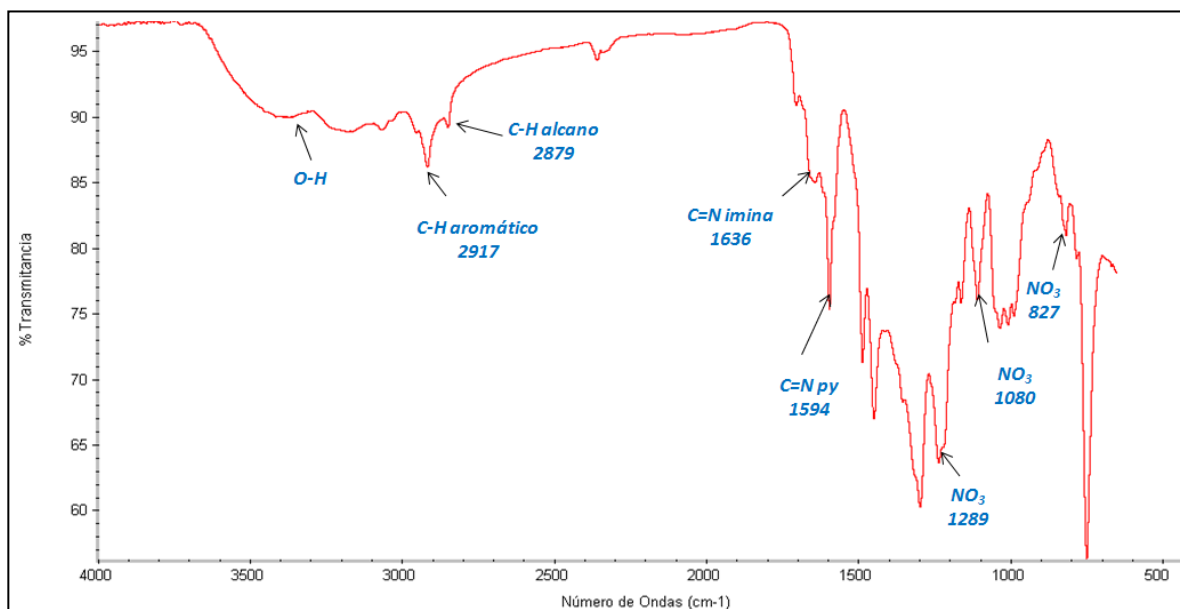


Figura 16. Espectro de infrarrojo para el complejo $[\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Pr}]$.

Tabla 8. Señales en el infrarrojo para los complejos derivados de L1'.

COMPUESTO	Grupos funcionales (ν , cm^{-1})				
	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$	$\nu(\text{C=N})_{\text{im}}$	$\nu(\text{C-O-C})$	$\nu(\text{NO}_3^-)$
$[\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Pr}]$	3160	1594	1634	1239	1289,1080,827
$[\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Nd}]$	3158	1596	1634	1237	1290,1083,827
$[\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Eu}]$	3160	1594	1636	1239	1289,1081,825
$[\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Sm}]$	3162	1595	1636	1236	1290,1082,827
$[\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Tb}]$	3160	1594	1636	1239	1289,1080,824
$[\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Dy}]$	3162	1595	1637	1238	1292,1080,826
$[\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ho}]$	3160	1593	1637	1238	1293,1079,824

Con respecto a la técnica de espectrometría de masas, no se obtuvieron resultados satisfactorios, ya que los complejos no mostraban solubilidad completa en los disolventes probados, para su estudio por esta técnica.

3.3 Síntesis y Caracterización del Ligando L2 y sus Complejos

Caracterización de L2

Los resultados de análisis elemental se muestran en la **Tabla 9**, en donde se puede observar que los datos experimentales coinciden con la fórmula molecular propuesta $\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{O}_4$, en esta se incluyen dos moléculas de metanol, las cuales se pueden deber al disolvente utilizado en la reacción y que con la operación de secado previo al análisis no se logró eliminar.

Tabla 9. Característica y resultados de análisis elemental.

COMPUESTO	COLOR	P. FUSIÓN ($^{\circ}\text{C}$)	ANÁLISIS ELEMENTAL		
			%C Exp. (teórico)	%H Exp. (teórico)	%N Exp. (teórico)
L2 ($\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{O}_4$)	Amarillo	128	72.29(72.71)	6.51(6.68)	13.49(13.85)

En la **Figura 17** se muestra el espectro IR de **L2**. En la región comprendida entre $3250\text{-}3450\text{cm}^{-1}$ se aprecia una banda asignable a las vibraciones del enlace O-H probablemente corresponden a las moléculas de metanol asociadas a la estructura, las cual pudiera encontrarse traslapada con la correspondiente a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica N-H de aminas primarias. En torno a 2920 y 2850cm^{-1} se observan bandas asignables a las vibraciones C-H de los grupos metilenos. La señal próxima a los 1631cm^{-1} es característica de las vibraciones C=N de grupos imino, lo que en conjunto con la ausencia de la señal del grupo carbonilo de **L**, sugiere que la condensación se llevó a cabo con éxito. Adicionalmente se observa una banda alrededor de 1596cm^{-1} atribuible a las vibraciones del enlace C=N de grupos piridínicos y otra en 1237cm^{-1} que corresponde a las vibraciones C-O-C de grupos éter.

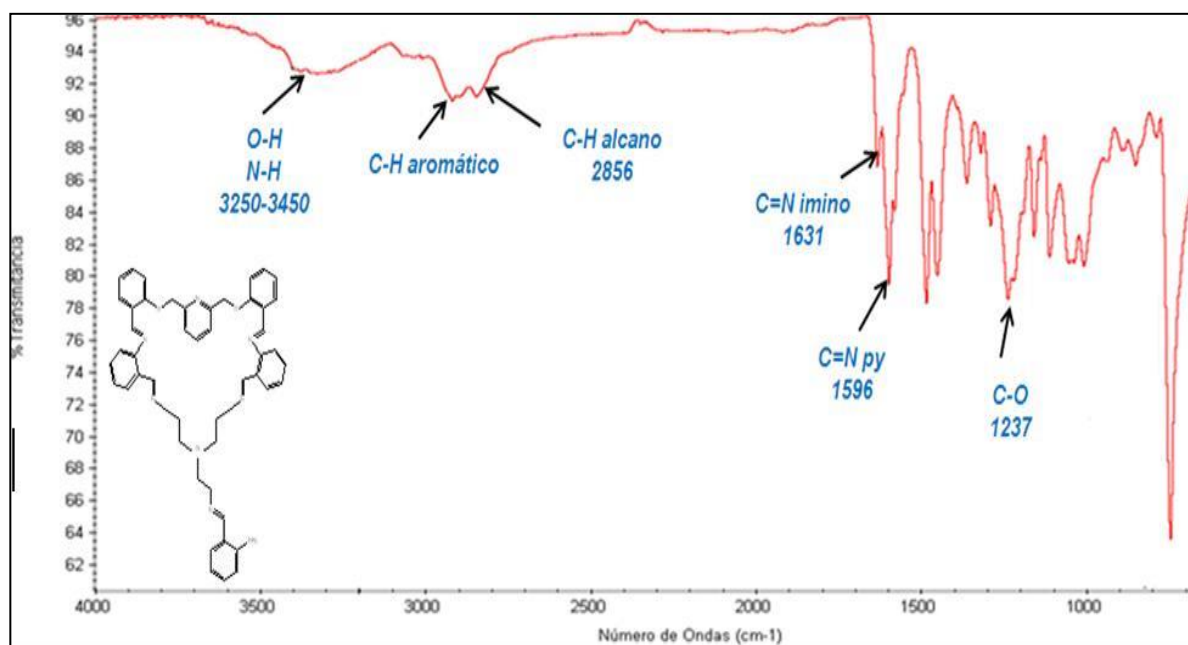


Figura 17. Espectro de infrarrojo para **L2**.

El espectro resultante de la caracterización del ligando **L²** por ¹H RMN se muestra en la **Figura 18**. En dicho espectro registrado en cloroformo deuterado se detectaron señales para 25 tipos de protones, con diferentes ambientes químicos, la integración de las señales se ajusta a los 54 hidrógenos esperados con base en la fórmula molecular propuesta. La ausencia de la señal atribuible al protón de aldehído H-C=O indica que la condensación se llevó a cabo con éxito, lo que concuerda con el espectro de IR anteriormente descrito. En la **Tabla 10** se muestran los desplazamientos químicos y tipo de protones. A campos altos se observan los protones pertenecientes a los grupos metilenos y los pertenecientes a las moléculas de metanol que están asociadas al ligando, a campos bajos se encuentran los protones del grupo amino con una señal muy tenue a los 6.30 ppm, seguido de los diferentes tipos de protones pertenecientes a los cuatro tipos de anillos aromáticos presentes en **L²**, finalmente los correspondientes al anillo piridínico y los grupos imino.

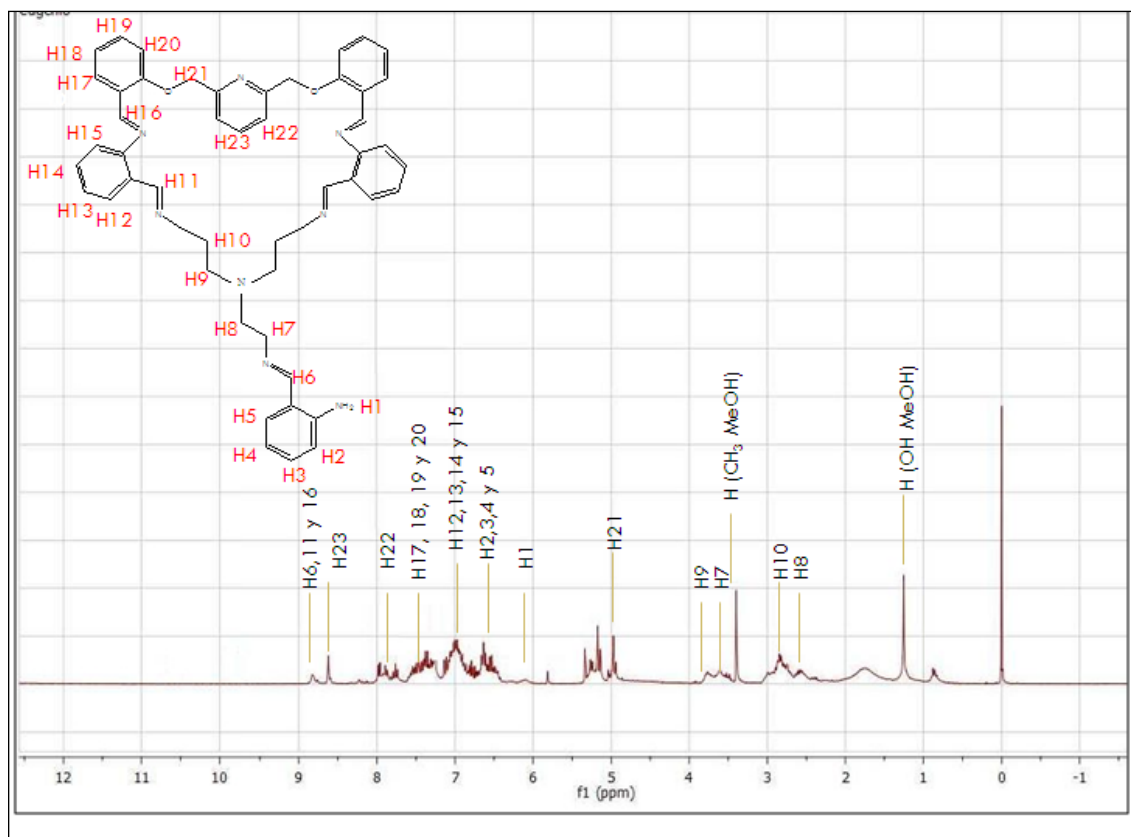


Figura 18. Espectro de ^1H RMN de **L2**.

Tabla 10. Desplazamientos químicos del ^1H RMN (CDCl_3) correspondiente a **L2**.

Tipo de protón	$\delta(\text{ppm})$	Tipo de protón	$\delta(\text{ppm})$
1	6.1 (2H, NH_2)	12, 13, 14 y 15	7.4 (4H, H Ar)
2, 3, 4 y 5	6.5 (4H, H Ar)	17, 18, 19 y 20	7.0 (4H, H Ar)
6, 11 y 16	8.8 (6H, $\text{HC}=\text{N}$)	21	5.0 (2H, CH_2)
7	3.5 (2H, CH_2)	22	7.8 (2H, Py H)
8	2.4 (2H, CH_2)	23	8.6 (1H, Py H)
9	3.8 (2H, CH_2)	24	1.3 (1H, OH) metanol
10	2.9 (2H, CH_2)	25	3.4 (6H, CH_3) metanol

Los resultados de ^1H RMN son consistentes con los obtenidos por las técnicas de análisis elemental y espectroscopia de infrarrojo lo que indican la obtención del ligando.

Caracterización de los Complejos Derivados de L2

Los complejos derivados de **L2** con Pr(III), Nd(III), Eu(III), Sm(III), Tb(III), Dy(III) y Ho(III) se sintetizaron por plantilla y se aislaron como sólidos color naranja con diferentes tonalidades. De acuerdo a los resultados por análisis elemental, presentan fórmula molecular general $[\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{O}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ln}]$, donde Ln representa el ion lantánido. En la **Tabla 11** se presentan tanto las características como los resultados del AE.

Tabla 11. Características y resultados de análisis elemental de complejos derivados de **L2**.

COMPUESTO	COLOR	P. DESC. (°C)	ANÁLISIS ELEMENTAL		
			%C Exp. (teórico)	%H Exp. (teórico)	%N Exp. (teórico)
$[\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{O}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pr}]$	Naranja	244- 246	50.89(51.02)	4.41(4.27)	13.60(13.34)
$[\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{O}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Nd}]$	Naranja	197	51.48(51.51)	4.41(4.27)	13.60(13.34)
$[\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{O}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Eu}]$	Naranja	172- 173	50.49(50.53)	4.31(4.39)	13.98(13.51)
$[\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{O}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Tb}]$	Naranja	170	50.18(50.22)	4.21(4.39)	13.03(13.41)
$[\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{O}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Sm}]$	Naranja	185	50.54(50.60)	4.21(4.42)	13.19(13.52)
$[\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{O}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Dy}]$	Naranja	180	49.78(50.08)	4.27(4.38)	13.25(13.37)
$[\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{O}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ho}]$	Naranja	182	49.73(49.96)	4.14(4.37)	13.18(13.35)

Los espectros IR de los complejos resultaron similares, a manera de ejemplo, se ilustra el correspondiente a **[L2-Nd(III)] (Figura 19)**. Se puede observar la desaparición de la banda del grupo carbonilo presente en **L**, lo que indica que la condensación se llevó a cabo con éxito, además, la banda del enlace C=N de grupo imino en torno a

1634 cm^{-1} sufre un ligero desplazamiento en los complejos con respecto a **L2** (**Figura 17**), atribuible a la interacción del ion lantánido con los heteroátomos presentes en el ligando. Adicionalmente se observan las señales intensas y características del anión nitrato, mostrando un desdoblamiento alrededor de 1289, 1035 y 827 cm^{-1} , lo que sugiere, que al menos uno de ellos podría estar dentro de la esfera de coordinación. La banda ancha que aparece en la región próxima a 3300 cm^{-1} se atribuye a las señales traslapadas de tensión del grupo hidroxilo y de amina primaria, lo que pudiera confirmar la presencia de agua tal y como lo evidencian los resultados obtenidos del análisis elemental. En la **Tabla 12** se encuentra la asignación de las señales características para los compuestos sintetizados.

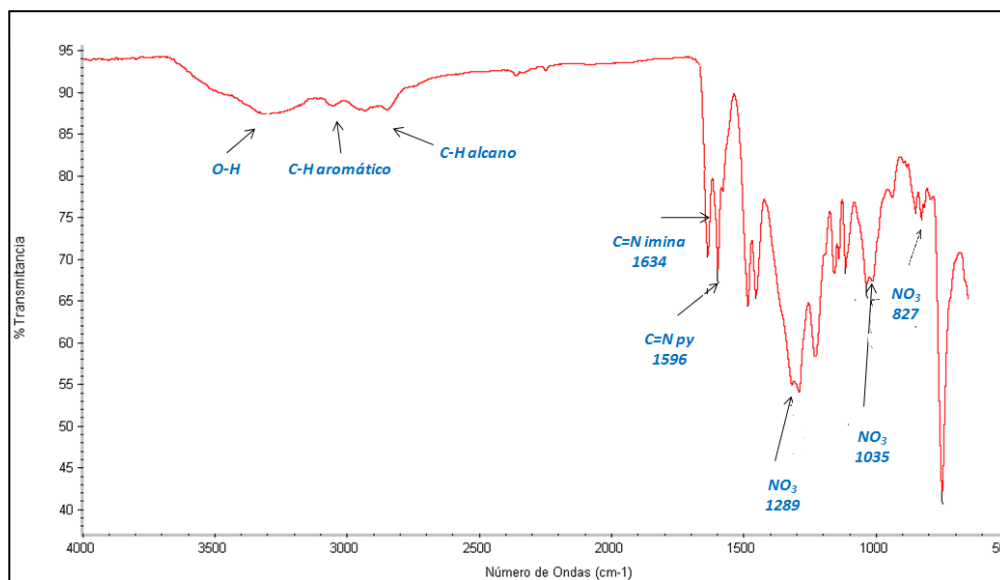


Figura 19. Espectro de infrarrojo para el complejo de Nd(III) con **L2**.

Tabla 12. Señales en el infrarrojo para los complejos derivados de **L2**.

COMPUESTO	Grupos funcionales (ν , cm^{-1})					
	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=N})_{py}$	$\nu(\text{C=N})_{im}$	$\nu(\text{C-O-C})$	$\nu(\text{NO}_3^-)$
$[\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{O}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Nd}]$	3200-3500		1596	1634	1235	1289, 1035, 827
$[\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{O}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pr}]$	3200-3480		1596	1636	1233	1330, 1030, 828
$[\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{O}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Eu}]$	3200-3500		1596	1635	1229	1330, 1035, 827
$[\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{O}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Sm}]$	3200-3500		1597	1634	1230	1328,1031,826
$[\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{O}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Tb}]$	3200-3500		1596	1635	1230	1332,1034,825
$[\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{O}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Dy}]$	3200-3500		1595	1633	1232	1324,1036,827
$[\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{O}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ho}]$	3200-3500		1596	1634	1231	1330,1035,825

A los complejos se les realizó un análisis térmico diferencial, en aire y en un crisol de platino, en todos los casos resultaron similares, obteniéndose al final el óxido del lantánido correspondiente. A manera de ejemplo se describe el correspondiente al complejo **[L2-Nd(III)]**. En la **Figura 20** se muestra el termograma, donde se observa que a 120°C hay pérdida de masa correspondiente a un 3.3%, asignada a 2 moléculas de agua, y por el rango de temperatura en la pérdida de dichas moléculas se sugiere que pudieran ser de coordinación o cristalización, la segunda pérdida de masa (240-300 °C) corresponde a un 18.57%, atribuible a parte de materia orgánica (ramificación derivada de la poliamina) mas una molécula de óxido nitroso, y la última pérdida de masa (420-540 °C) corresponde a un 57.93% asignable al resto de la materia orgánica presente. El 20.17% es el porcentaje del residuo que se atribuye al Nd_2O_3 , debido a la descomposición oxidativa del complejo al óxido del metal. Adicionalmente se realizó el análisis térmico diferencial donde se observa el pico endotérmico en torno a 200 °C, correspondiente a la fusión del complejo, y también se aprecian los picos exotérmicos del complejo que corresponden a la pérdida de materia orgánica. De acuerdo con los

resultados obtenidos, se corrobora que los complejos presentan moléculas de agua en su estructura, y apoyan lo encontrado por análisis elemental y espectroscopia de infrarrojo.

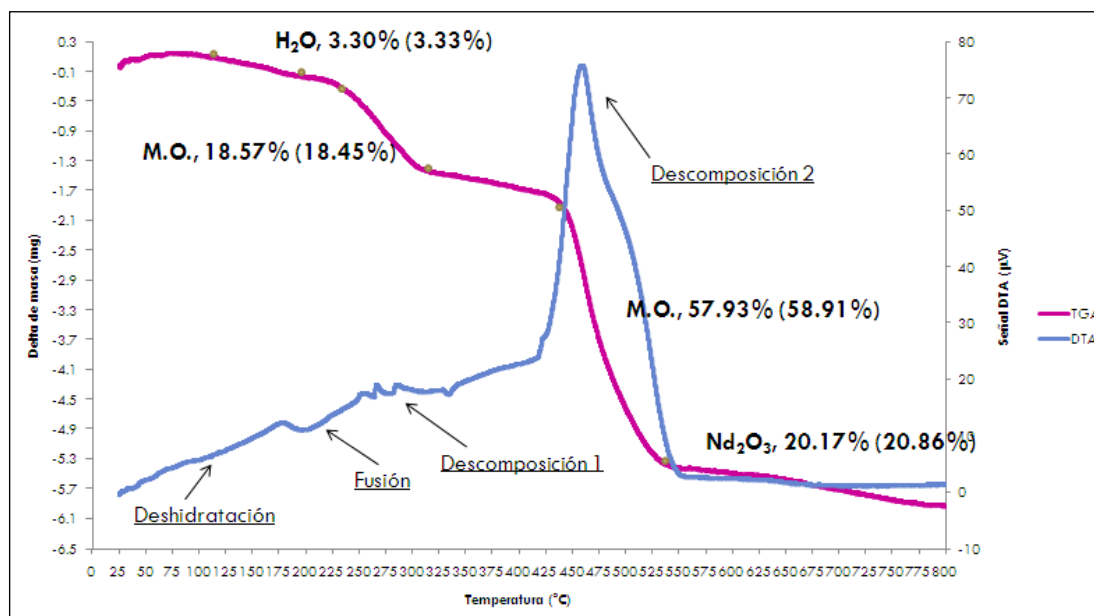


Figura 20. TGA/DTA de $[C_{48}H_{46}N_8O_2(NO_3)_3(H_2O)_2]Nd$.

3.4 Síntesis y Caracterización del ligando L3 y sus Complejos

Caracterización de L3

Los resultados de análisis elemental se muestran en la **Tabla 13**, en donde se puede observar que los datos experimentales coinciden con la fórmula molecular propuesta $C_{37}H_{31}N_5O_2$.

Tabla 13. Características y resultados del análisis elemental de **L3**.

COMPUESTO	COLOR	P. FUSIÓN (°C)	ANÁLISIS ELEMENTAL		
			%C Exp. (teórico)	%H Exp. (teórico)	%N Exp. (teórico)
L3 C ₃₇ H ₃₁ N ₅ O ₂	Beige	231	76.63(76.93)	5.34(5.41)	12.06(12.12)

En la **Figura 21** se observa el espectro IR de **L3** donde desaparece la banda debida al grupo C=O en torno a 1683 cm⁻¹ correspondiente a **L**, así como las correspondientes a las aminas primarias. Además, aparece la banda característica del grupo imino en 1640 cm⁻¹, lo que sugiere que la condensación se llevó a cabo. Se visualizan también las bandas de vibración del enlace C=N del anillo piridínico en 1594 cm⁻¹ y las del enlace C-O-C correspondiente al éter en 1241 cm⁻¹.

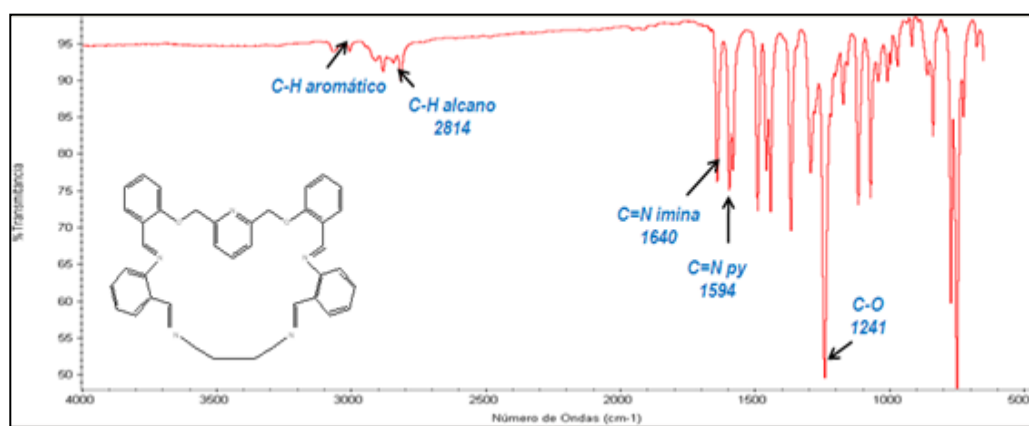


Figura 21. Espectro de infrarrojo para el ligante **L3**.

El análisis de **L3** por ¹H RMN, no se obtuvieron señales de buena intensidad y resolución, dada su baja solubilidad en los disolventes deuterados probados.

Caracterización de los Complejos Derivados de L3

Los complejos derivados de **L3** se obtuvieron como sólidos color naranja con diferentes tonalidades, con fórmula molecular general $[C_{37}H_{31}N_5O_2(NO_3)_3(H_2O)_2Ln]$ de acuerdo a los resultados por análisis elemental. Ln representa Pr(III), Nd(III), Eu(III), Tb(III), Sm(III), Dy(III) y Ho(III). Tanto las características como los resultados de la caracterización por análisis elemental, se muestran en la **Tabla 14**.

Tabla 14. Características y resultados de análisis elemental de complejos derivados de **L3**.

COMPUESTO	COLOR	P. DESC. (°C)	ANÁLISIS ELEMENTAL		
			%C Exp. (teórico)	%H Exp. (teórico)	%N Exp. (teórico)
$[C_{37}H_{31}N_5O_2(NO_3)_3(H_2O)_2Pr]$	Naranja	183	47.10(47.23)	3.66(3.75)	11.87(11.90)
$[C_{37}H_{31}N_5O_2(NO_3)_3(H_2O)_2Nd]$	Naranja	180	47.13(47.04)	3.65(3.71)	11.75(11.86)
$[C_{37}H_{31}N_5O_2(NO_3)_3(H_2O)_2Eu]$	Naranja	183	46.65(46.66)	3.58(3.68)	11.58(11.77)
$[C_{37}H_{31}N_5O_2(NO_3)_3(H_2O)_2Tb]$	Naranja	186	46.44(46.32)	3.61(3.65)	11.62(11.68)
$[C_{37}H_{31}N_5O_2(NO_3)_3(H_2O)_2Sm]$	Naranja	181	46.62(46.73)	3.55(3.68)	11.74(11.79)
$[C_{37}H_{31}N_5O_2(NO_3)_3(H_2O)_2Dy]$	Naranja	187	46.47(46.40)	3.34(3.66)	11.62(11.70)
$[C_{37}H_{31}N_5O_2(NO_3)_3(H_2O)_2Ho]$	Naranja	185	46.25(46.39)	3.42(3.66)	11.58(11.70)

De acuerdo a su caracterización por espectroscopia de infrarrojo, los espectros de los complejos resultaron ser muy similares, y para ejemplificar lo anterior, en la **Figura 22**, se muestra el de [**L3**- Dy(III)]. En donde se puede observar la desaparición de la banda del grupo C=O derivada de **L** y la presencia de la banda característica de los grupos iminos en aproximadamente 1638 cm^{-1} , resultados favorable para atribuir que la condensación se llevó a cabo con éxito. Otro punto a destacar en el espectro, es la aparición de una banda ancha en torno a 3201 cm^{-1} , la cual se atribuye a las moléculas

de agua presentes en el complejo, tal y como lo demuestra el AE. Adicionalmente se presentan las señales características del anión nitrato alrededor de 1298, 1034 y 818 cm^{-1} , estas muestran desdoblamiento, lo cual sugiere que al menos uno de ellos podría formar parte de la esfera de coordinación. En la **Tabla 15** se presenta la asignación de las bandas características que presentan los espectros de infrarrojo para los distintos complejos de **L3**.

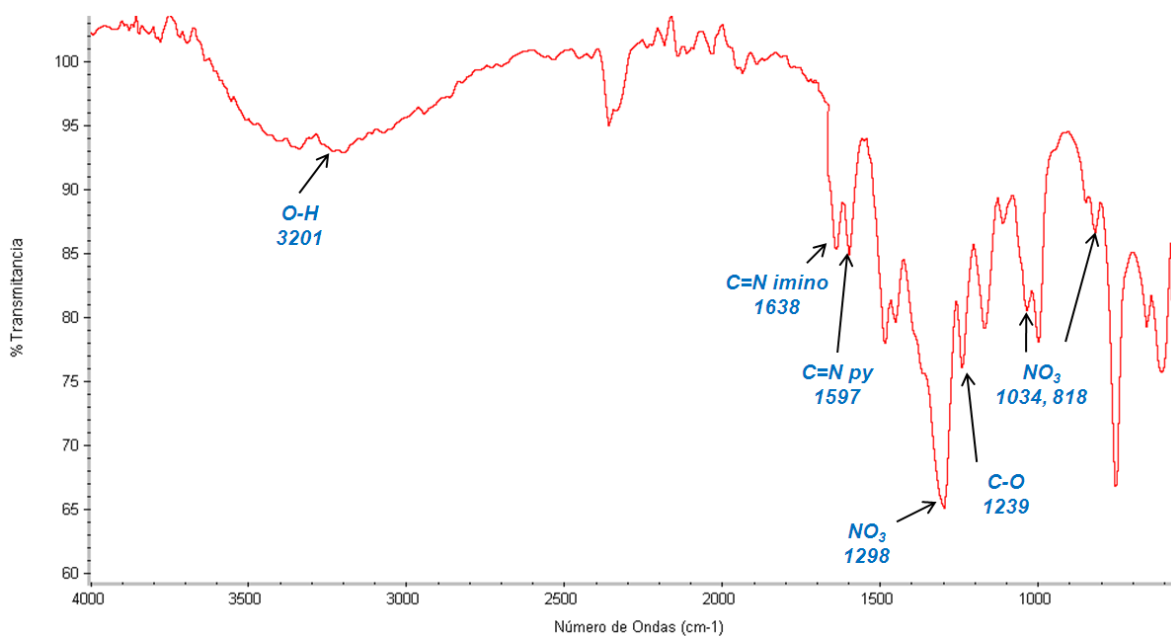


Figura 22. Espectro de infrarrojo para el complejo de Dy(III) con **L³**.

Tabla 15. Señales en el infrarrojo para los complejos derivados de L^3 .

COMPUESTO	Grupos funcionales (ν , cm^{-1})				
	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=N})_{py}$	$\nu(\text{C=N})_{im}$	$\nu(\text{C-O-C})$	$\nu(\text{NO}_3^-)$
$[\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pr}]$	3201	1598	1636	1230	1301,1034,819
$[\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Nd}]$	3206	1598	1637	1230	1300,1034,750
$[\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Eu}]$	3201	1598	1636	1231	1301,1031,752
$[\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Tb}]$	3205	1598	1636	1237	1295,1048,752
$[\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Sm}]$	3220	1599	1636	1230	1299,1033,816
$[\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Dy}]$	3201	1597	1638	1239	1299,1034,818
$[\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ho}]$	3206	1597	1637	1237	1299,1032,816

Los resultados obtenidos por espectroscopia de infrarrojo, coinciden con los de análisis elemental.

3.5 Síntesis y Caracterización del Ligando $L4$ y sus Complejos

Caracterización de $L4$

El ligando $L4$ tipo criptando fue caracterizado por análisis elemental. En la **Tabla 16** se muestran los resultados obtenidos, donde se observa que los resultados van de acuerdo con lo esperado para la fórmula molecular propuesta.

Tabla 16. Características y resultados del análisis elemental de $L4$.

COMPUESTO	COLOR	P. FUSIÓN ($^{\circ}\text{C}$)	ANÁLISIS ELEMENTAL		
			%C Exp. (teórico)	%H Exp. (teórico)	%N Exp. (teórico)
L^4 $\text{C}_{75}\text{H}_{78}\text{N}_{11}\text{O}_{7.5} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	Beige	157	71.79(71.86)	6.13(6.27)	12.17(12.29)

En el espectro infrarrojo (**Figura 23**) se aprecia: una banda ancha en 3424 cm^{-1} asignable a las vibraciones O-H de moléculas de agua asociadas a la estructura del

criptando, así como señales en 1241 cm^{-1} debidas a los enlaces C-O-C de los grupos éter y en 1636 cm^{-1} asignable a el enlace-C=N de grupos imino. Está última y la ausencia de señal de carbonilo de **L** sugiere que la condensación fue exitosa.

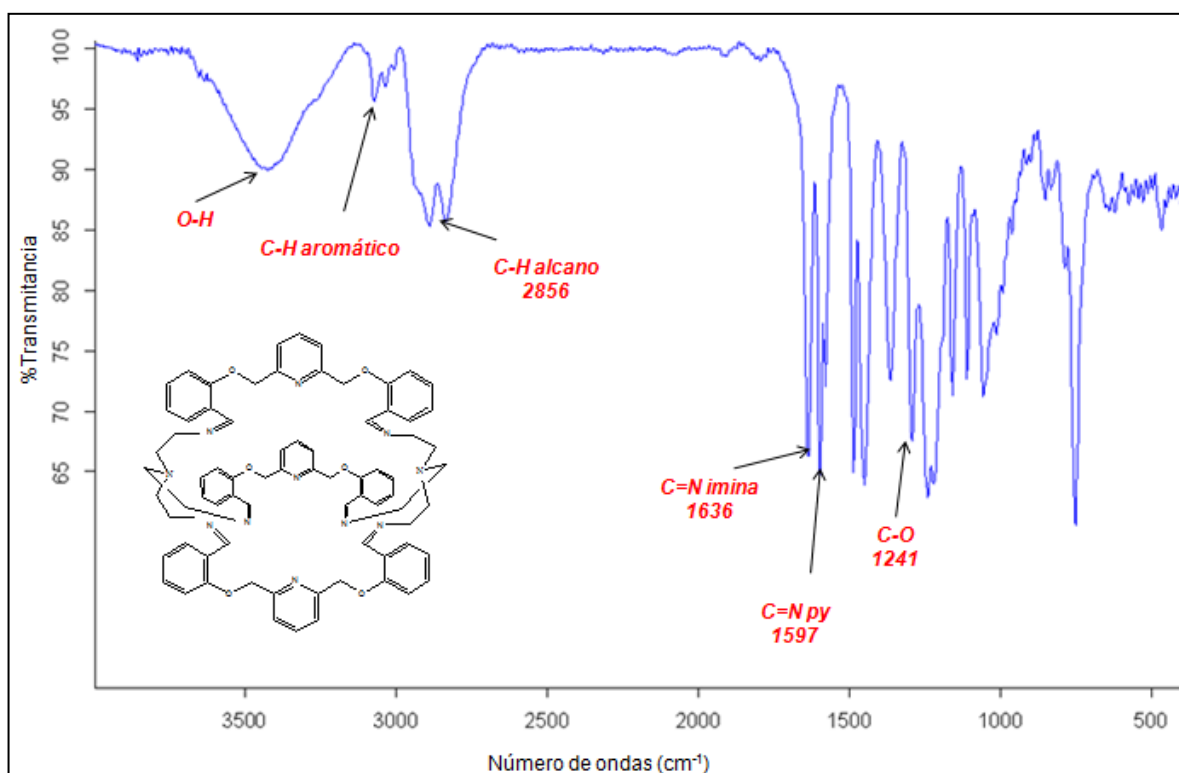


Figura 23. Espectro de infrarrojo para **L4**.

En el espectro de ^1H NMR (**Figura 24**) de **L4** registrado en cloroformo deuterado, se detectaron las señales que corresponden a diez tipos de protones con diferentes ambientes químicos, la integración de las señales se ajusta a los 75 hidrógenos esperados con base en la fórmula molecular propuesta. En la **Tabla 17** se presentan las señales y sus asignaciones. La ausencia de la señal atribuible al protón de aldehído H-C=O indica que la condensación se llevó a cabo con éxito, lo que concuerda con el

espectro de IR anteriormente descrito. Se observan los protones pertenecientes a los grupos metilenos a campos altos, y a campos bajos se localizan los pertenecientes a los anillos aromáticos, además, se muestran los correspondientes al anillo piridínico en torno a 7.70 y 8.61 ppm y de los grupos imino en 8.80 ppm.

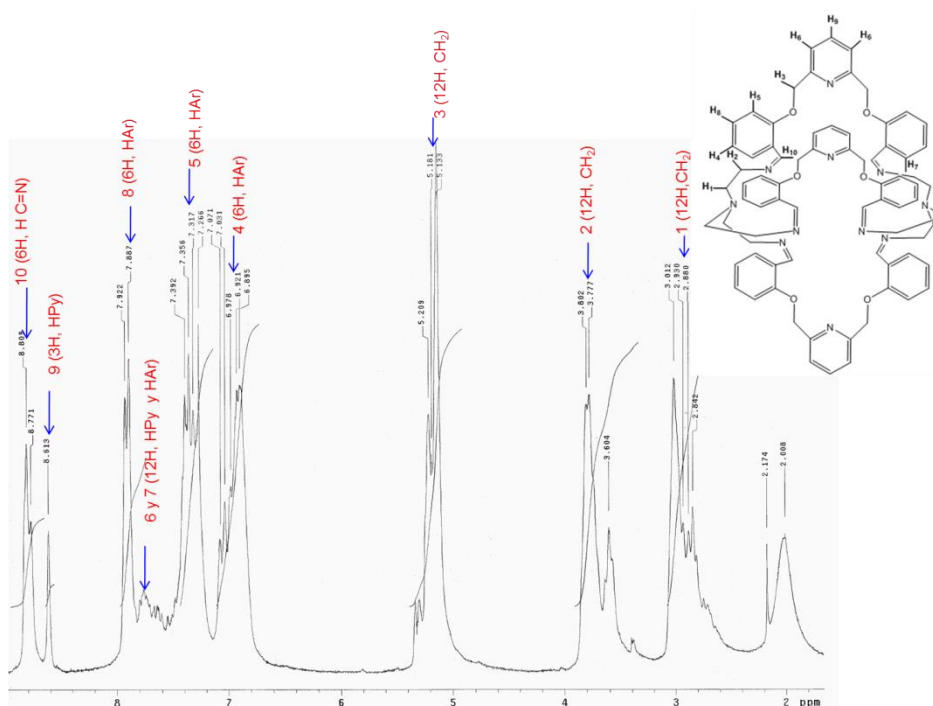
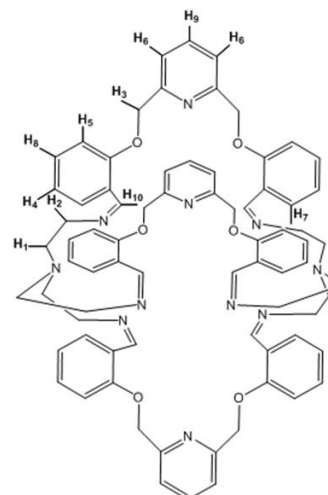


Figura 24. Espectro ^1H RMN en CDCl_3 a 400 MHz de L4.

Tabla 17. Desplazamientos químicos del ^1H RMN (CDCl_3) correspondiente a L4.

Tipo de Protón	$\delta(\text{ppm})$
1	2.9 (12H, CH_2)
2	3.7 (12H, CH_2)
3	5.18 (12H, CH_2)
4	6.92 (6H, HAR)
5	7.31 (6H, HAR)
6 y 7	7.70 (12H, HPy, HAR)
8	7.88 (6H, HAR)
9	8.61 (3H, HPy)
10	8.80 (6H, HC=N)



Los resultados obtenidos de ^1H RMN son consistentes con los resultados encontrados por las técnicas de análisis elemental y espectroscopia de infrarrojo lo que indican la obtención del ligando.

Caracterización de los Complejos Derivados de L4

Los complejos de **L4**, se obtuvieron como sólidos color beige. De acuerdo a los resultados por análisis elemental, presentan fórmula molecular general $[\text{C}_{75}\text{H}_{81}\text{N}_{11}\text{O}_9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Ln}]$ (Ln= Pr(III), Nd(III), Eu(III), Sm(III), Tb(III), Dy(III) y Ho(III)), como se muestra en la **Tabla 18**. Estos resultados, indican la obtención de los complejos en relación M-L 2:1.

Tabla 18. Características y resultados de análisis elemental de complejos derivados de **L4**.

COMPUESTO	COLOR	ANÁLISIS ELEMENTAL		
		%C Exp. (teórico)	%H Exp. (teórico)	%N Exp. (teórico)
$[\text{C}_{75}\text{H}_{81}\text{N}_{11}\text{O}_9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Pr}]$	Beige	50.36(50.39)	5.58(5.69)	10.87(10.96)
$[\text{C}_{75}\text{H}_{81}\text{N}_{11}\text{O}_9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Nd}]$	Beige	50.22(50.30)	5.49(5.68)	10.88(10.94)
$[\text{C}_{75}\text{H}_{81}\text{N}_{11}\text{O}_9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Sm}]$	Beige	50.07(50.13)	5.52(5.66)	10.83(10.91)
$[\text{C}_{75}\text{H}_{81}\text{N}_{11}\text{O}_9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Eu}]$	Beige	49.98(50.08)	5.43(5.66)	10.81(10.90)
$[\text{C}_{75}\text{H}_{81}\text{N}_{11}\text{O}_9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Tb}]$	Beige	49.83(49.90)	5.31(5.64)	10.79(10.86)
$[\text{C}_{75}\text{H}_{81}\text{N}_{11}\text{O}_9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Dy}]$	Beige	49.54(49.79)	5.58(5.66)	10.76(10.83)
$[\text{C}_{75}\text{H}_{81}\text{N}_{11}\text{O}_9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Ho}]$	Beige	49.50(49.73)	5.57(5.62)	10.79(10.82)

Los espectros IR obtenidos para los complejos resultaron ser similares, a manera de ejemplo se muestra el del complejo $[\text{L4-Dy(III)}]$ (**Figura 25**), la señal en torno a los

3448 cm^{-1} es debida a las vibraciones de tensión $\nu(\text{OH})$ de moléculas de agua dentro de la estructura, de acuerdo también con la información del análisis elemental. La disminución de intensidad de la banda en 1636 cm^{-1} , respecto a la presentada en el criptando libre, atribuible a las vibraciones de tensión $\nu(-\text{C}=\text{N})$ de los grupos imino sugiere la interacción del ion metálico y el N. La señal en 1383 cm^{-1} correspondiente a estiramientos de grupos nitrato iónicos y la ausencia de desdoblamiento de bandas en torno a los 1500, 1300, 1030 y 750 cm^{-1} indica que todos los grupos nitrato se encuentran en forma iónica. En la **Tabla 19**, se da la asignación de las señales para los complejos.

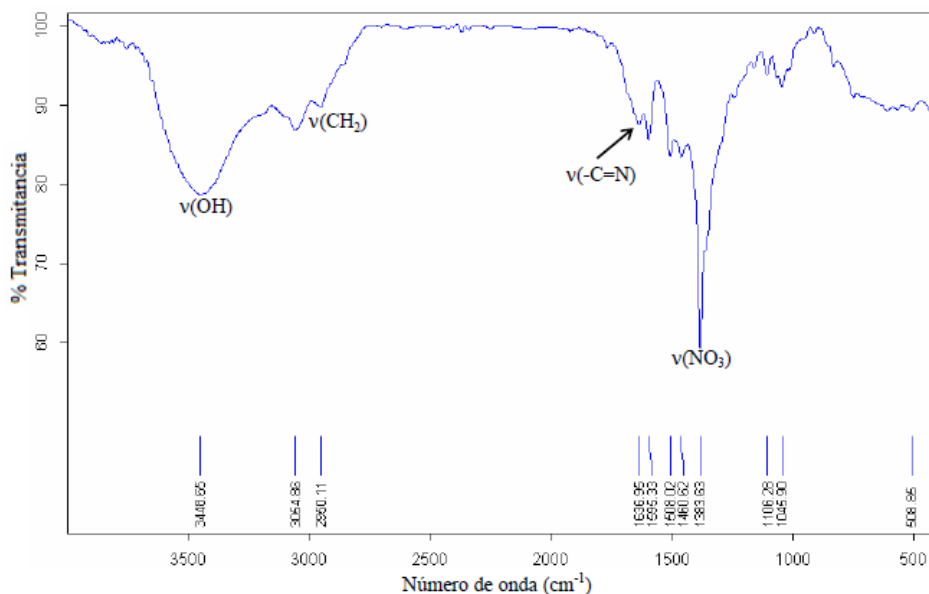


Figura 25. Espectro de infrarrojo para el complejo $[\text{C}_{75}\text{H}_{81}\text{N}_{11}\text{O}_9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Dy}]$.

Tabla 19. Señales en el infrarrojo para los complejos derivados de L4.

COMPUESTO	Grupos funcionales (ν , cm^{-1})		
	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=N})_{\text{im}}$	$\nu(\text{NO}_3^-)$
$[\text{C}_{75}\text{H}_{81}\text{N}_{11}\text{O}_9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Pr}]$	3445	1634	1380
$[\text{C}_{75}\text{H}_{81}\text{N}_{11}\text{O}_9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Nd}]$	3444	1634	1380
$[\text{C}_{75}\text{H}_{81}\text{N}_{11}\text{O}_9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Sm}]$	3445	1635	1381
$[\text{C}_{75}\text{H}_{81}\text{N}_{11}\text{O}_9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Eu}]$	3438	1635	1383
$[\text{C}_{75}\text{H}_{81}\text{N}_{11}\text{O}_9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Tb}]$	3440	1637	1379
$[\text{C}_{75}\text{H}_{81}\text{N}_{11}\text{O}_9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Dy}]$	3448	1636	1383
$[\text{C}_{75}\text{H}_{81}\text{N}_{11}\text{O}_9(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Ho}]$	3446	1637	1379

Los resultados obtenidos por espectroscopia de infrarrojo, coinciden con los de análisis elemental.

3.6 Estudio de Propiedades Fotoluminiscentes de los Compuestos

La determinación de las propiedades fotoluminiscentes de todos los ligandos, así como de sus complejos se llevaron a cabo a temperatura ambiente. En las figuras donde se muestran sus espectros de emisión se mencionan entre paréntesis las condiciones en que fueron obtenidos: Longitud de onda de excitación (λ_{exc}), concentración (C), densidad óptica (OD) y slits (s).

3.6.1 Análisis por Espectroscopia de Fluorescencia de L y sus Complejos

Las propiedades fotoluminiscentes de **L**, así como de sus complejos, fueron realizadas en disolución con acetonitrilo. La **Figura 26** muestra el espectro de emisión de **L** y en la **27** y **28** para los complejos.

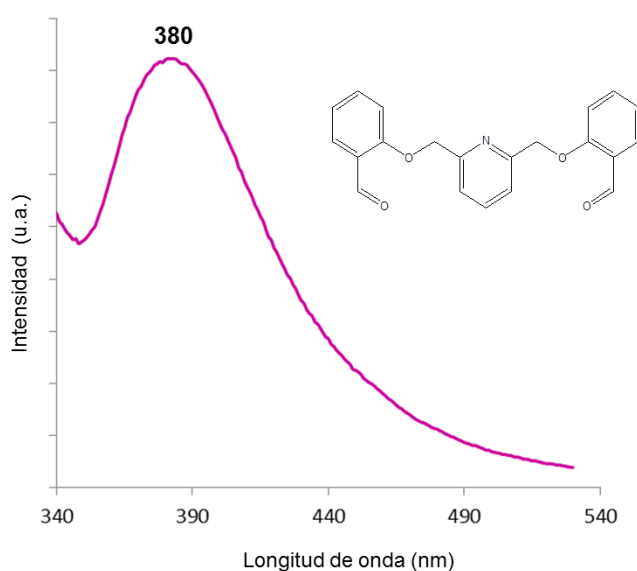


Figura 26. Espectro emisión de **L**, (λ_{exc} = 297 nm, C 1×10^{-3} M, OD 0.16, s4).

En la **Figura 26**, se observa una banda en la región comprendida entre los 350-440 nm, con un máximo alrededor de los 380 nm. La intensidad relativamente alta en la emisión de **L** resultó como se esperaba para derivados de compuestos piridínicos ricos en electrones π [39].

Realizar el estudio de fluorescencia del precursor **L**, fue de vital importancia, ya que ello dio pie a deducir algunas conclusiones acerca del comportamiento que mostraron los ligandos derivados de **L**, así como de cada uno de sus complejos.

En lo que se refiere al estudio de fotoluminiscencia de los complejos derivados de **L**, en la **Figura 27**, se muestra el espectro de emisión del complejo $[\text{EuL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, en donde se pueden observar bandas muy bien definidas e intensas, características de especies de europio(III), que van desde el estado excitado $^5\text{D}_0$, a los estados de menor energía que corresponde a los estados de relajación vibracional $^7\text{F}_J$ ($J= 0, 1, 2, 3$ y 4). En el inserto en la misma Figura se aprecia el espectro de emisión del complejo en la región comprendida entre 350 a 470 nm, el cual no muestra evidencia de la señal de emisión de **L** en torno a 380 nm. Los resultados anteriores indican que **L** funciona como eficiente antena colectora de luz en el proceso del “efecto antena” y que es capaz de traspasar la energía eficientemente hacia el ion lantánido, logrando por lo tanto mitigar la señal del ligando

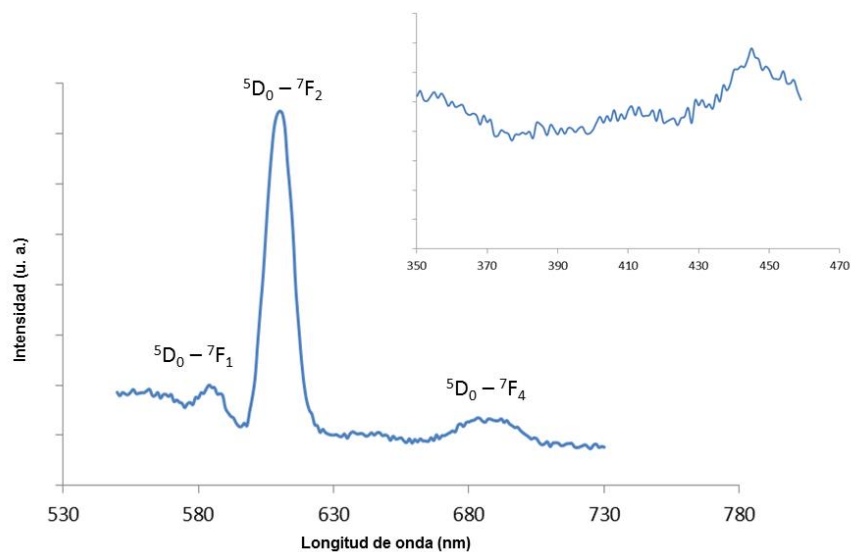


Figura 27. Espectro emisión de [L-Eu(III)], ($\lambda_{exc} = 280$ nm, C 1×10^{-5} M, OD 0.5, s5).

Cabe destacar, que para los demás complejos de **L** estudiados, el comportamiento resultó similar, ya que en todos los casos hay ausencia de la banda de emisión correspondiente a **L**, además, se identificaron las bandas correspondientes a cada ion lantánido, tal y como se observa en los espectros que aparecen en la **Figuras 28 a, b, c y d**, correspondientes a Tb(III), Ho(III), Sm(III) y Dy(III) respectivamente. En la **Tabla 20**, se presentan las transiciones electrónicas características para cada uno de los iones lantánidos, así como la longitud de onda de emisión a la cual se encuentran.

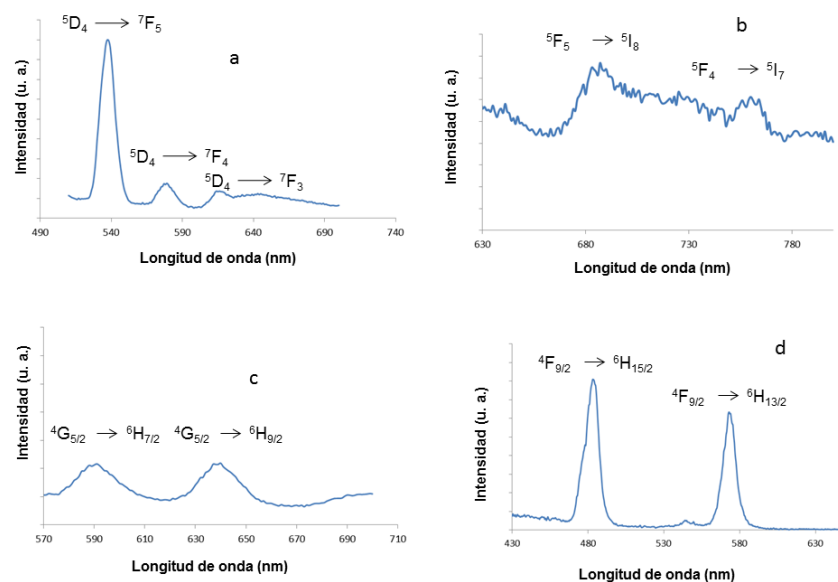


Figura 28. Espectro de emisión de (a) [L-Tb(III)], λ_{exc} = 280 nm, OD 0.23, s5; (b) [L-Ho(III)], λ_{exc} = 280 nm, OD 0.08, s7 + filtro de 455 nm; (c) [L-Sm(III)], λ_{exc} = 280 nm, OD 0.25, s5 y (d) [L-Dy(III)], λ_{exc} = 280 nm, OD 0.35, s5.

Tabla 20. Transiciones y longitudes de onda para los complejos de L.

Complejo	Transición	λ_{em} , nm
[EuL ₂ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₂]	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	592
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	616
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	687
[TbL(NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₂].L	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	544
	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	584
	$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$	622
[SmL ₂ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₂]	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$	595
	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6F_{9/2}$	643
[DyL(NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₂].L	$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$	483
	$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$	573
[HoL ₂ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₂]	$^5F_5 \rightarrow ^5I_8$	690
	$^5F_4 \rightarrow ^5I_7$	750

Para los complejos, se determinó el rendimiento cuántico por dos métodos, tal y como se explicó en la sección 2.5.

A manera de ejemplo se describe para el complejo [L-Pr(III)], en la **Tabla 21** se muestran los valores de índice de refracción, absorbancia e intensidad que resultaron de la obtención de los espectros de máxima absorción y emisión, para cada una de las disoluciones preparadas del complejo, cuyos resultados sirvieron para obtener el valor Grad_x . Los valores de índice de refracción resultaron similares, debido a que se trata de disoluciones muy diluidas. En la **Figura 29**, se muestra la variación de la intensidad de la transición más sensible ${}^3\text{P}_0\text{-}{}^3\text{F}_4$ del Pr(III), con respecto a la concentración de las disoluciones del complejo, donde se observa que a mayor concentración del complejo, disminuye la intensidad luminiscente, debido a que posiblemente ocurra un proceso *quenching* de desactivación de energía, provocado por choques inelásticos de moléculas y/o partículas debido al efecto de la mayor concentración, ya que al haber un mayor número de moléculas, hay mas posibilidad de que ocurran colisiones entre ellas.

Tabla 21. Resultados de los parámetros ópticos para el complejo $[\text{PrL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Concentración, mol.L ⁻¹	Índice de refracción	Intensidad, u.a.	Absorbancia, u.a.
2x10 ⁻⁵	1.3419	20.180	0.249
4x10 ⁻⁵	1.3419	18.120	0.211
6x10 ⁻⁵	1.3419	16.009	0.186
8x10 ⁻⁵	1.3416	14.120	0.174
9x10 ⁻⁵	1.3420	7.111	0.165

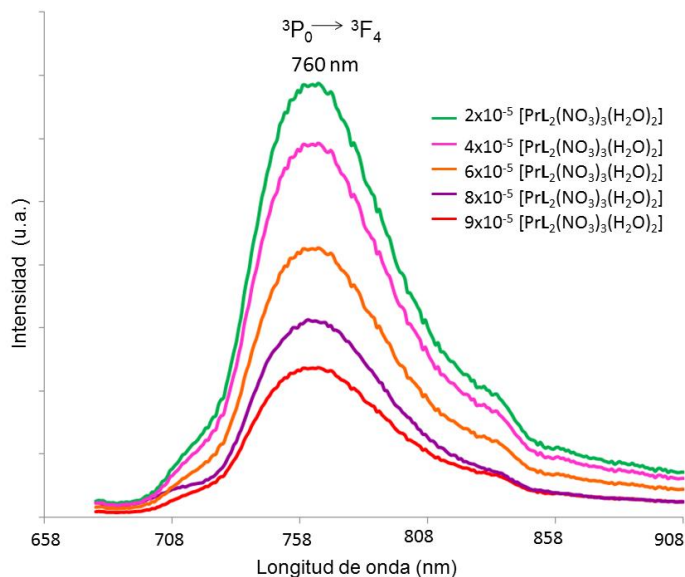


Figura 29. Espectro de emisión de $[\text{PrL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ a diferente concentración ($\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$).

Con los valores de la **Tabla 21**, se realizó la regresión lineal para conocer el valor de $\text{Grad}_{\text{Pr(III)}}$ (140.925), considerando los valores de Intensidad y absorbancia. Este mismo procedimiento se realizó con las disoluciones del resto de los complejos, así como también del estándar para conocer el valor de Grad_{Sr} (135.349). Los resultados de Grad_x para los compuestos, se presentan en la **Tabla 22**.

Tabla 22. Gradiente resultante para los complejos de L.

Complejo	Grad_x
$[\text{NdL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	60.27
$[\text{SmL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	42.69
$[\text{EuL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	138.12
$[\text{TbL}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{L}$	113.009
$[\text{DyL}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{L}$	37.66
$[\text{HoL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	35.15

De acuerdo con el Grad_x obtenido para cada uno de los complejos, se calculó el rendimiento cuántico, cuyos valores son mostrados en la **Tabla 23**. Para fines comparativos, también aparecen los calculados con el segundo método aplicado, que se discutirá más adelante, en donde se utilizó la esfera de integración.

De acuerdo a los resultados obtenidos por el primer método (**Tabla 23**), se puede observar que el complejo [L-Eu(III)] resultó mayor, lo que sugiere que existe un traspaso de energía eficiente desde L hacia el ion lantánido.

Tabla 23. Rendimientos cuanticos de los complejos derivados de L, a determinada transición electrónica. Disoluciones de Concentración 1×10^{-5} M, a temperatura ambiente.

Complejo	Transición	λ (nm)	Φ_{Ln} (%)	Φ_{Ln} (%)
			Por MOMD	Por equipo con esfera de integración
[PrL ₂ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₂]	³ P ₀ → ³ F ₄	760	50	----
[NdL ₂ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₂]	⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{9/2}	864	24	----
[SmL ₂ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₂]	⁴ G _{5/2} → ⁶ H _{7/2}	560	17	2.3
[EuL ₂ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₂]	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	611	55	3.3
[TbL(NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₂].L	⁵ D ₀ → ⁷ F ₅	544	45	8.8
[DyL(NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₂].L	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{15/2}	483	15	2.3
[HoL ₂ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₂]	⁵ F ₅ → ⁵ I ₈	650	14	1.4

En lo que respecta al método por esfera de integración, los valores de Φ exhiben gran diferencia con los obtenidos por el método MOMD. Por esfera de integración, el complejo [L-Tb(III)] resulto ser mejor, que sugiere que hay una emisión intensa por parte del Tb(III), al haber una emisión radiativa durante el proceso antena.

Como se puede apreciar en la **Tabla 23**, los valores de rendimiento cuántico varían mucho de un método a otro. Esto se puede deber a que por el método MOMD, hay más factores a considerar en la determinación (intensidad de emisión, absorbancia, índice de refracción), lo que conlleva a tener un mayor margen de error en el valor que se obtiene, aunado a la necesidad de utilizar un estándar. Por otra parte, en el lugar donde fueron realizadas las mediciones no se controló la luz del lugar, y ello ocasionó que parte de la luz se filtre hacía el equipo y la muestra absorba energía que no proviene de la excitación de la fuente. Los resultados obtenidos mediante la esfera de integración son más confiables, ya que se realizaron en ausencia de otra fuente de luz externa, y es por ello que son los que se consideraron para fines de discusión.

El Φ de [L-Eu(III)] por esfera de integración, resultó ser más bajo, a comparación del complejo [L-Tb(III)]. Esto indica que para este último el traspaso de energía absorbida por L hacía el metal es más eficiente lo que se puede deber a que las distancias entre los niveles de energía del Tb(III), ayudan que este traspaso sea mas efectivo, evitando pérdidas de energía no radiativas, lo que se refleja en un valor mayor de Φ . Otro punto a resaltar, es la estructura molecular de los complejos, todos son isomórfos [77], excepto los complejos con Tb(III) y Dy(III). En este caso, el Tb(III) esta coordinado solamente a una molécula de L, y el ion queda mas susceptible al medio en el que se encuentra, por lo que existe más posibilidad de que sus propiedades fotoluminiscentes se vean atenuadas, cosa que aquí no se percibe, esto muy posiblemente se deba a que la muestra que se tomó para elaborar la disolución del complejo de Tb(III) para evaluar

su Φ , pertenezca a su isómero, donde esta mas protegido, coordinado a dos moléculas de L.

Para los complejos con [L-Sm(III)], [L-Dy(III)] y [L-Ho(III)], los valores resultaron ser mas bajos. Generalmente, estos lantánidos suelen dar emisiones más débiles comparadas con Eu(III) o Tb(III), sin embargo, sus compuestos resultan ser interesantes, ya que poseen propiedades únicas, ejemplo de ello, son los colores que emiten los compuestos con Dy, que combinando la luz azul y la luz amarilla, puede resultar en una luz blanca muy pura y monocromática. En lo que refiere a [L-Pr(III)] y [L-Nd(III)], no se logró estimar el Φ con la esfera de integración, debido a que el fotomultiplicador no llega hasta el rango de las longitudes de onda de emisión para ellos, que es 760 y 864 nm respectivamente. Sin embargo, por el método MOMD, el Φ para [L-Pr(III)] resultó ser elevado, casi a la par de [L-Eu(III)] y [L-Tb(III)] muy posiblemente, sea consecuencia de la posición de los niveles energéticos para el Pr(III), que permiten una pérdida de energía no radiativa minoritaria.

De acuerdo a los valores de Φ , y el tipo de emisión mostrada (visible y/o infrarroja), se puede visualizar su posible aplicación en las distintas áreas mencionadas en la introducción. Por ejemplo, comúnmente, los compuestos de Eu(III) y Tb(III) por los valores mas altos que presentan, además del color de la luz que despliegan, se les utiliza para la construcción de dispositivos emisores de luz, como lo son los diodos. Para el caso de los complejos con Sm(III), se les utiliza más como marcadores luminiscentes,

ya sea para células y/o tejidos en el área médica, así como para elaborar etiquetas luminiscentes para ropa, o la detección de billetes y documentos falsos, en el área tecnológica. Aquellos que exhiben una emisión mas hacia el infrarrojo cercano, generalmente se utilizan para la construcción de láseres para el área médica, por el efecto bactericida que proporciona este tipo de emisión.

De acuerdo a la intensidad emisiva relativamente alta de **L** puede ser candidato a funcionar como un fluoróforo completar con algo como esto pero complementarlo y ser utilizado por ejemplo en la detección de especies

3.6.2 Análisis por Espectroscopia de Fluorescencia de L1' y sus Complejos

En el espectro de emisión del ligando **L1'** (**Figura 30**) se aprecia una banda de emisión relativamente alta y ancha, que se extiende desde los 360 hasta los 460 nm, con el máximo de emisión en 422 nm aproximadamente.

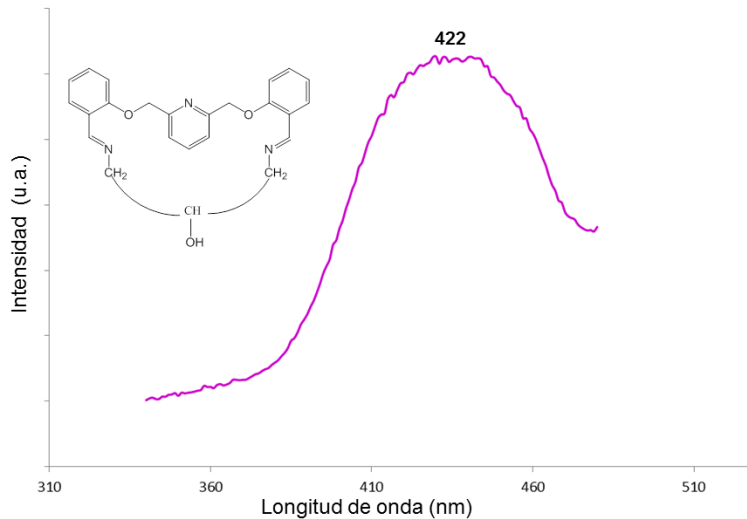


Figura 30. Espectro emisión de **L1'**, ($\lambda_{exc} = 250$ nm, C 1×10^{-3} M, OD 0.8, s5).

En la **Figura 31**, se presenta el espectro de emisión del complejo [**L1'**-Eu(III)], donde se observa, al igual que con el complejo derivado de **L**, las bandas intensas características del Eu(III). La señal de emisión en torno a 422 nm debida a **L1'** está ausente en el complejo, tal y como se esperaba de acuerdo a la intensidad relativamente alta de las bandas de emisión del complejo. Para [**L1'**-Pr(III)], [**L1'**-Tb(III)], [**L1'**-Dy(III)] y [**L1'**-Sm(III)] se observó el mismo comportamiento que para el de Eu(III), en la **Figura 32, a, b, c y d** se aprecian los espectros respectivamente, en donde se muestran las bandas características para cada ion lantánido. De acuerdo con lo observado en la emisión, **L1'** actúa como una eficiente antena sensibilizadora para las transiciones f-f de los lantánidos en los complejos.

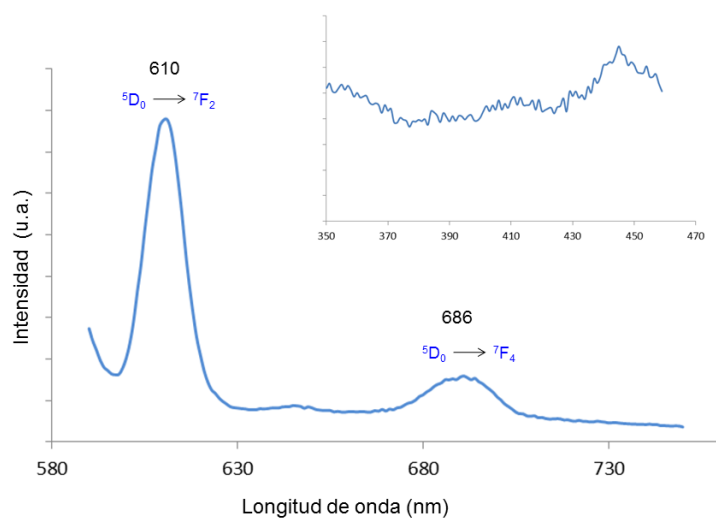


Figura 31. Espectro de emisión del complejo L1'-Eu(III), ($\lambda_{exc} = 280$ nm, OD 0.25, s5).

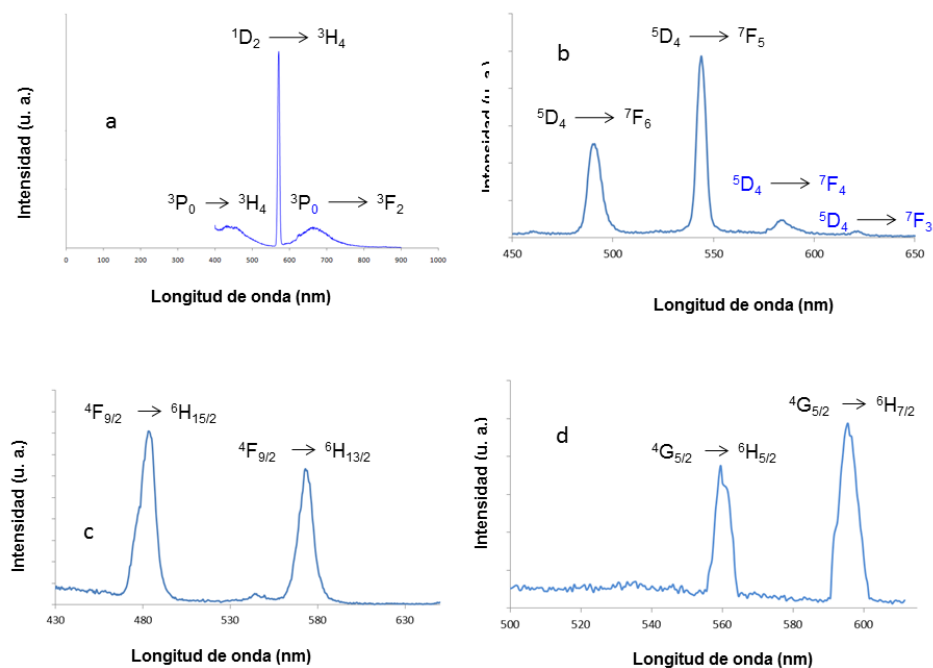


Figura 32. Espectros de emisión de los complejos de L1' con (a) Pr(III), $\lambda_{exc} = 280$ nm, OD 0.25, s5; (b) Tb(III), $\lambda_{exc} = 280$ nm, OD 0.17, s5; (c) Dy(III), $\lambda_{exc} = 280$ nm, OD 0.25, s5 y (d) Sm(III), $\lambda_{exc} = 280$ nm, OD 0.25, s5.

Para estos complejos derivados de **L1'**, se determinó el rendimiento cuántico solamente por medio del equipo con esfera de integración. Los resultados se presentan en la **Tabla 24**.

Tabla 24. Rendimientos cuánticos de los complejos derivados de L1', a determinada transición electrónica. Disoluciones de Concentración 1×10^{-5} M, a temperatura ambiente.

Complejo	Transición	λ (nm)	Φ_{Ln} (%)
[C ₂₄ H ₂₃ N ₃ O ₃ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₃ Eu]	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	610	2.2
[C ₂₄ H ₂₃ N ₃ O ₃ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₃ Tb]	⁵ D ₀ → ⁷ F ₅	544	3.8
[C ₂₄ H ₂₃ N ₃ O ₃ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₃ Sm]	⁴ G _{5/2} → ⁶ H _{7/2}	560	0.8
[C ₂₄ H ₂₃ N ₃ O ₃ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₃ Dy]	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{15/2}	483	3.1
[C ₂₄ H ₂₃ N ₃ O ₃ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₃ Ho]	⁵ F ₅ → ⁵ I ₈	650	0.5

Los valores de Φ para los complejos derivados de **L1'** resultaron menores a los de **L**, excepto para el de Dy(III), en los demás casos siguieron el mismo orden, siendo mayor el de Tb(III).

3.6.3 Análisis por Espectroscopia de Fluorescencia de L2 y sus Complejos

Para el caso del ligando **L2**, se estudiaron sus propiedades fluorescentes. En la **Figura 33**, se muestra el espectro de emisión, en donde se puede observar que presenta una banda de emisión muy intensa, en torno a los 422 nm. En lo que respecta a la intensidad emisiva, este ligando al igual que los anteriores presenta las características para ser un buen fluoróforo.

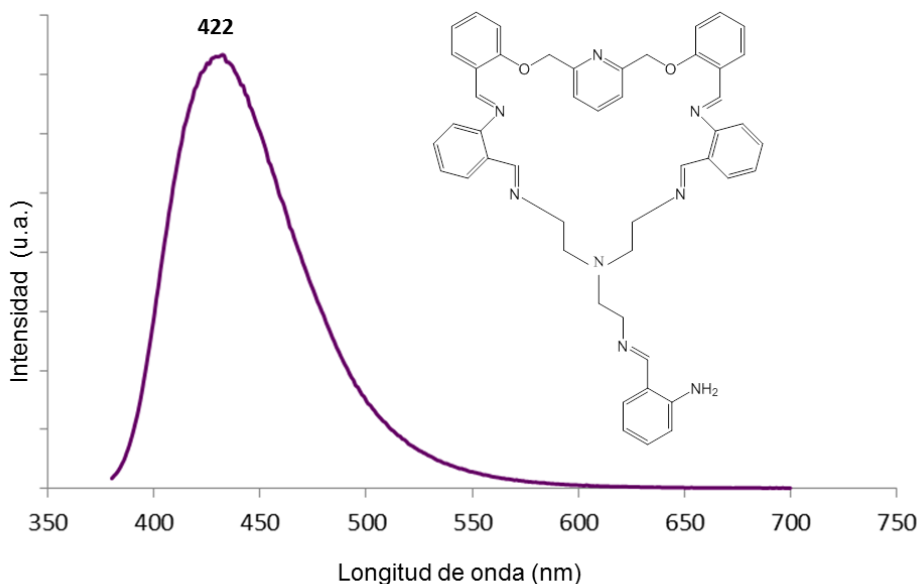


Figura 33. Espectro emisión de **L2**, (λ_{exc} = 360 nm, OD 0.17, s2).

En cuanto a los complejos, a manera de ejemplo se muestra el espectro que exhibió el complejo **[L2-Eu(III)]** (**Figura 34**). En el, se pueden visualizar las bandas debidas al Eu(III) con muy baja intensidad, debido a que, como se observa en el inserto, esta presente la banda intensa de emisión de **L2** alrededor de los 422 nm, lo que indica que al momento de excitar al complejo, el ligando absorbe la energía, y el mismo la está emitiendo, sin haber una transferencia efectiva hacía el ion lantánido. Lo mismo pasó con los demás complejos derivados de **L2**, donde se notó la ausencia de las bandas de emisión características para cada lantánido.

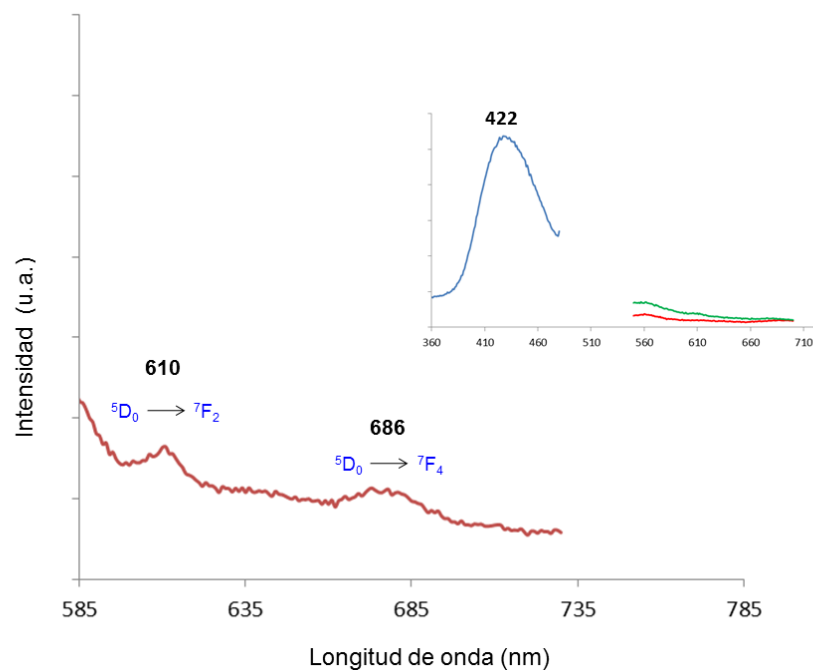


Figura 34. Espectro de emisión del complejo de **L2** con Eu(III), (λ_{exc} = 250 nm, OD 0.46, s5). En el inserto, la línea en azul y en verde (λ_{exc} = 250 nm, OD 0.46, s5) y en rojo (λ_{exc} = 250 nm, OD 0.46, s4).

En un principio se pensó que el grupo amino pudiera ocasionar ese mitigamiento de la luminiscencia en [L2-Eu(III)], se realizó un estudio de la variación de la luminiscencia en función del pH de una disolución del complejo en acetonitrilo, cuyo comportamiento es mostrado en la **Figura 35**. El pH se vario con HCl 1 M, y con disolución saturada de NaOH.

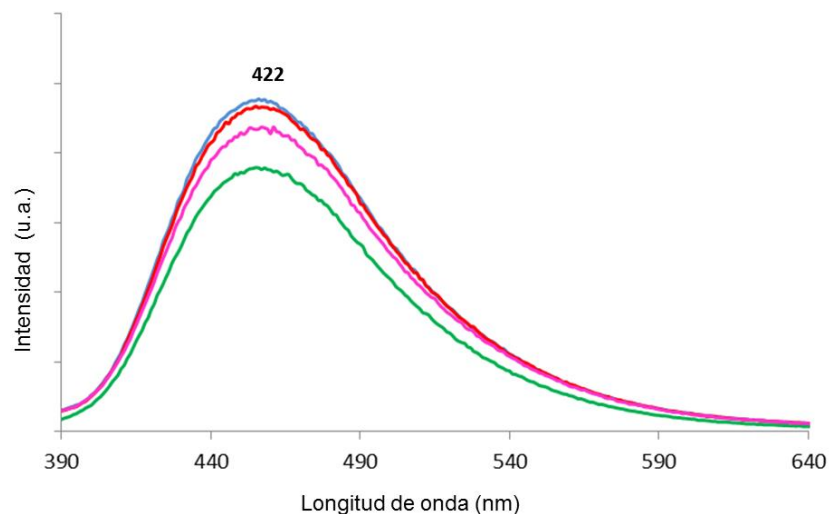


Figura 35. Espectro de emisión de L2 con Eu(III) a distinto pH, en acetonitrilo: Línea azul (pH 7.86, $\lambda_{exc}= 250$ nm, OD 0.27, s5), línea roja (pH 4.28, $\lambda_{exc}= 250$ nm, OD 0.27, s5), línea verde (pH 2.47, $\lambda_{exc}= 250$ nm, OD 0.64, s5) y línea rosa (pH 11.91, $\lambda_{exc}= 250$ nm, OD 0.64, s5).

Como se puede ver en la **Figura 35**, no existe una tendencia de la variación de la luminiscencia en función del pH de la disolución de [L2-Eu(III)]. En la misma figura, también se puede ver la ausencia de las señales debidas al Eu(III) en donde solo se aprecia la correspondiente a L2.

A pesar de que L2 mostró tener mayor número de grupos cromóforos, conjugación y rigidez en su estructura con respecto a L, el estudio de las propiedades luminiscentes de sus complejos indica que no resultó funcionar como un efectivo sensibilizador de las transiciones f-f de los lantánidos en los complejos, ya que en el espectro de los complejos [L2-Ln(III)], las bandas características de cada ion lantánido se ven disminuidas con respecto a los complejos [L-Ln(III)]. Una de las causas de este fenómeno, puede derivar desde la modificación de L con la amina ABT, posiblemente,

estas dos especies no actúen como una sinergia en **L3**, que al traspasar al lantánido la energía captada, la emitan con mayor intensidad que los complejos de **L**.

3.6.4 Análisis por Espectroscopia de Fluorescencia de **L3** y sus Complejos

A continuación, se ilustran los resultados obtenidos del estudio de fluorescencia realizado al ligando **L3**. En la **Figura 36**, se puede visualizar su espectro de emisión, y se describen las condiciones bajo las cuales fue medido. Se observa la señal de emisión, que se extiende de los 350 hasta los 500 nm aproximadamente, con el máximo de emisión en torno a los 405 nm.

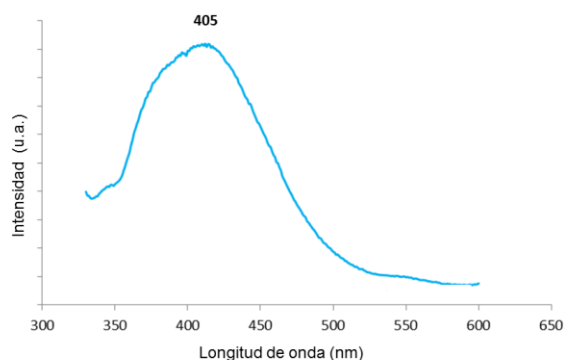


Figura 36. Espectro emisión de **L3**, (λ_{exc} = 250 nm, OD 0.17, s3).

Se llevaron a cabo las mediciones de las propiedades luminiscentes de **L3** y sus complejos, donde, al igual que en los complejos de **L2**, estos también mostraron una

extinción en las señales correspondientes para cada ion lantánido, ya que no se desplegaron las señales para ninguno de ellos, tal y como se muestra en la **Figura 37**, que corresponde al complejo con Eu(III), y además, se visualiza la señal de emisión correspondiente a L3, en torno a los 405 nm.

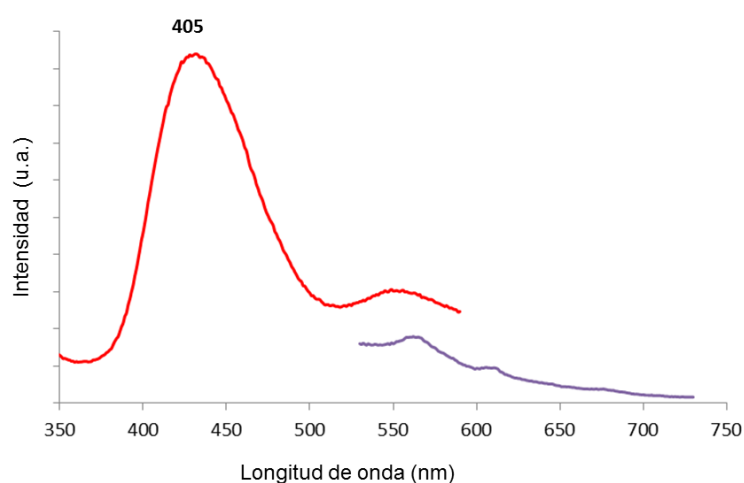


Figura 37. Espectro de emisión de **L3** con Eu(III), (λ_{exc} = 250 nm, OD 0.44, s5).

La extinción de las señales de emisión fotoluminiscente de los complejos derivados de **L3**, se debe posiblemente a que **L3** no está transfiriendo la energía absorbida al irradiar el compuesto, como se observa en el espectro de emisión del complejo [**L3**-Eu(III)], en donde es el ligando quien está emitiendo dicha energía (**Figura 37**).

Se esperaba que **L3**, de acuerdo a las características de mayor número de grupos cromóforos, conjugación y rigidez con respecto a **L**, intensificara las transiciones de los lantánidos (Ln(III)) en los complejos [**L3**-Ln(III)] con respecto a las mostradas por los complejos [**L**-Ln(III)], no obstante, **L3** no logró intensificar las transiciones f-f correspondientes a cada lantánido, puede ser posible que las modificaciones de **L** con la amina **ABE** no resultaron ser las mas adecuadas, pues no hay una sinergia entre **L** y **ABE** para emitir conjuntamente la energía captada, y con ello dar una mayor intensidad luminiscente de las transiciones de los lantánidos en los complejos de **L3**, tal y como sucedió con los complejos [**L2**-Ln(III)].

3.6.5 Análisis por Espectroscopia de Fluorescencia de **L4** y sus Complejos

Los estudios de fluorescencia se realizaron en disolución de acetonitrilo y temperatura ambiente. En la **Figura 38**, se muestra el espectro de emisión de **L4**. Como se puede ver, la banda de emisión es bastante ancha comparada con la que presentaron los demás ligandos, la cual se extiende desde 350 hasta 500 nm. Es muy posible que pudiera deberse a que se trata de una molécula grande y compleja, por ello, no exhibe una banda definida en su emisión.

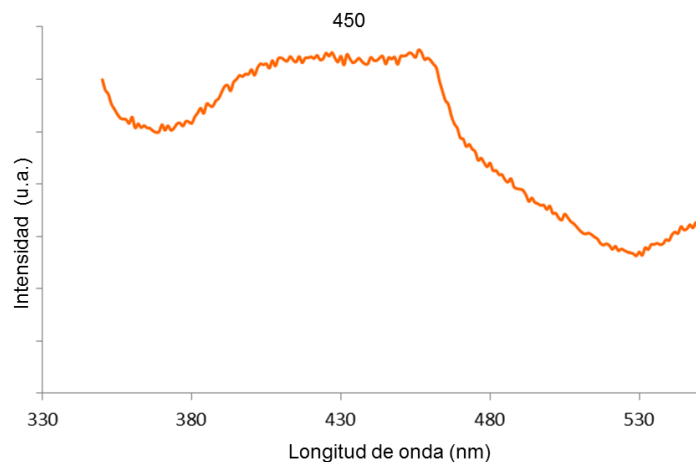


Figura 38. Espectro emisión de **L4**, (λ_{exc} = 310 nm, OD 0.26, s5).

Con respecto al estudio de los complejos, en los espectros de emisión, no se presentan las bandas de emisión características para cada ion metálico, excepto para **[L4-Eu(III)]**, donde se perciben, pero con muy baja intensidad (**Figura 39**).

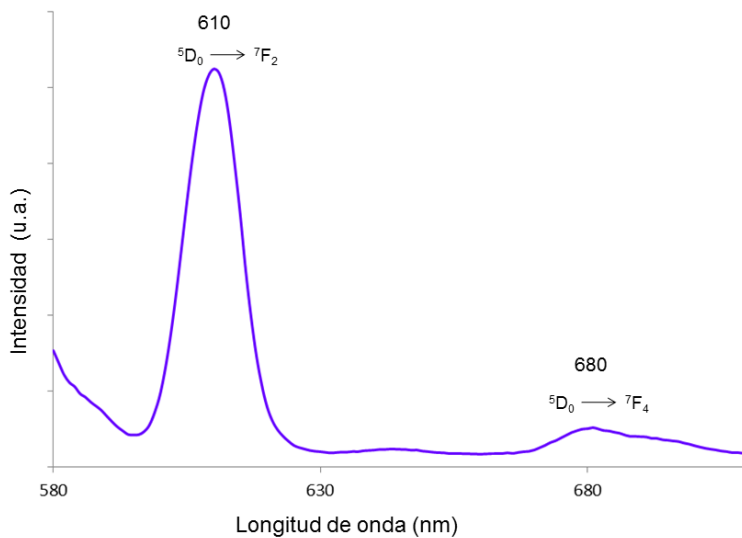


Figura 39. Espectro de emisión de **L4** con Eu(III), (λ_{exc} = 280 nm, OD 0.39, s5).

Alguna de las razones por las que solamente el complejo [**L4**-Eu(III)] mostrara las señales del ion lantánido, se puede deber a que la ubicación del estado excitado del Eu(III) (nivel de resonancia) pudieran haber favorecido que una fracción de energía absorbida por el ligando, se utilizara para la emisión propia del metal.

No obstante a las características de mayor número de heteroátomos, grupos cromóforos conjugados y rigidez en los complejos de los nuevos ligandos con respecto a los del precursor **L**, no se produjo un aumento en las propiedades luminiscentes de los mismos, como se esperaba con la modificación estructural de **L**. Sin embargo, la modificación de ligandos precursores para obtener ligandos con las características antes mencionadas, no es suficiente, ya que además, hay que tomar en cuenta que las especies involucradas en la modificación de algún ligando, tengan características de emisión similares, para que el ligando modificado resultante, pueda sumar la capacidad de energía absorbida y emitida, como una sinergia [78]. De acuerdo a lo anterior, se dio a la tarea de analizar y comparar las propiedades fluorescentes de todos los precursores.

Es probable que si una especie (en este caso el precursor **L**) se desea modificar, para mejorar su función como antena colectora de energía, y ver un aumento en la luminiscencia en el complejo, debe de haber sinergia entre las partes, es decir, precursores del macroligando y para ello pudiera ser necesario tomar en cuenta además de las características antes mencionadas el rango de emisión de la especie con

la cual se pretende modificar el precursor (aminas) [libros ester], el cual debe coincidir con el de nuestro precursor, para que así, la nueva especie (ligando) pueda actuar en sinergia, y funcionar como una buen ligando colector de energía.

De acuerdo a lo anterior, se analizaron las propiedades fluorescentes de los compuestos de partida para la modificación del precursor **L**. Se obtuvieron los espectros de emisión de **L**, la amina 1,3-diamino-2-propanol, de **ABE**, **ABT** y **TREN** (**Figura 40**). El espectro que mas coincide con el rango de emisión del precursor **L**, es el de la amina 1,3-diamino-2-propanol y el de **ABT**, mientras que el de **ABE** esta un tanto mas alejado, y el de **TREN** no despliega fluorescencia.

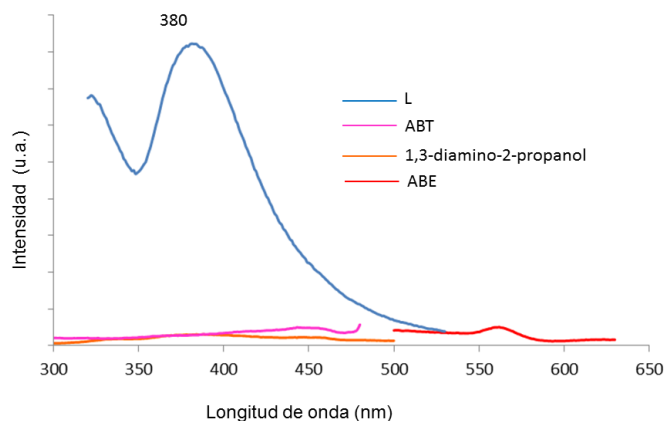


Figura 40. Espectros de emisión de los precursores: **L** ($\lambda_{exc}= 297$ nm, OD 0.16, s4), **ABE** ($\lambda_{exc}= 250$ nm, OD 0.16, s5), **ABT** ($\lambda_{exc}= 250$ nm, OD 0.13, s5) y 1,3-diamino-2-propanol ($\lambda_{exc}= 240$ nm, OD 0.18, s5).

3.7 Difracción de Rayos X de Monocristal

A continuación, se mencionaran las estructuras cristalinas que se lograron obtener en este trabajo. Los datos cristalográficos para cada una de ellas, son mostrados en la **Tabla 25**, al final de esta sección.

3.7.1 Precursor 2,6-Bis(2-formilfenoximetil)piridina (L)

Se aislaron cristales de **L**, con las características apropiadas para su estudio por difracción de rayos X de monocristal.

En la **Figura 41**, se muestra una representación ORTEP de **L**.

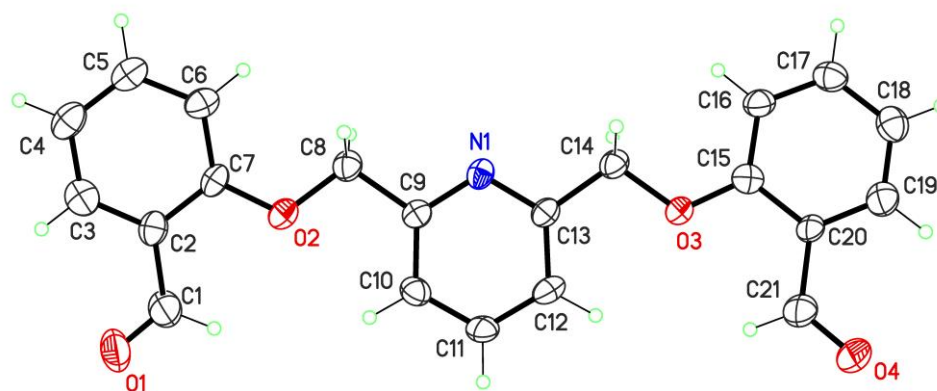


Figura 41. Representación ORTEP de la estructura cristalina $C_{21}H_{17}NO_4$ (Elipsoides termales al 50 % de probabilidad).

La estructura cristalina obtenida, resultó ser un polimorfo de la estructura que ya había sido reportada en literatura por el mismo grupo de investigación [77].

El nuevo polimorfo, presenta una ligera torsión en uno de sus anillos bencénicos, con respecto al eje formando un ángulo de aproximadamente 24.2° , esta torsión, a pesar de ser pequeña, tiene gran influencia para cambiar el grupo espacial, ya que en la anterior estructura cristalina de L, se reportó un grupo espacial $P2_1/n$, y en este polimorfo, cambio a un $P2_12_12_1$. Existen reportes, donde la rotación de cualquiera de las partes de una molécula polimorfa, cambian de grupo espacial con ángulos iguales o superiores a 90° , y en el caso de L, a pesar de un valor menor, fue muy significativo el que se modificara el grupo espacial.

Además, es importante resaltar que los polimorfos sufren diferentes empaquetamientos. El polimorfo con grupo $P2_1/n$ presenta un empaquetamiento monoclinico, mientras que el del polimorfo con grupo $P2_12_12_1$ es ortorrómbico. Este último ocurre con un apilamiento en las moléculas, debido posiblemente a las interacciones π entre los anillos, y presenta mas tensión, es por ello, que su densidad es ligeramente mayor (1.344 g/cm^3) que al polimorfo con sistema monoclinico (1.340 g/cm^3).

3.7.2 Complejos de Dy(III) y Eu(III) Derivados del Precursor L

Se lograron crecer cristales adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal, por evaporación lenta de las disoluciones para la formación de los complejos de Eu(III) y Dy(III) derivados de L, cuyas estructuras son mostradas en las Figuras 42 y 43 respectivamente.

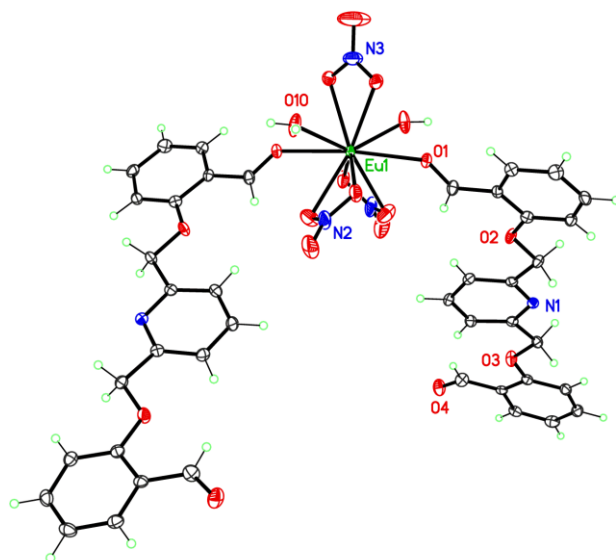


Figura 42. Representación ORTEP de la estructura cristalina $C_{42}H_{38}EuN_5O_{19}$ (Elipsoides termales al 50 % de probabilidad).

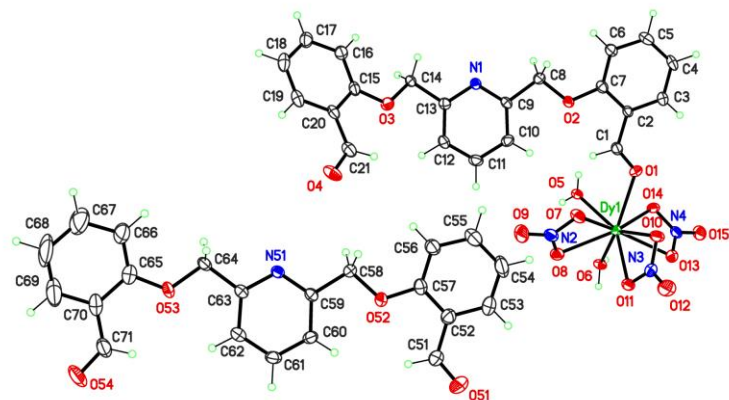


Figura 43. Representación ORTEP de la estructura cristalina $C_{42}H_{38}DyN_5O_{19}$ (Elipsoides termales al 50 % de probabilidad).

La estructura cristalina del complejo de Eu(III) resultó ser isoestructural con las demás estructuras reportadas por el grupo de investigación para el resto de complejos con la serie lantánida [77], donde el ion metálico central se encuentra coordinado a 10 átomos de oxígeno: dos de carbonilos de dos moléculas de **L**, dos de moléculas de agua y seis de tres nitratos bidentados.

En el caso del complejo de Dy(III), resultó ser isoestructural con el complejo de Tb(III), reportado por Garza [31]. El ion metálico está unido a 9 átomos de oxígeno, uno de ellos al ligando, tres a los iones nitrato que actúan como bidentados, y a dos moléculas de agua.

Tabla 25. Datos cristalográficos de las estructuras de $C_{21}H_{17}NO_4$, $C_{42}H_{38}DyN_5O_{19}$ y $C_{42}H_{38}EuN_5O_{19}$.

Compuesto	L	Dy-L	Eu-L
Formula empírica	$C_{21}H_{17}NO_4$	$C_{42}H_{38}DyN_5O_{19}$	$C_{42}H_{38}EuN_5O_{19}$
Peso molecular	347.36	1079.27	1068.74
Forma y color	Aguja incolora	Bloque incoloro	Prisma amarillo pálido
Sistema	Ortorrómbico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_12_12_1$	$P - 1$	$C2/c$
Tamaño del cristal (mm)	$0.45 \times 0.07 \times 0.03$	$0.43 \times 0.26 \times 0.12$	$0.12 \times 0.09 \times 0.05$
Factores de transmisión	0.9594 - 0.9974	0.599 - 0.816	0.8263 - 0.9214
a (Å)	4.7069(6)	7.7552(3)	20.8193(9)
b (Å)	10.3621(12)	16.1249(8)	9.0853(4)
c (Å)	35.198(3)	17.7178(7)	22.5767(10)
α (°)	-	75.531(4)	-
β (°)	-	85.173(3)	103.316(5)
γ (°)	-	88.398(4)	-
V (Å ³)	1716.7(3)	2137.71(16)	4155.6(3)
Z, Z'	4, 1	2, 1	4, 1/2
D_{calc} (g/cm ³)	1.344	1.677	1.708
μ (mm ⁻¹)	0.094	1.836	1.600
T (K)	120	136	120
Rango θ (°)	3.5 - 25.3	3.5 - 26.0	3.5 - 27.5
Reflexiones medidas	4619	15907	10271
Refl. independientes	1875	8436	4649
Parámetros refinados	236	616	306
$R_1[I \geq 2\sigma(I)]$	0.0788	0.0304	0.0326
wR_2 (todos los datos)	0.1629	0.0662	0.0679
Goodness-of-fit	1.102	1.048	1.134
Max/min $\Delta\rho$ (eÅ ⁻³)	0.332, -0.331	0.947, -0.882	1.021, -0.608

IV. CONCLUSIONES

1. Los resultados de la caracterización mediante las diferentes técnicas demuestran que los macroligandos **L1'**, **L1''**, **L1'''**, **L2**, **L3** y **L4** se sintetizaron exitosamente por condensación base de Schiff vía directa.
2. Se logró la obtención de los complejos con los lantánidos Ln [Ln= Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III) y Ho(III)] de **L1'**, **L2**, **L3** y **L4** con fórmula general
 $[C_{24}H_{23}N_3O_3(NO_3)_3(H_2O)_3Ln]$, $[C_{48}H_{46}N_8O_2(NO_3)_3(H_2O)_2Ln]$,
 $[C_{37}H_{31}N_5O_2(NO_3)_3(H_2O)_2Ln]$ y $[C_{75}H_{81}N_{11}O_9(NO_3)_3(H_2O)_{10}Ln]$ respectivamente.
3. Los complejos de **L1'** y **L4** se obtuvieron vía directa y para los derivados de **L2** y **L3** por plantilla.
4. Se obtuvieron las estructuras cristalinas de 3 compuestos, un polimorfo del precursor L [$C_{21}H_{17}NO_4$], así como de un complejo de Eu(III) y Dy(III) derivados del mismo, con fórmula [$C_{42}H_{38}EuN_5O_{19}$] y [$C_{42}H_{38}DyN_5O_{19}$] respectivamente.
5. El estudio de propiedades fotoluminiscentes a los compuestos sintetizados, arrojó que los ligandos **L**, **L1'**, **L2** y **L3** presentan intensidad emisiva relativamente alta, lo que sugiere que se pueden potencializar como fluorosensores hacia diversas especies.

6. Los ligandos **L**, **L1'** y **L4** resultaron mejores antenas colectoras de luz para la sensibilización de los lantánidos en sus complejos ya que la intensidad luminiscente en las señales características de los lantánidos se vieron intensificadas.
7. El método de rendimiento cuántico por esfera de integración, resultó mas preciso para la evaluación de este parámetro en los complejos, al haber mayor control de la luz de excitación a los compuestos.
8. Los complejos de Terbio para los ligandos **L** y **L1'**, con fórmulas $[\text{TbL}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{L}$ y $[\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Tb}]$ respectivamente, resultaron poseer los valores mas altos.

V. PERSPECTIVAS Y TRABAJO A FUTURO

Continuar con el estudio de las propiedades fotoluminiscentes de los complejos, en el sentido de que puedan ser aplicados. Trabajar sobre la solubilidad de ellos en medio acuoso, ya que esto abre más el campo de aplicación de estos compuestos.

Realizar un estudio mas completo, para evaluar el desgaste de la propiedad fotoluminiscente con respecto al tiempo.

Es de gran interés, incorporar los complejos con mejores propiedades luminiscentes, a alguna matriz, con el fin de formar un material, que además de poseer luminiscencia, pueda tener otras propiedades como resistencia térmica y mecánica.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Jia, G.; Law, G.; Wong, K. Synthesis, Cristal Structures, and Luminescence of Organic-Lanhanide Complexes with Nicotinate and Isonicotinate Ligands. *Inorg. Chem.*, vol. 47, no. 20, p. 9431-9438, **2008**.
- [2] Brun, N.; Julián-López, B.; Hasseman, P. Eu³⁺ @ Organo-Si(HIPE) Macro Mesocellular Hybrids Foams Generation: Sytheses, Characterizations, and Photonics Properties. *Chem. Mater.* vol. 20, no. 22, p. 7117-7129, **2008**.
- [3] Picot, A.; D'Aléo, A.; Beldeck, P. Long-Lived Two-Photon Excited Luminescence of Water-Soluble Europium Complex: Applications in Biological Imaging Using Two-Photon Scanning Microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* vol. 130, no. 5, p. 1532-1533, **2008**.
- [4] Fan, R.; Ding, X.; Zhou, G.; Yang, Y. 2,6-Bis[1-(2-methylphenylimino)ethyl]-pyridine. *Acta Cryst E(65)*, o1480, **2009**.
- [5] Phanibanda, M.; Avaji, P.; Dhumwad, S. Synthesis, Spectral Characterization and Biological Evaluation of some Lanthanide(III) Complexes of Schiff Bases of Carbostyryl Derivatives. *Main Group Chem.*, vol. 7, no. 4, p. 271-283, **2008**.
- [6] Dias, A.; Viswanathan, S. Eu(III) and Tb(III) Luminescence Sensitized by Thiophenyl-Derivatized Nitrobenzoato Antennas. *Inorg. Chem.* vol. 45, no. 25, p. 10138- 10146, **2006**.
- [7] Mameri, S.; Ziessel, R. Lanthanide/ ATP Interaction in Water Mediated by Luminescent Hemispherical-Shaped Complexes. *Inorg. Chem. Communication*, vol. 43, no. 6, p. 1819- 1821, **2003**.
- [8] Galaup, Ch.; Azéma, J.; Tisnès, P. Luminescence of Eu³⁺ and Tb³⁺ Complexes of Two Macrobicyclic Ligands Derived from a Tetralactam Ring and Chromophoric Antenna. *Helvetica Chimica Acta*. vol. 85, **2002**.
- [9] Li, L.; Jin, X.; Li, G.; Wang, Y.; Liao, F.; Yao, G.; Lin, J. Novel Rare Earth Polyborates. 2. Syntheses and Structures. *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 11, p. 2253-2260, **2003**.
- [10] Roof, I.; Smith, M.; Park, S.; zur Loye, H. EuKNaTaO₅: Crystal Growth, Structure and Photoluminescence Property. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 12, p. 4202-4203, **2009**.
- [11] Sun, L.; Zhang, H. Near-Infrared Emission from Novel Tris(8-hidroxyquinolate)lanthanide(III) Complexes-Functionalized Mesoporous SBA-15. *Langmuir*. vol. 24, no. 10, p. 5500-5507, **2008**.

- [12] Li, Y.; Yan, B.; Yang, H. Construction, Characterization, and Photoluminescence of Mesoporous Hybrids Containing Europium(III) Complexes Covalently Bonded to SBA-15 Directly Functionalized by Modified β -Diketone. *J. Phys. Chem.* vol. 112, no. 10, p. 3959- 3968, **2008**.
- [13] Nockeman, P.; Yuan, Y.; Lunstroot, K. Rare-Earth Complexes of Ferrocene-Containing Ligands: Visible-Light Excitable Luminescent Materials. *Inorg. Chem.* vol. 46, no. 13, p. 5302- 5309, **2007**.
- [14] Binnemans, K.; Leanerts, P.; Mulens, J. Films of Highly Luminescent Lanthanide Complexes Covalently Linked to an Organic-Inorganic Hybrid Material via 2-Substituted Imidazo[4,5-f]-1,10-phenanthroline Groups. *Chem. Mater.* vol. 17, no. 20, p. 5194-5201, **2005**.
- [15] Chakrabarti, S.; Sahu, J.; Chakraborty, M.; Acharya, H. Monophasic silica glasses with large neodymia concentration. *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 180, no. 1, p. 96-101, **1994**.
- [16] Fu, Z.; Moon, B.; Yang, H.; Jeong, J. Synthesis, Characterization, and Luminescent Properties of Pr³⁺-Doped Bulk and Nanocrystalline BaTiO₃ Phosphors. *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 15, p. 5724-5728, **2008**.
- [17] Moore, E.; Samuel, A.; Raymond, K. From Antenna to Assay: Lessons Learned in Lanthanide Luminescence. *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, no. 4, p. 542-552, **2009**.
- [18] Quici, S.; Scalera, C.; Cavazzini, M.; Accrosi, G.; Bolognesi, M.; Armelao, L.; Bottaro, G. Highly Photoluminescent Silica Layers Doped with Efficient Eu(III) and Tb(III) Antenna Complexes. *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 13, p. 2941-2949, **2009**.
- [19] Lima, P.; Paz, F.; Ferreira, R.; Bermudez, V.; Carlos, L. Ligand-Assisted Rational Design and Supramolecular Tectonics toward Highly Luminescent Eu³⁺-Containing Organic-Inorganic Hybrids. *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 21, p. 5099-5111, **2009**.
- [20] Long, D.; Bianconi, P. A Catalytic System for Ethylene Polymerization Based on Group III and Lanthanide Complexes of Tris(pyrazolyl)borate Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* vol. 118, no. 49, p. 12453- 12454, **1996**.
- [21] Li, Y.; Yan, B. Lanthanide (Eu³⁺, Tb³⁺)/ β -Diketone Modified Mesoporous SBA-15/Organic Polymer Hybrids: Chemically Bonded Construction, Physical Characterization, and Photophysical Properties. *Inorg. Chem.*, vol. 48, no. 17, p. 8276-8285, **2009**.

[22] Freeman, J.; Crosby, G. Spectra and Decay Times of Luminescences Observed from Chelated Rare Earth Ions. *J. Phys. Chem.*, vol. 67, no. 12, p. 2717-2723, **1963**.

[23] Siaugue, J.; Favre-Réguillon, A.; Dioury, F.; Plancque, G.; Foos, J.; Madic, C.; Moulin, C.; Guy, A. Effect of Mixed Pendant Groups on the Solution Properties of 12-Membered Azapyridinomacrocycles: Evaluation of the Protonation Constants and the Stability Constants of the Europium(III) Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2003, no. 15, p. 2834-2838, **2003**.

[24] Tei, L.; Baranyai, Z.; Brücher, E.; Cassino, C.; Dimicheli, F.; Masciocchi, N.; Giovenzana, G.; Botta, M. Dramatic Increase of Selectivity for Heavy Lanthanide(III) Cations by Tuning the Flexibility of Polydentate Chelators. *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. 2, p. 616-625, **2010**.

[25] Yang, Y.; Gong, M.; Li, Y.; Lei, H.; Wu, S. Effects of the Structure of Ligands and their Ln^{3+} Complexes on the Luminescence of the Central Ln^{3+} Ions. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 207-208, p. 112-114, **1994**.

[26] Fernández, M. Síntesis, Propiedades y Aplicaciones de Complejos Metálicos con Nuevos Receptores Macrociclicos. Universidad de Santiago de Compostela. Tesis doctoral, **2006**.

[27] Yan, B.; Wang, Q.; Ma, D. Molecular Construction, Characterization, and Photophysical Properties of Supramolecular Lanthanide- Calix[4]arene Covalently Bonded Hybrid Systems. *Inorg. Chem.* vol. 48, no. 1, p. 36-44, **2009**.

[28] Bünzli, J-C. Benefiting from the Unique Properties of Lanthanide Ions. *Acc. Chem. Res.*, vol. 39, no. 1, p. 53-61, **2006**.

[29] Liu, F.; Carlos, D.; Ferreira, R. Photoluminescent Porous Alginate Hybrids Materials Containing Lanthanide Ions. *Biomacromolecules*, vol. 9, no. 7, p. 1945-1950, **2008**.

[30] Sastri, V.; Bünzli, J-C. Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes. *Elsevier B. V.* Ed. 1, ISBN 0444 51010 9, **2003**.

[31] Rodríguez, L. Síntesis y Estudio de Complejamiento de Nuevos Receptores con Metales Lantánidos y de Transición. Universidad Autónoma de Nuevo León. Tesis doctoral, **2010**.

[32] Woods, M.; Woessner, D. Europium(III) Macrocyclic Complexes with Alcohol Pendant Groups as Chemical Exchange Saturation Transfer Agents. *J. Am. Chem. Soc.* vol. 128, no. 31, p. 10155-10162, **2006**.

- [33] Lehn, J. M. Perspectives in Supramolecular Chemistry-From Molecular Recognition Towards Molecular Information Processing and Self Organization. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* no. 29, p. 1304-1319, **1990**.
- [34] Nájera, B. Ligandos Macrociclicos Base de Schiff y sus Complejos. Universidad de Sheffield, UK, Tesis doctoral, **1998**.
- [35] Cotton, S. Lanthanide and Actinide Chemistry. *Ed. Jhon Wiley & Sons*, ISBN 9-78-0-470-01006-8, **2006**.
- [36] Nuñez, C. Diseño, Síntesis y Propiedades de Nuevos Receptores Aza-, Oxaaza- y Tioaza- Macrocíclicos y de sus Complejos Metálicos. Universidad de Santiago de Compostela. Tesis Doctoral, **2009**.
- [37] Avecilla, F. Complejos de Itrio y Lantánidos con Macrobiciclos Axiales Base de Schiff. Universidad da Coruña. Tesis Doctoral, **1999**.
- [38] Echevarría, Y. Protección de Especies de Lantánidos por Intercalación en Silicatos y Aluminosilicatos Laminares. Universidad de Chile. Tesis doctoral, **2011**.
- [39] Aguilar, T. Complejos Metálicos Biestables para la Electrónica Molecular: Síntesis y Organización sobre Superficies de Rotaxanos y Moléculas Imán. Universidad de Valencia. Tesis doctoral, **2008**.
- [40] Rodríguez, S. Síntesis de un nuevo receptor tipo polioxaazay sus complejos de Nd(III), Pr(III) y Eu(III) con propiedades fotoluminiscentes. Universidad Autónoma de Nuevo León. Tesis de Licenciatura, **2011**.
- [41] Moreno, S. Autoensamble de Sistemas Supramoleculares Entrecruzados Derivados del 1,2-bis(azabencimidazolio) Etano y Dibenzo-24-corona-8. Instituto Politécnico Nacional. Tesis doctoral, **2007**.
- [42] Cheng, P.; Wang, H.; Zhao, B. Syntheses, Structures, and Photoluminescence of One-Dimensional Lanthanide Coordination Polymers with 2,4,6-Pyridinetricarboxylic Acid. *Crystal Growth & Design*. vol. 7, no. 9, p. 1851- 1857, **2007**.
- [43] Ramos, F. Síntesis y Caracterización del material Luminescente $\text{EuAlO}_3:\text{Eu}^{2+}$. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. *Tesis Doctoral*, **2004**.
- [44] Gómez, I. Estudio ab initio de mecanismos de reacción en sistemas moleculares fotosensibles. Universitat Rovira I Virgili, **2005**.

- [45] Binnemans, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 9, p. 4283-4374, **2009**.
- [46] Monguzzi, A.; Tubino, R.; Meinardi, F.; Biroli, A.; Pizzotti, M.; Demartin, F.; Quochi, F.; Cordella, F.; Loi, M. Novel Er³⁺ Perfluorinated Complexes for Broadband Sensitized Near Infrared Emission. *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 1, p. 128-135, **2009**.
- [47] Rodríguez, R.; Aguilar, M. Usefulness of Ytterbium(III) as Analytical Reagent for Total Sulfite Determination in White Wine Samples. *J. Agric. Food Chem.* vol. 52, no. 26, p. 7777-7781, **2004**.
- [48] Mitsuishi, M.; Kikuchi, S.; Miyashita, T.; Amao, Y. Characterization of a Ultrathin Polymer Optode and its Application to Temperature Sensor Based on Luminescent Europium Complex. *J. Mater. Chem.*, vol. 13, no. 12, p. 2875-2879, **2003**.
- [49] Kuriki, K.; Koike, Y. Plastic Optical Fiber Lasers and Amplifiers Containing Lanthanide Complexes. *Chem. Rev.*, vol. 102, no. 6, p. 2347-2355, **2002**.
- [50] Li, Y.; Zheng, K.; Liu, X.; Zou, Q.; Guo, C.; Lu, Z. Crystal Structures and Magnetic and Luminescent Properties of a Series of Homodinuclear Lanthanide Complexes with 4-Cyanobenzoic Ligand. *Inorg. Chem.* vol. 45, no. 16, p. 6308- 6316, **2006**.
- [51] Lyszczek, R.; Mazur, L. Polynuclear Complexes Constructed by Lanthanides and pyridine-3,5-dicarboxylate Ligand: Structures, Thermal and Luminescent Properties. *Polyhedron*. vol. 41, no. 1, p. 7-19, **2012**.
- [52] Seergeva, N.; Donnier, M.; Vaz, G.; Davies, A.; Senge, M. Synthesis and Evaluation of the Europium^{III} and Zinc^{II} Complexes as Luminescent Bioprobes in High Content Cell-Imaging Analysis. *J. Inorg. Biochem.* vol. 105, no. 12, p. 1589-1595, **2011**.
- [53] Guo, L.; Yan, B. Near-infrared Luminescent Hybrid Materials Using Modified Functional Lanthanide (Nd³⁺, Yb³⁺) Porphyrins Complexes Chemical Bonded with Silica. *Inorg. Chem. Commun.* vol. 14, no. 11, p. 1833-1837, **2011**.
- [54] Gu, Y.; Yan, B. Lanthanide mesoporous SBA-15 hybrids through functionalized 6-hydroxybenz[de]anthracen-7-one linkage: UV-visible light sensitization and visible-NIR luminescence. *J. Colloid Interf. Sci.* vol. xx, no. xx, p. xxx-xxx, **2012**.
- [55] Bünzli, J.; Eliseeva, S. Lanthanide NIR Luminescence for Telecommunications, Bioanalyses and Solar Energy Conversion. *J. Rare. Earth.* vol. 28, no. 6, p. 824-842, **2010**.

- [56] Zavaleta, D.; España, A.; Berini, L. Aplicaciones del Láser Nd:YAG en Odntología. *RCOE*, vol. 9, no. 5, p. 539- 545, **2004**.
- [57] Solares, R.; Torres, E.; Bojórquez, F. Uso del Láser de Holmio: YAG en Cirugías Artroscópicas de la Rodilla. *Rev. Mex. Ortop. Traum.* vol. 12, no. 1, p. 8- 11, **1998**.
- [58] Vivo, P. Neodimio, Nd. *QUARK Asociación Curie*. Rev digital, p. 1-5., **2003**.
- [59] Oueslati, I.; Ferreira, R.; Baleizao, C. Calix[4]azacrowns as Novel Molecular Scaffolds for the Generation of Visible and Near-Infrared Lanthanide Luminescence. *Inorg. Chem.* vol. 45, no. 6, p. 2652- 2660, **2006**.
- [60] Zheng, Y.; Tan, Ch.; Drummen, G.; Wang, Q. A Luminescent Lanthanide Complex-Based Anion Sensor With Electron-Donating Methoxy Groups for Monitoring Multiple Anions in Environmental and Biological Processes. *Spectrochim. Acta A.* vol. 96, p. 387-394, **2012**.
- [61] Zhang, A.; Zhang, J.; Pan, Q.; Wang, S.; Jia, H.; Xu, B. Synthesis, Photoluminescence and Intramolecular Energy Transfer Model of a Dysprosium Complex. *J. Lumin.* vol. 132, p. 965-971, **2012**.
- [62] De Silva, C.; Li, J.; Zheng, Z.; Corrales, L. Correlation of Calculated Excited-state Energies and Experimental Quantum Yields of Luminescent Tb(III) β -diketonates. *J. Phys. Chem A*, vol. 112, no. 20, p. 4527-4530, **2008**.
- [63] Lodeiro, C.; Bastida, R.; Bértolo, E.; Macías, A.; Rodríguez, A. Synthesis and Characterization of Four Novel NxOy-Schiff-Base Macrocyclic Ligands and their Metal Complexes. *Trans. Met. Chem.*, vol. 28, no. 4, p. 388-394, **2003**.
- [64] Lodeiro, C.; Bastida, R.; Bértolo, E.; Rodríguez, A. A New Family of NxOy Pyridine-Containing Macrocycles: Synthesis and Characterization of their Y(III), Ln(III), Zn(II), and Cd(II) Coordination Compounds. *Can. J. Chem.*, vol. 82, no. 3, p. 437-447, **2004**.
- [65] Bértolo, E.; Lodeiro, C.; Bastida, R. Synthesis of Four Novel Pendant Armed Macrocyclic Ligands and Their Interaction with Lanthanide(III) Cations¹. *Russ. J. Coord. Chem.*, vol. 32, no. 12, p. 895-900, **2006**.
- [66] Escande, A.; Guéneé, L.; Buchwalder, K.; Piguet, C. Complexation of Trivalent Lanthanides with Planar Tridentate Aromatic Ligands Tuned by Counteranions and Steric Constraints. *Inorg. Chem.*, vol. 48, no. 3, p. 1132-1147, **2009**.

[67] Yang, X.; Kang, B.; Wong, W.; Su, C.; Liu, H. Syntheses, Crystal Structures, and Luminescent Properties of Lanthanide Complexes with Tripodal Ligands Bearing Benzimidazole and Pyridine Groups. *Inorg. Chem.*, vol. 42, no. 1, p. 169-179, **2003**.

[68] Kiefer, G.; Woods, M. Solid State and Solution Dynamics of Pyridine Based Tetraaza Macrocyclic Lanthanide Chelates Possessing Phosphonate Ligating Functionality (Ln-PCTMB): Effect on Relaxometry and Optical Properties. *Inorg. Chem.*, vol. 48, no. 24, p. 11767-11778, **2009**.

[69] Mato-Iglesias, M.; Rodríguez-Blas, T.; Platas-Iglesias, C.; Starck, M.; Kadjane, P.; Ziesel, R.; Charbonnière, L. Solution Structure and Dynamics, Stability, and NIR Emission Properties of Lanthanide Complexes with a Carboxylated Bispyrazolylpyridyl Ligand. *Inorg. Chem.*, vol. 48, no. 4, p. 1507-1518, **2009**.

[70] Ramya, A.; Reddy, M.; Cowley, A.; Vasudevan, K. Synthesis, Crystal Structure, and Photoluminescence of Homodinuclear Lanthanide 4-(Dibenzylamino)benzoate Complexes. *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. 5, p. 2407-2415, **2010**.

[71] Cable, M.; Kirby, J.; Levine, D.; Manary, M.; Gray, H.; Ponce, A. Detection of Bacterial Spores with Lanthanide-Macrocyclic Binary Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 27, p. 9562-9570, **2009**.

[72] Szacilowski, K. Digital Information Processing in Molecular Systems. *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 9, p. 3481-3548, **2008**.

[73] Rodríguez, S. Síntesis y Caracterización de Nuevos Materiales Derivados de la 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina y Iones Lantánidos y su Aplicación en Películas Híbridas con potenciales Propiedades Luminiscentes. Universidad Autónoma de Nuevo León. Tesis de Maestría, **2009**.

[74] Dimas, B. Propuesta de una Ruta alterna de Síntesis del N,N'-bis(2-aminobencil)-1,2-diaminoetano. Universidad Autónoma de Nuevo León. Tesis de Licenciatura, **2008**.

[75] Elizondo, M. Síntesis de un nuevo receptor para la extracción de aniones y cationes. Universidad Autónoma de Nuevo León. Tesis de licenciatura, **2009**.

[76] Petoud, S.; Muller, G.; Moore, E.; Xu, J.; Sokolnicki, J.; Riehl, J.; Le, U.; Cohen, S.; Raymond, K. Brilliant Sm, Eu, Tb and Dy Chiral Lanthanide Complexes with Strong Circularly Polarized Luminescence. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 1, p. 77-83, **2007**.

[77] Rodríguez, S.; Garza, L.; Bernès, S.; Elizondo, P.; Nájera, B.; Pérez, N. Synthesis, Crystal Structures and Luminescent Properties of an Isotypic Series of Rare-Earths Complexes with a Dialdehyde Ligand. *Polyhedron*, vol. 29, no. 9, p. 2048-2052, **2010**.

[78] Valeur, B. Molecular Fluorescence, Principles and Applications. Wiley- VCH, ISBN 3-527-29919-X, **2001**

