



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“Síntesis y estudio fisicoquímico de complejos de erbio
formados con el ligante derivado quinolínico base de
Schiff biterbutilado”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

PRESENTA

MARIBEL VILCHIS PERALTA

DRA. FLOR DE MARÍA RAMÍREZ DE LA CRUZ
ASESOR EXTERNO

DR. VÍCTOR SÁNCHEZ MENDIETA
ASESOR INTERNO



TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO

JUNIO 2019

Universidad Autónoma del Estado de México

Este trabajo se realizó en el Departamento de Química de la Gerencia de Ciencias Básicas del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), dentro del Proyecto CB-605, Línea 1 bajo la dirección de la Dra. Flor de María Ramírez De La Cruz.

DEDICATORIAS

A mi hijo Raúl por enseñarme su fortaleza para superar los obstáculos que la vida nos pone en el camino y a entender que no hay nada imposible.

A mi esposo Raúl por su cariño y amor; y por apoyarme a lograr lo que me propongo.

A mis padres Juan y Remedios por ser mi apoyo y fortaleza a lo largo de mi vida, por los consejos que me han dado para ser mejor persona, pero sobre todo por siempre creer en mí. Este logro también es de ustedes.

A mis hermanos Karina y José Juan por tener su apoyo incondicional y brindarme sabios consejos que me han ayudado a afrontar los retos que se me han presentado a lo largo de mi vida.

A mi sobrino Dante por siempre estar a mi lado y por alegrar mis días.

A mi asesora Flor de María Ramírez De La Cruz, gracias por todo el tiempo y dedicación brindada para poder llegar al término de la tesis. Por el conocimiento compartido y por su gran paciencia para explicarme todas mis dudas.

A mi asesor Víctor Sánchez Mendieta, gracias por su tiempo brindado para la revisión de mi tesis y por su apoyo incondicional en el desarrollo de ésta.

Universidad Autónoma del Estado de México

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, por la beca otorgada para realizar este trabajo de tesis.

Al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS), por el apoyo en las técnicas de caracterización para este trabajo de tesis.

A la M. en C. Gloria Irene Carmona Chit y la Dra. Norma Alicia Hernández Nava, por su amabilidad y ayuda.

A la M. en C. María del Carmen López Reyes por el análisis de Activación Neutrónica en el Departamento del Reactor del ININ.

Al Dr. Joel Pacheco Sotelo por permitir el uso del equipo de espectroscopia de infrarrojo en el Departamento del Estudio del Ambiente del ININ para el análisis de las muestras.

A la M. en C. Alejandra Núñez Pineda por el análisis elemental por combustión en el laboratorio de Análisis Elemental del CCIQS.

A la M. en C. María de las Nieves Zavala Segovia por el análisis de RMN en el laboratorio de RMN del CCIQS.

A la M. en C. Lizbeth Triana Cruz por el análisis de espectrometría de masas en el laboratorio de Espectrometría de Masas del CCIQS.

A los técnicos del Departamento de Química del ININ, por el apoyo hacia este trabajo de tesis.

Al Dr. Edilso Reguera y al M. en C. Alejandro Rodríguez del CICATA-IPN, Unidad Legarí, por las medidas de Magnetismo.

RESUMEN

Se sintetizaron tres compuestos a partir del ligante QBSchiff-bit-(OH)₂ (**L2**) y la sal de erbio (**ErCl₃·6H₂O**) en diferentes estequiometrias y en medio acuo-orgánico (agua-etanol). Los complejos sintetizados son: 1Er:1L2 (complejo **1**), 1Er:2L2 (complejo **2**) y 1Er:3L2 (complejo **3**). El rendimiento de las reacciones fue del 70%.

Los complejos obtenidos se caracterizaron mediante diferentes técnicas, tales como UV-Vis, AE, AxAN, IR, TGA/DSC, RMN, Espectrometría de masas (ESI-MS). Se estudiaron por Luminiscencia a temperatura del ambiente y a baja temperatura. Se estudiaron las propiedades magnéticas del complejo **1** a temperatura variable y campo fijo y a 2 K y 300 K a campo variable.

Para el complejo **1**, se encontró la fórmula mínima ErC_{39.5}H_{54.5}N₃O₇Cl₂Na_{0.5} que corresponde a [C₂₄H₂₆N₂O₂ErOH((H₂O)₃C₁₅H₂₁NO)·1/2CHCl₃·1/2NaCl, esto indica que la carga del ion metálico es neutralizada por las dos cargas 2(O⁻) del ligante coordinado y un ion hidroxilo coordinado, tres moléculas de agua y una molécula de 5,7-di-ter-butillbencioxazol (bencioxazol) están también coordinadas al erbio, resultando un número de coordinación (NC) de **9**; para el complejo **2**, se encontró una fórmula mínima ErC₆₃H₇₄N₅O₅Na que corresponde a [C₄₈H₅₃N₄O₄ErNa(C₁₅H₂₁NO)], la carga del ion metálico es neutralizada por 3 cargas 2(O⁻) de los dos ligantes coordinados y la carga negativa restante de un ligante es neutralizada con un ion Na⁺, además una molécula de bencioxazol está coordinada también al erbio, resultando un NC de **9**.

Para el complejo **3**, se encontró una fórmula mínima ErC₇₂H₈₀N₆O₇Na₃ que corresponde a [C₇₂H₇₈N₆O₆ErNa₃H₂O], la carga del ion metálico es neutralizada por tres cargas (O⁻) de los tres ligantes coordinados y las otras cargas negativas restantes de los ligantes son neutralizadas por tres iones Na⁺, la molécula de agua también está coordinada al erbio. Esto resultaría en un NC de **13**. A pesar de que los iones lantánidos por su naturaleza no direccional pueden expandir su NC incluso hasta 14 y que el compuesto fue soluble en solvente no polar como el ciclohexano (indicativo de complejo neutro con todos los ligantes coordinados) no fue posible confirmar ese número de coordinación.

La técnica ESI-MS indicó que los tres complejos obtenidos eran diméricos, las unidades monoméricas en el caso de los complejos **1** y **3** se unieron por enlace de hidrógeno entre moléculas de agua coordinadas al erbio de cada unidad y en el caso del **2**, mediante el grupo fenol del grupo quinolínico (fenolato reprotonado) formando enlace de hidrógeno con la otra unidad monomérica. Esto se reflejó en los espectros de RMN de hidrógeno.

Universidad Autónoma del Estado de México

Los tres complejos presentaron en sus espectros de UV-Vis, una banda de transferencia de carga del ligante al metal, TCLM (entre 500 y 600 nm). Sin embargo, la luminiscencia de los tres complejos de erbio fue muy baja.

El comportamiento magnético particular del complejo **1** dimérico y su momento magnético a 300 K tan bajo, no corresponden al esperado para un complejo dimérico dinuclear de Er^{3+} de acuerdo a la literatura reciente. Estos son muy bajos para considerar que su magnitud se deba únicamente al efecto antiferromagnético. Esto se demuestra a temperatura del helio líquido donde el efecto anterior y/o despoblación de los niveles magnéticos debido a su desdoblamiento por efecto de campo cristalino no son la única causa pues son demasiado bajos para una especie dimérica. Por esto y su baja luminiscencia se sugiere que hay una cierta reducción del ion Er^{3+} a Er^{2+} lo cual indica que en los tres complejos, el o los ligantes coordinados al erbio sí transfieren energía luminosa al ion erbio pero que a la vez hay transferencia electrónica capaz de apagar o disminuir la luminiscencia por el efecto reductor de la TCLM sobre el erbio trivalente a erbio divalente, el erbio divalente no emite en la región visible.

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Página
RESUMEN.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vi
ÍNDICE DE TABLAS.....	x
INTRODUCCIÓN.....	1
Capítulo 1: Marco Teórico.....	3
1. Generalidades sobre los lantánidos.....	3
1.1. Propiedades físicas y químicas de los lantánidos.....	5
1.1.1. Propiedades de luminiscencia de los lantánidos.....	7
1.1.2. Propiedades magnéticas de los lantánidos.....	11
1.1.2.1. Tipos comunes de comportamiento magnético.....	13
1.1.2.1.1. Diamagnetismo de sistemas simples.....	13
1.1.2.1.2. Paramagnetismo normal de sistemas simples.....	14
1.1.2.1.3. Antiferromagnetismo en sólidos moleculares e iónicos.....	14
1.1.2.1.4. Ferrimagnetismo y Ferromagnetismo.....	14
1.2. Propiedades físicas y químicas del erbio.....	15
1.3. Química y usos de compuestos de coordinación de lantánidos.....	16
1.4. Compuestos de coordinación del erbio con ligantes orgánicos.....	17
1.4.1. Ligante de base de Schiff con 8-hidroxiquinolina.....	17
1.4.2. Ligante 8-quinólicos.....	18
1.4.3. Ligantes de base de Schiff.....	18
1.4.3.1. Ligantes quinolónicos de base de Schiff.....	19
Capítulo 2: Objetivos.....	22
2.1. Objetivo general.....	22
2.2. Objetivos particulares.....	22
Capítulo 3: Metodología.....	23
3.1. Reactivos empleados.....	23
3.1.1. Descripción del desarrollo experimental.....	23
3.2. Síntesis de los complejos del ligante (QBSchiff-bit-(OH) ₂) con la sal (ErCl ₃ ·6H ₂ O).....	24

Universidad Autónoma del Estado de México

3.2.1. Síntesis del complejo QBSchiff-bit-(O ⁻) ₂ -Er en medio acuo-orgánico a partir de la relación milimolar 1.1 (M):1.6 (L): 1.1 (ErCl ₃ .6H ₂ O): 1.6 (QBSchiff-bit-(OH) ₂).....	24
3.2.2. Síntesis del complejo (QBSchiff-bit-(O ⁻) ₂) ₂ -Er en medio acuo-orgánico a partir de la relación milimolar 0.98 (M):2.5 (L): 0.98 (ErCl ₃ .6H ₂ O): 2.5 (QBSchiff-bit-(OH) ₂).....	26
3.2.3. Síntesis del complejo (QBSchiff-bit-(O ⁻) ₂) ₃ -Er en medio acuo-orgánico a partir de la relación milimolar 0.99 (M): 3.5 (L): 0.99 (ErCl ₃ .6H ₂ O): 3.5 (QBSchiff-bit-(OH) ₂).....	26
3.3. Purificación de los productos sintetizados.....	27
3.3.1. Purificación por extracción con disolventes para el producto 1.....	27
3.3.2. Purificación por extracción con disolventes para el producto 2.....	28
3.3.3. Purificación por extracción con disolventes para el producto 3.....	28
3.4. Recristalización.....	29
3.4.1. Recristalización del producto 2.....	29
3.4.2. Recristalización del producto 3.....	30
3.5. Espectrofotometría UV-Vis.....	30
3.6. Espectroscopia de Luminiscencia.....	30
3.7. Caracterización de los productos.....	32
3.7.1. Análisis microelemental por combustión.....	33
3.7.2. Análisis por Activación Neutrónica.....	33
3.7.3. Análisis por espectrofotometría UV-Vis.....	33
3.7.4. Análisis espectroscópico por luminiscencia.....	34
3.7.5. Análisis por espectroscopia infrarroja (IR).....	34
3.7.6. Análisis por resonancia magnética nuclear (RMN).....	35
3.7.7. Análisis por espectrometría de masas.....	35
3.7.8. Análisis térmico. Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	36
3.7.9. Comportamiento magnético.....	36
Capítulo 4: Resultados y discusión.....	39
4. Caracterización y estudio de los compuestos.....	39
4.1. Espectrofotometría UV-Vis de ligante y complejos sintetizados.....	39
4.2. Análisis microelemental por combustión.....	44
4.3. Análisis por activación neutrónica.....	44
4.4. Análisis por espectroscopia infrarroja (IR).....	45
4.5. Análisis de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN- ¹ H).....	58

Universidad Autónoma del Estado de México

4.6. Análisis térmicos. Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	67
4.7. Espectroscopia de Luminiscencia.....	78
4.7.1. Espectros de fluorescencia de la sal de erbio, el ligante L2 y los complejos en polvo a temperatura del ambiente en placas.....	78
4.7.2. Espectros de fluorescencia de emisión de los complejos en sólido a temperatura del ambiente y 77 K en capilar.....	85
4.8. Espectrometría de Masas.....	86
4.9. Comportamiento magnético.....	101
Capítulo 5: Conclusiones.....	109
Capítulo 6: Referencias.....	111
Perspectivas.....	115

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Tabla periódica de los elementos.....	3
Figura 2. Representación de los orbitales <i>f</i>	4
Figura 3. Diagrama de energía parcial para los iones Ln ³⁺ , en el recuadro morado se muestran los niveles del erbio.....	10
Figura 4. Diagrama que muestra las principales transiciones de energía de iones lantánidos y del ligante al ser excitado.....	11
Figura 5. Momentos paramagnéticos efectivos de iones Ln ³⁺ (Magnetones de Bohr).....	12
Figura 6. Estructura del ligante de 8-hidroxiquinolina de base de Schiff (HL).....	17
Figura 7. Estructura del ligante 8-quinólinico.....	18
Figura 8. Estructura del ligante de la base de Schiff.....	18
Figura 9. Estructura del ligante base de Schiff, N, N'-bis (2- salicildildobencil) -4,13-diaza-18-corona-6(L).....	19
Figura 10. Ligante base de Schiff quinolínico, (BSchiff(OH)-Q(OH) con nombre científico 2-((2-hidroxifenil)imino)metil)quinolin-8-ol (L1).....	20
Figura 11. Derivado quinolínico base de Schiff-biterbutilado QBSchiff-bit-(OH) ₂ , L2	21
Figura 12. Diagrama general de la metodología utilizada en este trabajo de tesis.....	24
Figura 13. Sistema empleado para las síntesis de los complejos de erbio con el ligante QBSchiff-bit-(OH) ₂	25
Figura 14. Espectros de UV-Vis del complejo 1 no purificado a) Acetonitrilo anhidro grado espectroscópico, b) Metanol grado espectroscópico y c) Cloroformo anhidro grado espectroscópico.....	40
Figura 15. Espectros de UV-Vis en acetonitrilo anhidro grado espectroscópico del a) Ligante L2 , b) Complejo 1 , c) Complejo 2 y d) Complejo 3	40
Figura 16. Espectros de UV-Vis en metanol grado espectroscópico del a) Ligante L2 , b) Complejo 1 , c) Complejo 2 y d) Complejo 3	41
Figura 17. Espectros de UV-Vis en cloroformo anhidro grado espectroscópico del a) Ligante L2 , b) Complejo 1 , c) Complejo 2 y d) Complejo 3	41
Figura 18. a) Espectro IR de la sal de ErCl₃·6H₂O . *Dióxido de carbono, b) Región de 2000 a 350 cm ⁻¹	47
Figura 19. a) Espectro IR del ligante L2 . *Dióxido de carbono, b) Región de 2000 a 350 cm ⁻¹	48
Figura 20. a) Espectro IR del complejo 1 . * Dióxido de carbono, b) Región de 2000 a 350 cm ⁻¹	50

Figura 21. a) Espectro IR del complejo 2 . * Dióxido de carbono, b) Región de 2000 a 350 cm ⁻¹	53
Figura 22. a) Espectro IR del complejo 3 . * Dióxido de carbono, b) Región de 2000 a 350 cm ⁻¹	55
Figura 23. a) Estructura del ligante derivado quinolínico base de Schiff biterbutilado (QBSchiff-bit-(OH) ₂) construida con el programa Chem Draw Ultra 12.0 y b) Estructura 5,7-di-ter-butilbencioxazol construida con el programa Chem Draw Ultra 12.0, encontrado por Análisis Elemental y Espectrometría de masas.....	59
Figura 24A. a) Espectro RMN- ¹ H del ligante L2 , b) Expansión del espectro de la región de 9 a 7 ppm, c) Expansión del espectro de la región de 2.20 a 1.15 ppm. *Protón residual del solvente CD ₂ Cl ₂	61
Figura 24B. a) Espectro RMN- ¹ H del complejo 1 , b) Expansión del espectro de la región de 8.8 a 4.4 ppm, c) Expansión del espectro de la región de 4 a -0.3 ppm. *Protón residual del solvente CD ₂ Cl ₂	62
Figura 24C. a) Espectro de RMN- ¹ H del complejo 2 , b) Expansión del espectro de la región de 9.1 a 6.9 ppm, c) Expansión del espectro de la región de 5.0 a -0.5 ppm. *Protón residual del solvente CD ₂ Cl ₂	64
Figura 24D. a) Espectro de RMN- ¹ H del complejo 3 , b) Expansión del espectro de la región de 9.4 a 7.0 ppm, c) Expansión del espectro de la región de 5.5 a -0.5 ppm. *Protón residual del solvente CD ₂ Cl ₂	66
Figura 25. a) Termograma TGA del ligante L2 y b) Análisis térmico diferencial DSC.....	68
Figura 26. a) Termograma TGA de la sal de erbio ErCl₃.6H₂O y b) Análisis térmico diferencial DSC.....	70
Figura 27. a) Termograma TGA del complejo 1 y b) Análisis térmico diferencial DSC.....	74
Figura 28. a) Termograma TGA del complejo 2 y b) Análisis térmico diferencial DSC.....	75
Figura 29. Espectros de fluorescencia del ligante L2 a) emisión y b) excitación con rendijas de excitación y emisión de 6.0 nm, filtro de 290 nm y velocidad de 100 nm/min.....	78
Figura 30. Espectros de fluorescencia de emisión de la sal de erbio (ErCl₃.6H₂O) en polvo; rendijas de excitación y emisión de 5.0 nm, velocidad de 250 nm/min a) filtro de 290 nm y b) filtro de 350 nm. * energía de excitación re-emitida, ** segunda dispersión de energía de excitación re-emitida.....	79
Figura 31. Espectros de fluorescencia de emisión del complejo 1 en estado sólido; rendijas de emisión y excitación de 6.0 nm, velocidad de 150 nm/min y filtro de 290 nm.....	80
Figura 32.1. Espectros de fluorescencia de excitación del complejo 1 en estado sólido debajo de 500 nm; rendijas de emisión y excitación de 6.0 nm, velocidad de 100 nm/min y filtro de 290 nm....	80

Figura 32.2. Espectros de fluorescencia de excitación del complejo 1 en estado sólido con longitud de onda de emisión para su excitación arriba de 500 nm; rendijas de emisión y excitación de 6.0 nm, velocidad de 100 nm/min y filtro de 290 nm.....	82
Figura 33. Espectros de fluorescencia de emisión del complejo 2 en estado sólido; rendijas de emisión y excitación de 6.0 nm, velocidad de 150 nm/min y filtro de 290 nm.....	82
Figura 34.1. Espectros de fluorescencia de excitación del complejo 2 en estado sólido con longitud de onda de emisión para su excitación debajo de 540 nm; rendijas de emisión y excitación de 6.0 nm, velocidad de 100 nm/min y filtro de 290 nm.....	83
Figura 34.2. Espectros de fluorescencia de excitación del complejo 2 en estado sólido, con longitud de onda de emisión para su excitación arriba de 650 nm, rendijas de emisión y excitación de 6.0 nm, velocidad de 100 nm/min y filtro de 290 nm.....	83
Figura 35. Espectros de fluorescencia de emisión del complejo 3 en estado sólido; rendijas de emisión y excitación de 6.0 nm, velocidad de 150 nm/min y filtro de 290 nm.....	84
Figura 36.1. Espectros de fluorescencia de excitación del complejo 3 en estado sólido, con longitud de onda de emisión para su excitación debajo de 663 nm, rendijas de emisión y excitación de 6.0 nm, velocidad de 100 nm/min y filtro de 290 nm.....	84
Figura 36.2. Espectros de fluorescencia de excitación del complejo 3 en estado sólido, con longitud de onda de emisión para su excitación arriba de 650 nm, rendijas de emisión y excitación de 6.0 nm, velocidad de 100 nm/min y filtro de 290 nm.....	85
Figura 37. Espectros de fluorescencia de emisión de los complejos 1, 2 y 3 en sólido a 293 K (izquierda) y 77 K (derecha); rendijas de excitación y emisión de 5.5 nm, velocidad de 250 nm/min y filtro de 290 nm.....	86
Figura 38. Espectro de masas del ligante L2 por ionización de impacto electrónico (rocío electrónico), ESI-MS.....	87
Figura 39. Espectro de masas del Complejo 1 obtenido por ESI-MS.....	90
Figura 40. Espectro de masas del Complejo 2 obtenido por ESI-MS.....	93
Figura 41. Espectro de masas del Complejo 3 obtenido por ESI-MS.....	98
Figura 42. Complejo 1 dimérico a) Susceptibilidad magnética molar, b) Inverso de la susceptibilidad magnética, c) Susceptibilidad magnética molar por temperatura y d) Momento magnético efectivo. Todos en función de la temperatura.....	107
Figura 43. Complejo 1 a) Momento vs Campo magnético aplicado a 2 K, b) Momento vs Campo magnético aplicado a 300 K, c) Producto $\chi_M T$ vs Campo magnético aplicado, d) Momento magnético efectivo vs Campo magnético aplicado.....	108

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1.1. Configuraciones electrónicas y radios de los iones libres y en compuestos de coordinación de lantánidos.....	6
Tabla 1.2. Propiedades fisicoquímicas de iones trivalentes y divalentes de lantánidos.....	7
Tabla 1.3. Propiedades electrónicas de los iones Ln^{3+}	9
Tabla 1.4. Momentos magnético efectivo (M.B.) de iones trivalentes 4f a 298 K.....	13
Tabla 3.1. Condiciones de fuente empleadas para las medidas de luminiscencia.....	31
Tabla 3.2. Longitudes de excitación y emisión de los reactivos y productos.....	32
Tabla 3.3. Cálculo de las constantes de Pascal para el ligante L2 y el complejo 1 , en forma elemental, por grupos funcionales y peso molecular.....	37
Tabla 4.1. Coeficientes de absorción molar para el ligante y los complejos en cloroformo * peso molecular del análisis elemental por combustión, ** encontrados por espectrometría de masas...	43
Tabla 4.2. Porcentajes de C, H, N, Er, Na y Cl calculados y encontrados, del ligante L2 y los complejos 1 , 2 y 3 * Porcentajes obtenidos mediante activación neutrónica.....	45
Tabla 4.3. Frecuencias vibracionales en el IR del ligante L2 , la sal de erbio y el complejo 1	51
Tabla 4.4. Frecuencias vibracionales en el IR del ligante L2 y el complejo 2	54
Tabla 4.5. Frecuencias vibracionales en el IR del ligante L2 y el complejo 3	57
Tabla 4.6. Desplazamiento químico e integración de los picos protónicos (^1H) del ligante L2	59
Tabla 4.7. Desplazamiento químico e integración de los picos protónicos (^1H) del complejo 1	65
Tabla 4.8. Desplazamiento químico e integración de los picos protónicos (^1H) del complejo 2	65
Tabla 4.9. Desplazamiento químico e integración de los picos protónicos (^1H) del complejo 3	67
Tabla 4.10. Etapas de pérdidas de los datos TGA y DSC del ligante L2	69
Tabla 4.11. Etapas de pérdidas de los datos TGA y DSC de la sal de erbio ErCl₃.6H₂O	71
Tabla 4.12. Etapas de pérdidas de los datos TGA y DSC del complejo 1	73
Tabla 4.13. Etapas de pérdidas de los datos TGA y DSC del complejo 2	76
Tabla 4.14. Masa molecular, iones moleculares y fragmentación molecular del ligante L2 encontrados en su espectro ESI-MS.....	88
Tabla 4.15. Iones moleculares y fragmentos moleculares del complejo 1 y sus masas (m/z) encontrados en su espectro ESI-MS.....	91
Tabla 4.16. Iones moleculares y fragmentos moleculares del complejo 2 y sus masas (m/z) encontrados en su espectro ESI-MS.....	94

Universidad Autónoma del Estado de México

Tabla 4.17. Iones moleculares y fragmentos moleculares del complejo 3 y sus masas (m/z) localizados en su espectro ESI-MS.....	99
Tabla 4.18. Momentos magnéticos efectivos calculados con el *peso molecular del análisis elemental por combustión y AxAN y con **la masa molecular obtenida por espectrometría de masas. ^a Parámetros magnéticos calculados con corrección diamagnética usando las constantes de Pascal de los grupos funcionales. ^b 0 a 70000 Oe. ^{c, d} Alrededor de 200 Oe (199.69 a 200.39 Oe).....	106

INTRODUCCIÓN

Los lantánidos constituyen una familia de elementos químicos con propiedades espectroscópicas y magnéticas de gran impacto en diversas áreas de la ciencia y la tecnología, estas propiedades están directamente relacionadas con la naturaleza química y estructural del ligante al que se unen.

El erbio en estado de oxidación 3+, es un ion lantánido que luminesce en la región visible y del infrarrojo cercano sus principales usos son como láseres, láseres de guía de ondas, fibras ópticas en telecomunicaciones, imagenología, bioanálisis, termómetros, convertidores de luz solar, dispositivos ópticos, entre muchos otros. Por su particular paramagnetismo, sus compuestos de coordinación formados con ligantes orgánicos los convierte en uno de los iones lantánidos más estudiados como magnetos moleculares únicos con gran aplicación como nanomateriales magnéticos.

El ligante orgánico que de manera indistinta se nombrará ligante QBSchiff-bit-(OH)₂ o **L2** en lo adelante, reúne la característica de contener en su estructura un grupo quinolínico y otro de base de Schiff biterbutilada funcionalizada con átomos donadores de O y N que garantizan la formación de complejos estables con lantánidos y la posible mejora en sus propiedades fotofísicas y/o magnéticas.

De todo lo anterior surgió el interés en investigar el efecto del ligante **L2** en las propiedades fisicoquímicas del erbio.

En el capítulo 1, se presentan los fundamentos generales sobre las propiedades químicas, físicas y magnéticas de los lantánidos. En particular las propiedades fisicoquímicas del erbio y su química de coordinación con ligantes similares al que se usó en este trabajo.

En el capítulo 2, se describe el objetivo general y los objetivos particulares del trabajo.

En el capítulo 3, se detallan las etapas de la metodología sobre las síntesis de los complejos en medio acuo-orgánico, su proceso de purificación, las técnicas espectroscópicas, térmicas y convencionales usadas para la caracterización y estudio de los complejos, así como los equipos utilizados para tal fin.

Universidad Autónoma del Estado de México

En el capítulo 4, se presentan y discuten los resultados obtenidos sobre las características físicas de los nuevos compuestos, su composición y estructura química, su estabilidad térmica en sólido y estabilidad en solución en función del tiempo. La caracterización de los complejos en sólido por análisis microelemental por combustión y AxAN, IR, TGA/DSC y en solución UV-Vis, RMN-H y espectrometría de masas (ESI-MS). Se enfatiza, el estudio en sólido y solución por luminiscencia a 293 y 77 K y en sólido su comportamiento magnético a 293 y 77 K.

En el capítulo 5, se reúnen las conclusiones más importantes a las que se llegaron en este trabajo.

En el capítulo 6, se dan las referencias de los trabajos revisados a lo largo de la investigación y citados en esta escritura del trabajo de tesis.

Capítulo 1

Marco Teórico

1. Generalidades sobre los lantánidos

De acuerdo a las reglas de la IUPAC, los elementos con número atómico 57-71 lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), promecio (Pm), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb) y lutecio (Lu) son conocidos como "lantánidos" o serie lantánida, cuando esta serie incluye al escandio (Sc) y al itrio (Y), se les nombra "tierras raras" [Bünzli J-C.y Eliseeva S., 2013]. El término "tierra" es inadecuado, arcaico, para un material que se puede disolver en ácido. Se les califica de "raras" ya que su abundancia en la corteza terrestre es pequeña y es muy poco común encontrarlos en una forma pura, pero resulta que hay depósitos de varios de ellos en todo el mundo y algunos de ellos más abundantes que el hierro o la plata. El cerio, es el 25° elemento más común en el planeta.

La imagen muestra una tabla periódica de los elementos con los lantánidos y actínidos separados. Los lantánidos (Ce a Lu) están en un bloque rosa y los actínidos (Th a Lr) están en un bloque morado. El resto de la tabla periódica está colorida por bloques: hidrógeno (amarillo), litio y berilio (naranja), sodio y magnesio (rojo), aluminio (azul), silicio (verde), fósforo (amarillo), azufre (verde), cloro y argón (verde claro), potasio y calcio (rojo), escandio (naranja), titanio (verde), vanadio (amarillo), cromo (verde), manganeso (rojo), hierro (naranja), cobalto (rojo), níquel (verde), cobre (rojo), zinc (verde), galio (verde), germanio (verde), arsénico (verde), selenio (verde), bromo y kriptón (verde claro), rubidio (rojo), estroncio (rojo), itrio (naranja), zirconio (verde), niobio (verde), molibdeno (rojo), tecnecio (rojo), rutenio (verde), rodio (verde), paladio (verde), plata (rojo), cadmio (verde), indio (verde), estaño (verde), antimonio (verde), telurio (verde), yodo y xenón (verde claro), cesio (rojo), bario (rojo), lantano (naranja), hafnio (verde), tantalio (verde), tungsteno (rojo), rutenio (rojo), osmio (rojo), iridio (verde), platino (verde), oro (rojo), mercurio (rojo), talio (verde), plomo (verde), bismuto (verde), polonio (verde), astato y radón (verde claro), francio (rojo), radio (rojo), actinio (naranja), rutherfordio (verde), dubnio (verde), seaborgio (rojo), bohrio (rojo), hassio (rojo), meitnerio (rojo), darmstadtio (rojo), roentgenio (rojo), copernicio (rojo), nihonio (verde), flerovio (verde), moscovio (verde), tenesio (verde), oganesón (verde claro).

Figura 1. Tabla periódica de los elementos [Depositphotos Inc., 2009].

Los lantánidos (Ln) se caracterizan por la ocupación gradual del subnivel 4f. Las propiedades de los lantánidos están íntimamente relacionadas con sus configuraciones electrónicas. La configuración electrónica que presentan es $[Xe]6s^24f^n$ con la excepción de La, Gd y Lu cuya

configuración es $[\text{Xe}]6s^25d^14f^n$ en los que "n" toma los valores de n: 0, 7 y 14 que corresponden a las configuraciones de orbitales f vacía, semillena y llena [Huheey J., et al., 1997; Ramírez F. de M., 1996].

Las propiedades que presentan estos elementos van a depender en gran medida de las características de los orbitales 4f aunado a la contracción lantánida. La distribución espacial de estos orbitales se muestran en la figura 2.

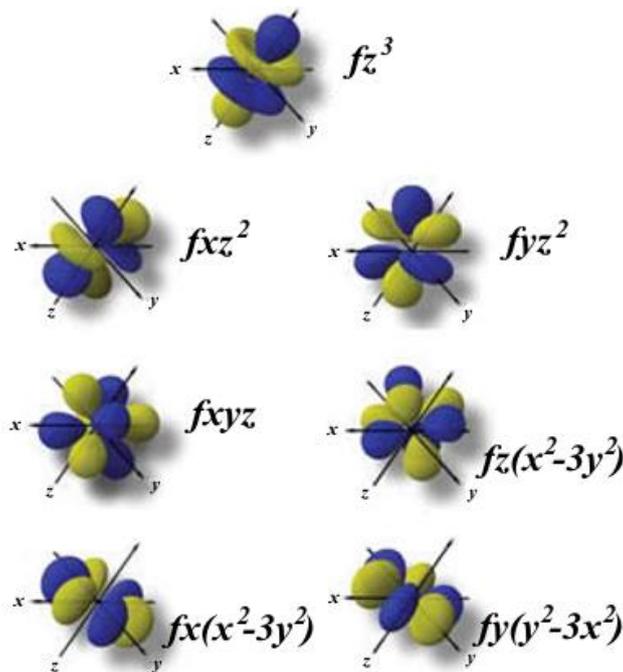


Figura 2. Representación de los orbitales f [Saucejo, 2012].

La contracción lantánida consiste en la disminución de la energía y distribución espacial de las funciones propias 4f a medida que aumenta el número atómico lo que provoca una disminución progresiva de los radios atómicos. Su origen es el efecto pantalla débil entre sus electrones por lo que los electrones externos sienten con mayor intensidad la carga nuclear efectiva. En la tabla 1.1, se observa la tendencia decreciente del tamaño de los radios iónicos para los estados de oxidación +2, +3, y +4; esta tendencia se conserva a lo largo de la serie lantánida en sus compuestos de coordinación. [Cotton S., 2017; Huheey J., et al., 1997, Wybourne B., 1965]. La configuración $[\text{Xe}]4f^n$ determina las propiedades de los lantánidos debido a que la capa cerrada del xenón contiene las subcapas llenas $5s^25p^6$ las cuales protegen a los electrones 4f de su interacción con el medio, esto origina que los iones Ln^{3+} presenten propiedades físicas y químicas similares [Ramírez F. de M. 1987; 1996].

1.1. Propiedades físicas y químicas de los lantánidos

Las propiedades químicas, ópticas y magnéticas específicas de los Ln, son consecuencia de su peculiar estructura electrónica. A pesar de ser usados en pequeñas cantidades, se han vuelto esenciales para casi todos los aspectos de la vida moderna, siendo los núcleos activos en catalizadores para craqueo del petróleo, dispositivos de iluminación, imanes de alta coercitividad utilizados en la motorización (carros eléctricos, turbinas eólicas, unidades de disco duro) o aplicaciones de audio, laser y telecomunicaciones, análisis biomédicos e imágenes y agricultura [Bünzli J-C., 2013]. Gschneidner y Daane, [1998] explicaron la preparación, metalurgia, física del estado sólido y propiedades químicas. Estos elementos forman aleaciones con otros metales y pueden encontrarse intersticialmente en solución sólida o como compuestos intermetálicos en fases secundaria [Bünzli J-C., 2013].

El estado de oxidación más estable es el 3+. En la tabla 1.2, se muestran algunas propiedades fisicoquímicas de los lantánidos en estado divalente y trivalente [Bünzli J-C., 2013].

La naturaleza electropositiva de los Ln impide la obtención de los metales por reducción de óxidos o sales con carbón. Existen dos maneras de obtener estos elementos, una es por fundido por electrolisis de óxidos y sales de lantánidos en presencia de LnF_3 , esta técnica se emplea para la obtención de los elementos que van del La al Nd, ya que el resto de los lantánidos poseen puntos de fusión muy altos. La segunda manera es por reducción térmica de los metales, la cual se aplica para todos los lantánidos y para el Y. Los lantánidos presentan valores de electronegatividad de Pauling entre 1.10 y 1.27.

Tabla 1.1. Configuraciones electrónicas y radios de los iones libres y en compuestos de coordinación de lantánidos.

Nombre	Número Atómico	Peso Atómico	Símbolo	Configuración electrónica				Radios iónicos (r.i.), (Å)			r.i. (Å) en compuestos de coordinación (Ln ³⁺)		
				Átomo	M ²⁺	M ³⁺	M ⁴⁺	+2	+3	+4	(6)	(9)	(12)
Lantano	57	138.91	La	4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	5d ¹	(Xe)	-		1.061	-	1.03	1.22	1.36
Cerio	58	140.12	Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ²	4f ¹	(Xe)	-	1.034	0.92	1.01	1.20	1.34
Praseodimio	59	140.91	Pr	4f ³ 6s ²	4f ³	4f ²	4f ¹	-	1.013	0.90	0.99	1.18	1.32
Neodimio	60	144.24	Nd	4f ⁴ 6s ²	4f ⁴	4f ³	4f ²	-	0.995	-	0.98	1.16	1.30
Promecio	61	145	Pm	4f ⁵ 6s ²	4f ⁵	4f ⁴	-	-	0.979	-	0.97	1.14	1.28
Samario	62	150.36	Sm	4f ⁶ 6s ²	4f ⁶	4f ⁵	-	1.11	0.964	-	0.96	1.13	1.27
Europio	63	151.96	Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷	4f ⁶	-	1.09	0.950	-	0.95	1.12	1.25
Gadolinio	64	157.95	Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷ 5d ¹	4f ⁷	-	-	0.938	-	0.94	1.11	1.24
Terbio	65	158.93	Tb	4f ⁹ 6s ²	4f ⁹	4f ⁸	4f ⁷	-	0.923	0.84	0.92	1.10	1.23
Disproscio	66	162.50	Dy	4f ¹⁰ 6s ²	4f ¹⁰	4f ⁹	4f ⁸	-	0.908	-	0.91	1.08	1.22
Holmio	67	164.93	Ho	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹¹	4f ¹⁰	-	-	0.894	-	0.90	1.07	1.21
Erbio	68	167.26	Er	4f ¹² 6s ²	4f ¹²	4f ¹¹	-	-	0.881	-	0.89	1.06	1.19
Tulio	69	168.94	Tm	4f ¹³ 6s ²	4f ¹³	4f ¹²	-	0.94	0.869	-	0.88	1.05	1.18
Iterbio	70	173.04	Yb	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴	4f ¹³	-	0.93	0.858	-	0.87	1.04	1.17
Lutecio	71	174.97	Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	-	4f ¹⁴	-	-	0.848	-	0.86	1.03	1.16

Tabla 1.2. Propiedades fisicoquímicas de iones trivalentes y divalentes de lantánidos.

Ln	χ^P	I_{1-3} (KJ mol ⁻¹)	$E^0_{r,3-2}$ (volts)	$\Delta H^0_{h(+3)}$ (KJ mol ⁻¹)	$\Delta H^0_{h(+2)}$ (KJ mol ⁻¹)	$-\log \beta_{11}$	pH
La	1.10	3455	-3.1	3326	n.a	9.01	7.47
Ce	1.12	3523	-2.92	3380	1397	10.6	7.10
Pr	1.13	3627	-2.84	3421	1309	8.55	6.96
Nd	1.14	3694	-2.62	3454	1317	8.43	6.78
Pm	1.13	3738	-2.44	3482	1346	n.a	n.a
Sm	1.17	3871	-1.50	3512	1344	8.34	6.65
Eu	1.2	4035	-0.35	3538	1361	8.31	6.61
Gd	1.20	3750	-2.85	3567	1555	8.35	6.58
Tb	1.1	3790	-2.83	3600	1464	8.16	6.47
Dy	1.22	3898	-2.56	3634	1437	8.10	6.24
Ho	1.23	3924	-2.79	3663	1433	8.04	6.20
Er	1.24	3934	-2.87	3692	1453	7.99	6.14
Tm	1.25	4045	-2.22	3717	1451	7.95	5.98
Yb	1.1	4194	-1.15	3740	1461	7.92	5.87
Lu	1.27	3886	n.a	3759	n.a	7.90	5.74

Datos para iones Ln⁺³ y Ln⁺². χ^P : Electronegatividad de Pauling. I_{1-3} : Suma de las tres primeras energías de ionización. $E^0_{r,3-2}$: Potencial redox Ln⁺³/Ln⁺². $\Delta H^0_{h(+2)}$, $\Delta H^0_{h(+3)}$: Entalpia de hidratación para los iones trivalentes e iones divalentes. $-\log \beta_{11}$: [(LnOH)⁺²][H⁺]/Ln⁺³], Fuerza iónica: 0.3 M. pH: al cual comienza a precipitar en 0.1 M de Ln(NO₃)₃ en agua.

1.1.1. Propiedades de luminiscencia de los lantánidos

Las propiedades ópticas de los complejos de los iones lantánidos trivalentes se originan en las características especiales de su configuración electrónica [Xe]4fⁿ (n=0-14) de los iones Ln³⁺ que genera una amplia multiplicidad de los niveles electrónicos. Estos niveles son bien definidos y las bandas de absorción y emisión son agudas. Las interacciones de los Ln³⁺ con los ligantes son

débiles, resultando en la separación de los niveles electrónicos de varios cientos de cm^{-1} . La configuración electrónica se describe por los números cuánticos S (momento angular del spin), L (momento angular orbital) y J (momento angular total) y cada ion lantánido tiene sus propios términos espectroscópicos $^{2S+1}\text{Ln}(L)_J$. Las propiedades básicas al respecto se resumen en la tabla 1.3 [Bünzli J-C., 2013], mientras que en la figura 3, se muestra el diagrama parcial de los niveles de energía.

La espectroscopia de luminiscencia es ampliamente utilizada en la elucidación de estructuras moleculares de compuestos de coordinación, tanto en el estado sólido como en solución, en el estudio de sitios en sistemas catalíticos y de otras matrices inorgánicas, así como en el estudio de estructuras biomoleculares y en el conocimiento de las propiedades fotofísicas de compuestos con mira a su aplicación en nuevas áreas de la ciencia y la tecnología.

En particular, la luminiscencia de los iones lantánidos, ha sido trascendente por sus peculiares características, tales como, los tiempos de vida larga de los estados excitados y sus bandas de emisión como líneas asociadas, que los hacen únicos entre las especies luminiscentes. Puede inferirse de lo expuesto, que estas características se deben básicamente a que el estado excitado de emisión y el fundamental (transiciones f-f) tienen la misma configuración electrónica $4f^n$, ya que los orbitales 4f están parcialmente protegidos del entorno por la subcapa $5s^25p^6$ del xenón de tal manera que impide una interacción fuerte de los electrones f con el entorno químico siendo débilmente perturbados, lo cual se refleja en las características espectrales (bandas estrechas de emisión y de excitación) de sus compuestos. Así en un complejo, los ligantes en la esfera de coordinación del ion lantánido perturban su configuración electrónica de manera limitada en comparación con los electrones de los orbitales “d” de los metales de transición que interaccionan fuertemente con el entorno. Sin embargo, por lo dicho, desde el punto de vista de sus propiedades ópticas esa característica de los Ln es una ventaja más que desventaja.

La mayoría de los iones trivalentes de lantánidos son luminiscentes en las regiones que van del visible al infrarrojo al ser excitados por radiación ultravioleta; pueden ser fluorescentes (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) o fosforescentes (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+}) o ambos. La fluorescencia es debido a transiciones singulete a singulete (transición de spin permitida), mientras que el fenómeno de fosforescencia es triplete a singulete (transición de spin prohibida) pero que por perturbaciones tipo vibrónicas puede favorecerse. Por esto, la emisión luminosa de Ln cubre todo el espectro (0.3-3 μm), desde UV (Gd^{3+}) hasta visible (por ejemplo, azul Tm^{3+} , verde Tb^{3+} , naranja

Sm³⁺) y hasta rangos espectrales de IR infrarrojo cercano e infrarrojo (Eu³⁺) [Comby S. y Bünzli J-C., 2007]. Esta propiedad es de gran interés por la necesidad de desarrollar nuevos materiales luminiscentes para ser empleados en las diversas áreas de la ciencia y la tecnología.

Tabla 1.3. Propiedades electrónicas de los iones Ln³⁺.

Ln ³⁺ / f ⁿ		Multiplicidad	N° de términos	N° de niveles	Niveles basales	
La/ f ⁰	Lu/ f ¹⁴	1	1	1	La/ ¹ S ₀	Lu/ ¹ S ₀
Ce/ f ¹	Yb/ f ¹³	14	1	2	Ce/ ² F _{5/2}	Yb/ ² F _{7/2}
Pr/ f ²	Tm/ f ¹²	91	7	13	Pr/ ³ H ₄	Tm/ ³ H ₆
Nd/ f ³	Er/ f ¹¹	364	17	41	Nd/ ⁴ I _{9/2}	Er/ ⁴ I _{15/2}
Pm/ f ⁴	Ho/ f ¹⁰	1001	47	107	Pm/ ⁵ I ₄	Ho/ ⁵ I ₈
Sm/ f ⁵	Dy/ f ⁹	2002	73	198	Sm/ ⁶ H _{5/2}	Dy/ ⁶ H _{15/2}
Eu/ f ⁶	Tb/ f ⁸	3003	119	295	Eu/ ⁷ F ₀	Tb/ ⁷ F ₆
Gd/ f ⁷		3432	119	327	Gd/ ⁸ S _{7/2}	

Los niveles y transiciones de energía que ocurren en una molécula luminiscente compleja se muestran en la figura 4; se pueden observar los diferentes mecanismos de transferencia de energía que ocurren en un complejo al ser excitados con radiación electromagnética, el ligante es excitado y éste transfiere energía al ion Ln³⁺.

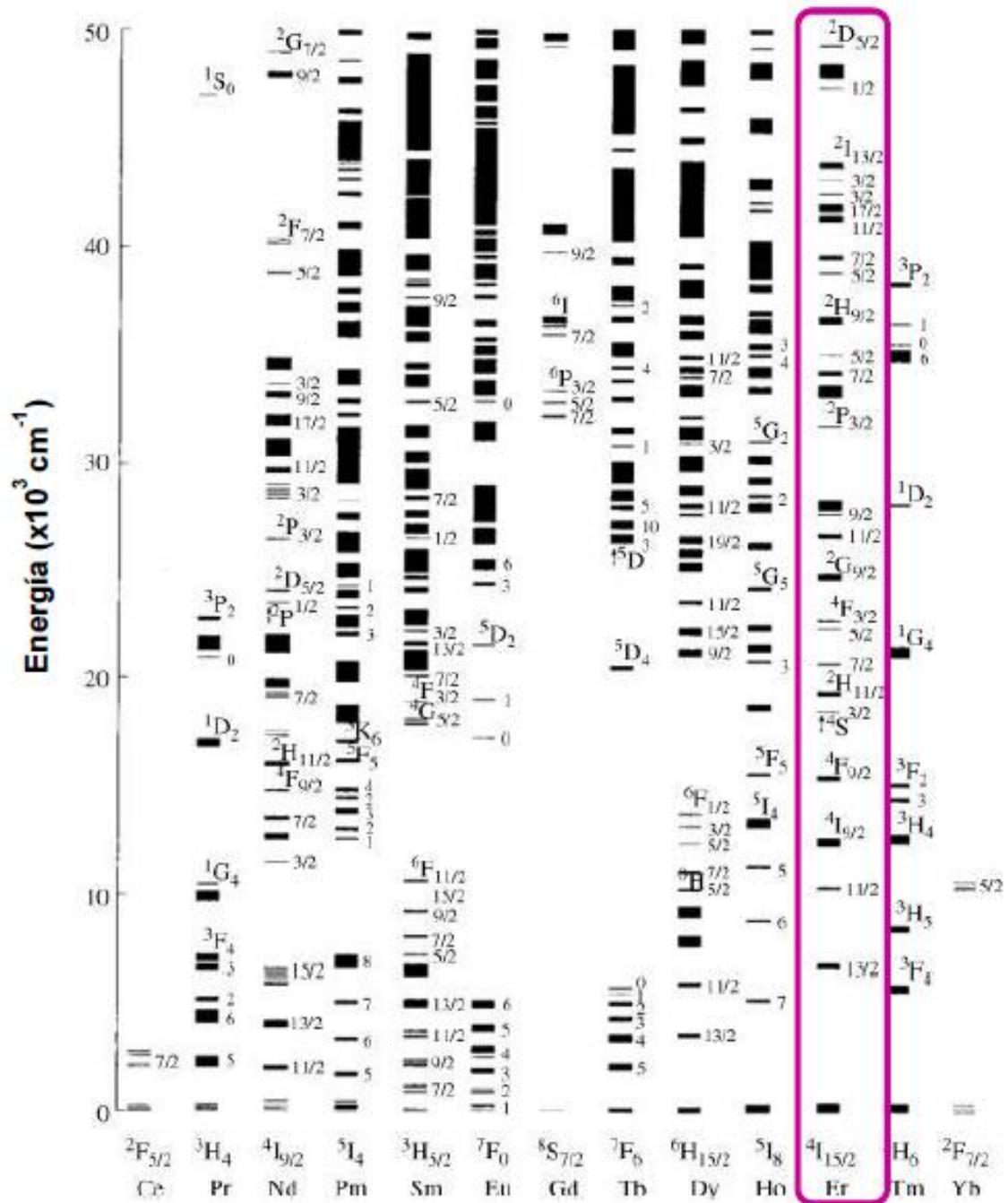


Figura 3. Diagrama de energía parcial para los iones Ln³⁺, en el recuadro morado se muestran los niveles del erbio [Bünzli J-C., 2013].

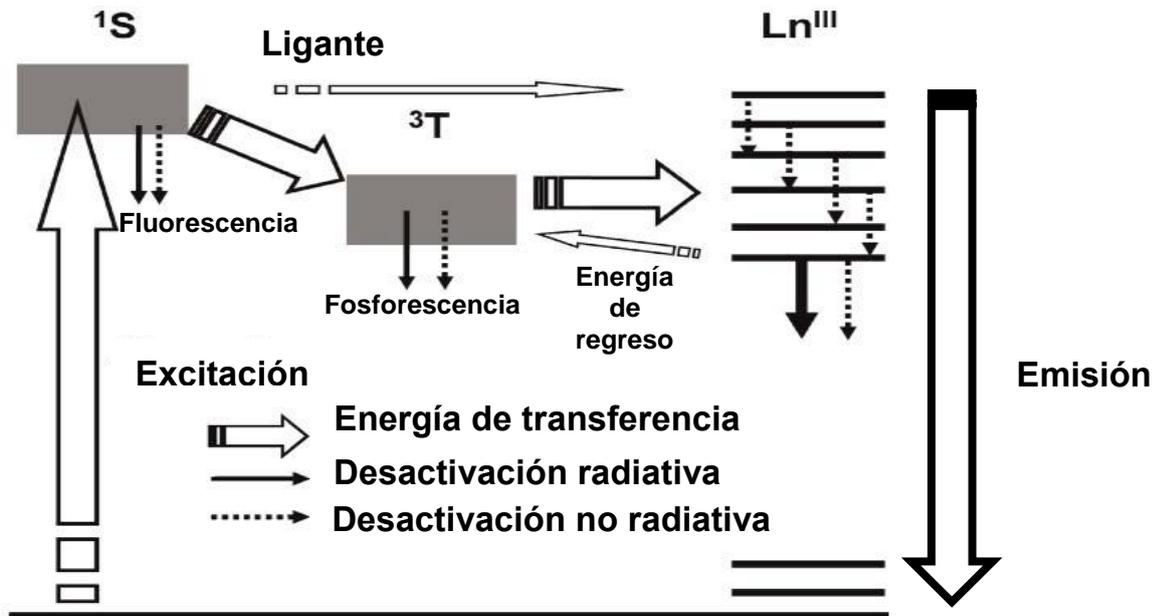


Figura 4. Diagrama que muestra las principales transiciones de energía de iones lantánidos y del ligante al ser excitados.

1.1.2. Propiedades magnéticas de los lantánidos

Las propiedades magnéticas de los iones lantánidos se estudian en términos de la naturaleza *cuasi*-libre del ion, su estructura electrónica y del gran acoplamiento espín-órbita que ocurre en este tipo de ion metálico. La susceptibilidad magnética, la espectroscopia de resonancia de espín electrónico (RPE) y la resonancia magnética nuclear (RMN) son muy útiles en el estudio de los complejos de lantánidos; por ejemplo, los espectros de RMN de los complejos con iones paramagnéticos (Eu^{3+} y Pr^{3+} principalmente) presentan grandes desplazamientos con respecto a las resonancias de los ligantes libres. Un estudio teórico detallado de éstos, conduce al conocimiento de las estructuras electrónicas y moleculares de tales compuestos. Sin embargo, muchos otros iones lantánidos lo que provocan es un ensanchamiento de los picos RMN del ligante. En la serie lantánida sólo el La^{3+} y el Lu^{3+} son diamagnéticos y del Ce^{3+} al Yb^{3+} son paramagnéticos [Ramírez F de M., 1996]. Los lantánidos son diamagnéticos o paramagnéticos a temperatura del ambiente; la temperatura más alta de Curie es T_c igual a 292.7 K para el Gd.

A baja temperatura, las constantes anisotrópicas magneto-cristalinas son 10- 100 veces más altas que para otros elementos. Sin embargo, el orden magnético ocurre a bajas temperaturas, ya que el carácter interno del orbital 4f induce acoplamientos débiles para interacciones directas entre átomos y para el intercambio a largo alcance a través de electrones de conducción.

La contribución orbital a menudo es importante. En efecto, el ion más magnético no es el ion con el mayor número de electrones desapareados (Gd^{3+}) como se muestra en la tabla 1.4 y figura 5. El momento magnético de los lantánidos depende de la contribución del espín de los electrones 4f que se encuentran muy localizados en el átomo. La estructura magnética de los lantánidos también se encuentra en función de la temperatura a la cual se encuentre el sólido. Algunos lantánidos, como el gadolinio, mantienen su estructura magnética constante de 0 a 300 K, mientras que otros como el erbio tienen tres fases dentro de un intervalo menor de temperatura [Bünzli J-C., 2013].

Los momentos magnéticos efectivos para los iones libres se pueden estimar dentro de la aproximación de Russel-Saunders con la siguiente fórmula:

$$\mu_{eff} = g_J \sqrt{J(J+1)} \quad \text{con} \quad g_J = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

g_J : Factor de Landé es una constante de proporcionalidad entre el momento magnético de un sistema y el correspondiente número cuántico.

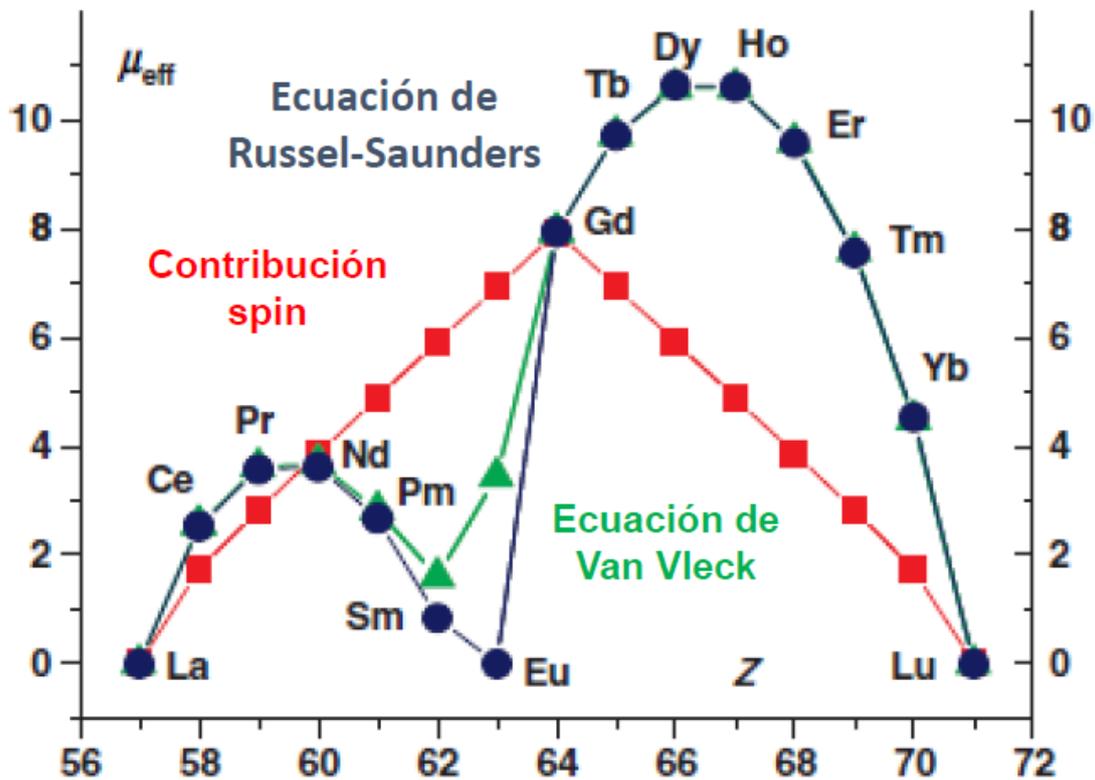


Figura 5. Momentos paramagnéticos efectivos de iones Ln^{3+} (Magnetones de Bohr).

Capítulo 1: Marco teórico

Tabla 1.4. Momentos magnético efectivo (M.B.) de iones trivalentes 4f a 298 K.

Ln	Configuración	n ^a	Estado fundamental	Primer estado de excitación	ΔE , (cm ⁻¹)	g_J	μ_{calc}^b	μ_{calc}^c	μ_{exp}^d
Ce	f ¹	1	² F _{5/2}	² F _{7/2}	2200	0.86	2.54	2.56	2.5- 2.8
Pr	f ²	2	³ H ₄	³ H ₅	2100	0.80	3.58	3.62	3.2- 3.6
Nd	f ³	3	⁴ I _{9/2}	⁴ I _{11/2}	1900	0.73	3.62	3.68	3.2- 3.6
Pm	f ⁴	4	⁵ I ₄	⁵ I ₅	1600	0.60	2.68	2.83	n.a.
Sm	f ⁵	5	⁶ H _{5/2}	⁶ H _{7/2}	1000	0.29	0.85	1.60	1.3- 1.5
Eu	f ⁶	6	⁷ F ₀	⁷ F ₁	300	^e	0	3.45	3.1- 3.4
Gd	f ⁷	7	⁸ S _{7/2}	⁶ P _{7/2}	32000	2.00	7.94	7.94	7.9- 8.1
Tb	f ⁸	6	⁷ F ₆	⁷ F ₅	2000	1.50	9.72	9.72	9.2- 9.7
Dy	f ⁹	5	⁶ H _{15/2}	⁶ H _{13/2}	3300	1.33	10.65	10.6	10.1- 10.6
Ho	f ¹⁰	4	⁵ I ₈	⁵ I ₇	5300	1.25	10.61	10.6	10.0- 10.5
Er	f ¹¹	3	⁴ I _{15/2}	⁴ I _{13/2}	6500	1.20	9.58	9.6	9.2- 9.6
Tm	f ¹²	2	³ H ₆	³ F ₄	5800	1.17	7.56	7.6	7.0- 7.3
Yb	f ¹³	1	² F _{7/2}	² F _{5/2}	10000	1.14	4.54	4.5	4.3- 4.6

^a Número de electrones impares. ^b Calculado de acuerdo con la ecuación de Russel– Saunders. ^c Cálculo exacto con la fórmula Van Vleck, teniendo en cuenta los estados excitados, ^d Rangos de valores observados experimentalmente, ^e g_J se ha estimado un valor <5.

1.1.2.1. Tipos comunes de comportamiento magnético

La susceptibilidad magnética puede considerarse, en general, como el punto hasta el cual una sustancia es susceptible de sufrir magnetización inducida, en presencia de un campo magnético externo. Los dos tipos de comportamiento magnéticos más comunes son el diamagnetismo y el paramagnetismo, aunque también dependiendo del sistema puede incluirse o no en esta categoría al ferromagnetismo.

1.1.2.1.1. Diamagnetismo de sistemas simples

Se dice que una sustancia es diamagnética cuando causa una reducción en las líneas de fuerza del campo magnético aplicado. El diamagnetismo es equivalente a la producción de un flujo magnético de la sustancia, en una dirección opuesta al campo. Así, si una sustancia se coloca en un campo no homogéneo, la sustancia se mueve a una región más baja en energía del campo, y el efecto neto se manifiesta como una repulsión. Por esta razón, la susceptibilidad de las

sustancias diamagnéticas resultan con un signo negativo y las susceptibilidades másicas son usualmente del orden de 1×10^{-6} unidades cgs.

1.1.2.1.2. Paramagnetismo normal de sistemas simples

En compuestos paramagnéticos las sustancias producen un flujo magnético en la misma dirección que el campo aplicado, y que ésta, cuando se coloca en un campo no homogéneo, tiende a moverse a regiones más altas del campo produciéndose así una atracción entre los dos. Las susceptibilidades resultan entonces con un signo positivo.

El comportamiento paramagnético puede entenderse asumiendo que cada átomo o molécula actúa como un dipolo magnético intrínseco o como una barra magnética microscópica que cuando se coloca en un campo, experimentan un giro o efecto de alineación y además el giro se cuantiza en el espacio, de tal manera que se asume un número limitado de orientaciones con respecto al campo aplicado [Ramírez F. de M., 1996].

El paramagnetismo de los iones Ln^{3+} tiene aplicación en el diseño de altos imanes de coercitividad (CoSm_5 y $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$), imágenes de resonancia magnética (Complejos de Gd como agentes de contraste), reactivos de desplazamiento para espectros de resonancia magnética y refrigeración magnética [Bünzli J-C., 2013]. Los primeros materiales magnéticos de alto rendimiento que se industrializaron fueron imanes de samario-cobalto, principalmente CoSm_5 . Esto permitió la miniaturización de muchos dispositivos electrónicos, como motores de paso y auriculares para el famoso Walkman (Sony, Nueva York, NY) presentado en 1979.

1.1.2.1.3. Antiferromagnetismo en sólidos moleculares e iónicos

En ciertos compuestos, la susceptibilidad magnética se incrementa con la temperatura hasta un punto crítico llamado temperatura de Néel o temperatura de Curi; lejos de esta temperatura crítica la susceptibilidad decrece en la modalidad de paramagnetismo normal. Este fenómeno se denomina antiferromagnetismo y junto con otros, tales como el ferrimagnetismo y ferromagnetismo se describen como fenómenos cooperativos, debido a que los spines electrónicos actúan colectiva y cooperativamente, como un grupo vía interacciones magnéticas [Ramírez F. de M., 1996].

1.1.2.1.4. Ferrimagnetismo y Ferromagnetismo

Si los iones magnéticos ocupan dos tipos de sitios **A** (-spin) y **B** (+spin), el número de iones en el sitio **A** es distinto al del sitio **B**. Ya que el número de iones magnéticos (del mismo tipo o diferente tipo) y también la magnitud del spin total de los iones individuales son diferentes, en los sitios **A** y

B, se produce una magnetización resultante, aun sin la acción de cualquier campo externo; esta magnetización es llamada espontánea y es el ferrimagnetismo (I_s) [Ramírez F. de M., 1996].

En el caso del ferromagnetismo los spines están alineados, paralelos uno a otro esto es, todos los spines son positivos, dentro de un “volumen” microscópico llamado dominio. Existe una interacción de intercambio positivo entre los spines [Ramírez F. de M., 1996].

1.2. Propiedades físicas y químicas del erbio

El elemento químico erbio fue descubierto por el químico sueco Carl Gustaf Mosander en una cantera de Ytterby, Suecia en 1843. Pero la primera forma pura de este metal la lograron aislar los químicos alemanes Wilhelm Klemm y Heinrich Bommer en 1934.

El Erbio tiene seis isotopos naturales siendo los más abundantes (%) el Er^{166} (33.5), Er^{167} (22.9), Er^{168} (27) y el Er^{170} (15). Es un elemento químico perteneciente al grupo de los lantánidos, su símbolo es Er, número atómico: 68, cuando su configuración es $[Xe] 4f^{11}$ su número de oxidación es 3^+ [Bünzli J-C., 2013]. El radio atómico es de 1.75 Å, el covalente 1.57 Å y el iónico 0.99 Å, este último para un estado de oxidación trivalente.

Cuando se encuentra en estado puro es un metal blando, maleable y con un característico color plateado, es estable en contacto con el aire y dentro de los lantánidos, es uno de los que tarda más en oxidarse. Como metal hierve a 2900 °C y funde 1497 °C. El óxido de erbio es de color rosa y se emplea como colorante en vidrios y esmaltes de porcelana. El erbio raramente se encuentra en la naturaleza, pero es peligroso en un ambiente de trabajo si se inhala y en largos periodos de su inhalación puede causar embolias pulmonares y daños en el hígado. Su presencia en el ambiente se debe al desecho de equipos domésticos como televisores a color, lámparas fluorescentes y cristales, al igual que sucede con otros elementos pertenecientes a este grupo. Su acumulación puede afectar a los animales acuáticos, dañando sus funciones nerviosas y las membranas celulares.

Debido a que puede emitir luz en la región visible y del infrarrojo cercano sus principales usos son como láser de guía de ondas y amplificadores (telecomunicaciones), fósforos de conversión de luz para tintas de seguridad, etiquetas de falsificación, bioanálisis.

Las fibras ópticas están en todas partes de las telecomunicaciones, pero a pesar de su excelente transparencia, las señales se atenúan demasiado después de 50 o 100 km y necesitan amplificación. Debido a que el Er^{3+} emite en la ventana principal de telecomunicaciones con una

longitud de onda de alrededor de 1.54 μm (transición $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$); las gafas dopadas con este ion son los amplificadores ideales de guía de ondas [Bünzli J-C. y Comby S., 2007].

1.3. Química y usos de compuestos de coordinación de lantánidos

Los compuestos de coordinación contienen un átomo o ion central que generalmente es un metal, rodeado por un grupo de iones o moléculas (ligantes).

El número de enlaces coordinados formados entre el ion metálico y los ligantes que se coordinan a éste por sus pares electrónicos libres, es el número de coordinación del complejo. Cuando un ligante forma más de un enlace coordinado (por la presencia de más de un átomo donador de pares de electrones) con el ion, se dice que es un quelante y puede ser bidentados, tridentados, cuatridentado, el compuesto formado se conoce como quelato pero cuando tiene más de 4 átomos donadores, ya son ligantes polidentados y el compuesto se llama más propiamente complejo de coordinación.

La naturaleza de los compuestos de coordinación depende de la naturaleza del ion metálico, átomo donador, la estructura del ligante y la interacción metal-ligante. Los factores importantes que contribuyen a la estabilidad termodinámica del complejo del metal, dependen considerablemente de la naturaleza del ligante y del ion metálico.

Los lantánidos presentan tamaños grandes al compararse con los elementos de transición del bloque *d*, esto deriva en números de coordinación también grandes que van de 6 hasta 12 (tabla 1.1). La química de coordinación de los lantánidos está enfocada principalmente al estado de oxidación +3, el Ce es el único con estado de oxidación 4+ estable. El estado de oxidación 2+ está bien definido para Eu, Sm, Tm y Yb. La mayoría de los compuestos de coordinación de los lantánidos se forman con el estado de oxidación 3+ pero existen complejos con el 2+ [García A., 2015]. Los iones Ln^{3+} muestran preferencia por los iones haluros por ejemplo los iones fluoruro y ligantes donadores con oxígeno, nitrógeno y azufre [Lucas J., 2016], y forman complejos muy estables con ligantes orgánicos e inorgánicos que contienen átomos donadores de pares de electrones como oxígeno y/o nitrógeno, principalmente.

El diseño de complejos de lantánidos para su aplicación en diferentes campos requiere un control adecuado de sus propiedades, que se alcanza mediante un control preciso de la esfera de coordinación del ion metálico y del tipo de ligante a coordinar (accesibilidad, geometría, simetría, tipo y número de átomos dadores) [Piguet C. et al., 1993]. La mayoría de los complejos de

lantánidos presentan propiedades magnéticas y/o espectroscópicas y radioquímicas con una gran aplicación en agricultura, energía solar, medicina, medicina nuclear, materiales ópticos en particular fotónicos entre muchos otros [Bünzli J-C. y Eliseeva S., 2013].

1.4. Compuestos de coordinación del erbio con ligantes orgánicos

1.4.1. Ligante de base de Schiff con 8-hidroxiquinolina

En los últimos años, la investigación de magnetos moleculares únicos (SMM por sus siglas en inglés) y la refrigeración magnética molecular ha sido de creciente interés; ésta se ha estimulado principalmente por el rápido desarrollo de materiales con magnetismo molecular. Como una área de los materiales con magnetismo molecular, el estudio de magnetos moleculares únicos es de particular interés debido a sus fascinantes comportamientos magnéticos y las aplicaciones potenciales en el almacenamiento de información de alta densidad, la espintrónica molecular y la computación cuántica [Wang W., et al., 2017; Tang J. y Zhang P., 2015].

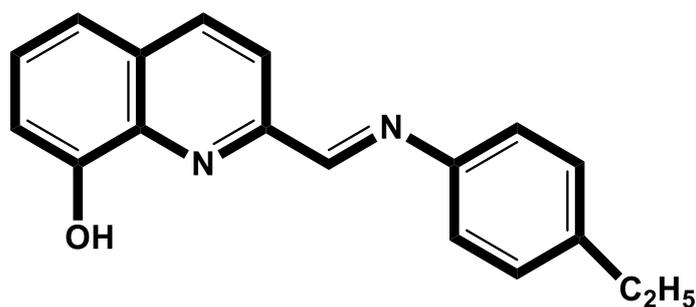


Figura 6. Estructura del ligante de 8-hidroxiquinolina de base de Schiff (HL) [Wang W., et al., 2017].

Un estudio del magnetismo de complejos de lantánidos (Gd, Tb y Er) dinucleares formados con el ligante 2-[[[(4-etilfenil)imino)metil]-8-hidroxiquinolina (HL) (figura 6) y el coligante hexafluoroacetilacetato revelan propiedades de refrigeración magnética criogénica. Por difracción de rayos X del monocristal se encontró que la estructura molecular del complejo de erbio (III) era dinucleares donde los monómeros estaban enlazados por puentes fenoxo y los dos iones del erbio 3+ estaban coordinados a los ligantes y coligantes [Wang W., et al., 2017].

1.4.2. Ligante 8-quinólicos

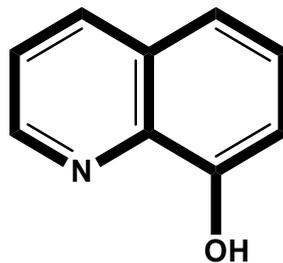


Figura 7. Estructura del ligante 8-quinolínico [Katkova M. et al., 2005].

En años recientes, se ha prestado especial atención al diseño de derivados de complejos de lantánidos con ligantes orgánicos heterocíclicos, en particular con ligantes quinolínicos (figura 7), ya que la intensidad de la luminiscencia de los complejos sintetizados con ligantes 8-quinolinólicos, los hace materiales eficientes para la aplicación y construcción de dispositivos ópticos.

Los quinolinolatos de neodimio (III), erbio (III) e iterbio (III) se han estudiado como posibles materiales emisores en dispositivos ópticos luminiscentes de infrarrojo cercano. Estos compuestos tienen rendimientos del 80-90 %. Sin embargo, los intentos para obtener la estructura cristalina de estos complejos para difracción de rayos X fueron nulos [Katkova M. et al., 2005].

1.4.3. Ligantes de base de Schiff

Las bases de Schiff contienen, al menos, un grupo imino C=N que se origina por la condensación de un grupo carbonilo (aldehído o cetona) con una amina primaria o directamente con amoniaco.

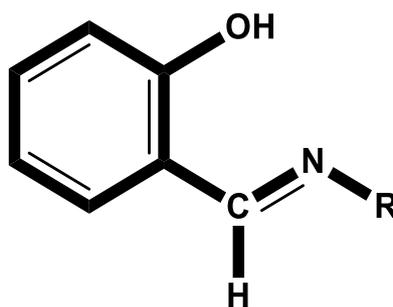


Figura 8. Estructura del ligante de la base de Schiff [Vigato P. y Fenton D., 1987].

Las bases de Schiff juegan un papel importante en la química inorgánica para la fácil formación de complejos estables con la mayoría de los metales de la tabla periódica [Vigato P. y Fenton D., 1987]. En particular, con iones lantánidos La, Ce, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Pr, Gd, Eu, Yb y Lu; y los actínidos utilizados fueron Th y U, se ha utilizado desde hace muchos años el ligante dado en la figura 8 para formar sus complejos, de tal suerte que la química de los complejos formados con

base de Schiff y lantánidos ha tenido un crecimiento significativo en los últimos años debido a la amplia variedad de aplicaciones de los complejos de lantánidos tal como fotoquímica, medicina y supramolecular. En la década pasada, se demostró que los complejos de base de Schiff formados con algunos lantánidos mostraban actividad catalítica por reacciones de polimerización. También los lantánidos demostraron ser antitumorales y antimicrobiales. [Alghool S., et al., 2013].

Los ligantes de base de Schiff en su forma bi-desprotonada, tal como el ligante éter N, N'-bis (2-salicildildobencil) -4,13-diaza-18-corona-6, tipo pulsera enlazada (figura 9) se comportan como un receptor altamente selectivo hacia iones de lantánido (III). De hecho, sólo forma complejos estables con los lantánidos más ligeros: lantano, cerio y praseodimio; los cuales permanecen fuertemente unidos y encapsulados dentro de su cavidad [Phaniband M., et al., 2008].

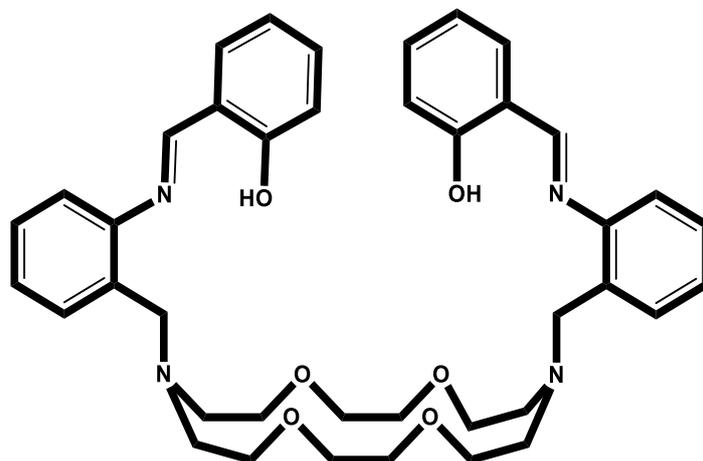


Figura 9. Estructura del ligante base de Schiff, N, N'-bis (2-salicildildobencil) -4,13-diaza-18-corona-6 [Phaniband M., et al., 2008].

1.4.3.1. Ligantes quinolónicos de base de Schiff

Los compuestos tipo quinolina, son sustancias que inicialmente se aislaron de plantas y se conocen desde hace mucho tiempo. Los compuestos quinolónicos tanto naturales como sintéticos, son de gran interés debido a su amplia aplicación clínica [Garza O. y Camacho C., 2012].

El interés en los ligantes de base de Schiff ha crecido recientemente debido a que puede mejorar significativamente la actividad antitumoral, antibacteriana, antiviral y antimicótica al coordinarse con un ion metálico [Garza O., Camacho C., 2012; Camacho C., et al., 2016].

Recientemente se publicó la estructura cristalina de un complejo de estaño usando el ligante **L1**, dado en la figura 10 pero no reportan la caracterización del ligante.

Los iones de los lantánidos ofrecen un gran número de coordinación y entornos de coordinación flexibles, por lo tanto, tienen un gran potencial en el diseño de estructuras supramoleculares nuevas e inusuales [Kaczmarek M., et al., 2015]. Los ligantes de base de Schiff fenólicos también forman complejos metálicos, aunque no con todos los Ln [Xianghong W., 2008].

Los ligantes orgánicos tipo quinólicos sustituidos forman complejos muy estables con iones metálicos como los Ln³⁺ [Shavaleev N., et al., 2008].

Muy recientemente, se ha trabajado con ligantes quinolínicos de base de Schiff (**L1** y **L2**) que fueron sintetizados a nivel laboratorio [Garza O. y Camacho C., 2012] y lantánidos. Tal es el caso del ligante derivado de base de Schiff (figura 10), con este ligante se han obtenido complejos con el ion praseodimio, los cuales tuvieron un rendimiento de reacción aproximado del 60% (Pr(QSchiff)₂Na) y 75% (Pr(QSchiff)₃). Con las técnicas UV-Vis, IR y RD, XPS y TGA/DSC se caracterizaron los complejos. Las propiedades fotofísicas de estos complejos sugirieron que el ligante base de Schiff quinolínico sensibiliza las propiedades luminiscentes del ion metálico; por lo que se decidió seguir con el estudio de los ligantes de base de Schiff [García A., 2015].

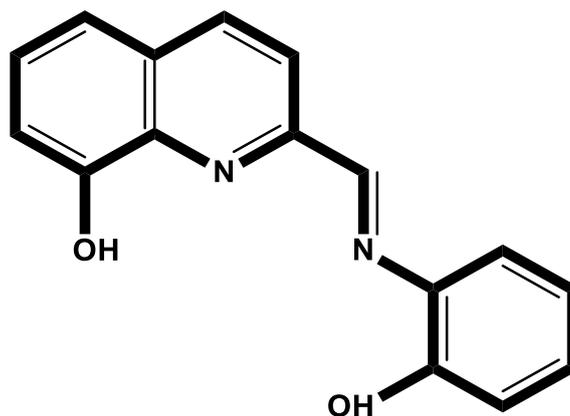


Figura 10. Ligante base de Schiff quinolínico, (BSchiff(OH)-Q(OH) con nombre científico 2-((2-hidroxifenil)imino)metil)quinolin-8-ol (**L1**).

Otro ejemplo con el mismo ligante (**L1**), es para el caso de complejos con el ion metálico samario. Se sintetizaron en medio acuo-orgánico (agua-etanol), aislaron y purificaron dos complejos con estequiometría 1Sm:1L1, complejo [1], y 1Sm:2L1, complejo [2]. El rendimiento global de la reacción fue del 76%. La caracterización de los complejos formados se realizó por UV-VIS, RMN, XPS, TGA/DSC, IR, RDF, AxAN y AE por combustión. Estos complejos se estudiaron por fluorescencia y fosforescencia de emisión a temperatura variable [Lucas J., 2016].

Capítulo 1: Marco teórico

El ligante derivado quinolínico base de Schiff biterbutilado, ((E)-2-(((3,5-di-ter-butil-2-hidroxifenil)imino)metil)quinolin-8-ol)), **L2**, (figura 11) fue el usado para obtener los complejos con erbio. Por las características de ser un ligante combinado tetradentado sus complejos con lantánidos serán estables y presentarán propiedades fotofísicas y/o magnéticas mejores que los formados con derivados quinólicos [Shavaleev N., et al., 2008; Xianghong W., 2008].

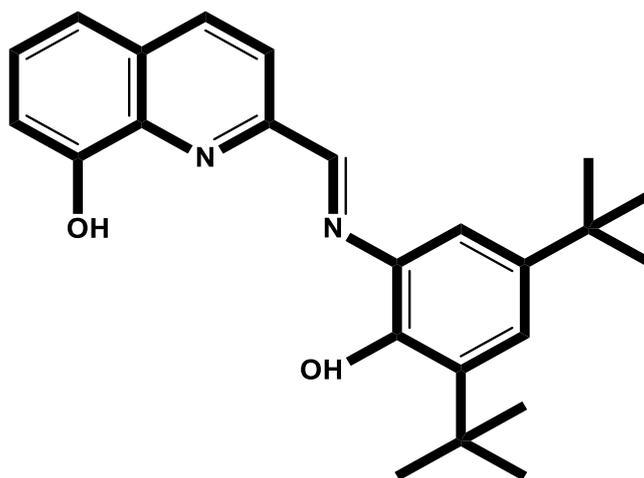


Figura 11. Derivado quinolínico base de Schiff-biterbutilado QBSchiff-bit-(OH)₂, **L2**.

Se han preparado, purificado y caracterizado complejos con otros lantánidos y los **L1** y **L2** [ININ, Proyecto CB-605, 2016-2018].

Capítulo 2

Objetivos

2.1. Objetivo general

Sintetizar complejos de erbio con el ligante derivado quinolínico base de Schiff biterbutilado QBSchiff-bit-(OH)₂ y estudiar las propiedades espectroscópicas en solución y sólido, así como las magnéticas.

2.2. Objetivos particulares

- Sintetizar y aislar complejos de erbio formados con QBSchiff-bit-(OH)₂ en un medio acuobásico-orgánico(etanol) con estequiometrias, M (Er): L (QBSchiff-bit-(OH)₂)= M:L 1:1.5, 1:2.5 y 1:3.5. Caracterizar por técnicas espectroscópicas y convencionales.
- Estudiar las propiedades fotofísicas a temperatura variable de los complejos sintetizados en sólido, solución y solución congelada.
- Estudiar las propiedades magnéticas de los complejos.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Reactivos empleados

Los reactivos empleados para la síntesis de los complejos fueron el ligante derivado quinolínic base de Schiff biterbutilado QBSchiff-bit-(OH)₂ cuyo nombre científico es ((E)-2-(((3,5-di-ter-butil-2-hidroxifenil)imino)metil)quinolin-8-ol) el cual fue sintetizado a nivel laboratorio en el Departamento de Sistemas Biológicos de la Universidad Autónoma Metropolitana de Xochimilco [Garza O. y Camacho C., 2012], el cloruro de erbio (ErCl₃·6H₂O) marca Aldrich con 99.9% de pureza e hidróxido de sodio marca Merck con pureza de 99%.

Los solventes que se emplearon fueron: Metanol (CH₃OH), con pureza mínima de 99.8% para análisis químico, Riedel- de Haën, etanol absoluto anhidro (CH₃CH₂OH), con pureza de 99.9%, J. T. Baker, diclorometano anhidro (CH₂Cl₂) con pureza de 99.8%, Aldrich Chemical, diclorometano deuterado (CD₂Cl₂) 99.9% de pureza isotrópica marca Aldrich, acetonitrilo anhidro (CH₃CN) con pureza de 99.8%, Sigma Aldrich, cloroformo (CHCl₃) con pureza de 99% grado espectroscópico, Sigma Aldrich, agua destilada proporcionada por el departamento de análisis químico del ININ y agua desionizada proporcionada por el departamento del reactor nuclear del ININ.

3.1.1. Descripción del desarrollo experimental

En la figura 12, se observa el diagrama que muestra de manera general el desarrollo de este trabajo. Primero se hizo la síntesis de cada uno de los complejos, enseguida su purificación y recristalización, y se caracterizaron los productos por técnicas convencionales.

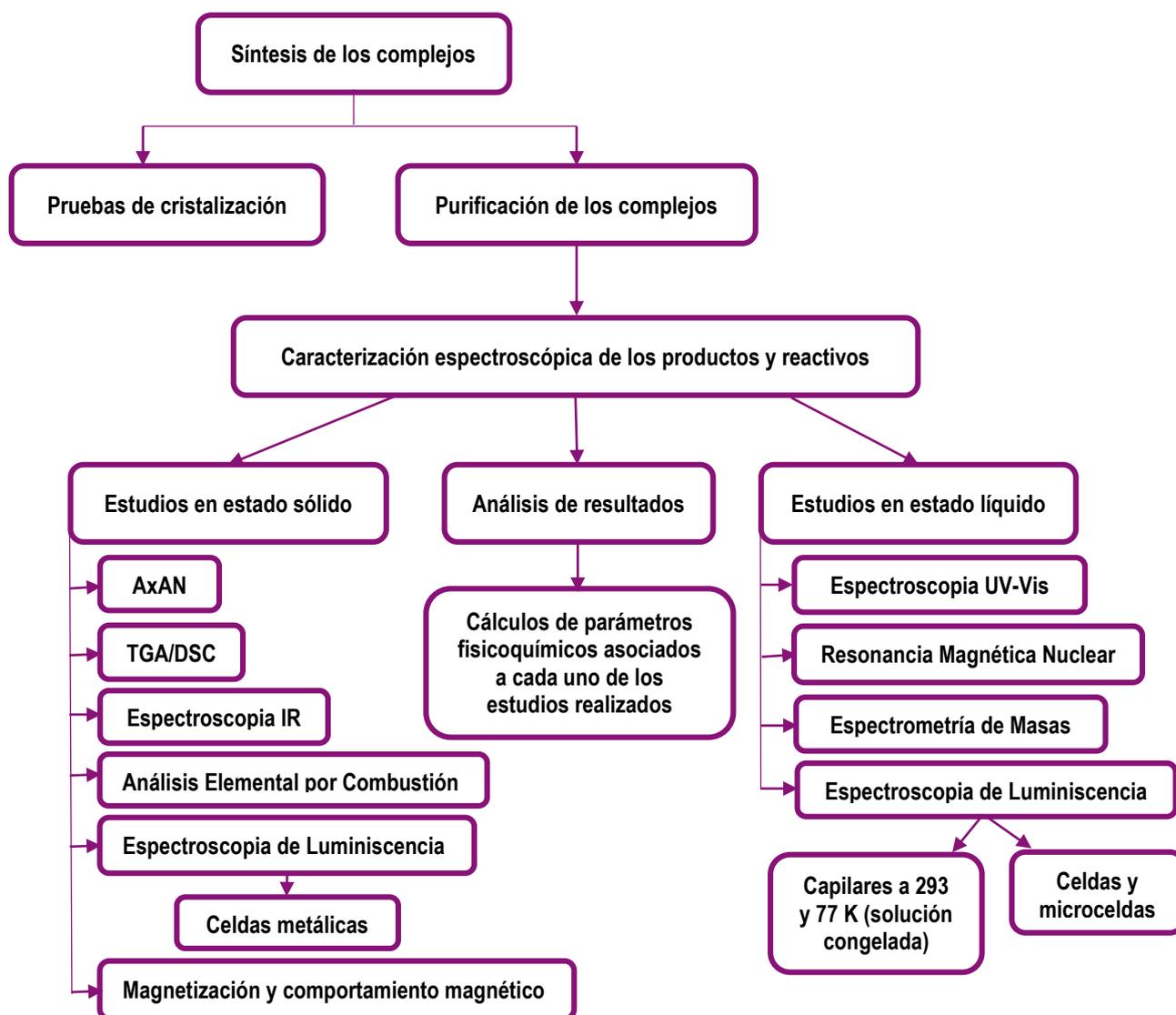


Figura 12. Diagrama general de la metodología utilizada en este trabajo de tesis.

A continuación, se describen detalladamente cada una de las etapas de este trabajo.

3.2. Síntesis de los complejos del ligante (QBSchiff-bit-(OH)₂) con la sal (ErCl₃·6H₂O)

Se realizaron cálculos previos para determinar las cantidades de reactivos a utilizar en cada una de las síntesis.

3.2.1. Síntesis del complejo QBSchiff-bit-(O)₂-Er en medio acuo-orgánico a partir de la relación milimolar 1.1 (M):1.6 (L): 1.1 (ErCl₃·6H₂O): 1.6 (QBSchiff-bit-(OH)₂)

Se pesaron 59.33 mg (0.16 mmol) de ligante derivado QBSchiff-bit-(OH)₂ en un vial (Reactivo A). Se pesaron 13.47 mg (0.34 mmol) de NaOH en un vial y se disolvió con 1.3 mL de agua desionizada (el frasco se mantuvo tapado durante la disolución de la base y antes de añadir al

matraz) (Sol. **A**). La solución color amarillo limón del Reactivo **A**, en 6 mL de etanol anhidro caliente (40-50 °C) se depositó en un matraz redondo con adaptador de 2 bocas, éste se sumergió en aceite de silicón y la solución se agitó magnéticamente. El sistema utilizado para la síntesis se observa en la figura 13, aproximadamente 15 minutos después se le añadió la Sol. **A** y unos segundos después empezó a cambiar de color de anaranjado a rojo oscuro (Sol. **B**). Se aumentó la temperatura del medio a 55 °C y se mantuvo a esta temperatura por 15 minutos.

Se pesaron 41 mg (0.11 mmol) de la sal de cloruro de erbio hexahidratada en un vial y se disolvió con 4 mL de etanol anhidro (Sol. **C**). A la Sol. **B**, bajo agitación magnética y por el adaptador de 2 bocas, se le añadió gota a gota la Sol. **C**. El medio de reacción fue cambiando de color rojo oscuro a color morado (uva), se dejó que el medio de reacción alcanzara nuevamente los 55 °C y se dejó a esta temperatura por 10 minutos. No se observó precipitado (pp) por lo que se aumentó la temperatura hasta 60 °C, se mantuvo a esta temperatura por 15 min, se incrementó a 71 °C y se mantuvo ésta por 15 min. Se mantuvo a 71 °C por 15 min sin agitación. Transcurrido este tiempo el matraz de reacción se sacó del aceite de silicón caliente y se esperó a que el medio de reacción alcanzara la temperatura del ambiente.

El licor madre se llevó a refrigeración por 3 días para promover la formación de pp o cristales. Transcurrido este tiempo no se observó ningún sólido en el medio por lo que se concentró a aproximadamente el 50%, se observó si había pp, como no lo hubo se llevó a sequedad por 12 horas, en un sistema de vacío de aprox. 1×10^{-3} Torr. Se identificó como producto **1** bruto.

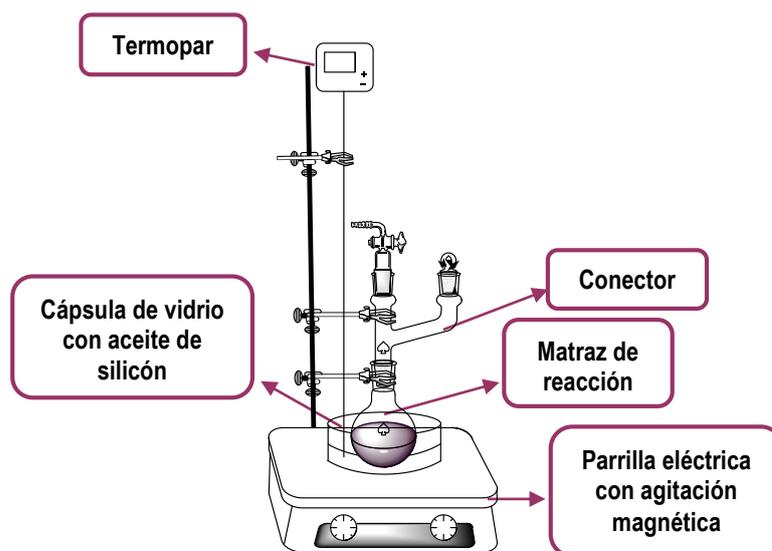


Figura 13. Sistema empleado para las síntesis de los complejos de erbio con el ligante QBSchiff-bit-(OH)₂.

3.2.2. Síntesis del complejo (QBSchiff-bit-(O⁻¹)₂)₂-Er en medio acuo-orgánico a partir de la relación milimolar 0.98 (M):2.5 (L): 0.98 (ErCl₃·6H₂O): 2.5 (QBSchiff-bit-(OH)₂)

Para la segunda síntesis se pesaron 94.92 mg (0.25 mmol) de ligante derivado QBSchiff-bit-(OH)₂ en un vial (Reactivo **A**). Se pesaron 18.45 mg (0.46 mmol) de NaOH en un frasco tipo vial y se disolvió en 2 mL de agua desionizada (el frasco se mantuvo tapado durante la disolución de la base y antes de añadir al matraz) (Sol. **A**). La solución color amarillo limón del Reactivo **A**, disuelto en 4 mL de etanol anhidro caliente (40-50 °C), se depositó en un matraz redondo con adaptador de 2 bocas, éste se sumergió en aceite de silicón y la solución se agitó magnéticamente. Aproximadamente 15 minutos después se le añadió la Sol. **A** y unos segundos después empezó a cambiar de color de anaranjado a rojo oscuro (Sol. **B**).

Se aumentó la temperatura del medio a 65 °C y se mantuvo a esta temperatura por 15 minutos. Se pesaron 37.35 mg (0.098 mmol) de la sal de cloruro de erbio hexahidratada en un vial y se disolvió con 4.15 mL de etanol anhidro (Sol. **C**). A la Sol. **B**, bajo agitación magnética y por el adaptador de 2 bocas, se le añadió gota a gota la Sol. **C**. El sistema utilizado para la síntesis se observa en la figura 13. El medio de reacción fue cambiando de color rojo oscuro a color morado oscuro, se dejó que el medio de reacción alcanzara nuevamente los 65 °C y se dejó a esta temperatura por 15 minutos. No se observó precipitado (pp) por lo que se aumentó la temperatura hasta 75 °C, se mantuvo a esta temperatura por 15 min., se aumentó la temperatura hasta 80 °C, se mantuvo a esta temperatura por 15 min. Transcurrido este tiempo el matraz de reacción se sacó del aceite de silicón caliente y se esperó a que el medio de reacción alcanzara la temperatura del ambiente. El licor madre se llevó a refrigeración por 2 días para promover la formación de pp o cristales. Transcurrido este tiempo no se observó ningún sólido en el medio por lo que se concentró a aproximadamente el 50 %, se observó si había pp, como no lo hubo se llevó a sequedad por 11 horas, en un sistema de vacío de aprox. 1×10^{-3} Torr. Se identificó como producto **2** bruto.

3.2.3. Síntesis del complejo (QBSchiff-bit-(O⁻¹)₂)₃-Er en medio acuo-orgánico a partir de la relación milimolar 0.99 (M): 3.5 (L): 0.99 (ErCl₃·6H₂O): 3.5 (QBSchiff-bit-(OH)₂)

Para la tercera síntesis se pesaron 86.78 mg (0.35 mmol) de ligante derivado QBSchiff-bit-(OH)₂ en un vial (Reactivo **A**). Se pesaron 19.21 mg (0.72 mmol) de NaOH en un vial y se disolvió en 1.8 mL de agua desionizada (el frasco se mantuvo tapado durante la disolución de la base y antes de añadir al matraz) (Sol. **A**). La solución color amarillo limón del Reactivo **A**, disuelto en 5.6 mL de etanol anhidro caliente (40-50 °C), se depositó en un matraz redondo con adaptador de 2 bocas, éste se sumergió en aceite de silicón y la solución se agitó magnéticamente manteniéndola a 65 °C. El sistema utilizado para la síntesis se observa en la figura 13, aproximadamente 15 minutos

después se le añadió la Sol. **A** y unos segundos después empezó a cambiar de color de anaranjado a rojo oscuro (Sol. **B**).

Se mantuvo la temperatura del medio a 65 °C por 15 minutos. Se pesaron 25.38 mg (0.099 mmol) de la sal de cloruro de erbio hexahidratada en un vial y se disolvió con 2.86 mL de etanol anhidro (Sol. **C**). A la Sol. **B**, bajo agitación magnética y por el adaptador de 2 bocas, se le añadió gota a gota la Sol. **C**. El medio de reacción fue cambiando de color rojo oscuro a color rojo muy intenso, se dejó que el medio de reacción se estabilizará a 65 °C nuevamente, ya que la reacción era exotérmica y provocaba elevaciones de temperatura, se dejó a esta temperatura por 15 minutos. No se observó pp por lo que se aumentó la temperatura hasta 75 °C, se mantuvo a esta temperatura por 20 min. Transcurrido este tiempo el matraz de reacción se sacó del aceite de silicón caliente y se esperó a que el medio de reacción alcanzara la temperatura del ambiente. El licor madre se llevó a refrigeración por 5 días para promover la formación de pp o cristales. Transcurrido este tiempo no se observó ningún sólido en el medio por lo que se concentró a aproximadamente el 50 %, se observó si había pp, como no lo hubo se llevó a sequedad por 22 horas, en un sistema de vacío de aprox. 1×10^{-3} Torr. Se identificó como producto **3** bruto.

3.3. Purificación de los productos sintetizados

Se tomaron pequeñas porciones de los productos **1**, **2** y **3** para probar su solubilidad en solventes orgánicos polares como metanol y poco polares como cloroformo anhidro y saturado con agua desionizada. Los productos disolvían perfectamente en cloroformo anhidro, por lo que se eligió este solvente para realizar la purificación.

3.3.1. Purificación por extracción con disolventes para el producto 1

Para purificar todo el compuesto, se disolvió el producto en cloroformo anhidro (2.5 mL) y se trasvasó a un embudo de separación, en el cual se le adicionó 2.7 mL de agua desionizada, el embudo se agitó por un minuto, enseguida se dejó reposar el embudo por aproximadamente 5 minutos, después se destapó para promover la separación de fases, con la extracción se eliminaron remanentes del ligante hidrolizado y de cloruro de erbio así como cloruro de sodio, subproductos de la reacción que pueda contener la fase orgánica. En la fase acuosa, se hizo la prueba de cloruros con una solución de nitrato de plata al 2%, se midió el pH de la fase acuosa y fue el del agua desionizada por lo que, las fases orgánicas ya no requirieron un segundo lavado. La fase orgánica se depositó en tubos y se concentraron a sequedad con vacío de 1×10^{-3} Torr y posteriormente al alto vacío de 5×10^{-4} Torr. El producto seco fue un sólido polvoso con mucha estática por lo que para su recuperación fue necesario un raspado cuidadoso. Los sólidos se

recolectaron en un vial y fue identificado como producto **1** lavado, la muestra que quedo en las paredes de los tubos se disolvió con diclorometano anhidro y se depositó en otro vial (2) identificado como producto **1** lavado en CH₂Cl₂. El vial 2 se colocó dentro de la campana con extracción sobre una parrilla eléctrica sin agitación y sin calentamiento, el vial permaneció dentro de la campana hasta que no se observó solvente (aproximadamente 12 horas), el vial se colocó dentro de una estufa a 30 °C durante 7 horas. Enseguida se colocó en la línea de vacío junto con el vial identificado como producto **1** lavado, los viales permanecieron por 42 horas en el sistema con un vacío de aproximadamente 5x10⁻⁴ Torr.

3.3.2. Purificación por extracción con disolventes para el producto 2

Para purificar todo el compuesto, se disolvió el producto en cloroformo anhidro (8.4 mL) y se trasvasó a un embudo de separación y se le adicionó 8.4 mL de agua desionizada, el embudo se tapó y se agitó por un minuto, enseguida se dejó reposar el embudo por aproximadamente 5 minutos, después se destapo para promover la separación de fases, con la extracción se eliminaron remanentes del ligante hidrolizado y de cloruro de erbio así como cloruro de sodio, subproductos de la reacción que pueda contener la fase orgánica. En la fase acuosa, se hizo la prueba de cloruros con una solución de nitrato de plata al 2%, se midió el pH de la fase acuosa y fue el del agua desionizada por lo que, las fases orgánicas ya no requirieron un segundo lavado. La fase orgánica se depositó en tubos y se concentraron a sequedad con vacío de 1x10⁻³ Torr y posteriormente al alto vacío de 5x10⁻⁴ Torr. El producto seco fue un sólido polvoso con mucha estática por lo que para su recuperación fue necesario un raspado cuidadoso. Los sólidos se recolectaron en un vial y fue identificado como producto **2** lavado, la muestra que quedo en las paredes de los tubos se disolvió con diclorometano anhidro y se depositó en otro vial (2) identificado como producto **2** lavado en CH₂Cl₂. El vial 2 se colocó dentro de la campana con extracción sobre una parrilla eléctrica sin agitación y sin calentamiento, el vial permaneció dentro de la campana hasta que no se observó solvente (aproximadamente 18 horas), el vial se colocó dentro de una estufa a 30 °C durante 7 horas. Enseguida se colocó en la línea de vacío junto con el vial identificado como producto **2** lavado, los viales permanecieron por 42 horas en el sistema con un vacío de aproximadamente 5 x10⁻⁴ Torr.

3.3.3. Purificación por extracción con disolventes para el producto 3

Para purificar todo el compuesto, se disolvió el producto en cloroformo anhidro (9.5 mL) y se trasvasó a un embudo de separación y se le adicionó 9.5 mL de agua desionizada, el embudo se tapó y se agitó por un minuto, enseguida se dejó reposar el embudo por aproximadamente 5

minutos, después se destapo para promover la separación de fases, con la extracción se eliminaron remanentes del ligante hidrolizado y de cloruro de erbio así como cloruro de sodio, subproductos de la reacción que pueda contener la fase orgánica. La fase acuosa presentó coloración su pH fue de 7.7, por lo que se le realizó una segunda extracción, se disolvió con 4.8 mL de cloroformo anhidro y se agregó al embudo de separación que contenía 4.8 mL de agua desionizada, a la fase acuosa obtenida se le tomo el pH el cual fue 6.8, esta fase se secó por separado, al momento del secado por la temperatura del nitrógeno líquido la fase acuosa se convirtió en una fase algodonosa.

La fase orgánica se depositó en tubos y se concentraron a sequedad con vacío de 1×10^{-3} Torr y posteriormente al alto vacío de 5×10^{-4} Torr. El producto seco fue un sólido polvoso con mucha estática por lo que para su recuperación fue necesario un raspado cuidadoso. Los sólidos se recolectaron en un vial y fue identificado como producto **3** lavado, la muestra que quedo en las paredes de los tubos se disolvió con diclorometano anhidro y se depositó en otro vial (2) identificado como producto **3** lavado en CH_2Cl_2 . El vial 2 se colocó dentro de la campana con extracción sobre una parrilla eléctrica sin agitación y sin calentamiento, el vial permaneció dentro de la campana hasta que no se observó solvente (aproximadamente 12 horas), el vial se colocó dentro de una estufa a $30\text{ }^\circ\text{C}$ durante 7 horas. Enseguida se colocó en la línea de vacío junto con el vial identificado como producto **3** lavado, los viales permanecieron por 42 horas en el sistema con un vacío de aproximadamente 5×10^{-4} Torr.

3.4. Recristalización

3.4.1. Recristalización del producto 2

Se tomaron pequeñas porciones del producto **2** bruto, la primera porción (T1) se disolvió en 3.5 mL de una solución etanol anhidro: agua desionizada (50:50), la solución rosa mexicano tenía un precipitado morado oscuro, el cual se puede deber al precipitado del producto o producto que no haya solubilizado, esta solución se guardó en el refrigerador de $-5\text{ }^\circ\text{C}$. Otra porción (T2) se disolvió en cloroformo (1.8 mL), se guardó en el refrigerador de $-5\text{ }^\circ\text{C}$ por un día. Para cristalizar el producto en cloroformo se le difundió éter anhidro (1 volumen de cloroformo por 3 volúmenes del solvente a difundir) el compuesto en etanol anhidro: agua desionizada se dividió en dos partes y a una se le difundió éter anhidro T1A (2 volúmenes) y a la otra tolueno T1B (2 volúmenes). Los compuestos se guardaron en el refrigerador de $-5\text{ }^\circ\text{C}$. Después de 27 días se guardaron en un refrigerador a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ por 31 días para promover la formación de precipitado o cristales. No se observó precipitado,

ni cristales por lo que las muestras se concentraron a sequedad con vacío de 1×10^{-3} Torr para recuperar las muestras.

3.4.2. Recristalización del producto 3

Se tomaron pequeñas porciones del producto **3** y se disolvieron en 1.05 mL cloroformo (T3) y en una mezcla (T4) de etanol anhidro: agua desionizada (3.5 mL al 50:50, v/v). Al añadir una porción del producto en el T4, se agitó magnéticamente hasta lograr una disolución total. Los tubos se guardaron en el refrigerador de -5 °C. El T3 se dividió en 2 partes a una se le difundió éter anhidro T3A (3 volúmenes) y a la otra tolueno T3B (3 volúmenes). Todos los sistemas de cristalización se guardaron en el refrigerador de -5 °C por 8 días al no observar formación de sólido se guardaron en el refrigerador de -20 °C por 31 días.

Bajo ninguna de las condiciones de cristalización se logró obtener cristales por lo que se decidió utilizar un sistema de purificación usando el método de extracción líquido- líquido (cloroformo anhidro- agua desionizada) previamente establecido [Lucas J., 2016].

3.5. Espectrofotometría UV-Vis

Los espectros UV-Vis se midieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35 de doble haz del laboratorio de instrumental del departamento de química del ININ, el software utilizado para la manipulación de este equipo fue el UV-WINLAB. Para las medidas se emplearon microceldas ámbar de cuarzo con paso de luz de 1 cm y celdas de cuarzo transparentes en sus 4 caras con pureza luminiscente (sólo cuando se medía luminiscencia enseguida de UV-Vis). Se prepararon soluciones del orden de 1×10^{-4} M en cloroformo anhidro. Todas las soluciones utilizadas para las medidas de UV-Vis fueron preparadas dentro de una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno de alta pureza. Los espectros obtenidos del ligante y los productos se obtuvieron en un intervalo de 1000 a 200 nm a una velocidad de 240 nm/min, con un suavizado de 3 nm, la resolución del equipo es de 0.5-4 nm. Los archivos de los espectros se guardaron en extensión .txt en ASCII para obtener los espectros con mayor calidad usando el programa Origin Pro 8.0 y 9.0.

3.6. Espectroscopia de Luminiscencia

Los espectros de luminiscencia fueron medidos en dos equipos un espectrómetro de fluorescencia Perkin Elmer LS55 multi-accesorios y un espectrómetro de luminiscencia Perkin Elmer LS55 del laboratorio de instrumental del departamento de química de ININ. La fuente luminosa de estos espectrómetros es una lámpara de xenón de luz pulsada y el intervalo de longitud de onda para la acumulación de espectros es de 200 a 900 nm. El detector para medir los espectros hasta 900 nm

es un fotomultiplicador sensible al rojo, el R928. Tiene varios filtros de emisión: 290, 350, 390, 430 y 515 nm. En estos equipos, se pueden obtener espectros en modo fosforescencia y fluorescencia tanto de emisión como de excitación.

A estos equipos se les pueden adaptar varios accesorios. En este estudio se usaron dos accesorios. Uno de ellos es el que tiene un dispositivo para celdas de cuarzo transparentes en sus 4 lados y así medir soluciones a temperatura del ambiente y otro dispositivo para medir sólidos en placas metálicas. El otro accesorio sirve para medir muestras sólidas y líquidas en capilares de pureza luminiscente a temperatura del ambiente y sólidos y líquidos congelados en del nitrógeno líquido a 77 K. Para bajar la temperatura se añade nitrógeno líquido en uno de los compartimentos del accesorio hasta llenado, inyectándole simultáneamente un flujo regulado y constante de nitrógeno gas durante el tiempo de medida, esto último con el fin de evitar la formación de hielo en el termopar para baja temperatura y evitar condensación del agua en los espejos ópticos. También para evitar formación de hielo en el orificio donde se coloca el capilar se coloca éste con o sin muestra antes de añadir nitrógeno.

También, para medir muestras sólidas a temperatura del ambiente muy pequeñas, éstas se depositan en placas (celdas) metálicas, se esparcen sobre la celda metálica y se cubren con cubreobjetos de cuarzo con pureza para medidas de luminiscencia, el cual se fija con una rosca metálica y se coloca en el accesorio del equipo de luminiscencia ya mencionado.

Las condiciones de la fuente del equipo que se emplearon para el análisis de luminiscencia en este trabajo se dan en la tabla 3.1, estas condiciones se emplearon en todas las mediciones salvo que se indique otra condición diferente. Este equipo trabaja con el programa FL WINLAB para medidas de luminiscencia. Los archivos de los espectros obtenidos se guardan en extensión .txt en ASCII para obtener los espectros con mejor calidad usando el programa Origin Pro 8.0 y 9.0.

Tabla 3.1. Condiciones de fuente empleadas para las medidas de luminiscencia.

	Delay Time (ms)	Gate Time (ms)	Cycle Time (ms)	Flash Rate
Condición 1	1	1	16	1
Condición 2	10	20	33	1
Condición 3	1	100	16	5
Condición 4	1	20	1	1

Se estudiaron los productos y reactivos en modo fluorescencia y fosforescencia de emisión y de excitación. Los filtros empleados fueron 290 nm, 350 nm, 390 nm, 430 nm y 515 nm.

Las rendijas de los monocromadores de excitación y emisión fueron de 6.0 nm, 5.5 nm y 5.0 nm, la velocidad de barrido de 100 nm/min, 150 nm/min, 200 nm/min y 250 nm/min. La resolución del equipo es de 1 nm. Las longitudes de onda de excitación fueron seleccionadas de sus espectros de absorción UV-Vis y otras de sus espectros de fluorescencia de excitación.

Las longitudes de onda de excitación (λ) para obtener los espectros de emisión y las de emisión para obtener los espectros de excitación se dan en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Longitudes de excitación y emisión de los reactivos y productos.

	Longitudes de onda de excitación (nm)	Longitudes de onda de emisión (nm)
Ligante	247, 269, 274, 276, 307, 344, 347, 352, 382, 386, 393	271, 287, 293, 303, 311, 321, 341, 356, 388, 418, 423, 448, 460, 468, 472, 485, 508, 513, 518, 528, 544, 561, 570, 574, 594, 604, 608
Sal de erbio	257, 275, 301, 302, 323, 332, 366, 382, 544	
Producto 1	260, 253, 263, 264, 275, 301, 306, 317, 325, 335, 340, 354, 385, 521, 540, 544, 560	296, 341, 419, 433, 487, 493, 530, 630, 650, 680, 700, 740
Producto 2	261, 276, 301, 308, 325, 340, 352, 368, 387, 393, 560;	312, 346, 358, 394, 425, 440, 448, 487, 495, 519, 528, 540, 560, 671, 697, 712, 734, 747, 751, 754, 765
Producto 3	247, 257, 263, 275, 301, 308, 325, 334, 345, 382, 393, 536, 545, 556	287, 359, 429, 436, 445, 487, 515, 529, 642, 652, 663, 667, 692, 699, 708, 739, 739, 754, 762, 765

3.7. Caracterización de los productos

Las muestras de los productos **1**, **2** y **3** purificados fueron sólidos polvosos con mucha estática por lo que para su recuperación fue necesario un raspado cuidadoso. Los sólidos se recolectaron en viales. Todos presentaron color morado y fueron solubles en cloroformo, diclorometano, etanol, metanol, acetonitrilo. Los productos se caracterizaron por UV-Vis, análisis elemental por combustión, Luminiscencia, IR, activación neutrónica, TGA/DSC, Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , espectrometría de masas y magnetismo (sólo el complejo **1**). Con fines comparativos la sal

de erbio ($\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) se estudió por luminiscencia, IR, activación neutrónica y TGA/DSC. El ligante (**L2**) también se estudió por UV-Vis, TGA/DSC, luminiscencia, IR, análisis elemental por combustión, magnetismo y espectrometría de masas con el mismo fin que la sal.

3.7.1. Análisis microelemental por combustión

El análisis microelemental por combustión de los productos purificados se realizó en un equipo Vario Micro Cube del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEMéx-UNAM. Este equipo requiere de 0.5 a 5 mg de la muestra para su determinación elemental y puede ser sólida o líquida. La muestra se pesa y se encapsula en estaño. Se introduce al equipo, donde se lleva a cabo su completa e instantánea combustión a 1150 °C, empleando oxígeno y helio como gas de acarreo. Las sustancias son convertidas a fase gas (N_2 , N_xO_y , CO_2 , H_2O , SO_2 , SO_3) y después de la reducción se convierten en N_2 , CO_2 , H_2O y SO_2 . Estos gases se separan en una columna y se analizan en un detector de conductividad térmica. El porcentaje de cada elemento se calcula a través de una curva de calibración, considerando el peso inicial de la muestra. En este equipo el estándar utilizado es sulfanilamida, por lo que se determina el porcentaje total de nitrógeno, carbono, hidrógeno y azufre del estándar y de las muestras que contengan todos o algunos de estos elementos. A partir de aquí y en lo adelante, se nombrará Complejo **1**, el de estequiometría 1Er:1**L2**, Complejo **2**, el de estequiometría 1Er:2**L2** y Complejo **3**, el de estequiometría 1Er:3**L2**.

3.7.2. Análisis por Activación Neutrónica

El contenido porcentual del erbio, cloro y sodio se determinó por AxAN. Este análisis, se realizó en el laboratorio de análisis por activación del departamento del reactor del ININ. Las muestras se irradiaron por 5 minutos, en el SINCA del Reactor TRIGA Mark III, contándose después de decaimientos de minutos y horas. Se reporta la incertidumbre expandida para cada medida calculada con un coeficiente de cobertura $k=2$, para un nivel de confianza del 95%.

3.7.3. Análisis por espectrofotometría UV-Vis

Con base en los pesos moleculares obtenidos con el estudio de análisis elemental, se calcularon las concentraciones molares de las soluciones preparadas con cloroformo anhidro grado espectroscópico, las muestras se pesaron en matraces volumétricos los cuales se aforaron a 5 mL. Las concentraciones molares fueron 6.86×10^{-5} M para el complejo **1**, 2.36×10^{-4} M para el complejo **2**, 1.31×10^{-4} M para el complejo **3** y 4.05×10^{-5} M para el **L2**.

Se calcularon sus respectivos coeficientes de absorción molar ϵ , con la siguiente fórmula:

$$\epsilon = \frac{A}{l \times [C]}$$

Donde:

ϵ : Coeficiente de absorción molar en $M^{-1}cm^{-1}$.

A: Absorbancia.

l: Longitud del paso del haz de luz (1 cm).

[C]: Concentración molar del ligante o de los complejos **1**, **2** y **3**.

Las soluciones de cada muestra se depositaron en microceldas ámbar con paso de luz de 1 cm y se midieron en el espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35 de doble haz (2 dispositivos de celdas) del laboratorio instrumental del departamento de química del ININ. El solvente blanco fue el cloroformo anhidro y se depositó en otra microcelda ámbar y colocó en el dispositivo de referencia.

3.7.4. Análisis espectroscópico por luminiscencia

El ligante **L2** y los complejos **1**, **2** y **3** se midieron en polvo, se colocó el accesorio para realizar las medidas en la celda metálica. Se estudiaron las muestras en fluorescencia de emisión y fluorescencia de excitación. Los filtros utilizados para el estudio fueron 290 nm, 350 nm, 390 nm, 430 nm y 515 nm.

Para el estudio en tubos capilares, se tomó 1.96 mg, 0.51 mg y 0.38 mg de muestra sólida polvosa de los complejos **1**, **2** y **3** respectivamente, se disolvieron en 1 mL de CH_2Cl_2 para trasladarlo al capilar y se dejó que el solvente se evaporara, quedando así el polvo disperso en el capilar, todo el procedimiento se llevó a cabo dentro de una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno, los tubos capilares se colocaron uno a uno en el accesorio para las medidas. Se estudiaron los complejos en modo fluorescencia, se empleó el filtro de 290 nm. Primero se obtuvieron los espectros a temperatura ambiente (293 K) usando las λ_{exc} 263 nm, 301 nm y 340 nm y después a temperatura de 77 K usando el mismo filtro y las mismas λ_{exc} .

3.7.5. Análisis por espectroscopia infrarroja (IR)

Se analizaron por IR el ligante **L2**, la sal de erbio ($ErCl_3 \cdot 6H_2O$) y los complejos **1**, **2** y **3**. Para el análisis por IR se empleó un equipo ThermoScientific, clase 1. Modelo Nicolet 6700 FT-IR (Smart Orbit), con una ventana de diamante, del laboratorio de aplicación de plasma del departamento del estudio del ambiente del ININ. Las muestras sólidas de aproximadamente 1 mg se colocaron

sobre el área de medida en la plataforma ATR. Los datos se guardaron en extensión .csv y los espectros se construyeron con el programa Origin Pro 8.0 y 9.0 con este programa se normalizaron y se suavizaron los espectros para disminuir el ruido electrónico.

3.7.6. Análisis por resonancia magnética nuclear (RMN)

Para los espectros de RMN se utilizó diclorometano deuterado (CD_2Cl_2) y cloroformo deuterado (CDCl_3) como solventes para el ligante y los complejos. Se obtuvieron los espectros de RMN- ^1H del ligante **L2** (4.97×10^{-3} M), complejo **1** (3.63×10^{-3} M), complejo **2** (2.50×10^{-3} M) y complejo **3** (1.67×10^{-3} M) para lo cual las soluciones de las muestras se depositaron en tubos capilares para RMN. Como referencia interna se usó al tetrametilsilano (TMS) con 0 ppm de desplazamiento químico.

Se usó un equipo Bruker Avance III de 300 MHz con magnetos blindados de 7T con una sonda de detección directa de banda ancha para el análisis de una variedad de núcleos. Este equipo se encuentra en el laboratorio de RMN del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEMéx- UNAM. Se obtuvieron los archivos .fid y con estos, los espectros de RMN por transformada de Fourier mediante el programa MestReNova 8.1.

3.7.7. Análisis por espectrometría de masas

Para los espectros de masas los complejos **1**, **2** y **3** y el ligante **L2**, se disolvieron en acetonitrilo (CH_3CN) de alto grado de pureza (grado cromatográfico). La técnica de espectrometría de masas fue utilizada fue la de impacto electrónico (MS-EI por sus siglas en inglés); el espectrómetro de masas está acoplado a un cromatógrafo de gases Shimadzu, modelo GCMS-QP2010 Plus; mientras que para los complejos **1**, **2** y **3** se utilizó la técnica de rocío electrónico (electrospray) (MS-ESI por sus siglas en inglés) con detección de iones positivos, con un espectrómetro de masas modelo micrOTOF II, Bruker. El eluyente también fue acetonitrilo y la columna alcanza 180°C . Estos equipos se encuentran en el laboratorio de Espectrometría de Masas del CCIQS UAEMéx- UNAM.

Las muestras de los complejos se disolvieron en acetonitrilo, se tomó la muestra con una jeringa y pasaron por un filtro (acrodisco) Agilent con membrana de PTFE, el cual tenía un diámetro de 13 mm y un tamaño de poro de $0.2 \mu\text{m}$. Las soluciones filtradas se inyectaron al cromatógrafo directamente. Los compuestos tenían una concentración de 1.45×10^{-3} M para el **1**, 1.14×10^{-3} M para el **2**, 9.68×10^{-4} M para el **3** y 3.5×10^{-3} M para el **L2**.

3.7.8. Análisis térmico. Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se analizaron por TGA/DSC la sal de $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3.3050 mg), el ligante **L2** (1.2760 mg), el complejo **1** (0.6650 mg) y complejo **2** (3.122 mg). Se empleó el equipo SDT Q600 V20. BUILD 2 del departamento de química del ININ, éste está integrado por un analizador termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) y un calorímetro de barrido diferencial (DSC, por sus siglas en inglés). Las muestras se analizaron en atmósfera de nitrógeno a excepción del complejo **2**, que se analizó en atmósfera de helio; la temperatura utilizada fue desde 16 °C hasta 1200 °C con un incremento de 10 °C/min. Se obtuvieron los gráficos del análisis TGA (termogramas) y DSC (comportamiento calorífico) en cada caso con las derivadas de los gráficos.

3.7.9. Comportamiento magnético

Los datos magnéticos fueron obtenidos usando un equipo SQUID (Dispositivo Superconductor de Interferencia Cuántica, SQUID por sus siglas en inglés) que es un magnetómetro MPMS XL para medidas en un amplio intervalo de temperatura. Se analizaron muestras del ligante **L2** y el complejo **1** en el magnetómetro SQUID de CICATA-Legaría del IPN las muestras se midieron en sólido, para lo cual en cada caso, se depositaron en microcápsulas de un polímero especial, 0.84 mg del complejo **1** para medidas a 2 y 300 K, 0.28 mg y 2.58 mg del ligante **L2** para medidas a 300 K y 2 K, respectivamente. Las capsulitas se colocaron en el equipo y se midieron a 2 K y 300 K a campo magnético variable, y variando la temperatura (2 a 300 K) a campo magnético fijo aplicado de 200 Oe. Para el primer caso, se obtuvieron los datos de magnetismo en función del campo magnético aplicado; para el segundo caso, se obtuvieron los datos de magnetismo en función de la temperatura, con estos datos y en una hoja de cálculo, se obtuvieron la susceptibilidad magnética molar (χ_M), el producto de la susceptibilidad magnética molar por temperatura ($\chi_M T$) y el momento magnético efectivo. μ_{eff} (μ_B) de cada compuesto. Las susceptibilidades magnéticas molares de cada compuesto fueron corregidas con las constantes de Pascal correspondientes que se dan en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Cálculo de las constantes de Pascal [Gordon A, y Berry J., 2008] para el Ligante L2 y el complejo 1, en forma elemental, por grupos funcionales y peso molecular.

Constante de Pascal (emu/mol) de los compuestos		
Elemental	<p>Ligante L2= $[6\chi_{\text{Cring fenol de la base de Schiff}}(-6.24) + 3\chi_{\text{H fenol de la base de Schiff}}(-2.93) + \chi_{\text{O fenol de la base de Schiff}}(-4.6) + 8\chi_{\text{C terbutilo}}(-6.00) + 18\chi_{\text{H terbutilo}}(-2.93) + \chi_{\text{C base de Schiff}}(-6) + \chi_{\text{H base de Schiff}}(-2.93) + \chi_{\text{N base de Schiff}}(-5.57) + 6\chi_{\text{Cring quinolinico}}(-6.24) + 6\chi_{\text{H quinolinico}}(-2.93) + \chi_{\text{O quinolinico}}(-4.6) + \chi_{\text{N quinolinico}}(-4.61)] (10^{-6} \text{ emu/mol})$</p> <p>Ligante L2= $-240.02 \times 10^{-6} \text{ emu/mol}$</p>	<p>Complejo 1= $[(\text{Ligante L2} - 2\chi_{\text{H}}(-2.93)) + 7\chi_{\text{H agua e hidróxilo}}(-2.93) + 4\chi_{\text{O agua e hidróxilo}}(-4.6) + 7\chi_{\text{Cring bencioxazol}}(-6.24) + 3\chi_{\text{H bencioxazol}}(-2.93) + \chi_{\text{O bencioxazol}}(-4.6) + \chi_{\text{N bencioxazol}}(-4.61) + 8\chi_{\text{C terbutilo bencioxazol}}(-6.00) + 18\chi_{\text{H terbutilo bencioxazol}}(-2.93) + 1/2\chi_{\text{Na}}(-9.2) + 2\chi_{\text{Cl}}(-23.4) + 1/2\chi_{\text{C}}(-6.00) + 1/2\chi_{\text{H}}(-2.93) + \chi_{\text{Er}^{3+}}(-18)] (10^{-6} \text{ emu/mol})$</p> <p>Complejo 1= $-518.295 \times 10^{-6} \text{ emu/mol}$ en forma monomérica</p>
Grupo funcional	<p>Ligante L2= $[\lambda_{\text{Py}}(+0.5 - (3\text{H}(-2.93))) + 4\chi_{\text{Cring restante de quinolinico}}(-6.24) + \chi_{\text{O quinolinico}}(-4.6) + 4\chi_{\text{H quinolinico}}(-2.93) + \lambda_{\text{C=N-base de Schiff}}(+8.15) + \chi_{\text{H base de Schiff}}(-2.93) + \lambda_{\text{Ar-OH de la base de Schiff}}(-1.00 - (3\text{H}(-2.93))) + 8\chi_{\text{C terbutilo}}(-6.00) + 18\chi_{\text{H terbutilo}}(-2.93)] (10^{-6} \text{ emu/mol})$</p> <p>Ligante L2= $-119.72 \times 10^{-6} \text{ emu/mol}$</p>	<p>Complejo 1= $[(\text{Ligante L2} - 2\chi_{\text{H}}(-2.93)) + 3\chi_{\text{H}_2\text{O}}(-13.00) + \chi_{\text{OH}^-}(-12.00) + \lambda_{\text{Benceno bencioxazol}}(-1.4 - (4\text{H}(-2.93))) + \lambda_{\text{C=N-base de Schiff bencioxazol}}(+8.15) + \chi_{\text{H base de Schiff bencioxazol}}(-2.93) + \chi_{\text{O bencioxazol}}(-4.6) + 8\chi_{\text{C terbutilo bencioxazol}}(-6.00) + 18\chi_{\text{H terbutilo bencioxazol}}(-2.93) + 1/2\chi_{\text{NaCl}}(-32.6) + 1/2\chi_{\text{CHCl}_3}(-58.9) + \chi_{\text{Er}^{3+}}(-18)] (10^{-6} \text{ emu/mol})$:</p> <p>Complejo 1= $-318.41 \times 10^{-6} \text{ emu/mol}$ en forma monomérica</p>
Peso molecular	<p>Ligante L2= $:\frac{376.22}{2} \times 10^{-6}$</p> <p>Ligante L2= $:-188.11 \times 10^{-6} \text{ emu/mol}$</p>	<p>Complejo 1= $\frac{933.039}{2} \times 10^{-6}$</p> <p>Complejo 1= $-466.5195 \times 10^{-6} \text{ emu/mol}$ en forma monomérica</p>

Ejemplos del cálculo de la susceptibilidad magnética molar corregida del ligante **L2** y el complejo **1** con los valores obtenidos.

Para el ligante **L2** a 2 K tomando el valor de la corrección de Pascal mediante el peso molecular:

$$X_m = \frac{\left(\frac{\text{magnetismo}}{\text{masa L2}}\right) (P. M. \text{L2})}{\text{Campo magnético aplicado}} = \frac{\left(\frac{8.645 \times 10^{-6} \text{ emu}}{0.00258 \text{ g L2}}\right) (376.22 \text{ g/mol L2})}{1111.16 \text{ Oe}} = 0.00113451586 \text{ emu/mol}$$

$$X_m - X_{\text{calc.}} = (0.00113451586 \text{ emu/mol}) - (-188.11 \times 10^{-6} \text{ emu/mol}) = 0.00132262586 \text{ emu/mol}$$

Para el complejo **1** a 2 K tomando el valor de la corrección de Pascal mediante el peso molecular:

$$X_m = \frac{\left(\frac{\text{magnetismo}}{\text{masa C1}}\right) (P. M. \text{C1})}{\text{Campo magnético aplicado}} = \frac{\left(\frac{1.217 \times 10^{-3} \text{ emu}}{0.00084 \text{ g C1}}\right) (933.039 \text{ g/mol C1})}{1483.72 \text{ Oe}} = 0.911085507 \text{ emu/mol}$$

$$X_m - X_{\text{calc.}} = (0.911085507 \text{ emu/mol}) - (-466.5195 \times 10^{-6} \text{ emu/mol}) = 0.911552027 \text{ emu/mol}$$

Para el ligante **L2** a 300 K tomando el valor de la corrección de Pascal mediante grupos funcionales:

$$X_m = \frac{\left(\frac{\text{magnetismo}}{\text{masa L2}}\right) (P. M. \text{L2})}{\text{Campo magnético aplicado}} = \frac{\left(\frac{1.35075 \times 10^{-5} \text{ emu}}{0.00028 \text{ g L2}}\right) (376.22 \text{ g/mol L2})}{10978.6 \text{ Oe}} = 1.6531484 \times 10^{-3} \text{ emu/mol}$$

$$X_m - X_{\text{calc.}} = \left(1.6531484 \times 10^{-3} \frac{\text{emu}}{\text{mol}}\right) - \left(-119.72 \times 10^{-6} \frac{\text{emu}}{\text{mol}}\right) = 0.001772868479 \text{ emu/mol}$$

Para el complejo **1** a 300 K tomando el valor de la corrección de Pascal mediante grupos funcionales:

$$X_m = \frac{\left(\frac{\text{magnetismo}}{\text{masa C1}}\right) (P. M. \text{C1})}{\text{Campo magnético aplicado}} = \frac{\left(\frac{8.222 \times 10^{-5} \text{ emu}}{0.00084 \text{ g C1}}\right) (933.039 \text{ g/mol C1})}{4375.74 \text{ Oe}} = 0.020871154 \text{ emu/mol}$$

$$X_m - X_{\text{calc.}} = (0.020871154 \text{ emu/mol}) - (-318.41 \times 10^{-6} \text{ emu/mol}) = 0.021189564 \text{ emu/mol}$$

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo, se presentan los resultados que se obtuvieron en este trabajo de tesis sobre la reactividad del ligante **L2** con la sal lantánida de cloruro de erbio ($\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en medio acu-orgánico y la discusión de los mismos.

La purificación de los tres compuestos sintetizados se intentó por cristalización en varios sistemas orgánico-orgánico usando el método de difusión para lo cual, en cada caso, a las soluciones que contenían los complejos en cloroformo o acetonitrilo se le difundió éter etílico o tolueno; también se intentó en un sistema etanol-agua. En ningún caso, se observó la formación de cristales. Por eso, el licor madre se llevó a sequedad con vacío y el compuesto se purificó por el método de extracción líquido- líquido (cloroformo anhidro-agua desionizada). El producto puro se secó con alto vacío. Todos los complejos fueron solubles en solventes polares próticos (metanol y etanol) y no próticos (cloroformo, acetona y acetonitrilo).

4. Caracterización y estudio de los compuestos

Los resultados de la caracterización química y espectroscópica de reactivos y los tres complejos obtenidos, se discuten a continuación.

4.1. Espectrofotometría UV-Vis de ligante y complejos sintetizados

El ligante **L2** y los complejos **1**, **2** y **3**, se estudiaron por UV-Vis en tres solventes donde este compuesto y los complejos disuelven: acetonitrilo (solvente polar no prótico), metanol (solvente polar prótico) y cloroformo (poco polar) para conocer su estabilidad química en el tiempo. Los solventes acetonitrilo y cloroformo fueron los adecuados ya que no hubo cambio espectral en el tiempo. En la figura 14, se muestran los espectros del complejo **1** antes de la purificación, no se observó diferencia significativa entre el complejo purificado y el no purificado, por lo que a los siguientes complejos ya no se les realizó este estudio antes de la purificación.

En la figura 15, 16 y 17 se muestran los espectros del ligante y los complejos **1**, **2** y **3** puros, en acetonitrilo, metanol y cloroformo, respectivamente.

Capítulo 4: Resultados y discusión

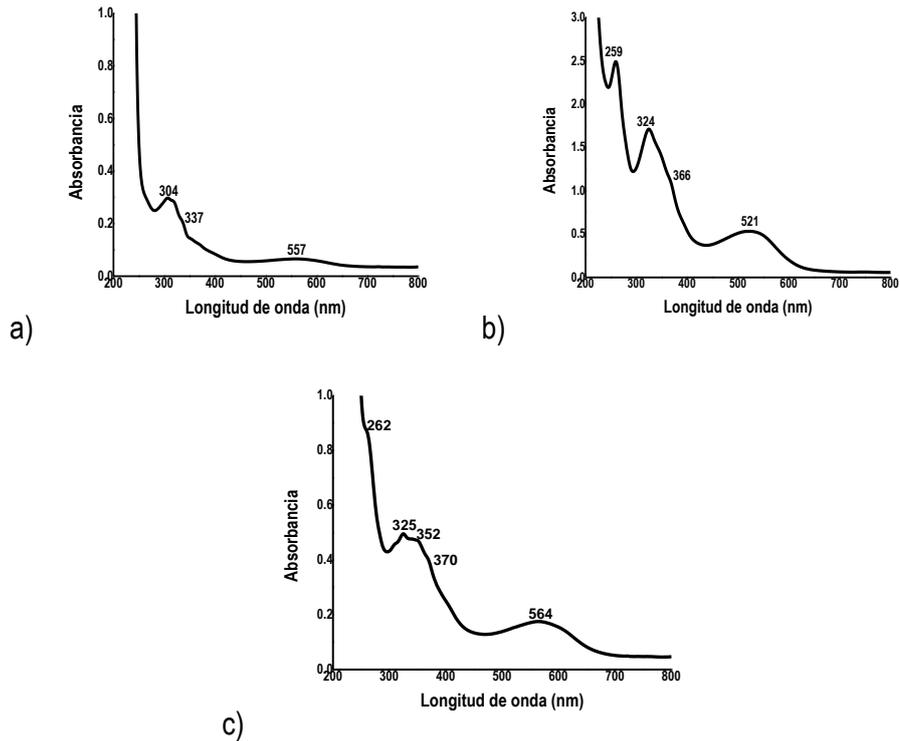


Figura 14. Espectros de UV-Vis del complejo 1 no purificado a) Acetonitrilo anhidro grado espectroscópico, b) Metanol grado espectroscópico y c) Cloroformo anhidro grado espectroscópico.

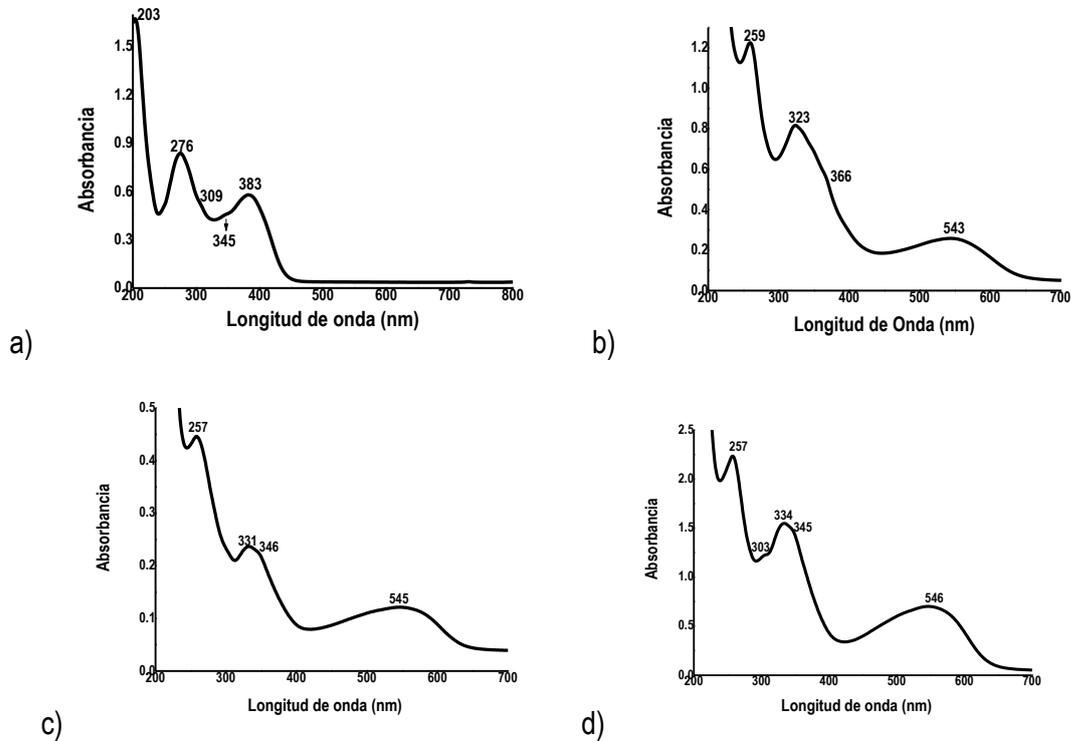


Figura 15. Espectros de UV-Vis en acetonitrilo anhidro grado espectroscópico del a) Ligante L2, b) Complejo 1, c) Complejo 2 y d) Complejo 3.

Capítulo 4: Resultados y discusión

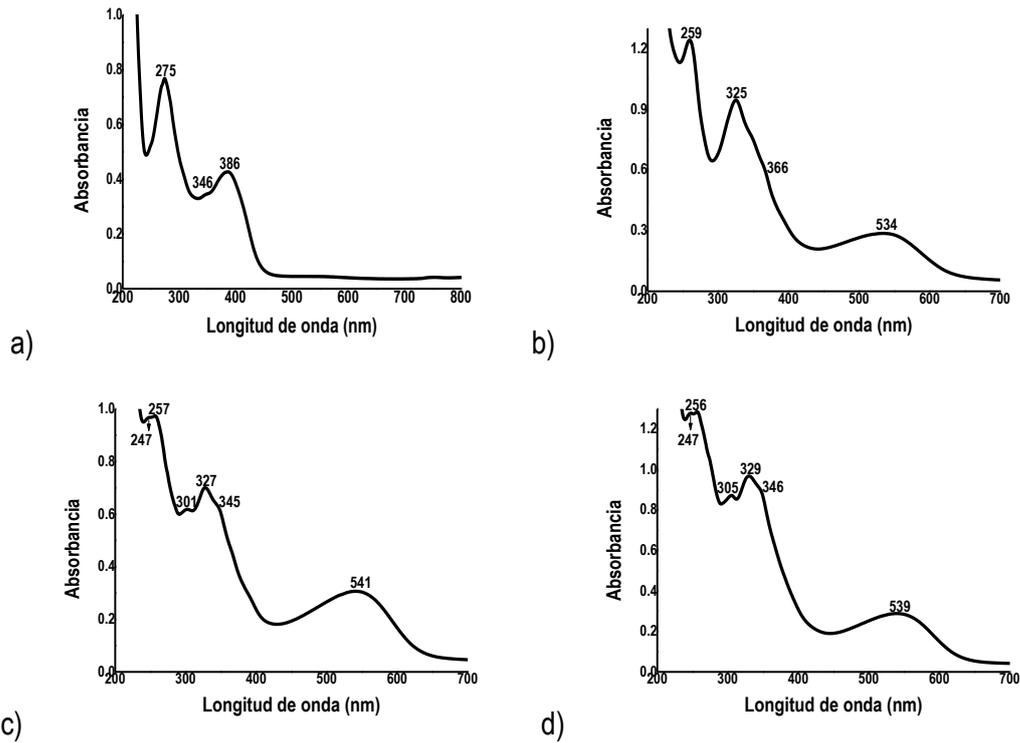


Figura 16. Espectros de UV-Vis en metanol grado espectroscópico del a) Ligante **L2**, b) Complejo **1**, c) Complejo **2** y d) Complejo **3**.

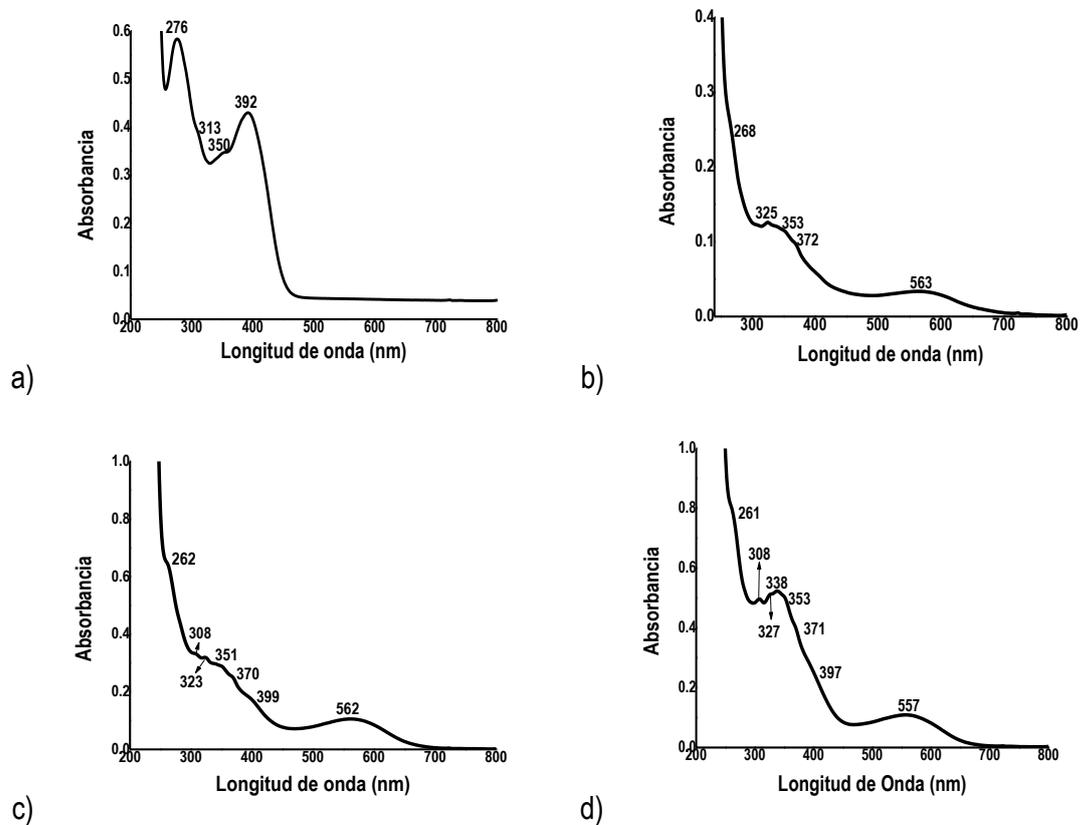


Figura 17. Espectros de UV-Vis en cloroformo anhidro grado espectroscópico del a) Ligante **L2**, b) Complejo **1**, c) Complejo **2** y d) Complejo **3**.

Capítulo 4: Resultados y discusión

En los espectros UV-Vis del ligante **L2** en los tres solventes, se observan las tres longitudes de onda máximas, de frente y de izquierda a derecha, la primera corresponde a los OH de los grupos fenólicos del grupo quinolínico y de base de Schiff, la segunda a los grupos fenilos y la última a los grupos iminas ($-N=C$). La formación de los complejos se demostró con base en la presencia de una nueva banda observada entre 530 nm y 565 nm para el complejo **1**, entre 540 nm y 562 nm para el complejo **2** y entre 535 nm y 557 nm para el complejo **3**.

En la tabla 4.1, se dan las bandas correspondientes a sus longitudes de onda de máxima absorción de los espectros de cada uno de los compuestos en cloroformo anhidro, al igual que sus coeficientes de absorción molar. Puede notarse la diferencia espectral entre esos de los complejos y el del ligante y entre los complejos mismos. Es importante notar que para fines prácticos de la discusión de resultados en esta tabla, ya se incluyen los valores de ϵ calculados con los datos de pesos moleculares encontrados por espectrometría de masas para los complejos **1**, **2**, **3** y **L2** (Sección 4.8).

La figura 17a corresponde al espectro del **L2**, la banda definida a 276 nm se debe a la transición $\pi-\pi^*$ de los fenilos del grupo quinolínico y fenólico de la base de Schiff del ligante. La banda a 392 nm con un semi-hombro a 350 nm corresponde a la transición $n-\pi^*$ de la imina quinolínica y la de la base de Schiff, respectivamente [Lucas J., 2016]. Se nota también un hombro a 313 nm que puede pertenecer también a la imina en el grupo aromático quinolínico.

En el espectro del complejo **1** (figura 17b), las bandas correspondientes al ligante **L2** presentan desplazamiento, la señal debida a la transición $\pi-\pi^*$ se observa como un hombro y con desplazamiento hipsocrómico de 8 nm correspondiente a los grupos quinolinato y fenolato ($=C-O$) unidos al erbio.

Las señales correspondientes a las transiciones $n-\pi^*$ de las iminas quinolínicas y de la base de Schiff se observan ligeramente desplazadas por 2 nm a menor energía la de 350 nm y la de 392 nm sufre un desplazamiento hipsocrómico de 20 nm. Se distingue una longitud de onda máxima a 325 nm que surge de la coordinación de las 2 iminas, las iminas quinolínicas y las de las bases de Schiff, donde una sufre más efecto por la coordinación del erbio que la otra.

En la figura 17c, se muestra el espectro del complejo **2**, los hombros a 262 nm y 306 nm se deben a la coordinación de los grupos quinolinatos y fenolatos de los dos ligantes al erbio. La banda del semi-hombro a 350 nm en el espectro de **L2** sufre cambios importantes en el espectro de este

Capítulo 4: Resultados y discusión

complejo, se observan dos grupos de bandas a 323 nm y 351 nm y a 370 nm y 399 nm, que demuestra por sus desplazamientos (27 nm y 1 nm el primer grupo, y el segundo grupo 12 nm y 7 nm) no tan sólo la coordinación de los grupos iminas al erbio sino además la presencia y coordinación de los 2 ligandos al erbio mediante las iminas quinolónicas y las de las bases de Schiff.

Tabla 4.1. Coeficientes de absorción molar para el ligante y los complejos en cloroformo * peso molecular del análisis elemental por combustión, ** encontrados por espectrometría de masas.

Compuesto	Peso molecular (g/mol)	Concentración [M] en CHCl ₃	Absorbancia	Bandas analizadas (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)
Ligante L2	376.22*, **	4.05 x 10 ⁻⁵	0.54459	276	13447
			0.39057	392	9644
Complejo 1	933.039*	6.86x10 ⁻⁵	0.23839	268	3475
			0.120426	325	1755
			0.029216	563	426
	1866.078**	3.43x10 ⁻⁵	0.238396	268	6950
			0.120426	325	3510
			0.029216	563	852
Complejo 2	1171.54*	2.36x10 ⁻⁴	0.641722	262	2719
			0.315402	323	1336
			0.102952	562	436
	2296**	1.20x10 ⁻⁴	0.641722	262	5348
			0.315402	323	2628
			0.102952	562	881
Complejo 3	1377.67*	1.31x10 ⁻⁴	0.795739	261	6074
			0.521569	338	3981
			0.106479	557	812
	2460**	7.34x10 ⁻⁵	0.795739	261	10841
			0.521569	338	7106
			0.106479	557	1436

Para el complejo 3, (figura 17d) se nota un hombro a 261 nm y una banda pequeña a 308 nm que corresponden a la interacción de los grupos quinolinatos y fenolatos (=C-O-) del ligante con el ion

metálico. Se observa una banda definida centrada a 338 nm y otra menos definida a 327 nm con hombros a 353 nm, 371 nm y 397 nm de las iminas del ligante. Al igual que en el complejo **2**, estas bandas demuestran la formación del enlace del erbio con los quinolinatos, fenolatos y las iminas, la definición espectral con respecto a los otros complejos, indica que el complejo **3** se coordina a los 3 ligantes.

En los complejos, la banda correspondiente a su formación aparece a 563 nm para el complejo **1**, 562 nm para el complejo **2** y 557 nm para el complejo **3**. Esta banda, se conoce como banda de transferencia de carga que en este caso corresponde a transferencia de carga ligante a metal (TCLM). Es importante notar la posición de la banda de transferencia de carga en cada uno de los 3 complejos, a mayor número de ligantes mayor desplazamiento hipsocrómico, Complejo **3** > Complejo **2** \cong Complejo **1**.

4.2. Análisis microelemental por combustión

Se determinaron los porcentajes de C, H y N del ligante **L2** y los complejos **1**, **2** y **3**, por el método de análisis elemental por combustión. El ligante **L2**, se analizó previamente [Garza A. y Camacho C., 2012]. En la tabla 4.2 se dan los resultados obtenidos. Puede observarse en cada caso que la diferencia porcentual entre el calculado para una fórmula mínima dada y el experimental son menores de 1% para C,H y N en el complejo **1** y **3**; C menor al 3% e H y N menores de 1% para el complejo **2**.

4.3. Análisis por activación neutrónica

Mediante la técnica por activación neutrónica (AxAN) en la posición SINCA del reactor TRIGA Mark III del Centro Nuclear de México, ININ, se analizó el contenido porcentual del erbio, sodio y cloro en los tres complejos y de erbio y cloro en la sal $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ usada como referencia, para este análisis.

El contenido porcentual de erbio encontrado para la sal $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ usada como referencia fue de 43.82% que corresponde al teórico para esta sal. Para el de los complejos el contenido porcentual de erbio por composición (abundancia) isotópica y la correlación de datos con el de la sal $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fue de 17.18% (± 0.6) para el complejo **1**, 14.57% (± 0.5) para el complejo **2** y 13.08% (± 0.5) para el complejo **3**.

Capítulo 4: Resultados y discusión

El contenido porcentual de cloro encontrado para la sal $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ usada como referencia fue de 27.86% que corresponde al teórico para esta sal. Para el de los complejos el contenido porcentual de cloro por composición (abundancia) isotópica y la correlación con el de la sal $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fue de 7.19% (± 0.2) para el complejo 1.

En el caso del contenido de sodio, se encontró 1.22% (± 0.15) para el complejo 1, 2.44% (± 0.01) para el complejo 2 y 4.14% (± 0.01) para el complejo 3. Estos resultados se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Porcentajes de C, H, N, Er, Na y Cl calculados y encontrados, del ligante L2 y los complejos 1, 2 y 3. * Porcentajes obtenidos mediante activación neutrónica.

Compuesto		Ligante L2	Complejo 1	Complejo 2	Complejo 3
Fórmula mínima (PM)		$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (376.22 g/mol)	$[\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{ErOH}((\text{H}_2\text{O})_3)$ $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}]$ $1/2\text{CHCl}_3/2\text{NaCl}$ (933.04 g/mol)	$[\text{C}_{46}\text{H}_{53}\text{N}_4\text{O}_4\text{ErNa}$ $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}]$ (1171.54 g/mol)	$[\text{C}_{72}\text{H}_{78}\text{N}_6\text{O}_6\text{ErNa}_3\text{H}_2\text{O}]$ (1377.67 g/mol)
%C	Calc.	76.56	51.81	65.82	62.77
	Enc.	76.15	52.67	67.43	63.50
%H	Calc.	7.50	5.89	6.58	5.85
	Enc.	7.38	5.46	6.94	5.79
%N	Calc.	7.44	4.50	6.09	6.10
	Enc.	7.52	4.92	4.99	5.90
%Er*	Calc.		18.28	14.55	12.14
	Enc.		17.18	14.57	13.08
%Na*	Calc.		1.23	1.96	5.00
	Enc.		1.22	2.44	4.14
%Cl*	Calc.		7.59		
	Enc.		7.19		

4.4. Análisis por espectroscopia infrarroja (IR)

De acuerdo con el análisis de los espectros de los complejos formados con la sal de erbio (figura 18) y el ligante L2 (figura 19), complejo 1 (figura 20), complejo 2 (figura 21) y complejo 3 (figura 22), todos los grupos fenólicos del ligante (sus frecuencias vibracionales se muestran en la tabla

Capítulo 4: Resultados y discusión

4.3) se desprotonan ya que las bandas correspondientes a estos grupos no son observadas en ninguno de los espectros de estos complejos.

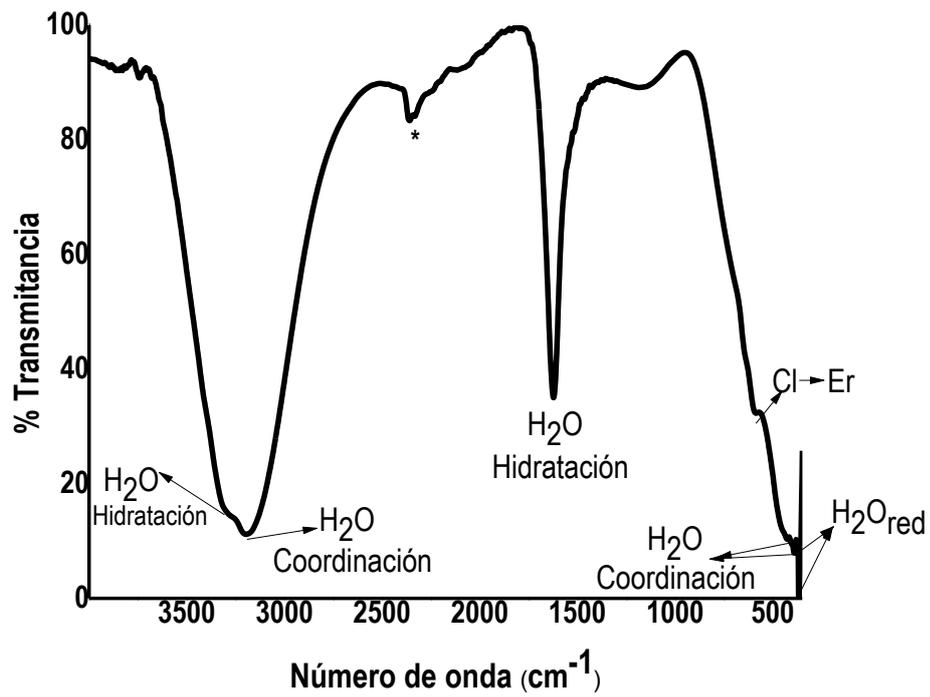
En la figura 18, se muestra el espectro de **ErCl₃·6H₂O** desde 4000 a 350 cm⁻¹, las frecuencias vibracionales de éste, se muestran en la tabla 4.3 a 3195 cm⁻¹ se observa una banda ancha y dos bandas pequeñas a 423 y 391 cm⁻¹ correspondientes al estiramiento de los enlaces H-O-H de moléculas de agua coordinadas al erbio. Se observa una banda fuerte a 3311 cm⁻¹ asociada posiblemente al estiramiento de los enlaces H-O-H de las moléculas de agua de hidratación, y otra banda medianamente fuerte a 1622 cm⁻¹ asociada a la deformación de esas moléculas de agua. Las bandas muy fuertes a 376 y 368 cm⁻¹ corresponden a la flexión de moléculas de agua de red. [Socrates G., 2004]. Una banda fuerte a 594 cm⁻¹ indica que al menos un ion cloro está coordinado al Er.

En la figura 19, se muestra el espectro del ligante **L2**, las frecuencias vibracionales (bandas) de los grupos funcionales significativos se reúnen en la tabla 4.3. El doblete a 3383 y 3361 cm⁻¹ corresponde a frecuencias vibracionales de estiramiento de los enlaces de los grupos =C-O-H de los fenoles quinolínicos y los de la base de Schiff; [Socrates G., 2004]. La banda muy débil a 3060 cm⁻¹ se asigna al estiramiento del grupo H-C=N del anillo piridínico.

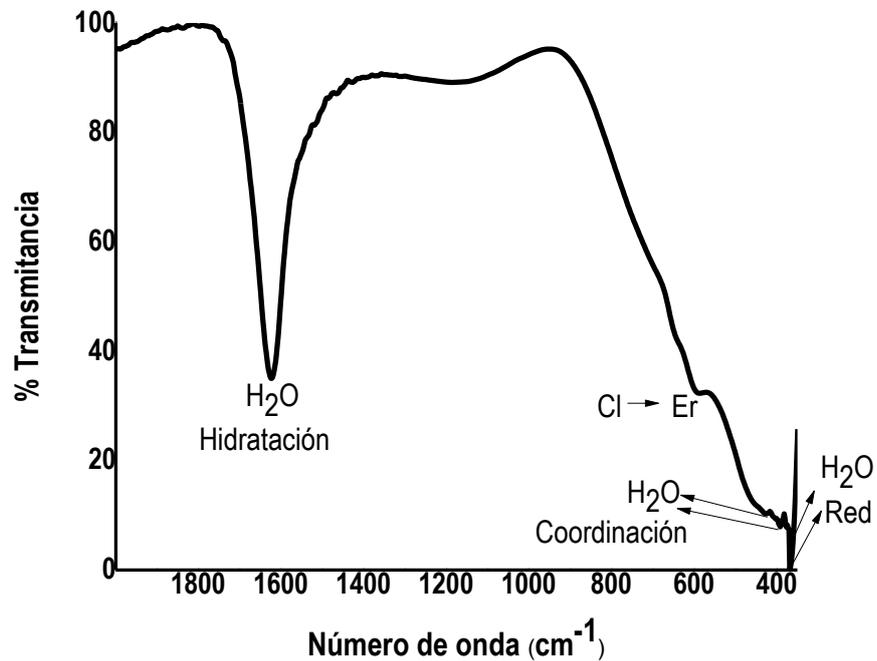
Se observa a 606 y 590 cm⁻¹ dos bandas muy fuertes y una fuerte en 578 cm⁻¹, asociadas a la deformación del grupo =C-O-H de los fenoles de la base de Schiff y del grupo quinolínico, no es posible saber con exactitud cuál frecuencia vibracional corresponde a la parte quinolínica y cual a la base de Schiff, ya que la diferencia de las bandas es muy pequeña [Williams D. y Fleming I., 1980; Socrates G., 2004].

Las bandas medianas a 1374, 1361 y 1328 cm⁻¹ se deben a la deformación asimétrica y a la flexión simétrica, respectivamente del grupo terbutilo [García I. y Ramírez F. de M., 2010]. Las bandas a 1569, 1558 y 1541 cm⁻¹ corresponden a estiramientos del grupo imina de la parte quinolínica de la molécula. La banda fuerte observada a 758 cm⁻¹, la débil a 731 cm⁻¹ y la mediana a 720 cm⁻¹ corresponden a la deformación fuera del plano del grupo quinolínico (-N=C-H).

Se observan a 1683, 1672, 1651 y 1635 cm⁻¹ bandas medianas correspondientes a los estiramientos del grupo imina de la base de Schiff; las bandas medianas 1484 y 1436 cm⁻¹ y otra medianamente fuerte a 1460 cm⁻¹ corresponden a la deformación C-H del grupo imina de la base de Schiff [Platas C., et. al. 2003; Lucas J., 2016].

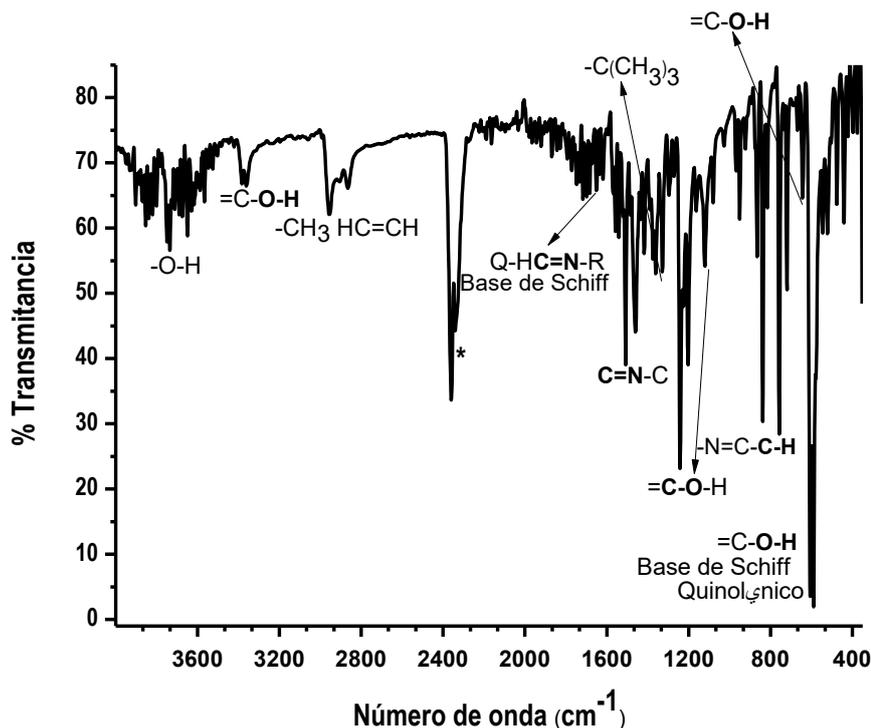


a)

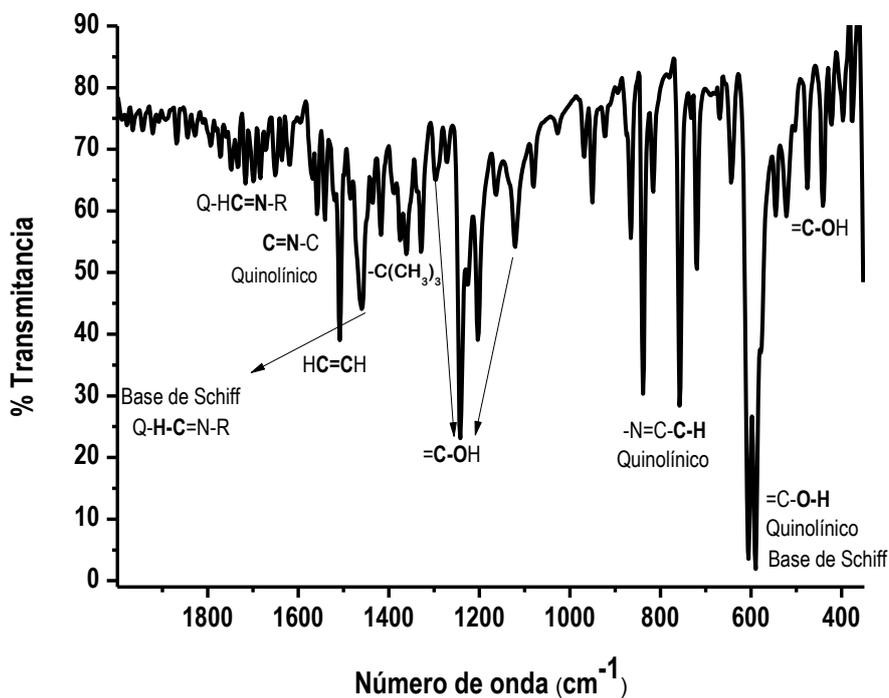


b)

Figura 18. a) Espectro IR de la sal de $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Dióxido de carbono, b) Región de 2000 a 350 cm^{-1} .



a)



b)

Figura 19. a) Espectro IR del Ligante L2. *Dióxido de carbono, b) Región de 2000 a 350 cm^{-1} .

En el caso del complejo 1 (figura 20), la ausencia del doblete entre 3382-3360 cm^{-1} típica de los grupos fenólicos de L2 (los del grupo quinolínico y de la base de Schiff), no es posible demostrarla debido a la presencia de agua coordinada y/o hidroxilo coordinado que ensancha la banda en esa

Capítulo 4: Resultados y discusión

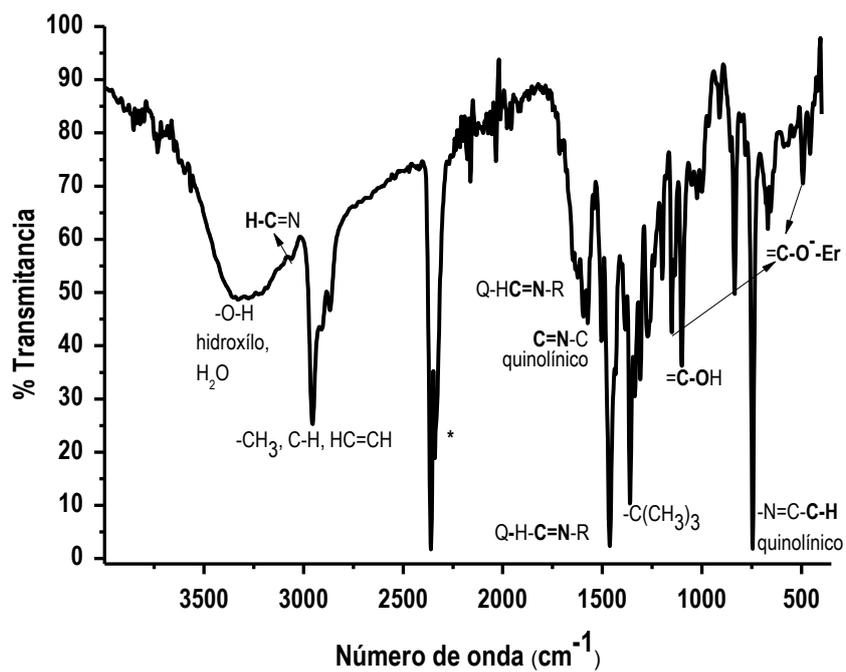
región. La banda mediana a 3061 cm^{-1} se asigna al estiramiento del grupo **H-C=N** del anillo piridínico [Socrates G., 2004]. Sin embargo, la ausencia de la banda fuerte a 606 cm^{-1} también debida a OH fenólicos demuestra la desprotonación total del ligante y su coordinación al erbio como también lo demuestran los cambios espectrales de otras bandas asociadas a estos grupos. Las frecuencias vibracionales del complejo **1**, se muestran en la tabla 4.3.

Todas las otras bandas asociadas a las vibraciones C-O del grupo **C-OH** pasan de fuertes a medianas en el complejo **1**; disminuyen significativamente por la coordinación y por la remoción del protón. Se observa una banda débil a 1000 cm^{-1} nueva y es debida a la vibración de estiramiento **=C-O** coordinado [Xianghong W., 2008].

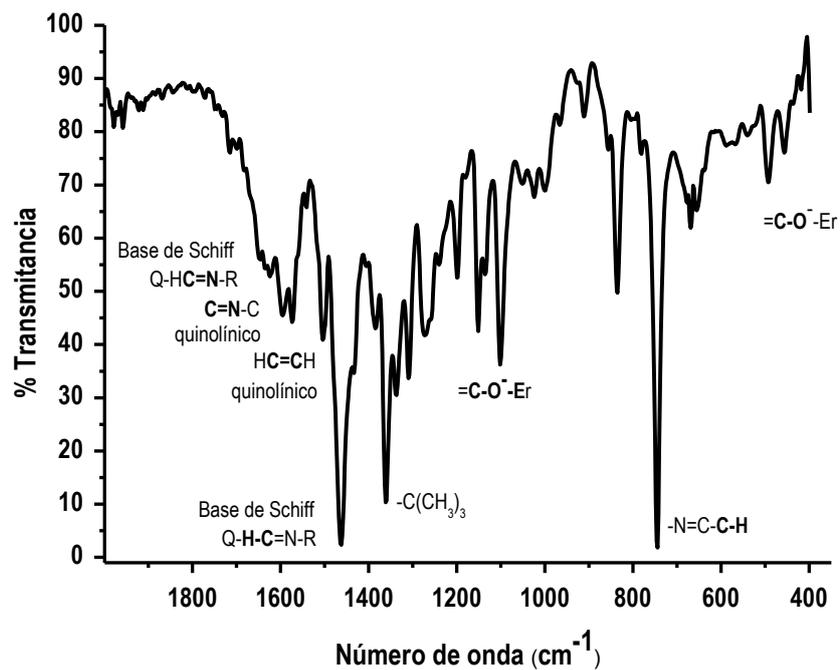
La banda mediana a 1385 cm^{-1} y la banda fuerte a 1361 cm^{-1} debidas a la deformación asimétrica del grupo terbutilo, se observan mejor definidas en el espectro del complejo **1** con respecto al **L2**. A 1338 y 1309 cm^{-1} las bandas medianamente fuertes corresponden a la flexión simétrica de este grupo [García I. y Ramírez F. de M., 2010].

La banda débil observada en el espectro del ligante a 1595 cm^{-1} , se intensifica en el del complejo **1** y la de 1569 cm^{-1} es la desplazada 5 cm^{-1} hacia el rojo con respecto a la del **L2** mientras que la de 1558 cm^{-1} se convierte en un hombro, la de 1541 cm^{-1} intensa en el ligante es débil pero definida en el complejo. Estas bandas corresponden a estiramientos del grupo imina de la parte quinolínica del ligante, los cambios en la estructura de las bandas manifiestan la interacción con el ion metálico erbio. La banda muy fuerte observada a 745 cm^{-1} corresponde a la deformación fuera del plano del grupo quinolínico (**-N=C-C-H**), y las bandas del ligante a 731 y 720 cm^{-1} desaparecen.

Se observa de 1683 a 1624 cm^{-1} bandas medianas correspondientes a los estiramientos del grupo imina del grupo base de Schiff. En el complejo se observa una banda muy fuerte a 1462 cm^{-1} y otra mediana a 1433 cm^{-1} ambas asociadas a la deformación del **C-H** de este grupo imina, estas bandas ligeramente desplazadas son menos definidas en **L2** y la banda a 1484 cm^{-1} presente en el espectro de **L2** desaparece en el complejo, lo que indica un cambio de simetría molecular de **L2** por la fuerte coordinación a través de sus iminas al ion metálico [Platas C., et al. 2003; Lucas J., 2016].



a)



b)

Figura 20. a) Espectro IR del complejo 1. * Dióxido de carbono, b) Región de 2000 a 350 cm^{-1} .

Tabla 4.3. Frecuencias vibracionales en el IR del ligante L2, la sal de erbio y el complejo 1.

FRECUENCIAS VIBRACIONALES EN EL INFRARROJO (nm)			
Grupo Funcional	Sal de Cloruro de Erbio	Ligante L2	Complejo 1
Agua de hidratación	3311f(e), 1622m-f(de)		
Agua de red	376mf(fle), 368mf(fle)		
=C-O-H (quinolínico y base de Schiff)		3383d(e), 3361d(e)	
H-C=N (anillo piridínico)		3060md(e)	3061m-m(e)
-CH ₃ , CH=CH, C-H		2956m(e _{asim}), 2909m-m(e _{sim}), 2865m-m(e _{sim})	2954m-f (e _{asim}), 2909m(e _{sim}), 2867m(e _{sim})
HC=CH		1520m(e), 1508m-f(e), 1499m(e),	1504m(e)
=C-O-H (fuera del plano) Base de Schiff y quinolínicos		606mf(de), 590mf(de), 578f(de)	
C=N-C (quinolínico: Q)		1569m(e), 1558m(e), 1541m(e),	1595hm(e), 1574m(e)
Q-HC=N-R (Base de Schiff)		1683m-m(e), 1672m-m(e), 1651m-m(e), 1635m-m(e)	1683m-m(e), 1647m-m(e), 1634m-m(e), 1624m-m(e)
Q-H-C=N-R (Base de Schiff)		1484m-m(de), 1436m-m(de), 1460m-f(de)	1462mf(de), 1433m-m(de)
Agua de coordinación	3195mf(e), 423mf(e), 391mf(e)		
=C-O-H (fuera del plano)		689d(e), 680d(e), 670d(e), 670d(e), 644m-m(e), 546m-m(e), 522m-m(e)	
=CO → Er			678m-m(e), 669m-m(e), 656m-m(e), 638m-m(e), 589md(e), 568md(e), 540md(e)
Cl → Er	594f (e),		
Terbutilo (-C(CH ₃) ₃)		1389m(de _{asim}), 1374m(de _{asim}), 1361m(de _{asim}), 1338m- m(fle _{sim}), 1328m(fle _{sim})	1385m(de _{asim}), 1361f(de _{asim}), 1338m-f(fle _{sim}), 1309m-f(fle _{sim})
=C-O-H		1296m(fle), 1272m(fle), 1242f(fle), 1226m(fle), 1203m-f(fle), 1163d(e), 1121m-m(e), 1081d(e), 1058hmd(e), 1027d(e)	
=C-O → Er			1272m(fle), 1259hm(fle), 1240m-m (fle), 1152m(e), 1136m(e), 1101m-f(e), 1052d(e), 1024d(e), 1000d(e)
-N=C-C-H (fuera del plano) quinolínico		758f(de), 731d(de), 720m(de)	745mf(de)
=C-OH (en el plano)		504m-m(fle), 476d(fle), 441d(fle), 423md(fle), 398md(fle), 377md(fle)	
=C-O → Er (en el plano)			493md(fle), 457md(fle), 437md(fle), 418md(fle)

e: estiramiento, de: deformación, fle: flexión, mf: muy fuerte, f: fuerte, m-f: medianamente fuerte, m: mediana, m-m: medianamente mediana, m-d: medianamente débil, d: débil, md; muy débil y h: hombro.

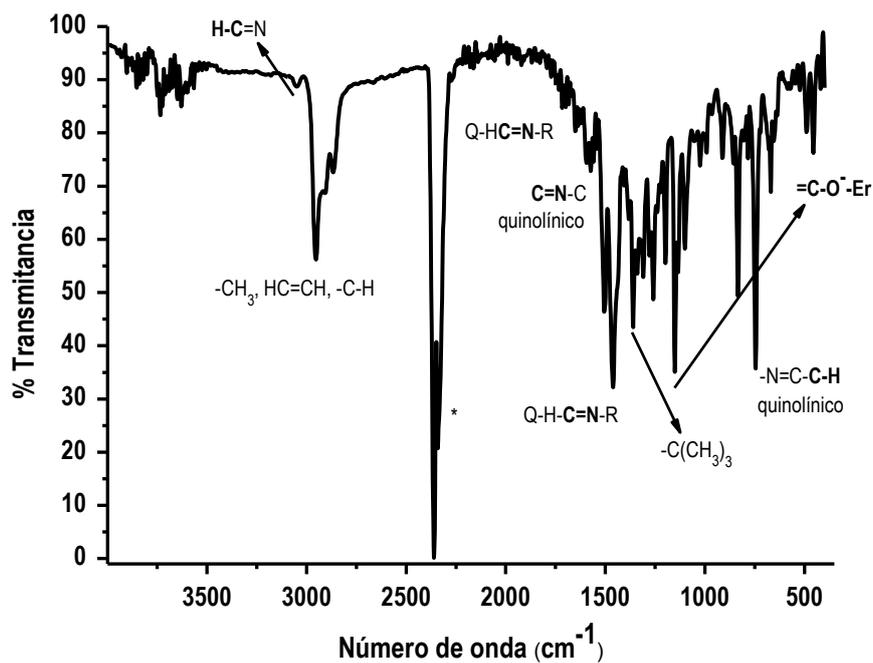
Capítulo 4: Resultados y discusión

En los espectros del complejo **2** (figura 21) donde no hay agua coordinada al erbio puede observarse la ausencia del doblete y de todas las debidas a vibración OH, las vibraciones de este complejo, se muestran en la tabla 4.4. Se observa en éste a 3048 cm^{-1} una banda débil perteneciente al anillo piridínico del grupo quinolínico pero desplazada 12 cm^{-1} hacia el rojo con respecto a su posición en el ligante y como consecuencia de la interacción del nitrógeno con el ion metálico (**H-C=N**) [Socrates G., 2004].

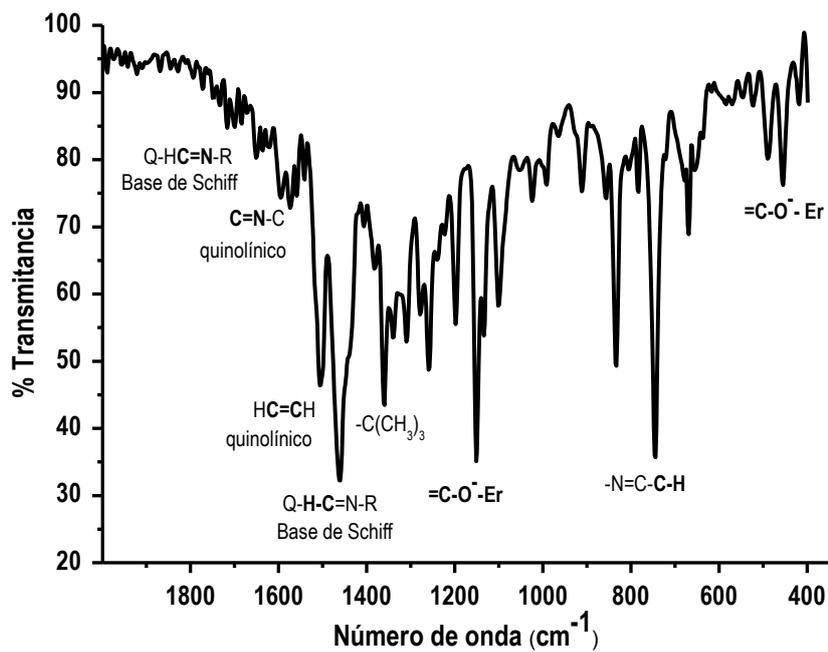
La frecuencia vibracional fuerte a 1151 cm^{-1} se desplaza 12 cm^{-1} hacia el rojo con respecto al **L2**, la mediana 1135 cm^{-1} se desplaza 14 cm^{-1} hacia el azul y la frecuencia vibracional del **L2** a 1081 cm^{-1} desaparece en este complejo, estas frecuencias corresponden al estiramiento de los grupos **=C-O**. Las bandas a 1296 y 1203 cm^{-1} del **L2** desaparece en el complejo **2**, mientras que las bandas a 1258 y 1241 cm^{-1} aumentan su intensidad con respecto al ligante y la banda a 1241 cm^{-1} pierde intensidad, éstas debidas a la flexión de los grupos **=C-O**. Las bandas débiles a 1053 y 1024 cm^{-1} debidas al estiramiento del **=C-O** están desplazadas 5 y 3 cm^{-1} hacia el rojo con respecto a las del **L2**, como consecuencia de su enlace al erbio [Xianghong W., 2008]. Se observa una banda débil pero definida a 992 cm^{-1} que es nueva y debida a la vibración de estiramiento **=C-O** coordinado.

La banda mediana a 1508 cm^{-1} se define, esta banda es debida al estiramiento del grupo **HC=CH**. No aparecen las bandas del ligante a 1520 y 1499 cm^{-1} en este complejo. La banda mediana a 1383 cm^{-1} (desplazada 6 cm^{-1} hacia el rojo) y la fuerte a 1361 cm^{-1} se observan más definidas en este espectro con respecto al **L2**, éstas se deben a la deformación asimétrica del terbutilo y a 1339 y 1310 cm^{-1} (desplazada 18 cm^{-1} hacia el rojo) debidas a la flexión simétrica del mismo grupo. [García I. y Ramírez F. de M., 2010]. La banda del ligante a 1374 cm^{-1} desaparece.

La banda a 731 cm^{-1} que aparece en el ligante, no se observa como tal en el complejo **2**, sino como una banda muy fuerte a 745 cm^{-1} es decir desplazada 13 cm^{-1} hacia el rojo con respecto al ligante. La banda a 720 cm^{-1} del **L2**, en el complejo **2** pierde su definición y se observa como un hombro débil a 721 cm^{-1} , estas dos bandas son asociadas a la deformación fuera del plano del grupo quinolínico (**-N=C-C-H**).



a)



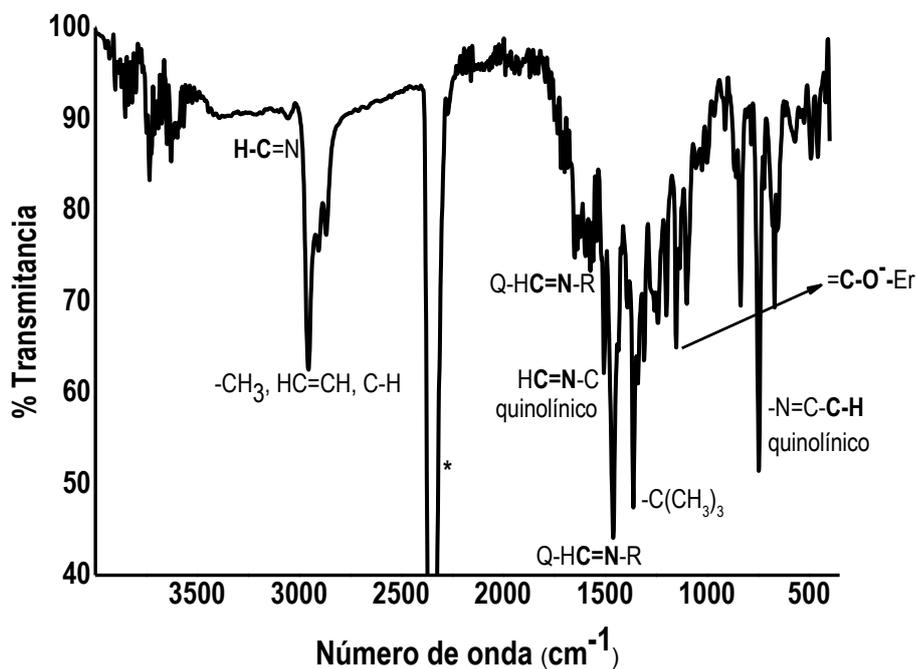
b)

Figura 21. a) Espectro IR del complejo 2. * Dióxido de carbono, b) Región de 2000 a 350 cm^{-1} .

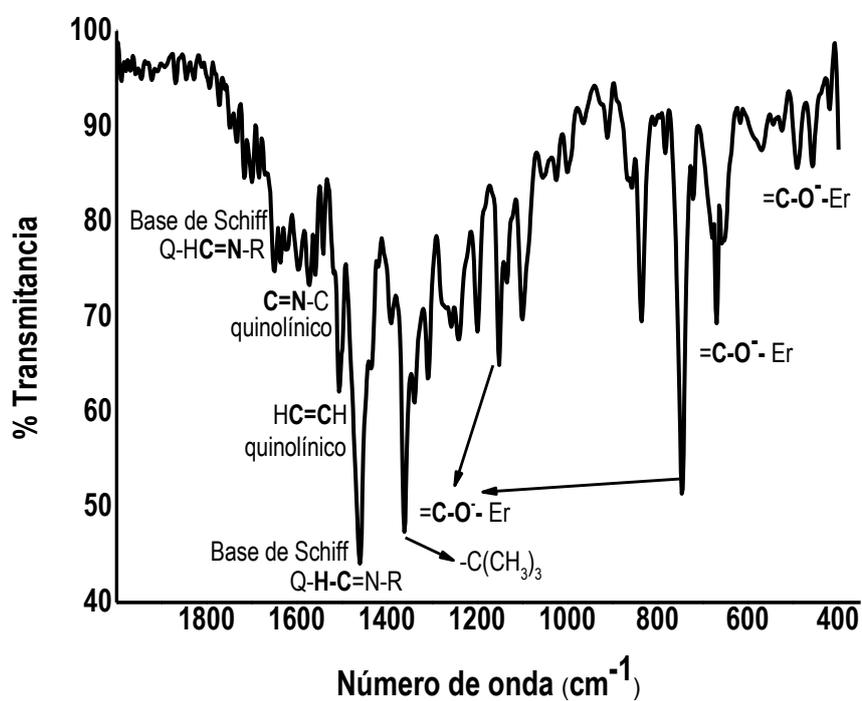
Tabla 4.4. Frecuencias vibracionales en el IR del ligante L2 y el complejo 2.

FRECUENCIAS VIBRACIONALES EN EL INFRARROJO (nm)		
Grupo Funcional	Ligante L2	Complejo 2
=C-O-H (quinolínico y base de Schiff)	3383d(e), 3361d(e)	
H-C=N (anillo piridínico)	3060md(e)	3048d(e)
-CH ₃ , CH=CH, C-H	2956m(e _{asim}), 2909m-m(e _{sim}), 2865m-m(e _{sim})	2953m-f(e _{asim}), 2906m(e _{sim}), 2867m-m(e _{sim})
HC=CH	1520m(e), 1508m-f(e), 1499m(e),	1508m(e)
=C-O-H (fuera del plano) Base de Schiff y quinolínicos	606mf(de), 590mf(de), 578f(de)	
C=N-C (quinolínico: Q)	1569m(e), 1558m(e), 1541m(e),	1594m(e), 1574m(e), 1559 m(e), 1541m(e)
Q-HC=N-R (Base de Schiff)	1683m-m(e), 1672m-m(e), 1651m-m(e), 1635m-m(e)	1671m-m(e), 1650m-m(e), 1636m-m(e), 1623 m-m(e)
Q-H-C=N-R (Base de Schiff)	1488m-m(de), 1436m-m(de), 1460m-f(de)	1463mf(de), 1440hf(de)
=C-O-H (fuera del plano)	689d(e), 680d(e), 670d(e), 670d(e), 644m-m(e), 546m-m(e), 522m-m(e), 504 m-m(e)	
=C → OEr		678d(e), 669d(e), 656d(e), 638d(e), 585md(e), 571md(e), 546 md(e), 523 md(e)
Terbutilo (-C(CH ₃) ₃)	1389m(de _{asim}), 1374m(de _{asim}), 1361m(de _{asim}), 1338m(fle _{sim}), 1328m(fle _{sim})	1383m(de _{asim}), 1361f(de _{asim}), 1339m-f(de _{asim}), 1310m-f(fle _{sim})
=C-O-H	1296m(fle), 1272m(fle), 1226m(fle), 1242f(fle), 1203m-f(fle), 1163d(e), 1121m-m(e), 1081d(e), 1058hmd(e), 1027d(e)	
=C-O → Er		1278m-m(fle), 1258m-f(fle), 1241m-m(fle), 1151mf(e), 1135m(e), 1053d(e), 1024d(e), 992d(e)
-N=C-C-H (fuera del plano) Quinolínico	758f(de), 731d(de), 720m(de)	745mf(de), 721hd(de),
=C-OH (en el plano)	476d(fle), 441d(fle), 423md(fle), 398md(fle), 377md(fle)	
=C → OEr (en el plano)		490d(fle), 455d(fle), 418d(fle)

e: estiramiento, de: deformación, fle: flexión, mf: muy fuerte, f: fuerte, m-f: medianamente fuerte, m: mediana, m-m: medianamente mediana, m-d: medianamente débil, d: débil, md; muy débil y h: hombro.



a)



b)

Figura 22. a) Espectro IR del complejo 3. * Dióxido de carbono, b) Región de 2000 a 350 cm^{-1} .

Capítulo 4: Resultados y discusión

En el espectro del complejo **3** se puede observar (figura 22) una banda débil a 3054 cm^{-1} desplazada 8 cm^{-1} hacia el rojo con respecto al ligante debido a la interacción del nitrógeno (**H-C=N**) con el ion metálico [Socrates G., 2004]. Alrededor de 3200 cm^{-1} hay una banda muy débil debida a agua coordinada pero que por sus características permite observar la ausencia de grupos fenólicos de los quinolínicos y de la base de Schiff, esto se confirma por la ausencia de la banda fuerte a 606 cm^{-1} asociada a vibraciones de enlaces fenólicos en **L2** en el espectro. Las frecuencias vibracionales se muestran en la tabla 4.5. La banda a 1296 cm^{-1} débil debido a la vibración **C-OH** de **L2** también desaparece en el complejo **3** y la de 1272 cm^{-1} se observa como un hombro mediano a 1274 cm^{-1} . La banda mediana a 1151 cm^{-1} y las de 1135 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} corresponden al estiramiento de los grupos **=C-O** ya coordinados [Xianghong W., 2008]. A 490 , 456 , y 418 cm^{-1} se observan tres bandas débiles asociadas a la flexión en el plano del mismo grupo. Las bandas 490 y 456 cm^{-1} presentan la misma intensidad y simetría que el ligante, pero en el complejo **3** las bandas se observan más anchas. Se observa una banda a 1000 cm^{-1} debida al estiramiento **=C-O** coordinado.

Entre 2955 y 2868 cm^{-1} , se observan tres bandas debidas al estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos metilos y **H-C=C-H** de los fenilos. La banda mediana a 1505 cm^{-1} se define y es debida al estiramiento del grupo **H-C=C-H**, las bandas del ligante a 1520 y 1499 cm^{-1} desaparecen. La banda mediana a 1390 cm^{-1} y la muy fuerte a 1362 cm^{-1} son asociadas a la deformación asimétrica del grupo terbutilo. A 1339 y 1308 cm^{-1} las bandas medianas se deben a la flexión simétrica del mismo grupo, la segunda banda se encuentra desplazada 20 cm^{-1} hacia el rojo [García I. y Ramírez F. de M., 2010]. La banda muy débil a 1596 cm^{-1} del ligante aumenta en absorbancia y las medianas (tabla 3) conservan su intensidad en el complejo y se desplazan ligeramente. Los cambios en la estructura de las bandas se deben a la coordinación del nitrógeno con el ion metálico. La banda fuerte a 746 cm^{-1} (desplazada 12 cm^{-1} hacia el rojo) y la banda débil a 720 cm^{-1} se asocian a la deformación fuera del plano del grupo quinolínicos (**-N=C-C-H**), estas bandas se observan más definidas en el complejo con respecto al ligante. La banda a 731 cm^{-1} desaparece en este complejo.

Las frecuencias vibracionales medianas de 1670 a 1622 cm^{-1} corresponden a los estiramientos del grupo imina de la base de Schiff. En el complejo **3** se observa una banda muy fuerte a 1461 cm^{-1} , una fuerte a 1434 cm^{-1} y otra mediana a 1420 cm^{-1} , asociadas a la deformación **C-H** del grupo imina de la base de Schiff. La banda a 1488 cm^{-1} presente en el espectro de **L2** desaparece en el complejo **3**, lo que indica un cambio de simetría molecular de **L2** por su fuerte coordinación a través de las iminas al ion metálico [Platas C., et al. 2003; Lucas J., 2016].

Tabla 4.5. Frecuencias vibracionales en el IR del ligante **L2** y el complejo **3**.

FRECUENCIAS VIBRACIONALES EN EL INFRARROJO (nm)		
Grupo Funcional	Ligante L2	Complejo 3
=C-O-H (quinolínico y base de Schiff)	3383d(e), 3361d(e)	
H-C=N (anillo piridínico)	3060md(e)	3054d(e)
-CH ₃ , CH=CH, C-H	2956m(e _{asim}), 2909m-m(e _{sim}), 2865m-m(e _{sim})	2955m-f(e _{asim}), 2906m(e _{sim}), 2868m(e _{sim})
HC=CH	1520m(e), 1508m-f(e), 1499m(e),	1505m-f(e)
=C-O-H (fuera del plano) Base de Schiff y quinolínicos	606mf(de), 590mf(de), 578f(de)	
C=N-C (quinolínico: Q)	1569m(e), 1558m(e), 1541m(e),	1596m(e), 1572m(e), 1559m(e), 1541m(e), 1517m(e)
Q-HC=N-R (Base de Schiff)	1683m-m(e), 1672m-m(e), 1651m-m(e), 1635m-m(e)	1670m(e), 1650m(e), 1635m(e), 1622m(e)
Q-H-C=N-R (Base de Schiff)	1488m-m(de), 1436m-m(de), 1460m-f(de)	1461mf(de), 1434f(de), 1420m-m(de)
=C-O-H (fuera del plano)	689d(e), 680d(e), 670d(e), 670d(e), 644m-m(e), 546m-m(e), 522m-m(e), 504 m-m(e)	
=CO → Er		679m(e), 669m-f(e), 656m(e), 591hmd(e), 570d(e), 543md(e), 525md(e)
Terbutilo (-C(CH ₃) ₃)	1389m(de _{asim}), 1374m(de _{asim}), 1361m(de _{asim}), 1338m(fle _{sim}), 1328m(fle _{sim})	1390m(de _{asim}), 1362mf(de _{asim}), 1339m- f(de _{sim}), 1308m-f(fle _{sim})
=C-O-H	1296m(fle), 1272m(fle), 1226m(fle), 1242f(fle), 1203m-f(fle), 1163d(e), 1121m-m(e), 1081d(e), 1058hmd(e), 1027d(e)	
=C-O → Er		1274hm(fle), 1258m(fle), 1241m(fle), 1151m- f(e), 1135m(e), 1100m(e), 1055d(e), 1025d(e), 1000d(e)
-N=C-C-H (fuera del plano) Quinolínico	758f(de), 731d(de), 720m(de)	746f(de), 720d(de)
=C-OH (en el plano)	476d(fle), 441d(fle), 423md(fle), 398md(fle), 377md(fle)	
=CO → Er (en el plano)		490d(fle), 456d(fle), 418d(fle)

e: estiramiento, de: deformación, fle: flexión, mf: muy fuerte, f: fuerte, m-f: medianamente fuerte, m: mediana, m-m: medianamente mediana, m-d: medianamente débil, d: débil, md; muy débil y h: hombro.

4.5. Análisis de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN-¹H)

En la figura 23, se muestra la estructura molecular del ligante **L2** donde se enumeran los protones para asignar los picos correspondientes a cada tipo de protón en su espectro de RMN-¹H. Los espectros RMN-¹H del ligante **L2** y de los complejos **1**, **2** y **3**, se presentan en las figuras 24A, 24B, 24C y 24D, respectivamente y sus asignaciones e integraciones se enlistan en las tablas 4.6, 4.7, 4.8 y 4.9, respectivamente.

El singulete del OH (1) de la parte quinolínica del ligante **L2** se observa a 8.93 ppm y del OH (28) de la base de Schiff se observa a 7.75 ppm porque tienen un ambiente químico diferente. El singulete a 2.04 ppm es remanente de H₂O en el ligante pero intercambiado con el deuterio del medio. El protón 2 del grupo fenílico vecino al OH de la parte quinolínica del ligante **L2**, se observa como un doblete a 8.31 y 8.28 ppm, el triplete correspondiente al protón 3 se observa a campo más alto a 7.48, 7.46 y 7.43 ppm. Se observa un doblete a 8.22 y 8.20 ppm correspondiente al protón 4 del grupo quinólico, mientras que el doblete correspondiente al protón 5 del grupo quinólico se observa a 7.14 y 7.12 ppm. El doblete a 7.27 y 7.26 ppm corresponde al protón 6 piridínico de la parte quinolínica.

El singulete correspondiente al protón del grupo imina (7) de la base de Schiff se observa a 7.36 ppm. Los picos singuletes del protón 8 y 18 del grupo fenílico de la base de Schiff del ligante se observan a 7.34 ppm y 7.33 ppm, respectivamente, la pequeña diferencia en la posición de los picos se debe a que el primero sufre mayor efecto electronegativo del N y OH de la base de Schiff y el terbutilo. A 1.28 ppm se observa un singulete correspondiente a 9 protones del terbutilo (9-17) y a 1.38 ppm se observa otro singulete correspondiente a los 9 protones del otro terbutilo (19-27) de la base de Schiff, el desplazamiento químico hacia campo bajo de los protones terbutilos (19-27) se debe a la influencia de la electronegatividad del oxígeno del fenol vecino, que desprotege los hidrógenos del terbutilo.

En las figuras 24B, 24C y 24D correspondientes a los espectros de RMN-¹H de los complejos puede notarse ensanchamiento de los picos observados como líneas en el espectro de **L2** (24A) antes de su interacción con el erbio. Esto se debe al efecto paramagnético del erbio que dependiendo del ligante ensancha sus picos protónicos y los desplaza por varios ppm a campo alto o bajo [Ramírez F. de M., et al., 1996]. Esto dificulta la asignación de picos y la integración de los mismos. Sin embargo, un análisis minucioso permitió hacer una asignación e integración adecuada de los picos de los tres complejos.

Tabla 4.6. Desplazamiento químico e integración de los picos protónicos (¹H) del ligante L2.

Protones	Desplazamientos (ppm)	Integración esperada	Integración obtenida
OH (Q)	Singulete, 8.93	1	1.11
OH (BS)	Singulete, 7.76	1	1.00
H2 (Q)	Doblete, 8.31, 8.28	1	1.28
H3 (Q)	Triplete, 7.48, 7.46, 7.43	1	1.44
H4 (Q)	Doblete, 8.22, 8.20	1	1.37
H5 (Q)	Doblete, 7.14, 7.12	1	1.08
H6 (Q)	Doblete, 7.27, 7.26	1	1.25
N=C-H7 (BS)	Singulete, 7.36	1	0.80
H8 y H18 fenilo (BS)	Singulete, 7.34 y Singulete, 7.33	2	1.87
Terbutilo vecino al grupo imina	Singulete, 1.28	9	8.78
Terbutilo vecino al OH	Singulete, 1.38	9	8.70
HDO*	Singulete, 2.04*	1*	0.86*
Total de protones		29	29.54

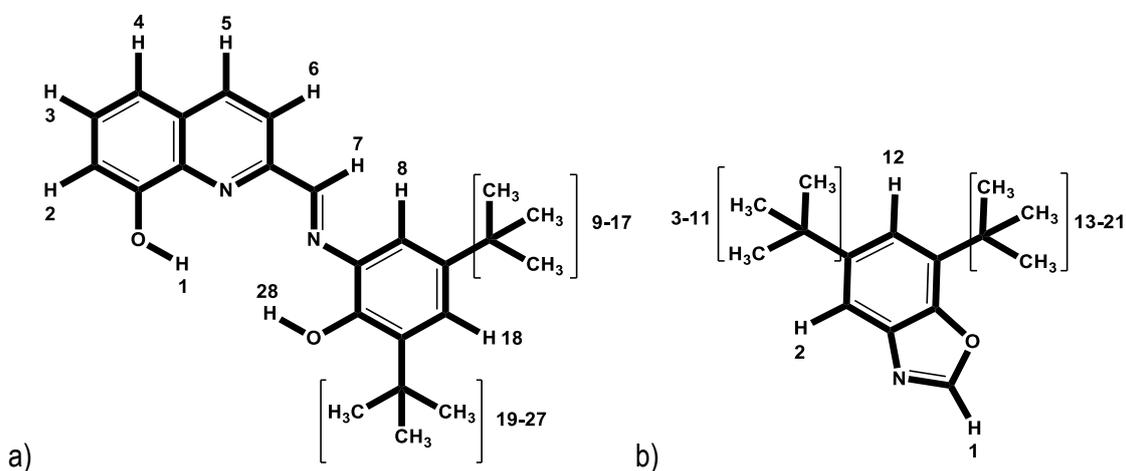


Figura 23. a) Estructura del ligante derivado quinolinico base de Schiff biterbutilado (QBSchiff-bit-(OH)₂) construida con el programa Chem Draw Ultra 12.0 y b) Estructura 5,7-di-ter-butilbencioxazol construida con el programa Chem Draw Ultra 12.0, encontrado por Análisis Elemental y Espectrometría de masas.

Capítulo 4: Resultados y discusión

En el espectro del complejo **1** (figura 24B), no se observan picos entre 7.7 y 8.9 ppm lo que demuestra la remoción de los hidrógenos fenólicos al formarse el complejo con el erbio. Los protones del grupo quinólico en el complejo se desplazan ligeramente pero principalmente se ensanchan. Los protones fenólicos de la base de Schiff también sufren ligeros desplazamientos. Por esta razón forman parte de la banda multiplete ancha que va de 7.2 a 7.8 ppm.

Un singulete compuesto por máximos a 3.69 y 3.71 ppm corresponden a los grupos iminas de la base de Schiff y la imina del 5,7-di-ter-butilbencioxazol (molécula encontrada por el análisis elemental del complejo) que en lo adelante se identificará como bencioxazol, que están desplazados por el enlace coordinado del erbio con la base de Schiff (3.69 ppm) y por la interacción de la imina del bencioxazol.

Con un máximo a 4.81 ppm se observa un singulete ancho asimétrico que claramente envuelve otros picos con ambiente químico ligeramente diferentes (tabla 4.7) que corresponde a los protones de tres moléculas de agua coordinadas al erbio y un -OH que neutraliza la tercera carga del erbio 3+ y que además se le coordina. Los singuletes correspondientes a los terbutilos (9-17 y 19-27) de **L2**, se observan ensanchados y reflejan el fuerte enlace de la base de Schiff al erbio paramagnético; los singuletes de los terbutilos 3-11 y 13-21 de la molécula bencioxazol, no son picos definidos sino máximos que le dan aspecto de un multiplete deformado.

La característica espectral y multiplicidad de picos observadas en el espectro del complejo **1**, refleja un ambiente químico propio de la interacción de un ligante y un bencioxazol con el erbio.

El espectro de RMN de hidrógeno demuestra un NC=9 en este complejo ya que revela que el bencioxazol también está coordinado al erbio.

En la figura 24C y la tabla 4.8, se muestra el espectro de RMN-¹H y las asignaciones protónicas e integraciones, respectivamente del complejo **2**. Lo primero de notar es la ausencia de picos entre 4.5 y 5 ppm que indica que el compuesto no presenta agua de coordinación. Es clara la ausencia de protones a 8.93 y 7.76 ppm en el espectro que demuestra la remoción de los 4H de los OH fenólicos. Puede notarse las características espectrales particulares de este complejo con dos ligantes coordinados 4(C-O⁻) que revelan el ambiente químico ligeramente diferente de cada ligante coordinado, particularmente debido a que la carga del grupo fenolato coordinado al erbio está neutralizada por un sodio.

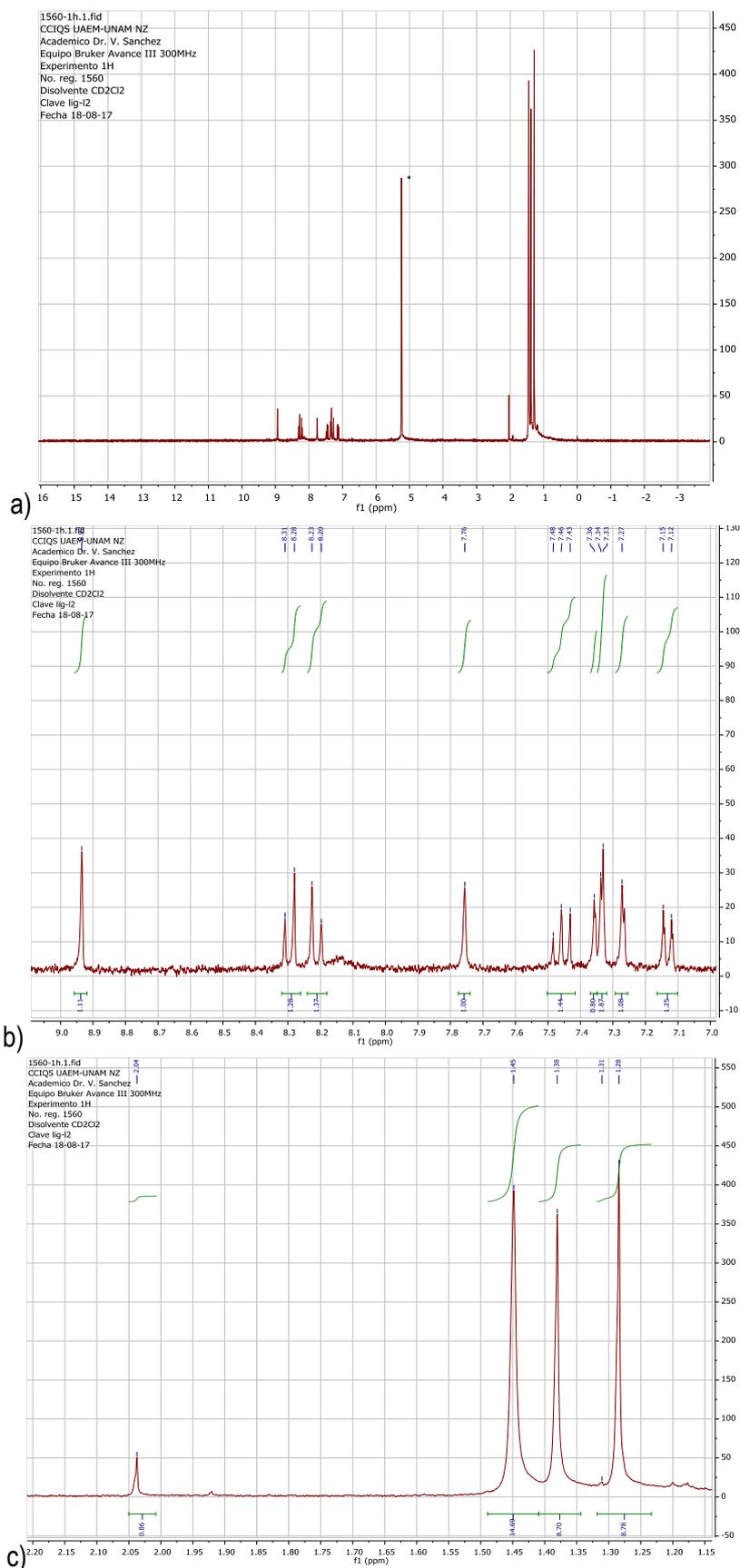


Figura 24A. a) Espectro RMN-¹H del ligante **L2**, b) Expansión del espectro de la región de 9 a 7 ppm, c) Expansión del espectro de la región de 2.20 a 1.15 ppm. * Protón residual del solvente CD₂Cl₂.

Capítulo 4: Resultados y discusión

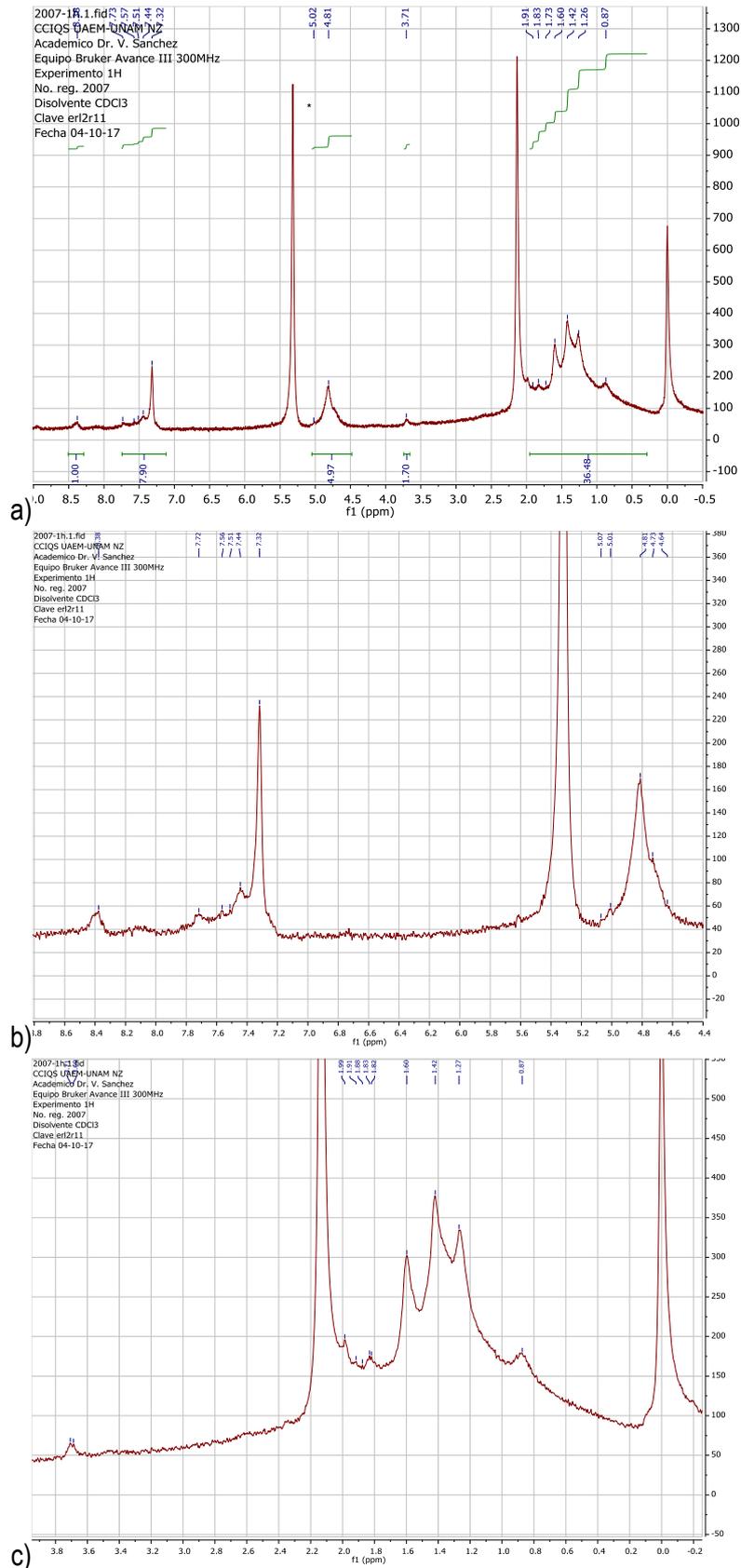


Figura 24B. a) Espectro RMN-¹H del complejo **1**, b) Expansión del espectro de la región de 8.8 a 4.4 ppm, c) Expansión del espectro de la región de 4 a -0.3 ppm. * Protón residual del solvente CD₂Cl₂.

Capítulo 4: Resultados y discusión

En la región de las iminas coordinadas del complejo **2** (3.56 a 3.78 ppm), se observa un pico con un máximo y dos inflexiones que revelan la presencia de tres iminas con ambientes químicos diferentes, dos corresponden a las dos iminas del **L2** y una a la imina del bencioxazol. El singulete ancho correspondiente al protón 2 (a, b) y 4 (a, b) se observa a 8.38 ppm desplazado a campo bajo, con respecto al ligante **L2**, un multiplete se observa de 7.85 a 7.15 ppm que corresponde a los protones 3 (a, b), 5 (a, b), 6 (a, b), 8 (a, b) y 18 (a, b) de los ligantes coordinados al erbio 3+ y a los protones 2 y 12 de la molécula bencioxazol también coordinada al erbio y que ya se sabía de su existencia en el complejo por su análisis elemental.

Los protones de los terbutilos se localizan en un multiplete asimétrico de 0.3 a 2 ppm. Dentro de este multiplete, los terbutilos 9-17 (a, b) y 19-27 (a, b) se observan como singuletes ensanchados, esto debido al efecto paramagnético del erbio y a 1.60 ppm el singulete corresponde a los dos terbutilos (3-11 y 13-21) de la molécula bencioxazol. Un pico definido a 10.21 ppm nuevo que integró para un protón corresponde a fenolato coordinado al erbio y reprotonado, el cual sufre menos efecto de protección electrónica y en consecuencia con desplazamiento químico a menor campo con respecto a un fenol del **L2** antes de la coordinación. El espectro de RMN de hidrógeno del complejo **2** revela que el bencioxazol también está coordinado al erbio, lo que demuestra un NC=9 para este complejo.

Los espectros correspondientes al complejo **3** se muestran en la figura 24D; en la tabla 4.9, se dan las asignaciones de sus protones. El singulete ancho correspondiente al protón 2 (a, b, c) y 4 (a, b, c) se observa a 8.39 ppm desplazado a campo bajo, con respecto al ligante **L2**, de 7.8 a 7.2 ppm se observa un multiplete el cual corresponde a los protones 3 (a, b, c), 5 (a, b, c), 6 (a, b, c), 8 (a, b, c) y 18 (a, b, c) de los ligantes coordinados al erbio 3+. La región de las iminas coordinadas también refleja el ambiente químico ligeramente diferente para cada ligante en su coordinación con el erbio.

Los protones de terbutilos 9-17 (a, b, c) y 19-27 (a, b, c) se observan como un multiplete deformado, esto debido al efecto paramagnético del erbio sobre sus 3 ligantes coordinados a él.

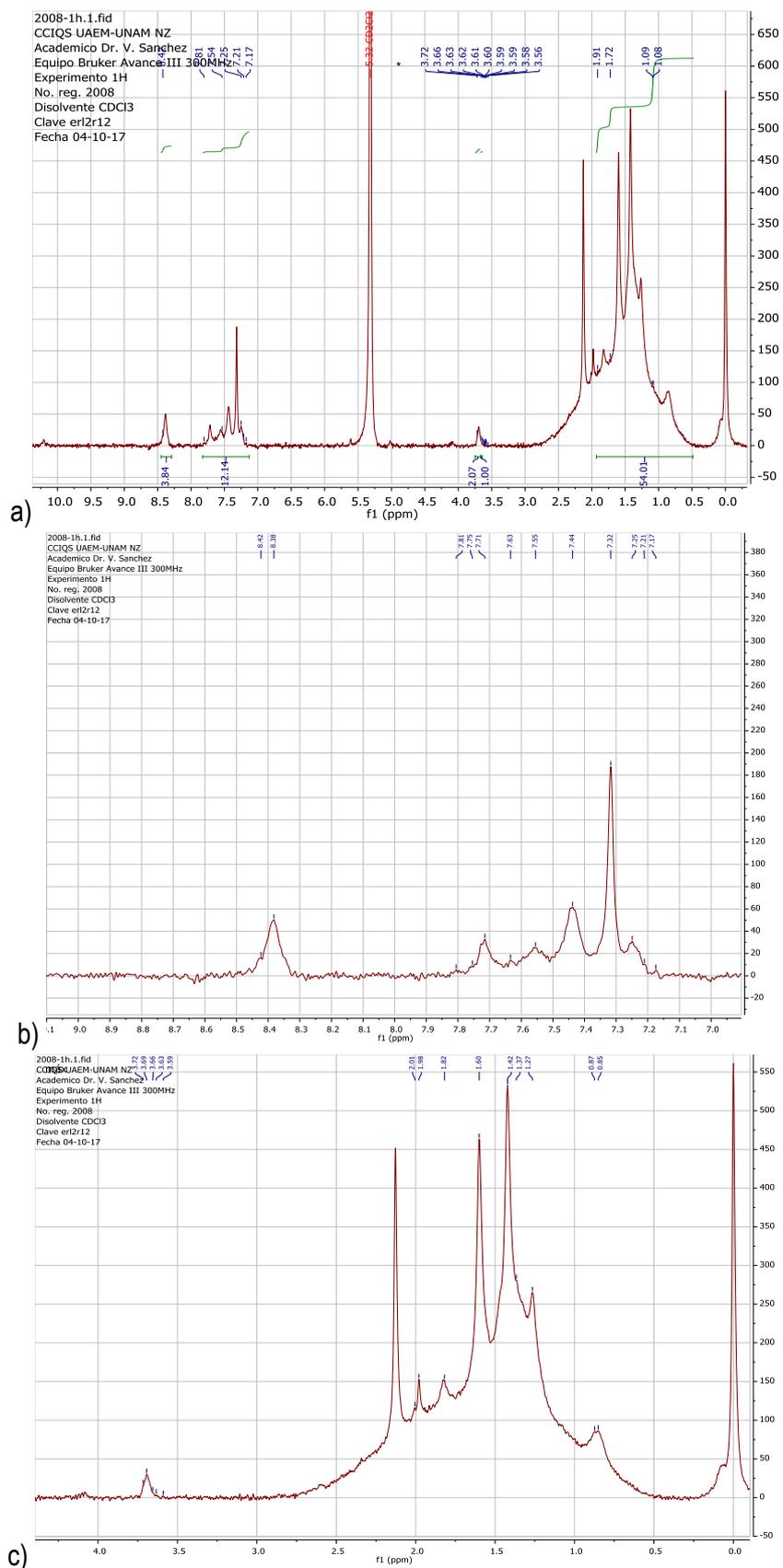


Figura 24C. a) Espectro de RMN-¹H del complejo **2**, b) Expansión del espectro de la región de 9.1 a 6.9 ppm, c) Expansión del espectro de la región de 5.0 a -0.5 ppm. * Protón residual del solvente CD₂Cl₂.

Capítulo 4: Resultados y discusión

Tabla 4.7. Desplazamiento químico e integración de los picos protónicos (^1H) del complejo 1.

Protones	Desplazamientos (ppm)	Integración esperada	Integración obtenida
H2(Q)	Singlete ancho; 8.38	1	1.00
H3(Q), H4(Q), H5(Q), H6(Q), H8 y H18 fenilo(BS); H2 y H12 (molécula bencioxazol)	Multiplete asimétrico, 7.72 _{máx.} , 7.56 _{máx.} , 7.51, 7.44, 7.32	6; 2	7.90
N=C-H7(BS); N=C-H1(molécula bencioxazol)	Singlete, 3.69 _{máx.} ; 3.71 _{máx.}	1; 1	1.70
Terbutilo 9-17 vecino al grupo imina, Terbutilo 19-27 vecino al fenolato; Terbutilos 3-11 y 13-21 (molécula bencioxazol)	Multiplete deformado, 1.99, 1.91, 1.88, 1.83, 1.82, 1.60 _{máx.} , 1.42 _{máx.} , 1.27 _{máx.} , 0.87	18; 18	36.48
(H ₂ O) ₃ coordinadas y -OH coordinado	Pico ancho, 5.07, 5.01, 4.81 _{máx.} ; 4.73, 4.64	5	4.97
Total de protones		52	52.05

Tabla 4.8. Desplazamiento químico e integración de los picos protónicos (^1H) del complejo 2.

Protones	Desplazamientos (ppm)	Integración esperada	Integración obtenida
H2 a,b(Q), H 4a,b(Q)	Singlete ancho, 8.42, 8.38 _{máx.}	2, 2	3.84
H3 a,b(Q), H5 a,b(Q), H6 a,b(Q), H8 a,b y H18 a,b fenilo(BS); H2 y H12(molécula bencioxazol)	Multiplete asimétrico, 7.81, 7.75, 7.71 _{máx.} , 7.63, 7.55 _{máx.} , 7.44 _{máx.} , 7.32 _{máx.} , 7.25 _{máx.} , 7.21, 7.17	10; 2	12.14
N=C-H7 a,b(BS); N=C-H1(molécula bencioxazol)	Pico ancho, 3.72, 3.69 _{máx.} , 3.66, 3.63, 3.59	2; 1	3.07
Terbutilos 9-17 a,b vecinos al grupo imina, Terbutilos 19-27 a,b vecinos al fenolato; Terbutilos 3-11 y 13-21 (molécula bencioxazol)	Multiplete asimétrico, 2.01, 1.98, 1.82, 1.60 _{máx.} , 1.42 _{máx.} , 1.37, 1.27 _{máx.} , 0.87, 0.85	36; 18	54.01
Fenil-OHcoor-Er enlace de hidrógeno	10.21	1	1.12
Total de protones		74	74.18

Tabla 4.9. Desplazamiento químico e integración de los picos protónicos (¹H) del complejo 3.

Protones	Desplazamientos (ppm)	Integración esperada	Integración obtenida
H2a, b, c (Q), H4a, b, c(Q)	Singlete ancho, 8.50, 8.44, 8.43, 8.39 _{máx} , 8.36, 8.33	6	7.54
H3a, b, c(Q), H5a, b, c(Q), H6a, b, c (Q), H8a, b, c y H18a, b, c fenilo(BS)	Multiplete asimétrico, 7.79, 7.77, 7.75, 7.72 _{máx} , 7.66, 7.64, 7.62, 7.57 _{máx} , 7.44 _{máx} , 7.32 _{máx} , 7.29, 7.26 _{máx}	15	13.50
N=C-H7a, b, c(BS)	Triplete deformado, 3.69 _{máx} , 3.56, 3.45	3	3.22
Terb. 9-17a, b, c vecinos al grupo imina, Terb.19-27a, b, c vecinos al fenolato	Multiplete deformado, 1.82, 1.60 _{máx} , 1.42 _{máx} , 1.36, 1.26 _{máx} , 0.88	54	53.66
H ₂ O coordinada	Singlete; 4.92	2	2.16
Total de protones		80	80.08

Comparativamente con los espectros de los complejos 1 y 2, el espectro del complejo 3 es más estructurado. En éste, se refleja la coordinación de los 3 ligantes al erbio y la ausencia del bencioxazol, lo cual era de esperarse ya que los 3 ligantes que se coordinan al erbio completa la máxima esfera de coordinación de un ion lantánido (NC= 12) pero con una extensión en NC por el agua coordinada al erbio y que sugiere un NC= 13 poco común en complejos de lantánidos o su estabilización con ésta quizás debida a que alguno de los enlaces de coordinación fenolato-erbio no sea tan fuerte como los otros. Los resultados de RMN-¹H en solución y de IR en sólido concuerdan bien para la estructura molecular de cada uno de los 3 complejos y la del ligante L2.

4.6. Análisis térmicos. Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para un análisis comparativo de los resultados térmicos del complejo 1 y del complejo 2, en la figura 25, se muestra el correspondiente a L2 y en la figura 26 los de la sal. Los gráficos DSC, incisos b) en todos los casos, indican los procesos exotérmicos y endotérmicos asociados al rompimiento y formación de enlaces, respectivamente, durante el proceso de descomposición térmica de los compuestos.

El ligante L2, se descompone térmicamente en dos etapas (tabla 4.10), en la primera, de acuerdo con la pérdida porcentual (85.92%) y mediante un proceso endotérmico-exotérmico (200-206 °C)

Capítulo 4: Resultados y discusión

se pierde la mayor parte del ligante a 285 °C quedando la fracción amínica en descomposición ($-\text{CH}_2\text{-CH}=\text{N}(\text{CH}_3)$) inestable que en una segunda etapa y con un cambio exotérmico a 295 °C, se descompone completamente a 350 °C (14.61%). Entre 600 y 1000 °C, hay una pérdida paulatina alrededor del 4% que no corresponde al compuesto posiblemente sea alguna impureza del crisol y empieza a descomponerse arriba de 400 °C mediante un proceso endotérmico-exotérmico.

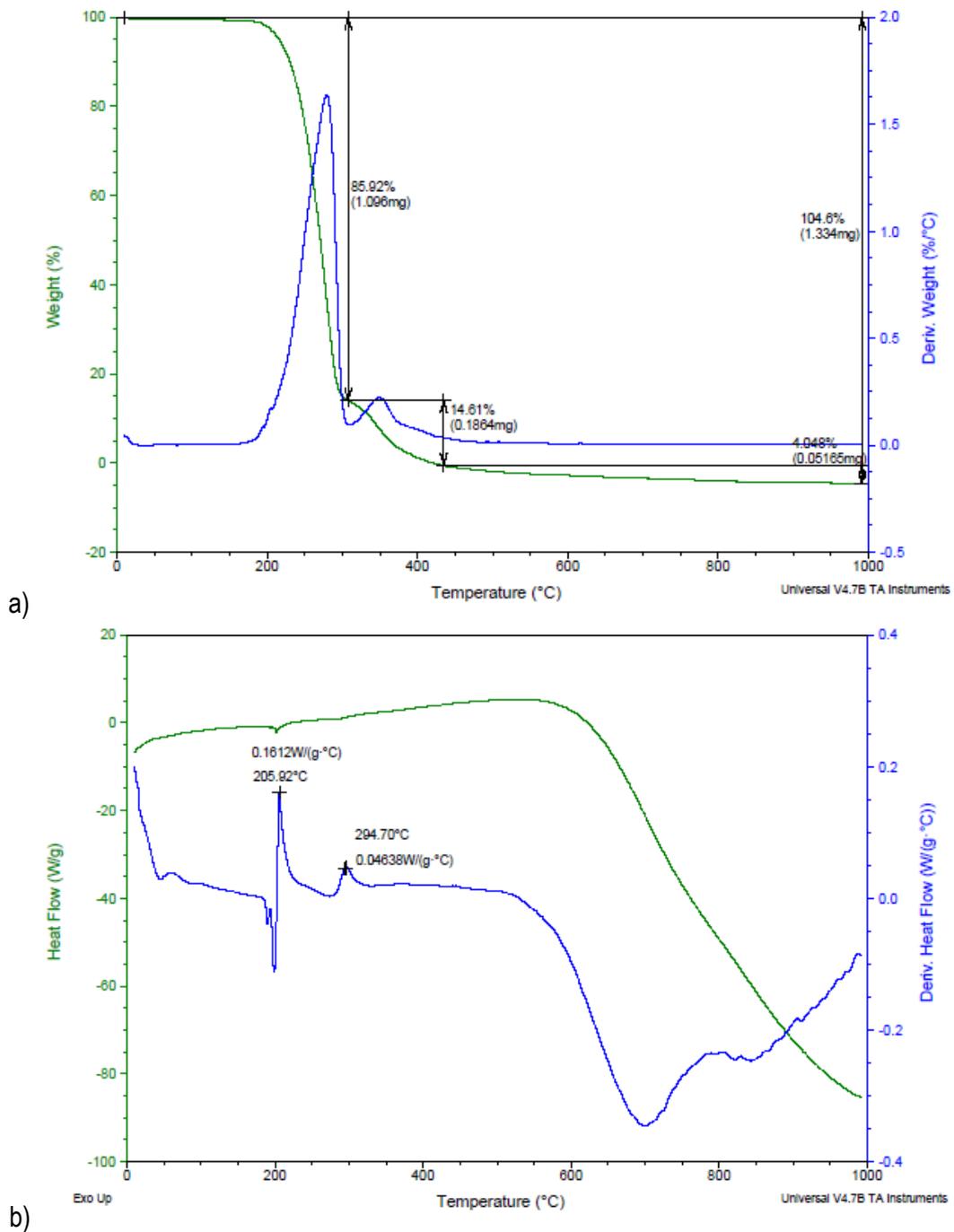


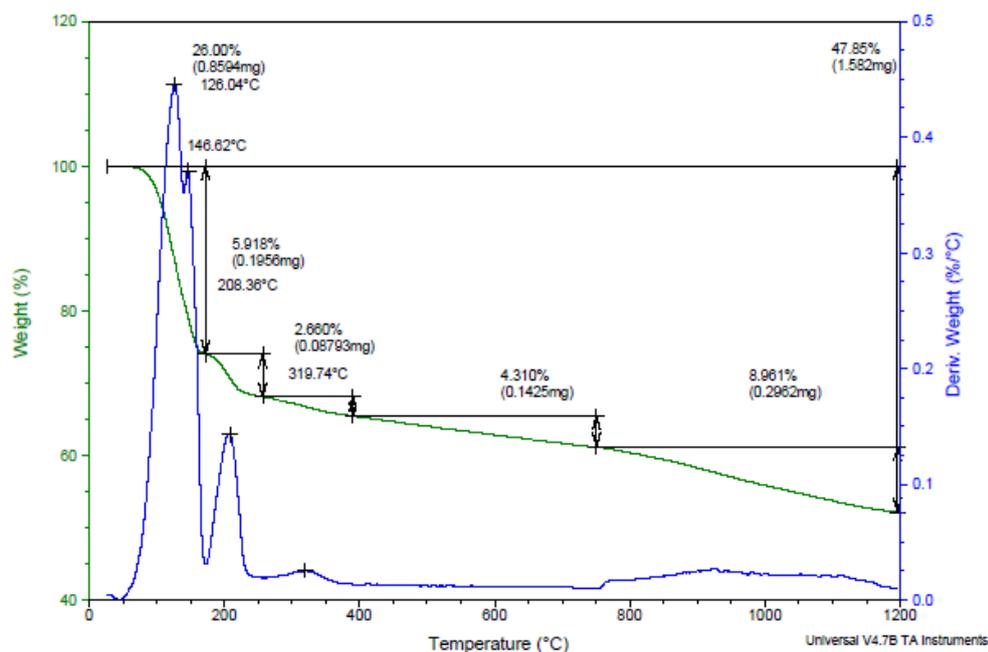
Figura 25. a) Termograma TGA del ligante L2 y b) Análisis térmico diferencial DSC.

Tabla 4.10. Etapas de pérdidas de los datos TGA y DSC del ligante L2.

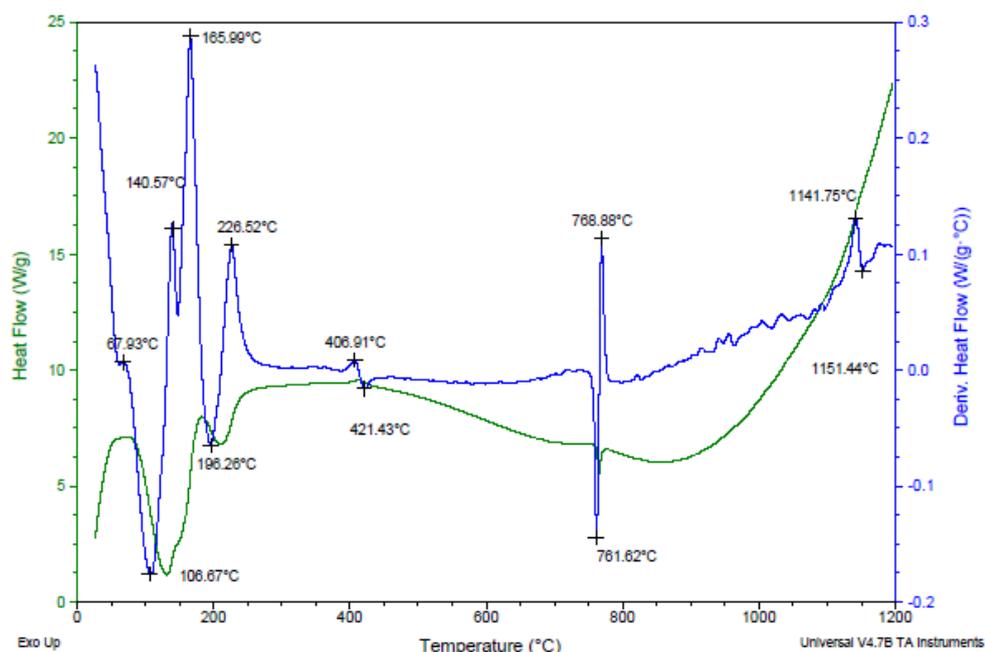
Compuesto	TGA				DSC	
	Pérdida de peso en % (experimental)	Fracción molecular perdida (g/mol)	Residuo molecular (g/mol)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	Proceso térmico
Molécula inicial: C ₂₄ H ₂₈ N ₂ O ₂ PM: 376.22 g/mol						
Fracción molecular perdida: C ₂₀ H ₂₁ N ₂ O ₂ PM: 321.39 g/mol	85.47	321.56	54.66	200-300	200 206	Endotérmico Exotérmico
Fracción molecular residual: C ₄ H ₇ PM: 55.01 g/mol	14.53	54.66		301-500	295	Exotérmico

Capítulo 4: Resultados y discusión

La descomposición térmica de la sal $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ocurre básicamente en 3 etapas (tabla 4.11) y se muestra en la figura 26, a 107 °C, se observa la pérdida de una molécula de agua de hidratación, dos moléculas de HCl y desprendimiento de hidrógeno, esto se refleja en un proceso exotérmico-endotérmico entre 140-160 °C, en una segunda etapa a 208 °C, se pierde una molécula de agua de coordinación e hidrógeno. A partir de 200 °C hasta 1200 °C (tercera etapa) se pierden 4 oxígenos mediante cambios endotérmicos-exotérmicos. Enseguida de estos cambios, el residuo que queda es una molécula de ErCl.



a)



b)

Figura 26. a) Termograma TGA de la sal de erbio $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y b) Análisis térmico diferencial DSC.

Tabla 4.11. Etapas de pérdidas de los datos TGA y DSC de la sal de erbio $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Compuesto	TGA				DSC	
	Pérdida de peso en % (experimental)	Fracción molecular perdida (g/mol)	Residuo molecular (g/mol)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	Proceso térmico
Molécula inicial: $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, PM: 381.71 g/mol						
Fracción molecular perdida: $\text{H}_2\text{O} + (\text{HCl})_2 + 5\text{H}$ PM: 95.98 g/mol	25	95.43	286.28	126- 169	68, 141 107, 111	Exotérmico Endotérmico
Fracción molecular residual: $\text{H}_2\text{O} + \text{HOErClO}_3$ PM: 285.73 g/mol						
Fracción molecular perdida: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}$ PM: 19.02 g/mol	5.918	22.59	263.69	170- 319	166, 227 196	Exotérmico Endotérmico
Molécula residual: ErClO_4 PM: 266.71 g/mol						
Fracción molecular perdida: 4O PM: 63.99 g/mol	15.931	60.81	202.88	320-1200	407, 769, 1142 421, 762, 1151	Exotérmico Endotérmico
Fracción molecular residual: ErCl PM: 202.71 g/mol Peso porcentual residual calculado: 53.11% Peso porcentual residual experimental: 52.15%						

Capítulo 4: Resultados y discusión

La figura 27 muestra el TGA y DSC correspondiente al complejo **1**. Las pérdidas se muestran en la tabla 4.12. La descomposición de este complejo ocurre en 4 etapas. En la primera etapa se pierde una molécula de peróxido de hidrógeno. En la segunda etapa se pierde el medio de sal y cloroformo del compuesto, una molécula de agua y empieza a descomponerse la molécula de bencioxazol con desprendimiento de hidrógeno. En la tercera etapa, se pierde el resto de la molécula del bencioxazol y empieza la descomposición de la base de Schiff del ligante **L2**.

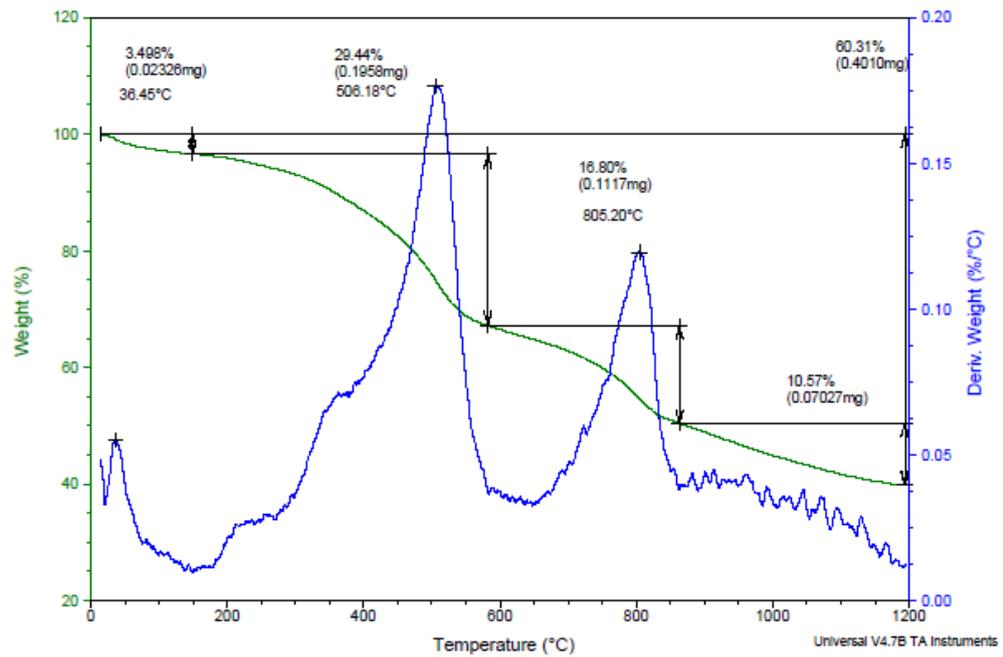
En la cuarta etapa, empieza la descomposición de la parte quinolínica de **L2** y se descompone prácticamente toda la base de Schiff mediante un proceso exotérmico y la formación del residuo mediante un proceso endotérmico ya que se requiere calor para formar la especie residual. Así a 1200 °C, el residuo es $C_{11}H_7NO_2ErOH$.

En la figura 2, se muestra el TGA y DSC correspondiente al complejo **2**, en este caso se calentó hasta 1300 °C. La tabla 4.13 revela 6 etapas de descomposición para este complejo. Inicia con la descomposición de una de las bases de Schiff posiblemente por la parte fenolato neutralizada con sodio e inicia la descomposición del dierbutil-bencioxazol que en la segunda etapa se pierde completamente. En la tercera etapa continúa descomponiendo el fenolato de la base de Schiff. En la cuarta etapa, se pierde el resto de la base de Schiff de uno de los ligantes e inicia la descomposición de la base de Schiff del otro ligante. En la quinta etapa, se pierde el resto de la base de Schiff y se fracciona la quinolina del grupo quinolínico del ligante en descomposición. En la última etapa se pierde una parte quinolina y el erbio se oxida parcialmente como lo revela el fuerte cambio endotérmico-exotérmico-exotérmico entre 700 y 1300 °C.

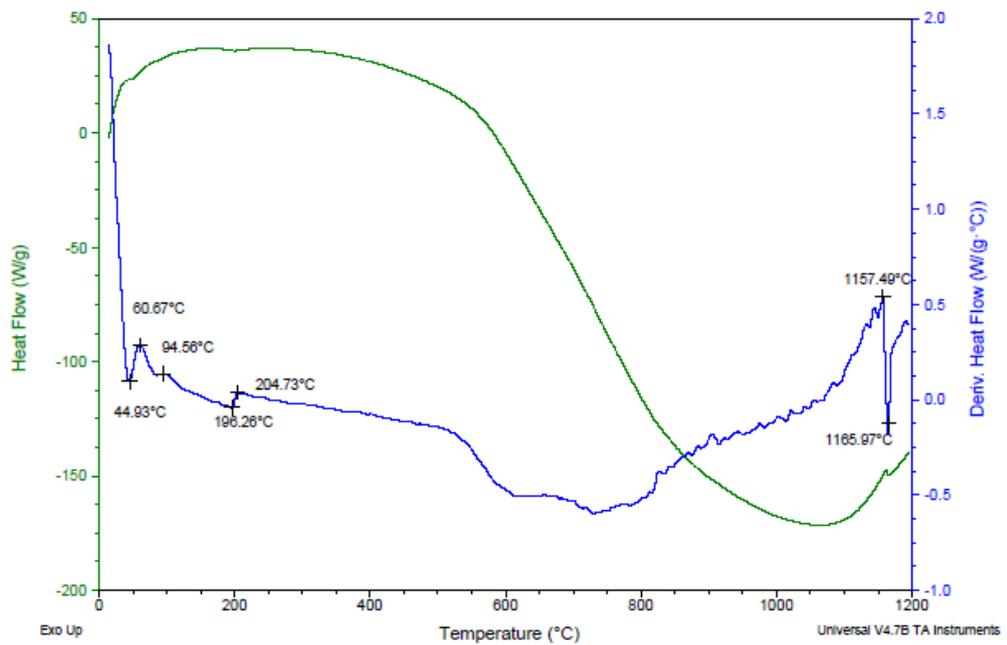
El residuo resulta ser un grupo quinolínico coordinado a un erbio parcialmente oxidado que a temperaturas más altas eventualmente dará origen al óxido de erbio.

Tabla 4.12. Etapas de pérdidas de los datos TGA y DSC del complejo 1.

Compuesto	TGA				DSC	
	Pérdida de peso en % (experimental)	Fracción molecular perdida (g/mol)	Residuo molecular (g/mol)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	Proceso térmico
Molécula inicial: $[C_{24}H_{26}N_2O_2ErOH(H_2O)_3C_{15}H_{21}NO] \cdot 1/2CHCl_3 \cdot 1/2NaCl$, PM: 933.04 g/mol						
Fracción molecular perdida: $(H_2O)_2$, PM: 34.015 g/mol	3.498	32.64	900.4	50-150	60.67, 94.56	Exotérmico
Fracción molecular residual: $[C_{24}H_{28}N_2O_2ErOH(H_2O)C_{15}H_{21}NO] \cdot 1/2CHCl_3 \cdot 1/2NaCl$, PM: 899.025 g/mol						
Fracción molecular perdida: $1/2CHCl_3 + 1/2NaCl + H_2O + H_2 + C_{12}H_{21}$, PM: 274.24 g/mol	29.44	274.69	625.71	151- 506	196.26 204.73	Endotérmico Exotérmico
Fracción molecular residual: $[C_{27}H_{27}N_3O_3ErOH]$ PM: 625.79 g/mol						
Fracción molecular perdida: $C_9H_{18}ON$, PM: 156.25 g/mol	16.80	156.75	468.96	507-860	835	Exotérmico
Fracción molecular residual: $C_{18}H_9N_2O_2ErOH$, PM: 469.54 g/mol						
Fracción molecular perdida: C_7H_2N PM: 100.09 g/mol	10.57	98.63	370.33	861-1200	1157.49 1165.97	Exotérmico Endotérmico
Molécula residual: $C_{11}H_7NO_2ErOH$, PM: 369.44 g/mol Peso porcentual residual experimental: 39.69% Peso porcentual residual teórico: 39.60%						

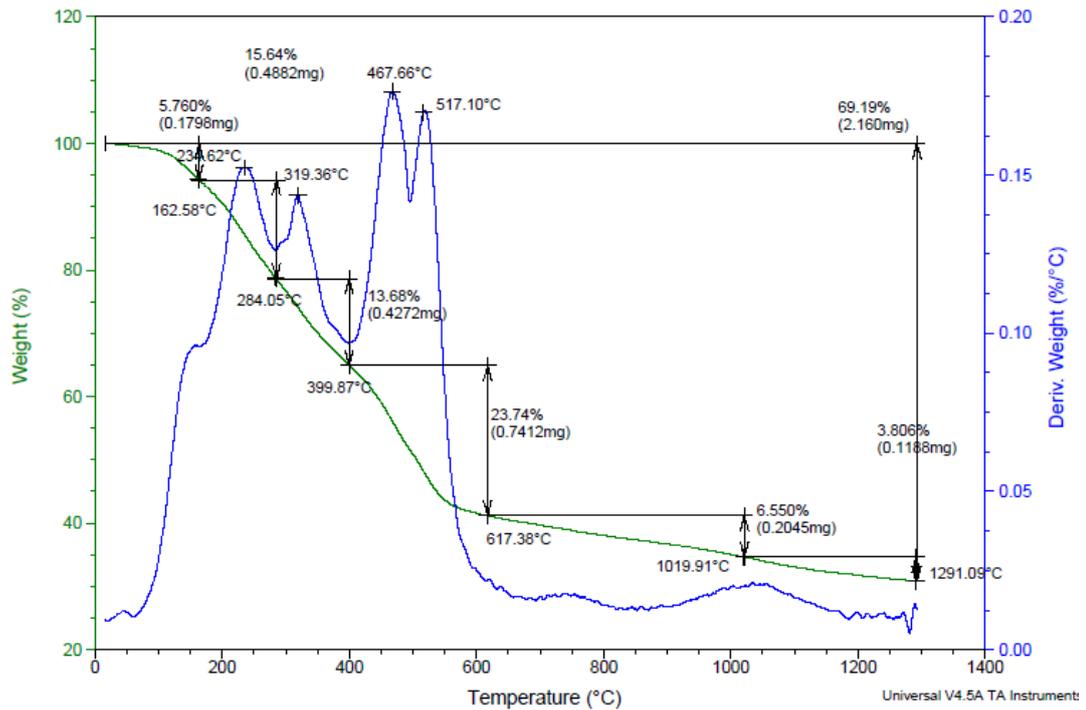


a)

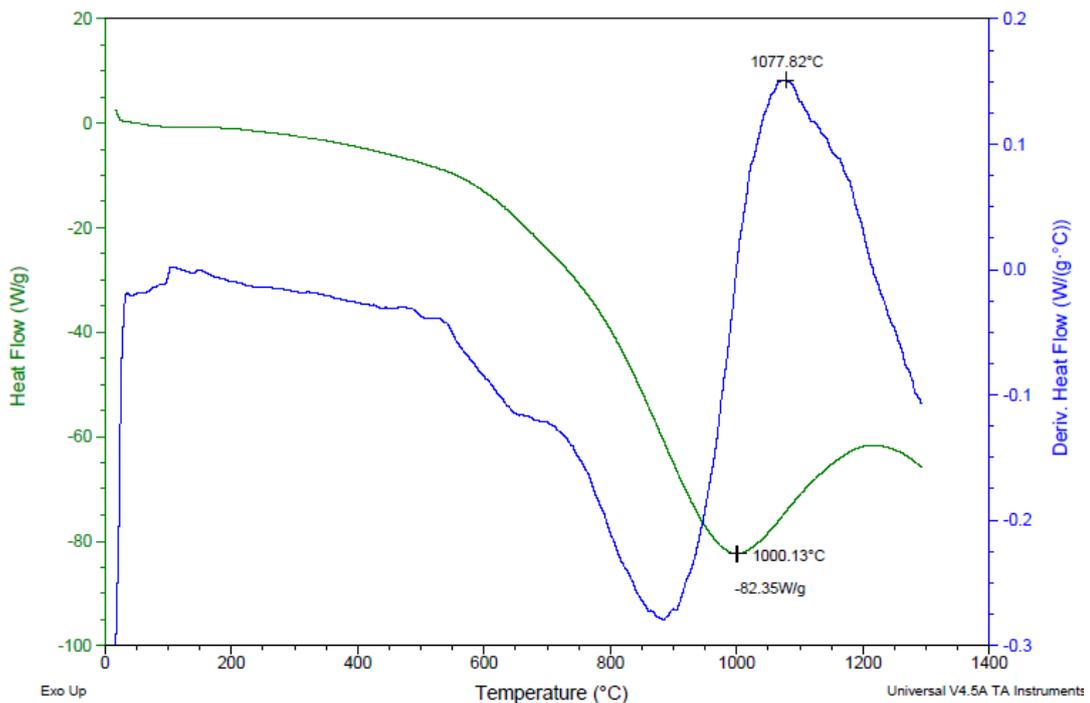


b)

Figura 27. a) Termograma TGA del complejo 1 y b) Análisis térmico diferencial DSC.



a)



b)

Figura 28. a) Termograma TGA del complejo 2 y b) Análisis térmico diferencial DSC.

Tabla 4.13. Etapas de pérdidas de los datos TGA y DSC del complejo 2.

Compuesto	TGA				DSC	
	Pérdida de peso en % (experimental)	Fracción molecular perdida (g/mol)	Residuo molecular (g/mol)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	Proceso térmico
Molécula inicial: [C ₄₈ H ₅₃ N ₄ O ₄ ErNaC ₁₅ H ₂₁ NO] PM: 1171.54 g/mol						
Fracción molecular perdida: C ₃ H ₈ Na PM: 67.09 g/mol	5.760	67.48	1104.06	100-162.58	102, 150 148	Exotérmico Endotérmico
Fracción molecular residual: [C ₄₈ H ₅₃ N ₄ O ₄ ErC ₁₂ H ₁₃ NO], PM: 1104.46 g/mol						
Fracción molecular perdida: C ₁₂ H ₉ ON PM: 183.21 g/mol	15.64	183.23	920.83	163-284		
Fracción molecular residual: C ₄₈ H ₅₇ N ₄ O ₄ Er PM: 921.25 g/mol						
Fracción molecular perdida: C ₁₂ H ₁₆ PM: 160.26 g/mol	13.68	160.68	760.15	285-400		
Fracción molecular residual: C ₃₆ H ₄₁ O ₄ N ₄ Er PM: 760.99 g/mol						

Tabla 4.13 (continuación). Etapas de pérdidas de los datos TGA y DSC del complejo 2.

Compuesto	TGA				DSC	
	Pérdida de peso en % (experimental)	Fracción molecular perdida (g/mol)	Residuo molecular (g/mol)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	Proceso térmico
Fracción molecular perdida: $C_{19}H_{23}N_2$ PM: 279.40 g/mol	23.74	278.84	481.31	401-620	490 500, 540	Exotérmico Endotérmico
Fracción molecular residual: $C_{17}H_{18}O_4N_2Er$ PM: 481.59 g/mol						
Fracción molecular perdida: C_6H_5 PM: 77.10 g/mol	6.55	76.93	404.38	621-1025	740 856.6	Endotérmico Exotérmico
Molécula residual: $C_{11}H_{13}O_4N_2Er$ PM: 404.49 g/mol						
Fracción molecular perdida: C_2H_5N PM: 43.08 g/mol	3.806	44.70	359.68	1026- 1291	1077.82	Exotérmico
Molécula residual: $C_9H_7NO_2ErO_2$ PM: 360.42 g/mol Peso porcentual residual experimental: 30.82% Peso porcentual residual teórico: 30.77%						

4.7. Espectroscopia de Luminiscencia

Se presentan los espectros de fluorescencia de emisión y excitación de los tres complejos a temperatura del ambiente en polvo, y los de emisión en solución y solución congelada a 77 K. En todos los espectros se nota la ausencia de la luminiscencia del ligante **L2** y de la sal de cloruro de erbio hexahidratado [ININ, Proyecto. CB-605, 2016-2018].

4.7.1. Espectros de fluorescencia de la sal de erbio, el ligante **L2** y los complejos en polvo a temperatura del ambiente en placas

Los espectros de fluorescencia de emisión del ligante **L2**, la sal de erbio y de los complejos se midieron bajo la condición 1 y 4, respectivamente (Capítulo 3, tabla 3.1) y aquí reportamos los obtenidos bajo la condición 1. En la figura 29, se muestran los espectros de fluorescencia de emisión (figura 29a) y excitación (29b) en polvo del ligante. El espectro de emisión es complejo y estructurado pues hay dos tipos de grupos el quinolínico y el de la base de Schiff con niveles de transición o estados excitados singulete ($^1\pi\pi^*$) y triplete ($^3\pi\pi^*$) complejos entre 320-430 nm y 433-638 nm, respectivamente.

Su espectro de excitación (figura 29b) es bastante estructurado con respecto al de absorción UV-Vis. Las bandas son debidas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de los grupos fenólicos entre 220 y 322 nm y $n \rightarrow \pi^*$ de la imina quinolínica y de la base de Schiff entre 322 y 420 nm. Por eso los espectros de excitación equivalentes a los de absorción, revelan el esqueleto estructural de una molécula.

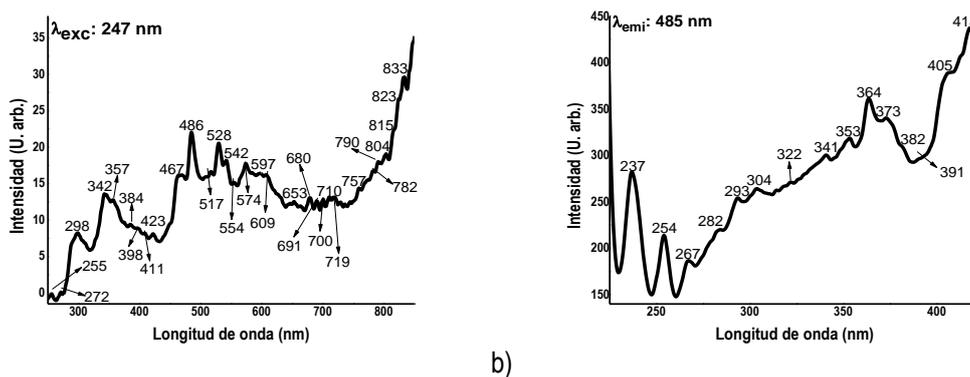


Figura 29. Espectros de fluorescencia del ligante **L2** a) emisión y b) excitación con rendijas de excitación y emisión de 6.0 nm, filtro de 290 nm y velocidad de 100 nm/min.

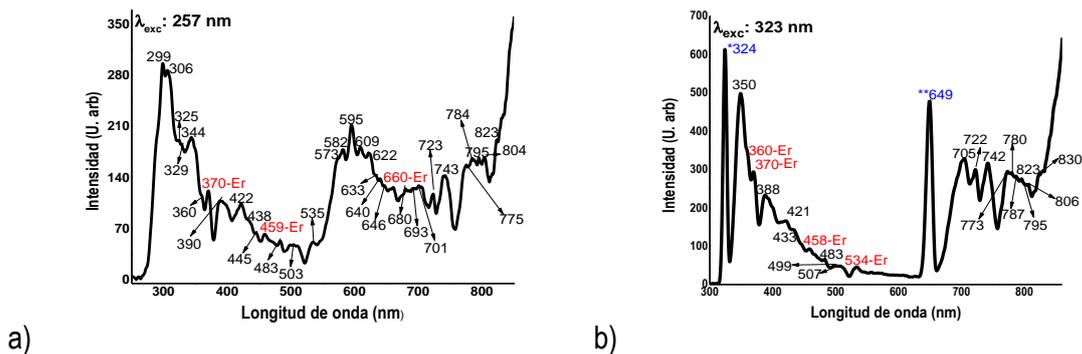


Figura 30. Espectros de fluorescencia de emisión de la sal de erbio ($\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en polvo; rendijas de excitación y emisión de 5.0 nm, velocidad de 250 nm/min a) filtro de 290 nm y b) filtro de 350 nm. * energía de excitación re-emitida, ** segunda dispersión de energía de excitación re-emitida.

El erbio en estado de oxidación 3+ emite principalmente en la región visible en dos zonas, en la verde y en la roja, y en el infrarrojo cercano. También emite en la región ultravioleta principalmente entre 360 y 380 nm [Golesorkhi B., et al., 2018]. Sin embargo, todas las emisiones son de baja intensidad pero pueden magnificarse por el ambiente químico que lo rodee. Esto se ha logrado en sus compuestos de coordinación con un buen número de ligantes orgánicos y para sus emisiones alrededor de la zona verde y roja que son estructuradas.

La figura 30 muestra el espectro de la sal de erbio y puede distinguirse algunas de esas transiciones características del erbio.

El pico centrado alrededor de 535 nm corresponde a la transición $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ nm, mientras que la transición $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ se observa alrededor de 660 nm [Bünzli J-C. y Eliseeva S., 2013; Golesorkhi B., et al., 2018].

Los espectros de fluorescencia de emisión de los tres complejos se discuten a continuación.

De los espectros de fluorescencia de emisión del complejo 1 (figura 31), el obtenido excitando a 367 nm es el que muestra aunque débiles las bandas de emisión que puede decirse con certeza que son debidas a las transiciones, $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ a 438 nm, $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ a 492 nm, $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ a 536 nm y transición $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ a 660 nm del erbio coordinado, las de 800, 806 y 812 nm a $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ y la de 830 nm a $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$.

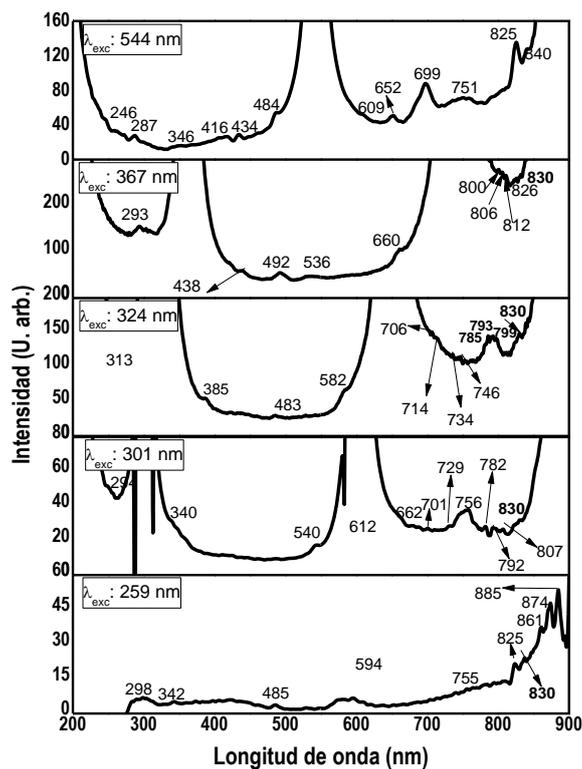


Figura 31. Espectros de fluorescencia de emisión del complejo 1 en estado sólido; rendijas de emisión y excitación de 6.0 nm, velocidad de 150 nm/min y filtro de 290 nm.

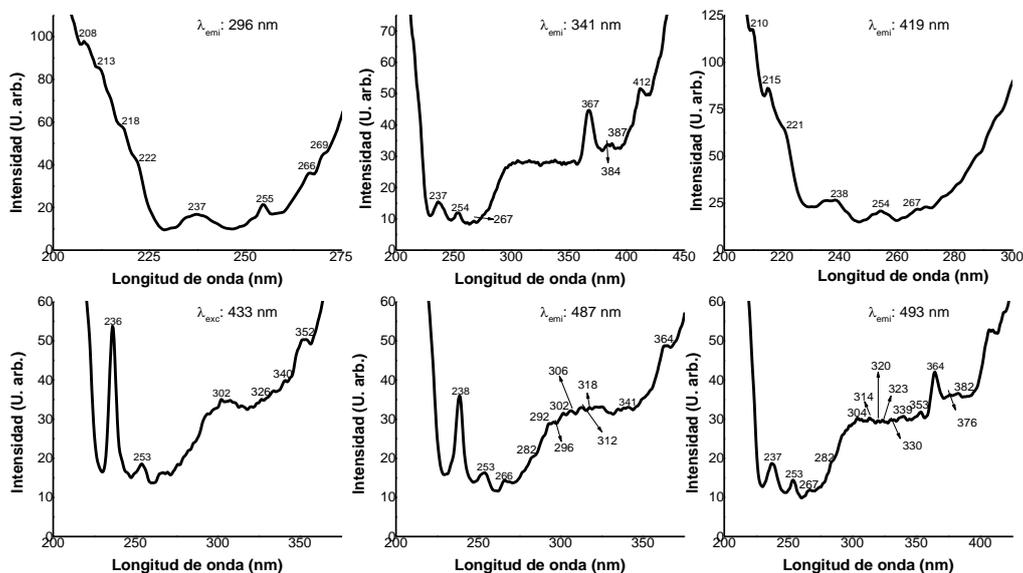


Figura 32.1. Espectros de fluorescencia de excitación del complejo 1 en estado sólido debajo de 500 nm; rendijas de emisión y excitación de 6.0 nm, velocidad de 100 nm/min y filtro de 290 nm.

Capítulo 4: Resultados y discusión

Para cada complejo, los espectros de excitación se presentan en dos regiones de longitudes de onda de emisión (λ_{emi}) usadas para obtenerlos: de 300 a 570 nm (figuras 32.1, 34.1 y 36.1) y la segunda con excitaciones de 530 a 770 nm (figuras 32.2, 34.2, 36.2).

En los espectros de excitación del complejo **1**, se pueden localizar bandas bien definidas a 379 nm (correspondiente a la transición $^4G_{11/2} \leftarrow ^4I_{15/2}$ y 521 nm a la transición $^2H_{11/2} \leftarrow ^4I_{15/2}$ (figura 32.2)), mientras que en los espectros de excitación del complejo **2**, se pueden localizar bandas débiles aunque definidas a 371-374 nm (figura 34.1) correspondiente a la transición $^4G_{11/2} \leftarrow ^4I_{15/2}$ y 521 nm (figura 34.2) a la transición $^2H_{11/2} \leftarrow ^4I_{15/2}$.

Estos dos tipos de transiciones se conocen como transiciones hipersensibles [Bünzli J-C. y Eliseeva S., 2013] que pueden ser de alta, media o baja intensidad dependiendo del ambiente químico que rodea al ion erbio y que también se localizan en los espectros de emisión. La coordinación de tres ligantes al erbio que es el caso del complejo **3** donde cada ligante completa la neutralización de su carga para rendir un complejo eléctricamente neutro, no permitió distinguir las bandas hipersensibles del erbio coordinado como puede comprobarse en las figuras 36.1 y 36.2 pues predominan las de los ligantes coordinados que presentan bandas de excitación cercanas en energía a las del erbio coordinado.

Los espectros de excitación de los tres complejos revelaron la presencia de los ligantes **L2(-2)** coordinados, los espectros fueron característicos de cada complejo y diferentes con respecto al ligante **L2** antes de la coordinación. Esto puede comprobarse comparando sus espectros entre sí y con el de **L2** obtenidos bajo las mismas condiciones experimentales ya que sólo varía ligeramente la energía de emisión para excitar. Por ejemplo, el espectro de excitación de **L2** obtenido con $\lambda_{emi}= 485$ nm (figura 29b) y los de los tres complejos (figura 32.1, 34.1 y 36.1) con $\lambda_{emi}= 487$ nm muy cercana a la usada para el ligante libre, son estructuralmente diferentes.

Los espectros de fluorescencia de emisión del complejo **2** y complejo **3**, se dan en la figura 33, y 35, respectivamente, los picos o bandas debidas a transiciones de emisión del erbio coordinado, están envueltas o escondidas en las de los ligantes coordinados pero cada espectro de emisión es característico de cada complejo.

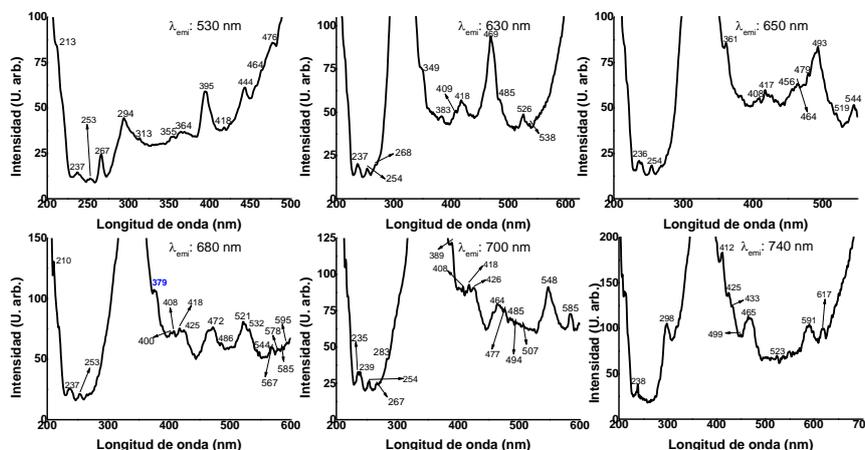


Figura 32.2. Espectros de fluorescencia de excitación del complejo 1 en estado sólido con longitud de onda de emisión para su excitación arriba de 500 nm; rendijas de emisión y excitación de 6.0 nm, velocidad de 100 nm/min y filtro de 290 nm.

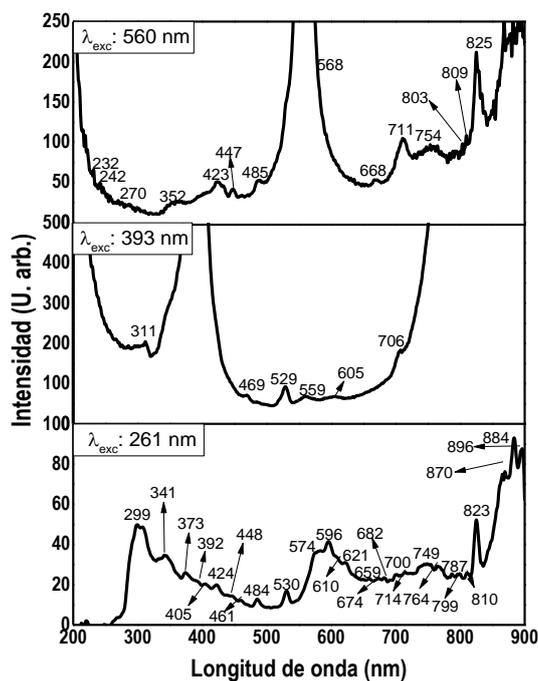


Figura 33. Espectros de fluorescencia de emisión del complejo 2 en estado sólido, rendijas de emisión y excitación de 6.0 nm, velocidad de 150 nm/min y filtro de 290 nm.

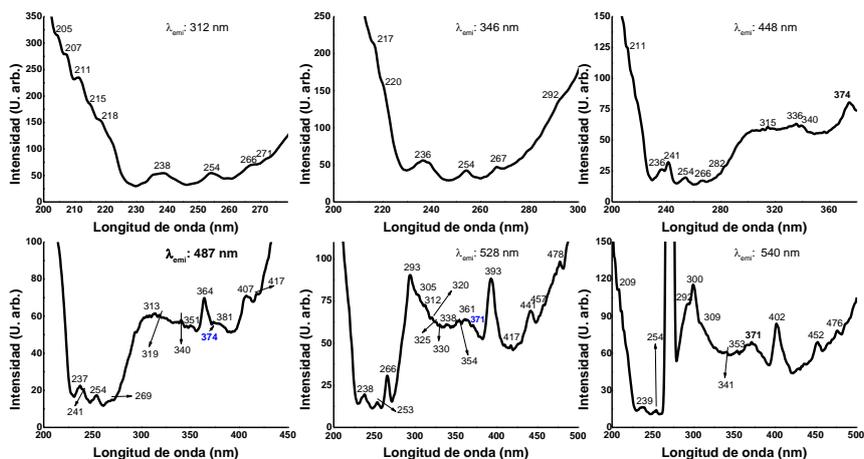


Figura 34.1. Espectros de fluorescencia de excitación del complejo **2** en estado sólido con longitud de onda de emisión para su excitación debajo de 540 nm, rendijas de emisión y excitación de 6.0 nm, velocidad de 100 nm/min y filtro de 290 nm.

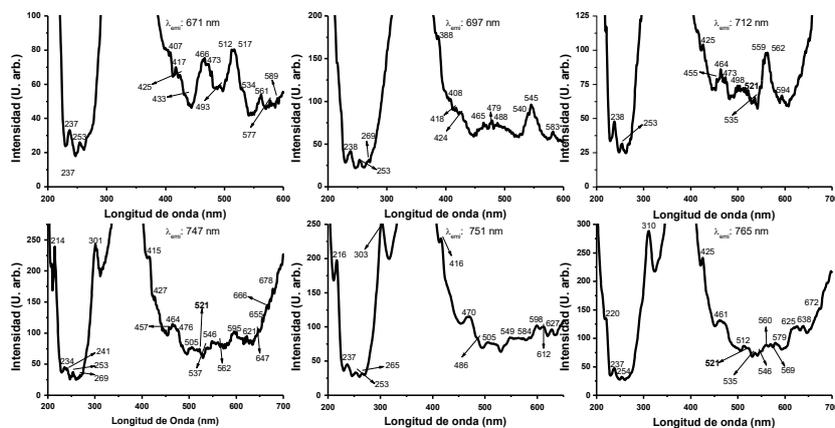


Figura 34.2. Espectros de fluorescencia de excitación del complejo **2** en estado sólido, con longitud de onda de emisión para su excitación arriba de 650 nm, rendijas de emisión y excitación de 6.0 nm, velocidad de 100 nm/min y filtro de 290 nm.

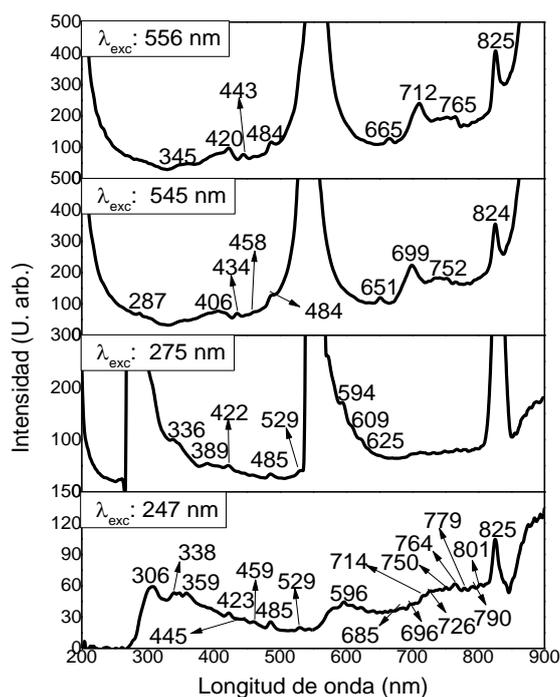


Figura 35. Espectros de fluorescencia de emisión del complejo **3** en estado sólido, rendijas de emisión y excitación de 6.0 nm, velocidad de 150 nm/min y filtro de 290 nm.

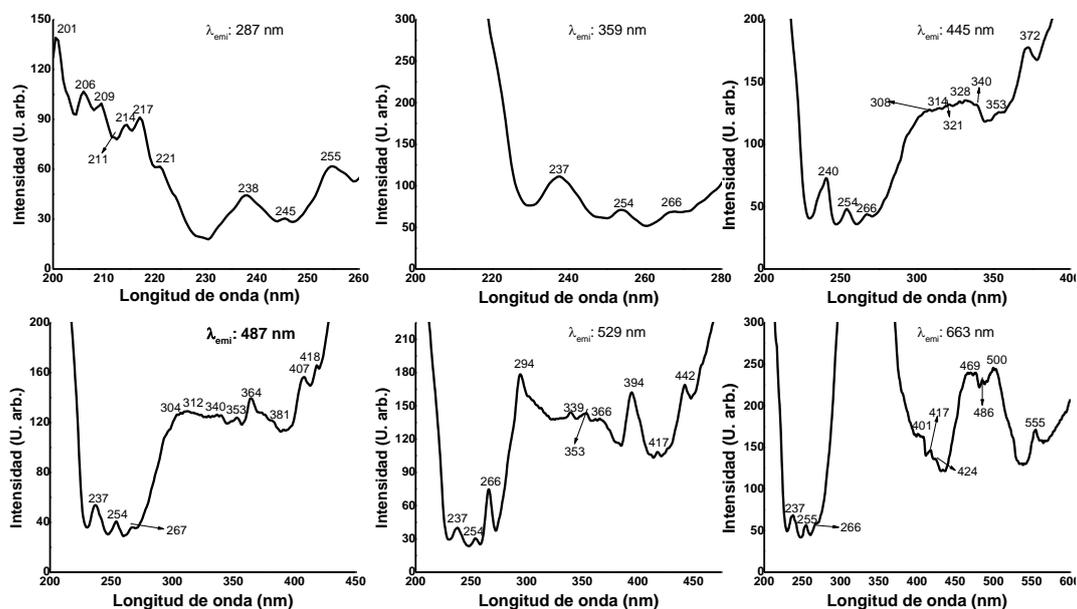


Figura 36.1. Espectros de fluorescencia de excitación del complejo **3** en estado sólido, con longitud de onda de emisión para su excitación debajo de 663 nm, rendijas de emisión y excitación de 6.0 nm, velocidad de 100 nm/min y filtro de 290 nm.

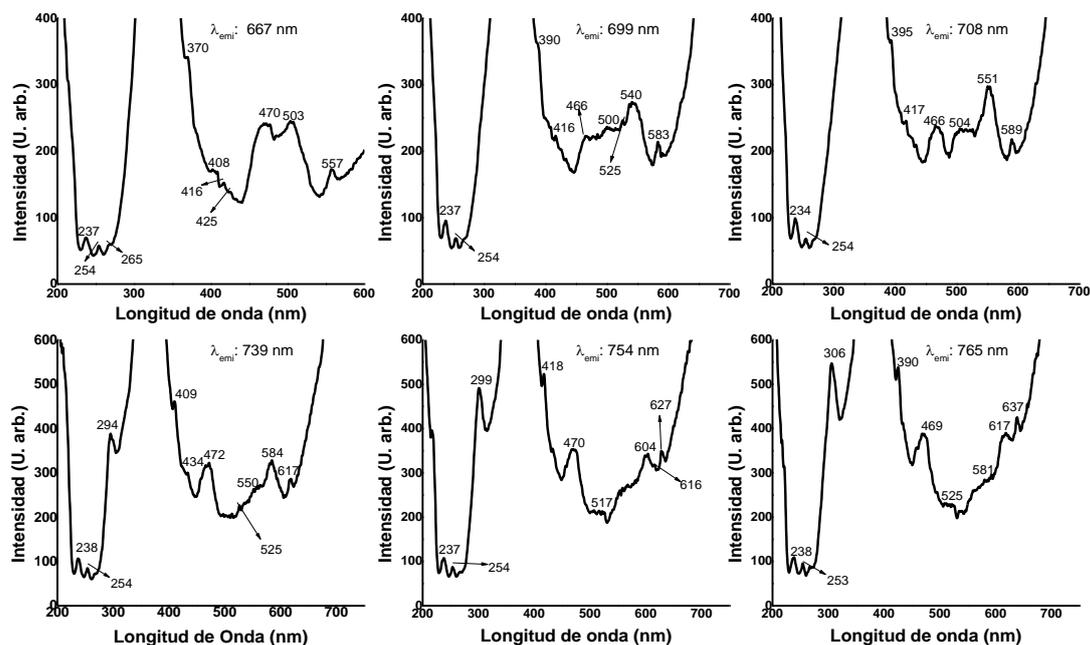


Figura 36.2. Espectros de fluorescencia de excitación del complejo 3 en estado sólido, con longitud de onda de emisión para su excitación arriba de 650 nm, rendijas de emisión y excitación de 6.0 nm, velocidad de 100 nm/min y filtro de 290 nm.

4.7.2. Espectros de fluorescencia de emisión de los complejos en sólido a temperatura del ambiente y 77 K en capilar

En los espectros de fluorescencia de emisión a temperatura del ambiente (figura 37, izquierda), se observa a 856 nm una banda para el complejo 1, para el complejo 2 se observan dos bandas a 861 nm y 870 nm y en el caso del complejo 3, se observan tres bandas a 857 nm, 869 nm y 880 nm, el número de bandas es proporcional al número de ligantes $L2(2-)$ coordinados al erbio, el cual perturba de manera ligeramente diferente a cada ligante coordinado y los ligantes al erbio. Bajo el último argumento no se puede descartar que la banda a 857 nm pudiera corresponder a la transición $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{13/2}$ del erbio [Bünzli J-C. y Eliseeva S., 2013; Golesorkhi B., et al., 2018].

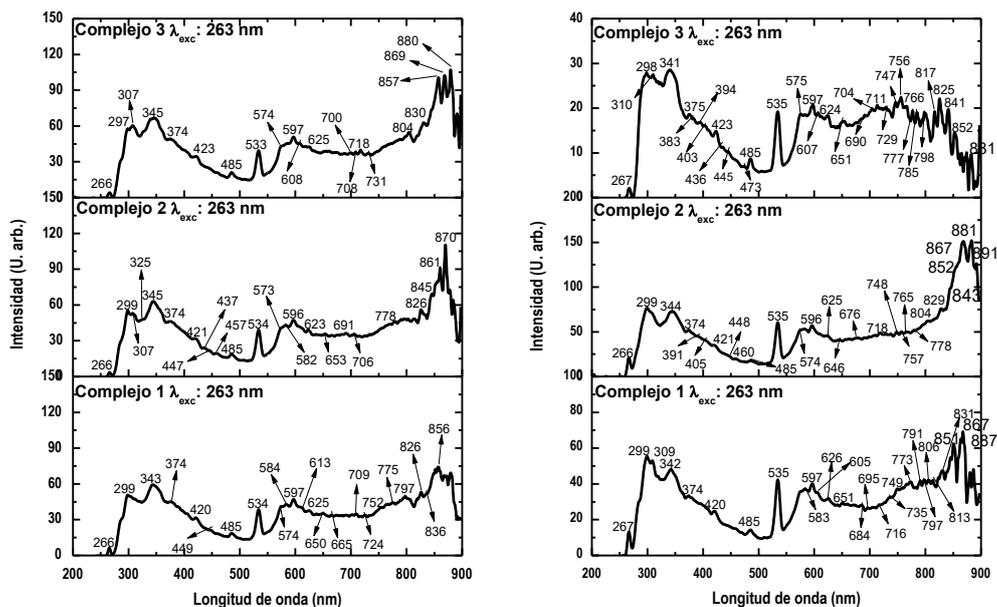


Figura 37. Espectros de fluorescencia de emisión de los complejos 1, 2 y 3 en sólido a 293 K (izquierda) y 77 K (derecha); rendijas de excitación y emisión de 5.5 nm, velocidad de 250 nm/min y filtro de 290 nm.

A baja temperatura, en los espectros de emisión (figura 37, derecha) de los tres complejos, no se observa incremento y/o definición marcada de las bandas espectrales en sus regiones del visible pero en la del infrarrojo cercano sí se nota un cambio importante en las intensidades o definición de las bandas. Así para los tres complejos, se observa una banda alrededor de 851-852 nm que es muy cercana a la que surge de la transición $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ y observada a temperatura del ambiente a 856-861 nm. A 77 K, la banda entre 200 y 400 nm debería ser menos intensa. lo que sugiere que la transferencia de carga ligante a metal (TCLM) observada en el espectro UV-Vis como una banda ancha centrada alrededor de 560 nm, contribuye más al apagado de la luz que las oscilaciones vibrónicas del ligante o aguas coordinadas, o el grupo hidróxido coordinado al erbio en el caso del complejo 1. Por esta razón, no se puede descartar la posibilidad de que en la región espectral UV se tenga cierta contribución de la emisión luminosa de Er^{2+} formado por una posible reducción del Er^{3+} a consecuencia de la TCLM y coexista con el ion Er^{3+} y que además sea factible su detección en la escala de tiempo de detección de la luminiscencia de estos complejos.

4.8. Espectrometría de Masas

En la figura 38, se muestra el espectro de masas del ligante L2, en el cual se observa su masa de 376, un ion molecular (A) y una fracción de un ion molecular B así como los fragmentos moleculares de estos. En la tabla 4.14, se dan los m/z (masa/carga) seleccionados como los más

Capítulo 4: Resultados y discusión

representativos de la fragmentación de **L2** pero por el patrón de fragmentación observado en su espectro de masas hay más de dos caminos de fragmentación de **L2**.

Todas las moléculas, sus iones moleculares y los fragmentos de éstos se construyeron con el programa Chem Draw Ultra 12.0 para visualizar el patrón de fragmentación del ligante y de los tres complejos. Es importante asentar que en las moléculas diméricas de los complejos, el enlace de unión entre las unidades monoméricas, no corresponden a las distancias reales entre ellas sino se dibujaron para representar que hay unión entre ambas unidades y la ruta de fragmentación del dímero.

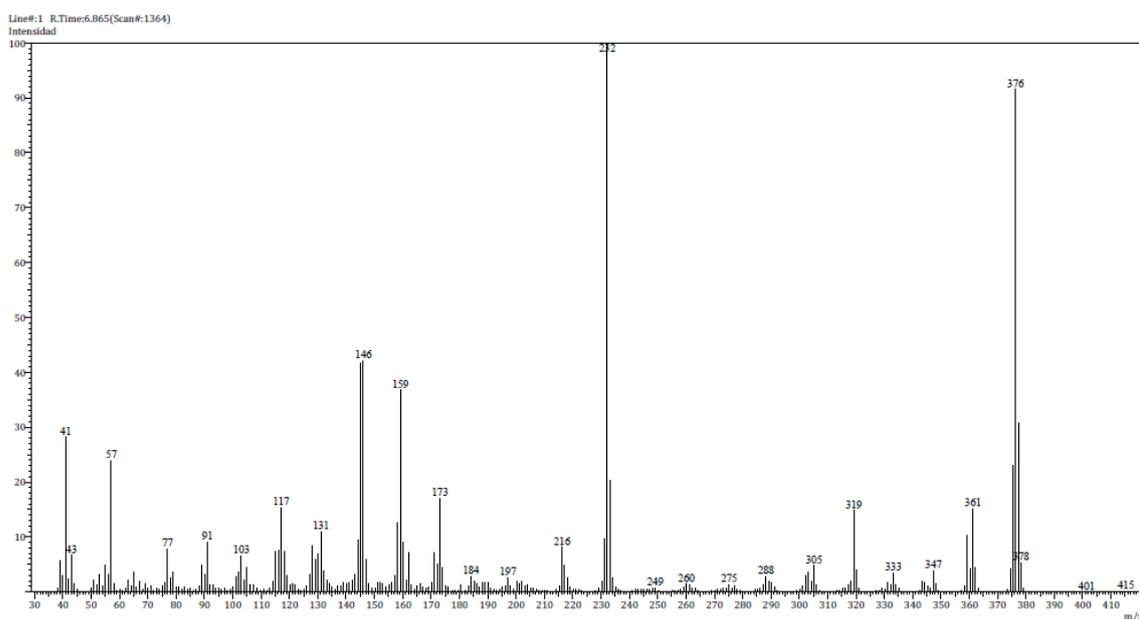


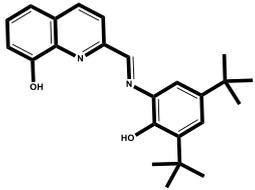
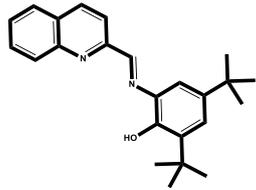
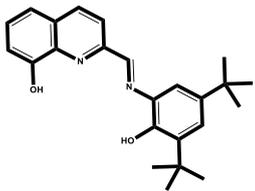
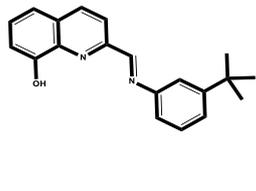
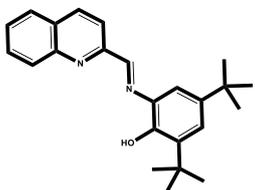
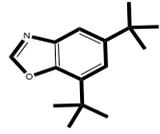
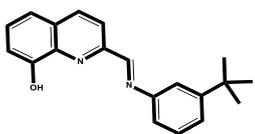
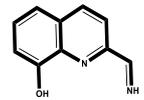
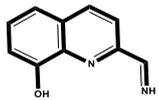
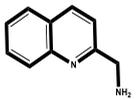
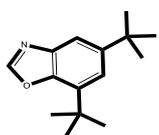
Figura 38. Espectro de masas del ligante **L2** por ionización de impacto electrónico (rocío electrónico), ESI-MS.

En el espectro del **L2**, se observan las m/z del ion molecular **A** con m/z de 361 y su fragmento principal de 232 indica su fragmentación de **L2** por la parte quinolínica continuando con la de la base de Schiff donde el m/z de 232 indica la formación de la molécula de 5,7-di-ter-butilbencioxazol (bencioxazol). Lo que demuestra que efectivamente esta molécula orgánica existe y se forma durante la síntesis de los complejos por un rompimiento del enlace C-H que unía la base de Schiff al grupo quinolínico de **L2** promovida por el HCl que se forma *in situ* debido a la presencia de protones ácidos, agua y cloruros provenientes de la sal de erbio en el medio de reacción.

Capítulo 4: Resultados y discusión

Un m/z de 305 sugiere la presencia de un ion molecular **B** que se fragmenta por la parte fenólica y una m/z de 159 corresponde a la quinolina unida a la imina protonada convirtiéndose en amina y ésta es lo único remanente de la parte de la base de Schiff en **L2**.

Tabla 4.14. Masa molecular, iones moleculares y fragmentación molecular del ligante **L2** encontrados en su espectro ESI-MS.

<p>Molécula</p> 	<p>Peso molecular (g/mol): 376.22</p> <p>m/z 376</p>	<p>Ion molecular A</p> 	<p>m/z 361</p>
<p>Molécula</p> 	<p>Peso molecular (g/mol): 376.22</p> <p>m/z 376</p>	<p>Fracción de ion molecular B</p> 	<p>m/z 305</p>
<p>Ion molecular A</p> 	<p>m/z 361</p>	<p>Fracción A del ion molecular A</p> 	<p>m/z 232</p>
<p>Fracción de ion molecular B</p> 	<p>m/z 305</p>	<p>Fracción A del ion molecular B</p> 	<p>m/z 173</p>
<p>Fracción A del ion molecular B</p> 	<p>m/z 173</p>	<p>Fracción B del ion molecular B</p> 	<p>m/z 159</p>
<p>Fracción A del ion molecular A</p> 	<p>m/z 232</p>	<p>Fracción B del ion molecular A</p> 	<p>m/z 57</p>

Capítulo 4: Resultados y discusión

En la figura 39, se da el espectro de masas del complejo **1**, y en la tabla 4.15 sus iones moleculares con sus fracciones. Un ion molecular con m/z mayor a 1680 indica que ese ion proviene de un dímero del complejo **1** pues el peso molecular obtenido por análisis elemental es de 933.07 g/mol y el m/z de 937.75, es decir que el monómero está protonado al destruirse el dímero. El ion molecular principal del dímero pierde una molécula de sal y otra de cloroformo así como una molécula de agua. Pero los enlaces de hidrógeno entre dos moléculas de agua coordinadas cada una a cada erbio de cada monómero mantienen el dímero, el cual se fracciona hasta que uno de los monómeros pierde todas sus aguas coordinadas y el otro permanece como monómero protonado. Este monómero pierde una molécula de agua coordinada y continúa fragmentándose hasta que pierde las tres moléculas de agua, $m/z= 791.48$ (tabla 4.15). En la última etapa, el ligante **L2** y el bencioxazol coordinado al erbio empiezan a perderse como puede deducirse del espectro en la región $m/z= 550$ a 775 de la figura 40.

La figura 40, corresponde al espectro de masas del complejo **2**, este complejo es también dimérico, el fenolato de la parte quinolinica de uno de los ligantes de un monómero se re-protona, y como fenólico coordinado al erbio forma enlace de hidrógeno con el fenolato coordinado al erbio de la parte quinolinica de uno de los ligantes del otro monómero formándose así el dímero del complejo **2**. Su ion molecular revela que es un dímero que sólo pierde el sodio que neutraliza una de las cargas del ion fenolato coordinado, como puede observarse en la tabla 4.16. En este caso, el dímero es estable pero el bencioxazol se fragmenta.

En la fragmentación del dímero se van perdiendo las moléculas coordinadas de bencioxazol, lo que indica que su coordinación al ion erbio no es tan fuerte como la coordinación de **L2** al erbio, ya que esas moléculas se pierden en las primeras etapas de fragmentación.

Cada monómero ya sin bencioxazol sigue su propio patrón de fraccionamiento y se destruye primero uno de los monómeros antes de que se rompa el enlace de hidrógeno y dé lugar al monómero que también se fracciona como puede inferirse de la región $m/z= 740-820$ del espectro en la figura 40.

El espectro de masas del complejo **2** comprueba la existencia de un grupo -OH formado por la protonación del fenolato coordinado al erbio, este grupo forma a su vez enlace de hidrógeno con el segundo monómero y por eso se observa la señal arriba de 10 ppm en su espectro de RMN de hidrógeno (figura 24Ca y tabla 4.8).

Capítulo 4: Resultados y discusión

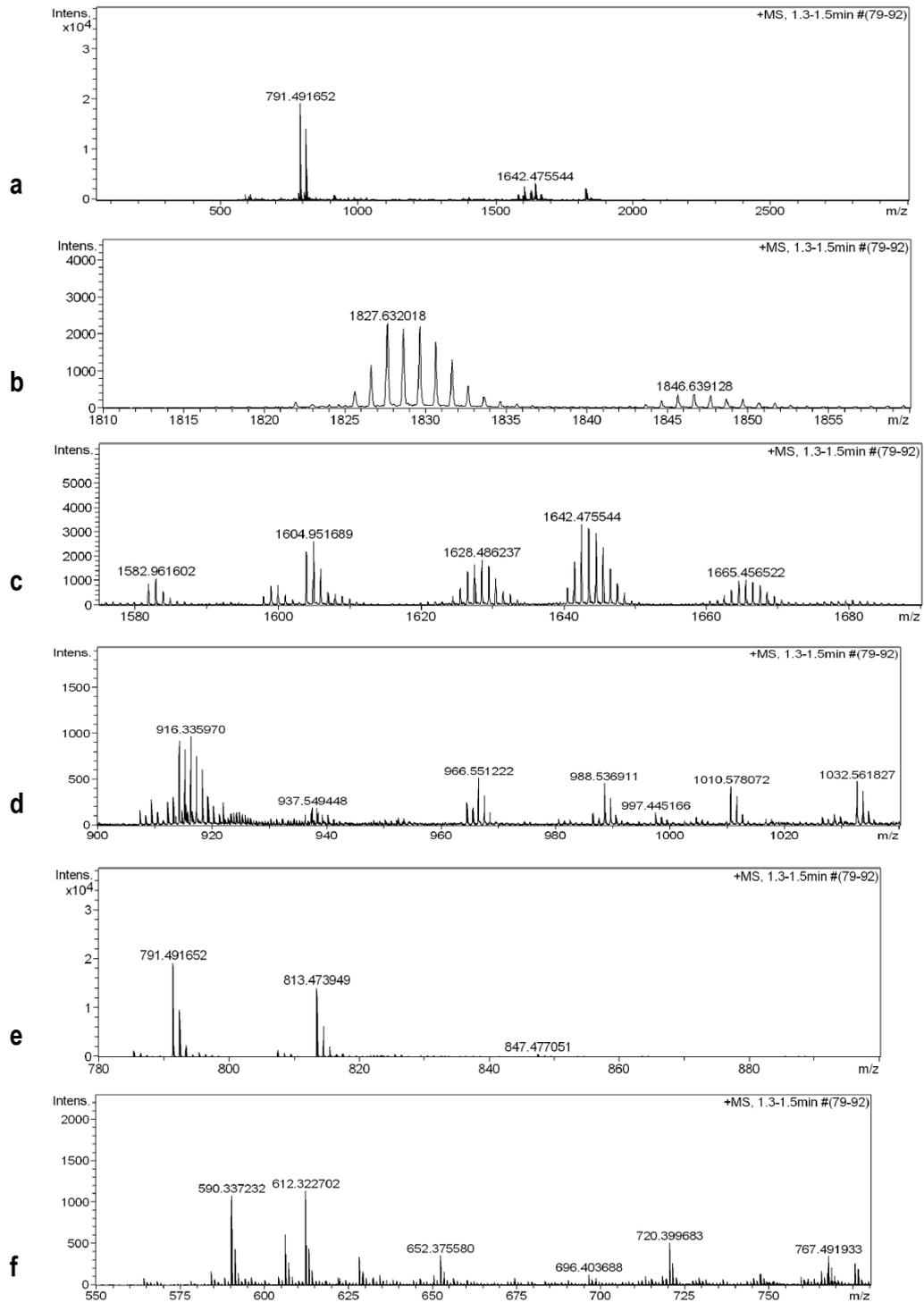
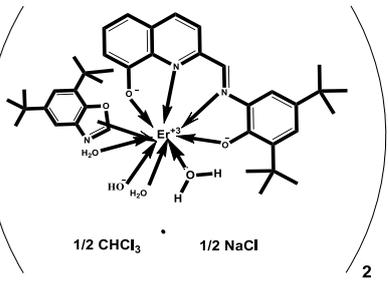
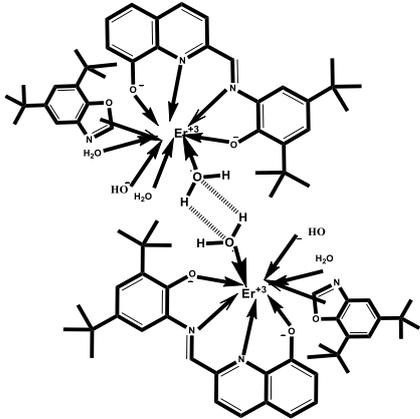
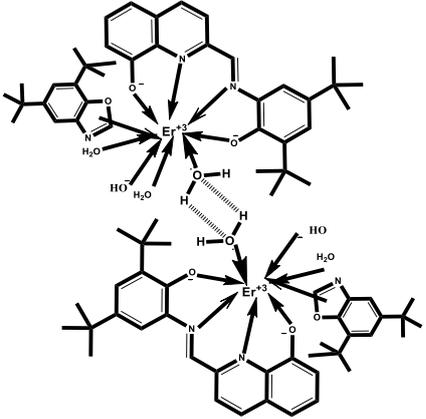
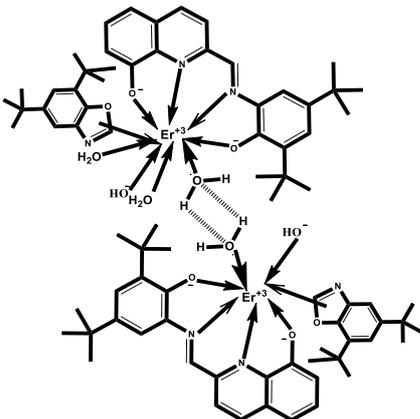
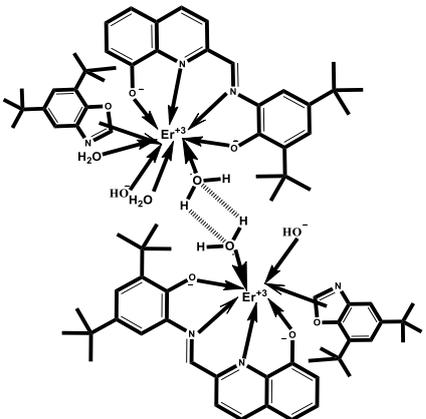
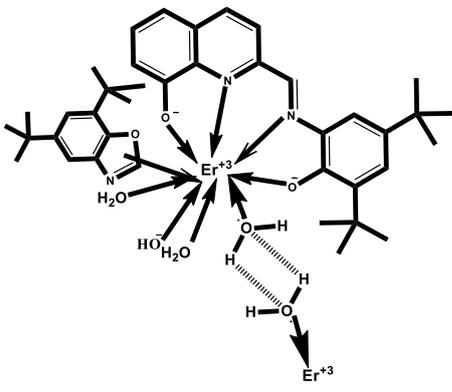


Figura 39. Espectro de masas del Complejo 1 obtenido por ESI-MS.

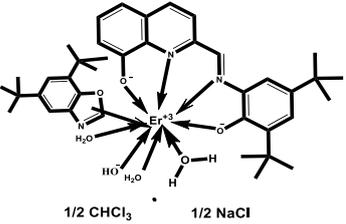
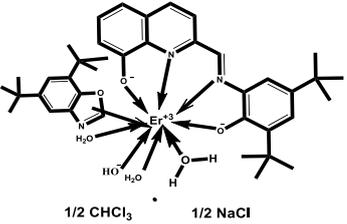
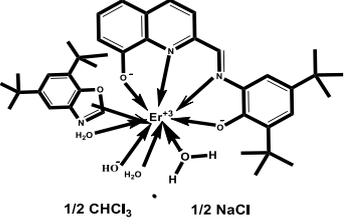
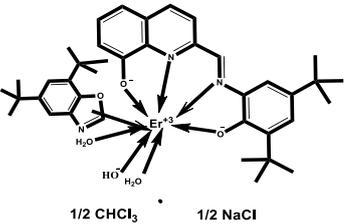
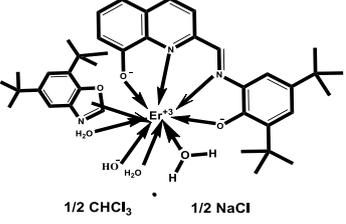
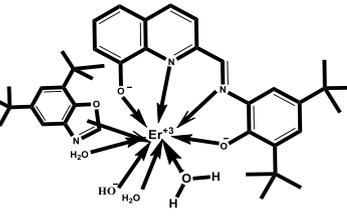
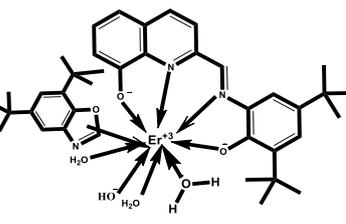
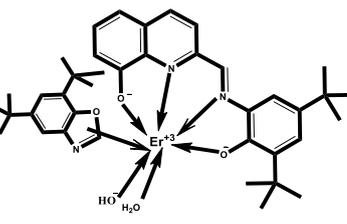
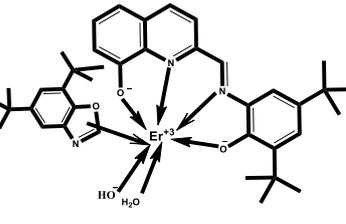
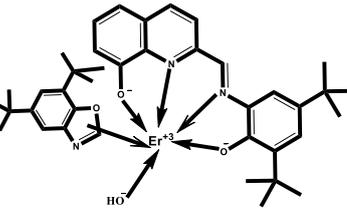
Capítulo 4: Resultados y discusión

Tabla 4.15. Iones moleculares y fragmentos moleculares del complejo 1 y sus masas (m/z) encontrados en su espectro ESI-MS.

<p>Molécula del dímero</p>  <p>1/2 CHCl₃ 1/2 NaCl</p> <p>2</p>	<p>Peso molecular (g/mol)</p> <p>1866.08</p>	<p>Ion molecular A del dímero desprotonado</p> 	<p>m/z</p> <p>1665.45</p>
<p>Ion molecular A del dímero desprotonado</p> 	<p>m/z</p> <p>1665.45</p>	<p>Fracción A molecular desprotonada del ion molecular A del dímero desprotonado</p> 	<p>m/z</p> <p>1642.47</p>
<p>Fracción A molecular desprotonada del ion molecular A del dímero desprotonado</p> 	<p>m/z</p> <p>1642.47</p>	<p>Fracción B molecular desprotonada del ion molecular A del dímero desprotonado</p> 	<p>m/z</p> <p>1032.56</p>

Capítulo 4: Resultados y discusión

Tabla 4.15 (continuación). Iones moleculares y fragmentos moleculares del complejo **1** y sus masas (m/z) encontrados en su espectro ESI-MS.

<p>Molécula del monómero</p>  <p>1/2 CHCl₃ 1/2 NaCl</p>	<p>Peso molecular (g/mol)</p> <p>933.04</p>	<p>Monómero A protonado</p>  <p>1/2 CHCl₃ 1/2 NaCl</p>	<p>m/z</p> <p>937.54</p>
<p>Monómero A protonado</p>  <p>1/2 CHCl₃ 1/2 NaCl</p>	<p>m/z</p> <p>937.54</p>	<p>Fracción A molecular protonada del monómero A protonado</p>  <p>1/2 CHCl₃ 1/2 NaCl</p>	<p>m/z</p> <p>916.34</p>
<p>Monómero A protonado</p>  <p>1/2 CHCl₃ 1/2 NaCl</p>	<p>m/z</p> <p>937.54</p>	<p>Fracción B molecular desprotonada del monómero A protonado</p>  <p>1/2 CHCl₃ 1/2 NaCl</p>	<p>m/z</p> <p>847.47</p>
<p>Fracción B molecular desprotonada del monómero A protonado</p>  <p>1/2 CHCl₃ 1/2 NaCl</p>	<p>m/z</p> <p>847.47</p>	<p>Fracción C molecular desprotonada del ion molecular A protonado</p>  <p>1/2 CHCl₃ 1/2 NaCl</p>	<p>m/z</p> <p>813.47</p>
<p>Fracción C molecular desprotonada del ion molecular A protonado</p>  <p>1/2 CHCl₃ 1/2 NaCl</p>	<p>m/z</p> <p>813.47</p>	<p>Fracción D molecular desprotonado del ion molecular A protonado</p>  <p>1/2 CHCl₃ 1/2 NaCl</p>	<p>m/z</p> <p>791.49</p>

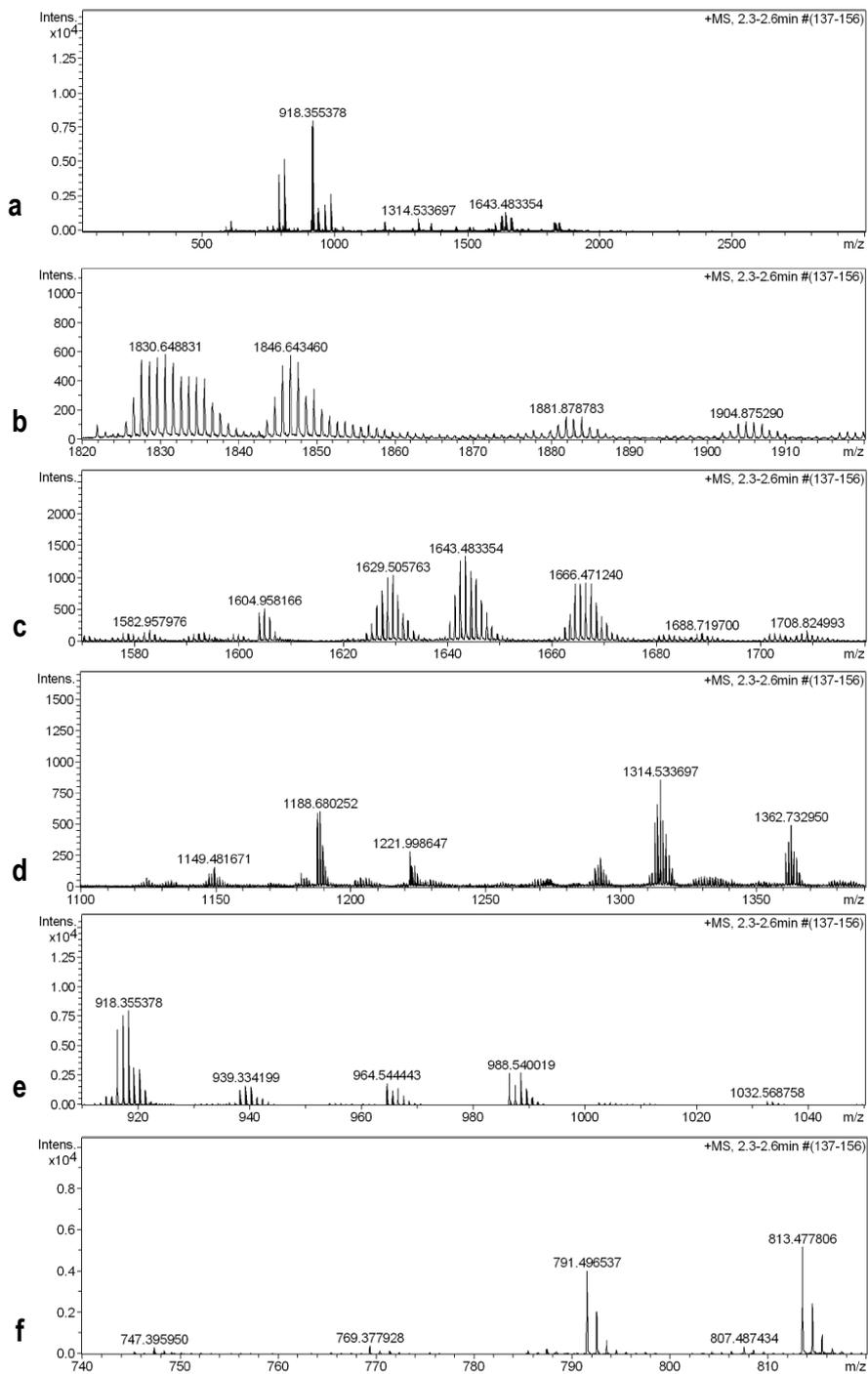
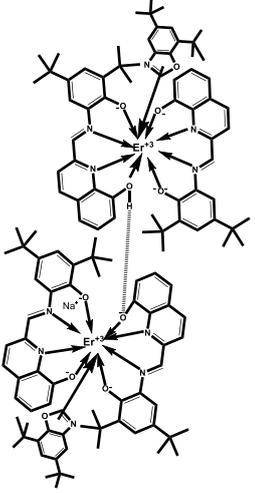
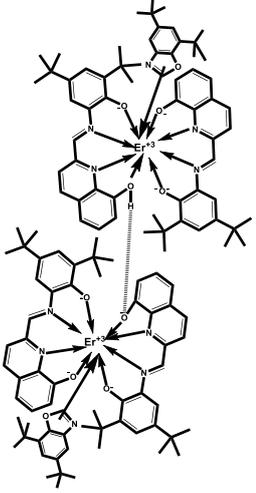
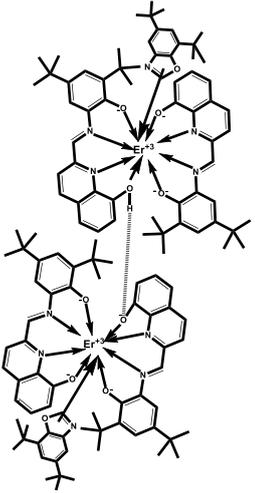
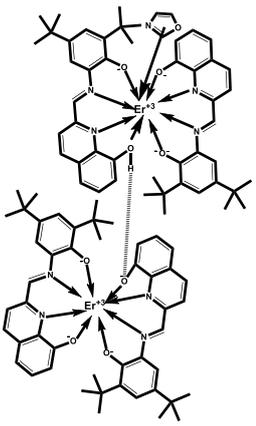
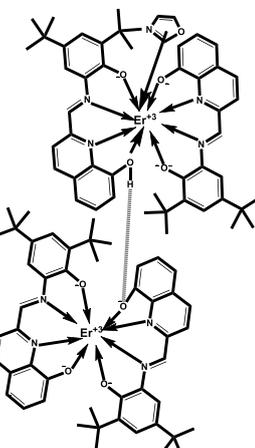
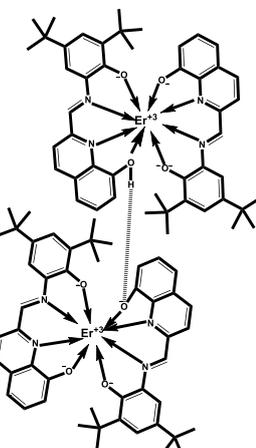


Figura 40. Espectro de masas del Complejo 2 obtenido por ESI-MS.

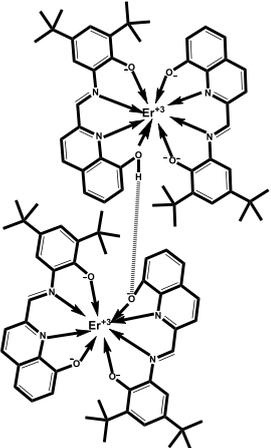
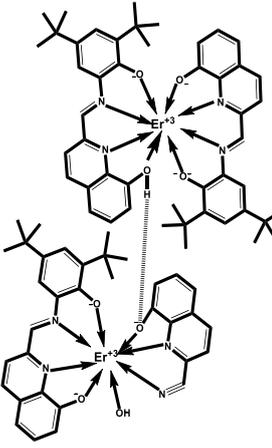
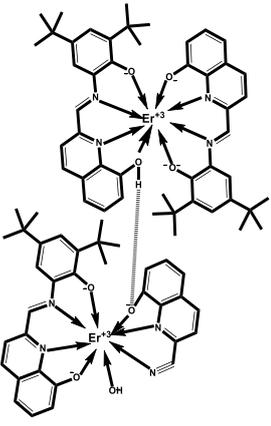
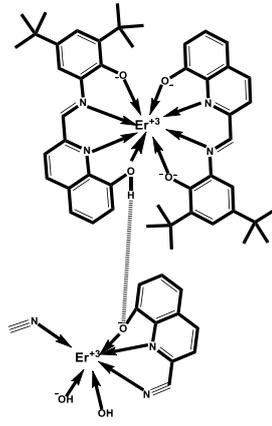
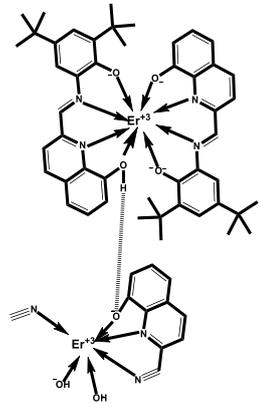
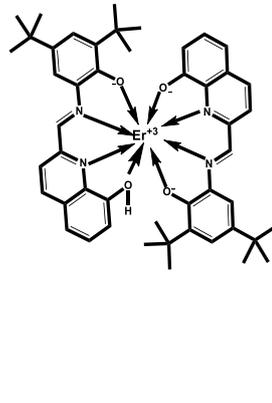
Capítulo 4: Resultados y discusión

Tabla 4.16. Iones moleculares y fragmentos moleculares del complejo **2** y sus masas (m/z) encontrados en su espectro ESI-MS.

<p>Molécula del dímero</p> 	<p>Peso molecular (g/mol)</p> <p>2319.09</p>	<p>Ion molecular A del dímero desprotonado</p> 	<p>m/z</p> <p>2296</p>
<p>Ion molecular A del dímero desprotonado</p> 	<p>m/z</p> <p>2296</p>	<p>Fracción A molecular desprotonada del ion molecular A desprotonado</p> 	<p>m/z</p> <p>1904.88</p>
<p>Fracción A molecular desprotonada del ion molecular A desprotonado</p> 	<p>m/z</p> <p>1904.88</p>	<p>Fracción B molecular protonada del ion molecular A desprotonado</p> 	<p>m/z</p> <p>1830.65</p>

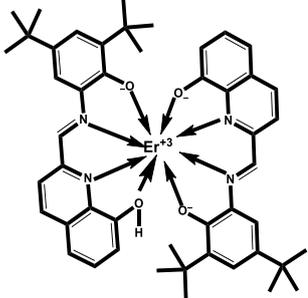
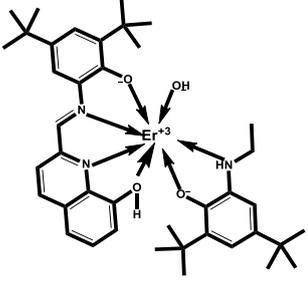
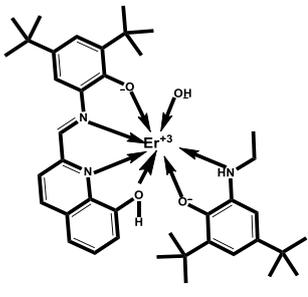
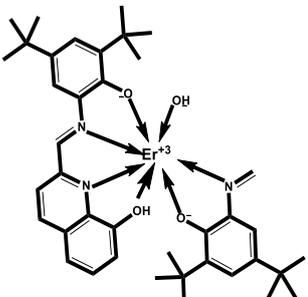
Capítulo 4: Resultados y discusión

Tabla 4.16 (continuación). Iones moleculares y fragmentos moleculares del complejo **2** y sus masas (m/z) localizados en su espectro ESI-MS.

<p>Ion molecular del dímero con 2L2 coordinado</p> 	<p>m/z</p> <p>1830.65</p>	<p>Fracción C molecular protonada del ion molecular A desprotonado</p> 	<p>m/z</p> <p>1643.48</p>
<p>Fracción C molecular protonada del ion molecular A desprotonado</p> 	<p>m/z</p> <p>1643.48</p>	<p>Fracción D molecular desprotonada del ion molecular A desprotonado</p> 	<p>m/z</p> <p>1314.53</p>
<p>Fracción D molecular desprotonada del ion molecular A desprotonado</p> 	<p>m/z</p> <p>1314.53</p>	<p>Monómero A desprotonado de la molécula dimérica</p> 	<p>m/z</p> <p>918.36</p>

Capítulo 4: Resultados y discusión

Tabla 4.16 (continuación). Iones moleculares y fragmentos moleculares del complejo **2** y sus masas (m/z) localizados en su espectro ESI-MS.

<p>Monómero A desprotonado de la molécula dimérica</p> 	<p>m/z</p> <p>918.36</p>	<p>Fracción A molecular desprotonada del monómero A desprotonado</p> 	<p>m/z</p> <p>813.47</p>
<p>Fracción A molecular desprotonada del monómero A desprotonado</p> 	<p>m/z</p> <p>813.47</p>	<p>Fracción B molecular desprotonada del monómero A desprotonado</p> 	<p>m/z</p> <p>791.50</p>

En la figura 41, se observa el espectro MS completo del complejo **3**. En la tabla 4.17, se dan los iones moleculares y sus fragmentaciones; los monómeros de este complejo se unen mediante puentes de hidrógeno por dos moléculas de agua, una por cada monómero formándose así el dímero. Formalmente, no se logra tener el ion molecular del dímero sino una fracción de éste ($m/z=2460$), pero sí dos iones moleculares del monómero. Esto sugiere que el dímero sufre fragmentación molecular por un lado y por el otro hay un rompimiento del dímero que da origen a dos iones moleculares de sus monómeros.

La fragmentación del dímero empieza por la liberación de todos los iones sodio y la destrucción de uno de los monómeros pues sus **L2** coordinados al erbio se fragmentan. Esto indica que la estabilidad de uno de los monómeros es menor que la del otro donde el arreglo espacial de los ligantes coordinados debilita sus enlaces de coordinación al erbio.

Capítulo 4: Resultados y discusión

De los dos iones moleculares del monómero, uno resulta de la pérdida de una molécula de agua coordinada pero tiene los tres sodios (ion molecular **A**) y el otro pierde los tres sodios pero conserva la molécula de agua coordinada (ion molecular **B**). El patrón de fragmentación del dímero y del monómero sugiere que el complejo **3** no es del todo estable, es posible que el tercer ligante en uno de los monómeros ya no esté del todo coordinado y su arreglo espacial debilite sus enlaces de coordinación al erbio.

Puede notarse en la tabla 4.17 que de acuerdo al patrón de fragmentación del monómero que da lugar al ion molecular **A**, la pérdida del agua coordinada lo hace más lábil a su fragmentación que el que da origen al ion molecular **B**. De acuerdo a la región de $m/z = 575$ a 800 en el espectro de la figura 41, ambos iones moleculares se continúan fragmentando.

Los resultados obtenidos por espectrometría de masas confirman las estructuras propuestas por las otras técnicas espectroscópicas y análisis elemental para los 3 complejos en su forma monomérica e indican la naturaleza dimérica de los tres complejos.

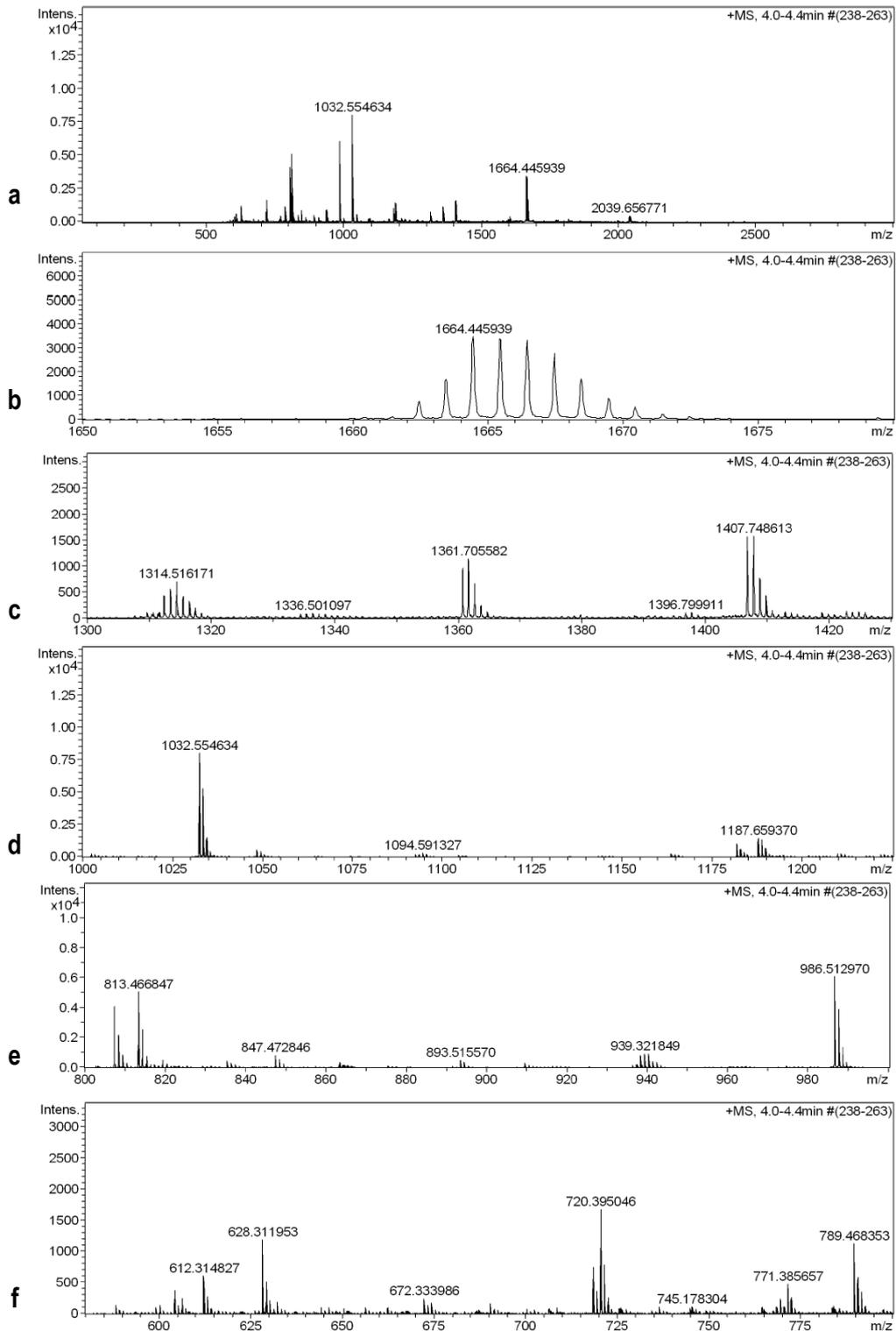
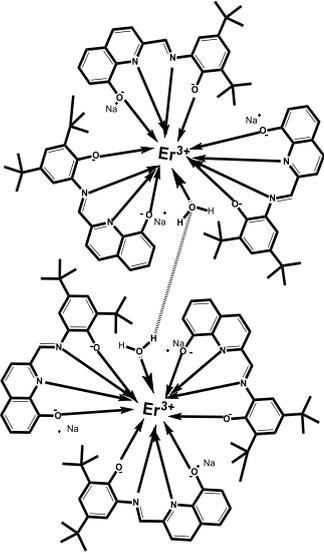
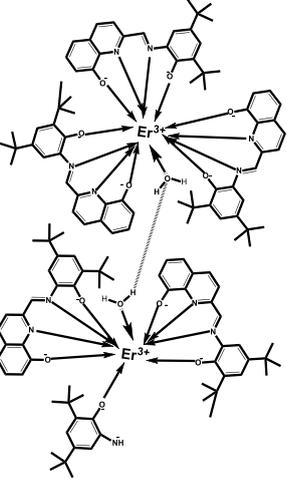
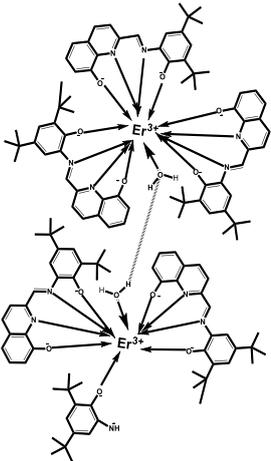
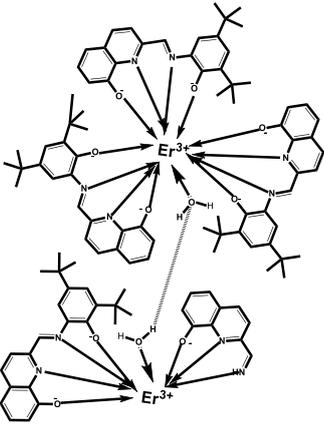
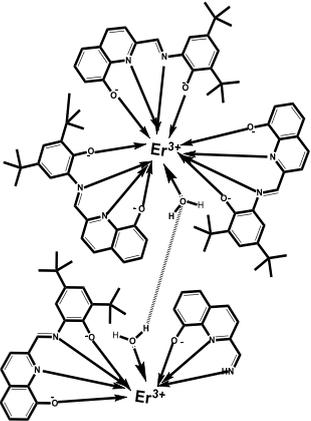
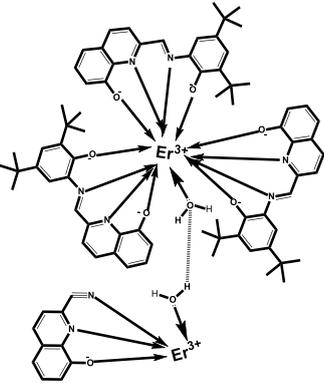


Figura 41. Espectro de masas del Complejo 3 obtenido por ESI-MS.

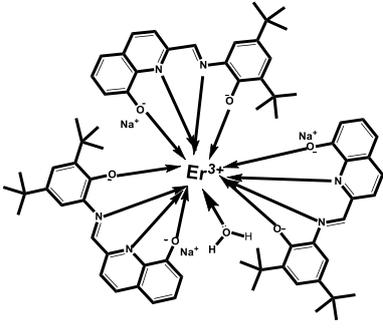
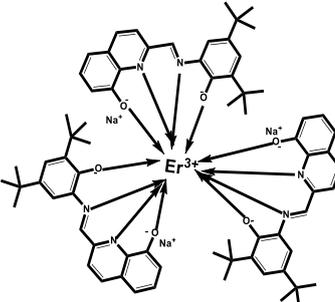
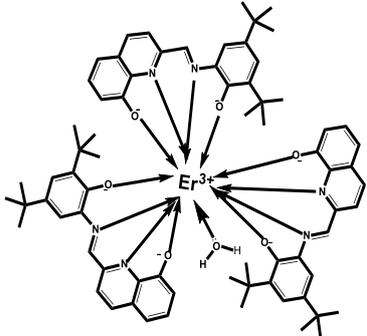
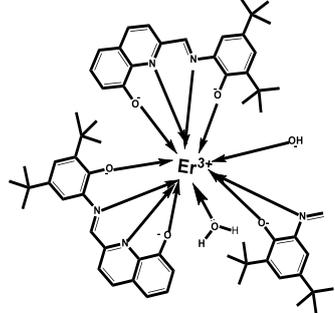
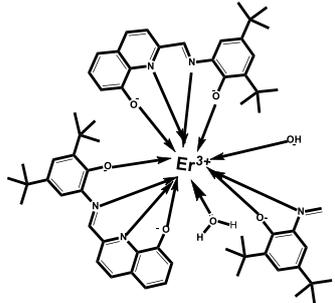
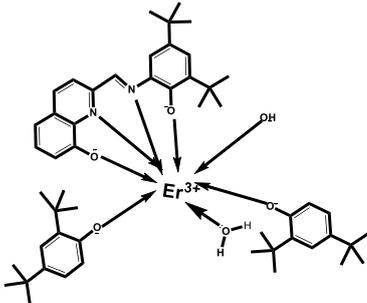
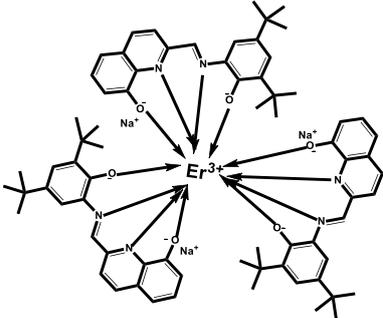
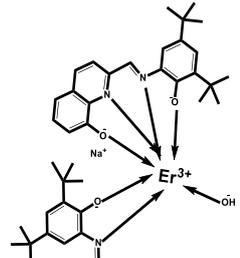
Capítulo 4: Resultados y discusión

Tabla 4.17. Iones moleculares y fragmentos moleculares del complejo **3** y sus masas (m/z) localizados en su espectro ESI-MS.

<p>Molécula del dímero</p> 	<p>Peso Molecular (g/mol)</p> <p>2755.40</p>	<p>Fracción del ion molecular A del dímero protonado</p> 	<p>m/z</p> <p>2460</p>
<p>Ion molecular A del dímero protonado</p> 	<p>m/z</p> <p>2460</p>	<p>Fracción A molecular del ion molecular A protonado</p> 	<p>m/z</p> <p>2039.66</p>
<p>Fracción A molecular del ion molecular A protonado</p> 	<p>m/z</p> <p>2039.66</p>	<p>Fracción B molecular desprotonada del ion molecular A protonado</p> 	<p>m/z</p> <p>1664.45</p>

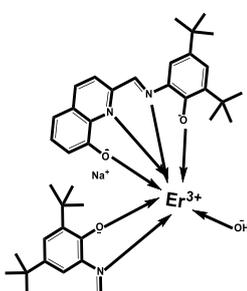
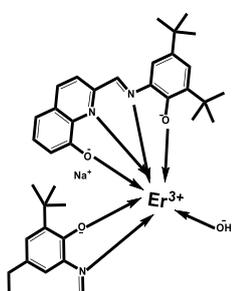
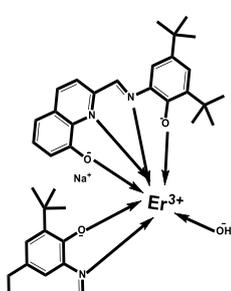
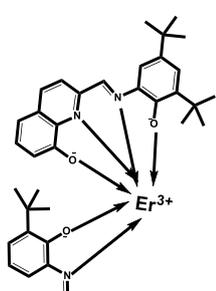
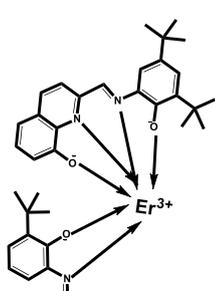
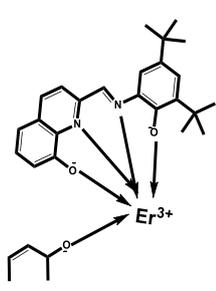
Capítulo 4: Resultados y discusión

Tabla 4.17 (continuación). Iones moleculares y fragmentos moleculares del complejo **3** y sus masas (m/z) localizados en su espectro ESI-MS.

<p>Molécula del monómero</p> 	<p>Peso Molecular (g/mol)</p> <p>1377.70</p>	<p>Ion molecular A desprotonado del monómero A</p> 	<p>m/z</p> <p>1361.71</p>
<p>Ion molecular B desprotonado del monómero B</p> 	<p>m/z</p> <p>1314.52</p>	<p>Fracción A molecular desprotonada del ion molecular del monómero B desprotonado</p> 	<p>m/z</p> <p>1187.66</p>
<p>Fracción A molecular desprotonada del ion molecular del monómero B desprotonado</p> 	<p>m/z</p> <p>1187.66</p>	<p>Fracción B molecular protonada del ion molecular del monómero B desprotonado</p> 	<p>m/z</p> <p>986.51</p>
<p>Ion molecular A desprotonado del monómero A</p> 	<p>m/z</p> <p>1361.71</p>	<p>Fracción A molecular protonada del ion molecular A desprotonado</p> 	<p>m/z</p> <p>813.47</p>

Capítulo 4: Resultados y discusión

Tabla 4.17 (continuación). Iones moleculares y fragmentos moleculares del complejo **3** y sus masas (m/z) localizados en su espectro ESI-MS.

Fracción A molecular protonada del ion molecular A desprotonado	m/z	Fracción B molecular desprotonada del ion molecular A desprotonado	m/z
	813.47		789.46
Fracción B molecular desprotonada del ion molecular A desprotonado	m/z	Fracción C molecular desprotonado del ion molecular A desprotonado	m/z
	789.46		720.40
Fracción C molecular desprotonado del ion molecular A desprotonado	m/z	Fracción D molecular desprotonado del ion molecular A desprotonado	m/z
	720.40		628.31

4.9. Comportamiento magnético

Como ocurre con otros iones metálicos con características paramagnéticas, la estructura magnética de los lantánidos está en función de la temperatura a la cual se encuentre el complejo en estado sólido. En los compuestos de coordinación de lantánidos magnéticos, el tipo de ligante, contraión, coligante, tipo de síntesis del compuesto y hasta el método de cristalización influyen en sus propiedades magnéticas. Su naturaleza, estructura y características químicas de la molécula única, dimérica dinuclear o poliméricas dinucleares o mononucleares determinan su comportamiento magnético. Algunos lantánidos, como el gadolinio, por lo general, mantienen su

Capítulo 4: Resultados y discusión

estructura magnética constante de 0 a 300 K, mientras que otros como el erbio tienen tres fases dentro de un intervalo menor de temperatura entre 30 y 300 K. Esto se refleja en el comportamiento magnético de sus compuestos [Wang W., et al., 2017; Costes J.-P., et al., 2002; Guo M. y Tang, J., 2018; Ramos M., P., et al., 2016; Baldoví J.J., et al., 2016].

Se tiene gran interés en encontrar compuestos de lantánidos que se comporten como magnetos moleculares únicos, como es el caso de los compuestos de erbio. Para esto, se estudia su comportamiento magnético a través de las medidas de su magnetización en función de la temperatura y en función del campo magnético aplicado. Esto junto con otros tipos de estudios más específicos permite encontrar buenos parámetros magnéticos relacionados con parámetros estructurales por lo cual se requiere tener estructura cristalina del monocristal del compuesto o polvos microcristalinos que rindan buenos parámetros, lo cual no siempre se logra pero hay alternativas.

El producto $\chi_M T$ (susceptibilidades magnéticas molares por la temperatura) en función de la temperatura, rinde un gráfico que puede sugerir si hay acoplamiento magnético o no a nivel intramolecular [Costes J.-P., et al., 2002] o intermolecular [Costes J.-P., et al., 2002; Ramos M., P., et al., 2016] y si es de naturaleza antiferromagnética, ferromagnética o superparamagnética con o sin la despoblación de los subniveles de Stark del erbio debido a efectos de campo ligante o cristalino [Costes J.-P., et al., 2002; Chilton et al 2013; Ramos M., P., et al., 2016; Wang W., et al., 2017]. Wang M., et al., 2017, encontraron en un compuesto dimérico dinuclear de erbio (figura 6, capítulo 1, hasta cierto punto similar al del complejo 1 dimérico porque parte del ligante es un quinolinol) un comportamiento ya observado en otros tipos de complejos de erbio, el producto $\chi_M T$ se mantiene prácticamente de 300 a 80 K que refleja una interacción ferromagnética débil con una caída a 2 K por la despoblación de los niveles de Stark.

El parámetro $1/\chi_M$ en función de la temperatura permite obtener en algunos casos la temperatura de Curie-Weiss [Ramírez F. de M., et al., 2000] directamente del gráfico para un paramagneto simple, otras después de aplicar un modelo modificado pero basado en Curie-Weiss pero para aquellos casos que se alejan de este comportamiento se requiere otros tipos de modelos y cálculos [Baldoví J., et al., 2016; Ramírez F.; 1996; Basurto E., 1996] para conocer la naturaleza del magnetismo de un compuesto dependiente de la temperatura y saber el origen de su comportamiento magnético a bajas temperaturas.

Capítulo 4: Resultados y discusión

Así para entender el particular comportamiento magnético del complejo **1** dimérico dinuclear de erbio, se obtuvieron los gráficos de su magnetización en función de la temperatura (figura 42) y de su magnetización en función del campo magnético aplicado (figura 43) así como de sus parámetros magnéticos principales, χ_M , $1/\chi_M$, $\chi_M T$ y μ_{eff} . En la tabla 4.18, se dan los momentos magnéticos efectivos (μ_{eff}) a 2 K y 300 K.

La figura 42a, revela el paramagnetismo del ion erbio. La figura 42c muestra la disminución paulatina y lineal del producto $\chi_M T$ al bajar la temperatura pero alrededor de 82 K sufre un ligero quiebre (8.49 emu.mol⁻¹ K) y otro alrededor de 30 K (5.88 emu.mol⁻¹ K) continúa cayendo pero más lentamente hasta alcanzar 2 K con un $\chi_M T$ de 3.61 emu.mol⁻¹ K. A 300 K el producto $\chi_M T$ fue igual a 16.33 emu.mol⁻¹ K y a 2 K de 3.60 emu.mol⁻¹.K y sus correspondientes $\mu_{\text{eff}} = 11.44 \mu_B$ y $5.37 \mu_B$, respectivamente (tabla 4.18), en esta tabla, se presentan de manera comparativa los $\chi_M T$ en función de la temperatura y campo aplicado fijo y los obtenidos a 2K y 300 K a campo variable así como los momentos magnéticos efectivos (μ_{eff}) correspondientes obtenidas para el complejo **1** en su forma dimérica y monomérica. Como puede apreciarse en la figura 42b, el inverso de la susceptibilidad magnética ($1/\chi_M$) vs temperatura no genera una curva de la cual se pueda trazar del gráfico una línea recta o extraerla con un modelo Curie-Weiss.

De acuerdo a la literatura, los valores esperados para dos iones Er³⁺ sin interaccionar en un compuesto dinuclear es de 22.96 emu.mol⁻¹.K a 300 K correspondiente con $\mu_{\text{eff}} = 13.55 \mu_B$ y a 2 K mayor a 11.5 emu.mol⁻¹.K para un ion libre (9.59 μ_B). Es claro que los $\chi_M T$ y μ_{eff} encontrados para el complejo **1** están muy por debajo de estos y por debajo de los $\chi_M T$ de otros dímeros de erbio formados con ligantes orgánicos como es el caso del formado con bi-acetonatos, nonadiona y bipyrimidina de 19.01 emu.mol⁻¹.K (12.33 μ_B) a 300 K, 11.6 emu.mol⁻¹.K a 5.4 K (9.63 μ_B) y 11.40 emu.mol⁻¹.K (9.55 μ_B) a 1.8 K [Ramos M., et al., 2016]. Se han reportado otros sistemas diméricos dinucleares de erbio donde los dos iones Er³⁺ están coordinados a ligantes orgánicos con valores experimentales del producto $\chi_M T$ de 22.20 emu.mol⁻¹.K [Costes J.-P., et al., 2002], 23.01 y 22.81 emu.mol⁻¹.K [Ge J.-Y., et al., 2017], 22.47 emu.mol⁻¹.K [Wang W., et al., 2017] a 300 K, estos dímeros muestran una disminución suave o brusca del producto $\chi_M T$ ya sea por un antiferromagnetismo y/o la despoblación progresiva de los subniveles Stark excitados debido a efectos de campo ligante o campo cristalino que afecto al ion paramagnético; sus valores del producto $\chi_M T$ fluctuaron entre 11 y 12 emu.mol⁻¹.K para temperatura entre 1.8 y 5.4 K.

Capítulo 4: Resultados y discusión

Sin embargo, Ge J-Y., et al., 2017 reportaron el comportamiento magnético particular de su dímero dinuclear de erbio formado con 4 tetraheptadionatos y una molécula de ftalocianina que conecta a los iones erbio de cada unidad monomérica. Obtuvieron los dímeros en dos formas cristalinas, una estructura cristalina donde la molécula está solvatada con benceno (DDErB) y de otra con diclorometano (DDErC) lo que influyó notablemente en sus propiedades magnéticas. En ambos compuestos al bajar la temperatura por debajo de 50 K, sus $\chi_M T$ correspondientes disminuyen y alcanza un mínimo de 21.84 and 21.10 que sugiere una despoblación progresiva de los niveles Stark excitados pero al continuar bajando la temperatura sus $\chi_M T$ empiezan a aumentar hasta que a 2 K alcanzan un valor máximo de 33.43 emu.mol⁻¹.K (16.35 μ_B) para la que tiene benceno y 29.32 emu.mol⁻¹.K (15.31 μ_B) para la que tiene diclorometano, el incremento en $\chi_M T$ indicó que hay interacción ferromagnética intramolecular entre los 2 iones Er³⁺ aniquilando el proceso de despoblación de los estados excitados de los iones Er³⁺. A 1.8 K en función del campo magnético aplicado encontraron que la magnetización incrementa alcanzado valores máximos de 9.82 N β para DDErB y 9.58 N β para DDErC, pero no se satura es decir sigue aumentando al aumentar el campo, lo que sugiere una anisotropía magnética importante y aunado a otros estudios concluyeron que hay comportamiento superparamagnético y débil interacción intermolecular y que es el solvente contenido en el cristal, el que define las propiedades del dímero.

Después del análisis de los factores estructurales y electrónicos principalmente, que pueden definir el comportamiento magnético de un sistema dinuclear de erbio así como de la magnitud de sus parámetros magnéticos, es claro que su influencia en el comportamiento magnético no tiene un impacto tan grande como para reducir por ejemplo, el paramagnetismo del complejo **1** dimérico a 2 K más allá del 50% del obtenido a 300 K y como para que su μ_{eff} sea de 11.44 μ_B muy por debajo de los ya reportado y discutidos arriba para especies diméricas dinucleares de erbio, por lo que sólo puede explicarse por una cierta reducción *in situ* de Er³⁺ a Er²⁺ debido a una verdadera transferencia de carga (electrónica) del ligante **L2** al erbio 3+ (TCLM) a pesar de que, de acuerdo a la literatura, el erbio presenta un bajo potencial de reducción [Bünzli J-C., 2013]; en esta misma referencia se aclara que es posible la reducción de 11 elementos Ln, incluyendo el erbio y el itrio en sus compuestos inorgánicos, organometálicos y complejos moleculares en solventes orgánicos y el estado sólido. Esto explica el porqué la luminiscencia del complejo dimérico es más débil de lo que se espera incluso a 77 K ya que el Er²⁺ no emite en la región del visible-infrarrojo cercano y de algún modo está afectando la emisión del Er³⁺. El Er²⁺ emite debajo de 400 nm en la zona donde emiten los ligantes orgánicos coordinados o no.

Capítulo 4: Resultados y discusión

Para el complejo **1**, la magnetización a 2 K y 300 K, el comportamiento del producto $\chi_M T$ y el momento magnético efectivo a 2 K en función del campo magnético aplicado, se aprecian en la figura 43. En la figura 43b a 300 K la magnetización desde 0 hasta 70 T se mantiene en ascenso en forma lineal que revela un comportamiento magnético particular y la de 2 K revela que todavía no hay saturación y refleja un comportamiento paramagnético asociado con un superparamagnetismo. A 2 K y variando el campo, a medida que éste aumenta, $\chi_M T$ y μ_{eff} disminuyen (figuras 43c, d). En las figuras insertadas en las figuras 43c, d, a 2 K, es claro que debajo de 5000 Oe empieza un comportamiento magnético errático que revela el comportamiento magnético de un sistema dimérico dinuclear de erbio heterogéneo en donde los iones erbio trivalentes tienen una cierta contribución de los erbios divalentes y también indica de manera indirecta el particular comportamiento de la curva $\chi_M T$ vs T a 200 Oe (figura 42).

Capítulo 4: Resultados y discusión

Tabla 4.18. Momentos magnéticos efectivos calculados con el *peso molecular del análisis elemental por combustión y AxAN y con **la masa molecular obtenida por espectrometría de masas. ^a Parámetros magnéticos calculados con corrección diamagnética usando las constantes de Pascal de los grupos funcionales. ^b 0 a 70000 Oe. ^{c, d} Alrededor de 200 Oe (199.69 a 200.39 Oe).

Compuesto	$\chi_M T$ (emu.mol ⁻¹ .K)				Momento Magnético Efectivo (μ_B) $\mu_{\text{eff}} = \left(\sqrt{(X_M \cdot T)} \right) (2.828)$			
	Campo variable ^b		Temperatura variable ^c		Campo variable ^b		Temperatura variable ^c	
	2 K	300 K	2 K	300 K	2 K	300 K	2 K	300 K
..*Complejo 1 ^a	2.11±0.37	6.56±0.38 7.50 ^d	1.80	8.16	4.09±0.37	7.24±0.20 7.24 ^d	3.79	8.12
**Complejo 1 forma dimérica ^a	4.22±0.75	13.03±0.62 13.18 ^d	3.60	16.33	5.79±0.52	10.20±0.24 10.54 ^d	5.37	11.44

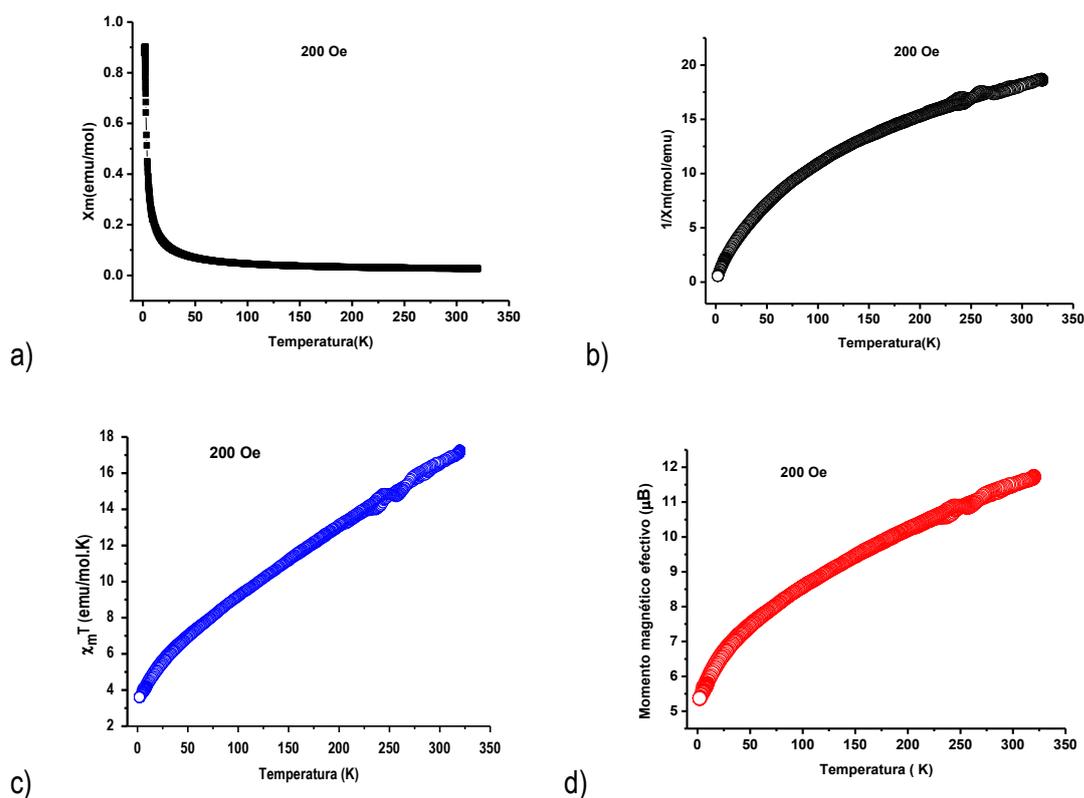


Figura 42. Complejo 1 dimérico a) Susceptibilidad magnética molar, b) Inverso de la susceptibilidad magnética, c) Susceptibilidad magnética molar por temperatura y d) Momento magnético efectivo. Todos en función de la temperatura.

El comportamiento magnético del complejo 1 a temperatura y campo magnético aplicados variables en lo general sugiere un ligero antiferromagnetismo y superparamagnetismo, respectivamente pero es claro que hay otras contribuciones a esos comportamientos que realmente determinan su comportamiento magnético.

A baja temperatura el comportamiento de especies diméricas, poliméricas dimetálicas, revela el impacto del campo ligante o cristalino en los niveles de Stark que comúnmente se considera una perturbación débil en los iones lantánidos donde predomina el acoplamiento spin-órbita [Costes J.-P., et al., 2002; Brown A., et al., 2015]. La desviación de la ley de Curie-Weiss de los lantánidos también ha sido atribuida a la degeneración de los llamados dobletes de Kramer, lo cual ocurre principalmente a bajas temperaturas [Nowak D., et al., 2006] si en ambos iones erbio 3+ sus dobletes de Kramer están en el estado fundamental, se presenta un ferromagnetismo intramolecular definido por la distancia entre los 2 iones erbio que se revela como un ligero incremento de $\chi_M T$ a 2 K después de una caída a 12 emu.mol⁻¹ a 4 K [Costes J.-P., et al., 2002] pero si se desdoblán los dobletes de Kramer [Baldoví J.-J., et al., 2016] la magnetización del erbio

se espera tienda a disminuir pero con un efecto similar al que tienen los niveles de Stark por el campo ligante y cristalino.

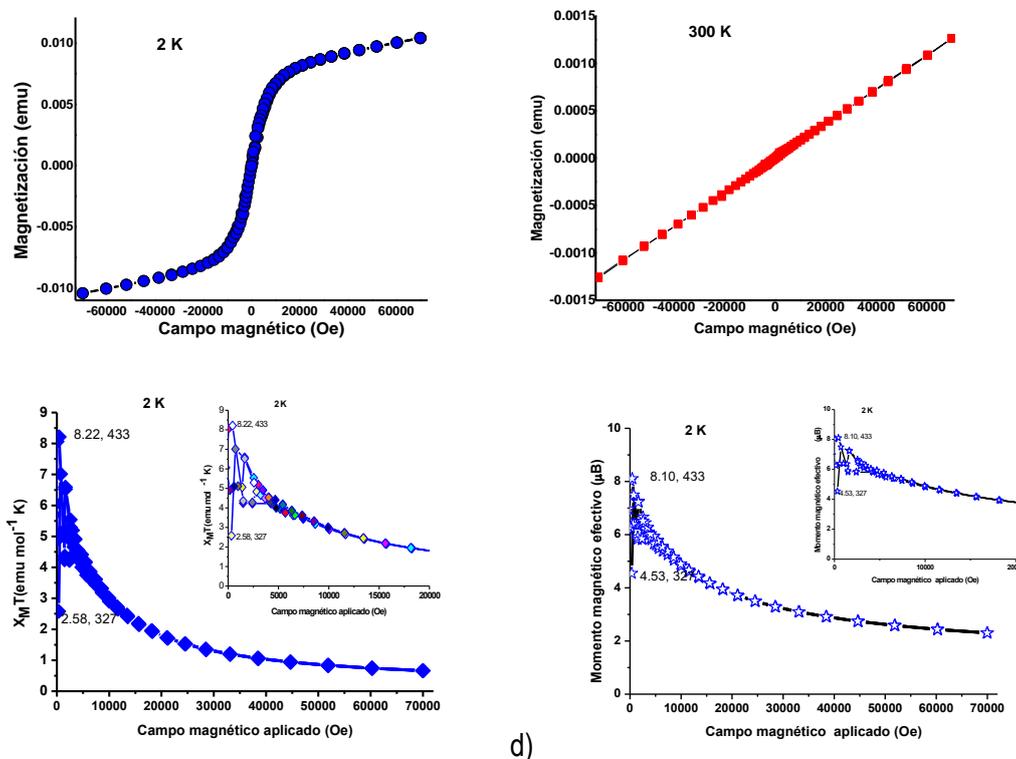


Figura 43. Complejo 1 a) Momento vs Campo magnético aplicado a 2 K, b) Momento vs Campo magnético aplicado a 300 K, c) Producto $\chi_M T$ vs Campo magnético aplicado, d) Momento magnético efectivo vs Campo magnético aplicado.

Por todo lo anterior para entender completamente el comportamiento y datos magnéticos obtenidos para el complejo 1 dimérico de erbio, el modelo matemático para analizar sus datos magnéticos va más allá de considerar una desviación del comportamiento Curie-Weiss más bien se requiere pensar en otras consideraciones particulares como la contribución de una “impureza” de Er²⁺ como parte del complejo dimérico dinuclear e incluir lo correspondiente en la ecuación de Van Vleck de los modelos que la incluyen [Baldoví J-J., et al., 2016; Basurto E., 1996] u otro modelos.

Los estudios del comportamiento magnético del complejo 1 dimérico dinuclear de erbio abren un abanico de posibilidades de estudios profundos sobre el magnetismo del complejo 1 dimérico e interés en realizar el estudio magnético de los complejos 2 y 3 diméricos dinucleares de erbio.

Capítulo 5 Conclusiones

- Se sintetizaron y purificaron tres complejos de erbio de color morado intenso con estequiometrias Er:L2, 1:1, 1:2 y 1:3, complejos **1**, **2** y **3**, respectivamente con rendimiento de reacción del orden del 70%.
- Sus fórmulas mínimas encontradas fueron $[C_{24}H_{26}N_2O_2ErOH((H_2O)_3(C_{15}H_{21}NO))] \cdot 1/2CHCl_3 \cdot 1/2NaCl$, para el complejo **1**, para el **2**, $[C_{48}H_{53}N_4O_4ErNa(C_{15}H_{21}NO)]$ y para el **3**, $[C_{72}H_{78}N_6O_6ErNa_3H_2O]$.
- Mediante espectroscopia IR y AE, se puede concluir que en el complejo **1**, el erbio está coordinado al ligante **L2**, un ion hidroxilo, tres moléculas de agua y un bencioxazol. En el complejo **2**, el erbio está coordinado a dos ligantes **L2** y un bencioxazol. En el complejo **3** tres ligantes **L2** y una molécula de agua se coordinan al erbio.
- El análisis de los espectros obtenidos mediante espectrometría de masas por rocío electrónico (ESI-MS) también conocido como impacto electrónico (ESI-MS) demostró que en los tres casos los complejos eran diméricos dinucleares de erbio.
- RMN y espectrometría de masas permiten concluir que una molécula identificada como bencioxazol proveniente de los subproductos de la reacción se coordinó también al erbio en los complejos **1** y **2**. Las unidades monoméricas en el caso de los complejos **1** y **3** se unieron por enlace de hidrógeno entre moléculas de agua coordinadas al erbio de cada unidad y en el caso del **2** mediante un grupo quinolinato formando enlace de hidrógeno con la otra unidad monomérica debido a la re-protonación de uno de los grupos quinolinatos de **L2** coordinado al erbio.
- El complejo **1** y el complejo **2**, presentan un NC= 9 para el erbio.
- En el caso del complejo **3**, no se puede proponer con confianza su NC, ya que los tres ligantes y una molécula de agua están coordinadas al erbio lo cual rinde un NC= 13.

Capítulo 5: Conclusiones

- La solubilidad de los tres complejos en solventes poco polares o no polares como ciclohexano, tolueno y benceno permite concluir que los tres complejos son neutros.
- Por espectrofotometría UV-Vis, se demostró que el color morado intenso de los tres complejos se debía a una banda de transferencia de carga del **L2** (2-) al erbio (TCLM), ya que se observó una banda nueva alrededor de 560 nm que no existía en el ligante.
- La estructura espectral hacia la región del ultravioleta y baja luminiscencia hacia el visible-infrarrojo cercano, observadas en los estudios de luminiscencia a temperatura variable en los tres complejos, sugirieron una posible reducción parcial de Er³⁺ a Er²⁺ debido a la TCLM.
- El comportamiento magnético y los valores de $X_M T$, $1/X_M$ y μ_{eff} obtenidos para el complejo **1** dimérico soportan la propuesta anterior sobre la reducción parcial *in situ* de Er³⁺ a Er²⁺ debido a la TCLM ya que su μ_{eff} está muy por debajo del de una especie dinuclear dimérica de erbio puramente trivalente. Esto permitió entender su baja luminiscencia en la región visible y sugiere que es el mismo origen para el comportamiento luminescente de los complejos **2** y **3**.
- Se concluye que es la composición y estructura molecular del ligante base de Schiff quinolínico biterbutilado, **L2**, lo que define las propiedades fisicoquímicas de sus 3 complejos diméricos de erbio con diferentes estequiometrías Er: L2.

Capítulo 6

Referencias

- Alghool S., Zoromba M. y Abd El-Halim H. *Lanthanide amino acid Schiff base complexes: synthesis, spectroscopic characterization, physical properties and in vitro antimicrobial studies*. Rare Earths Journal. 31, 715-721. (2013).
- Baldoví J.J., Duan Y., Morales R., Gaita A., Ruiz E. y Coronado E. *Rational Design of Lanthanoid Single-Ion Magnets: Predictive Power of the Theoretical Models*. Chemistry European. Journal. 22, 1 – 9. (2016).
- Basolo F. y Johnson R. *Química de los compuestos de coordinación. La química de los complejos metálicos*. Editorial Reverté. (1964).
- Basurto E.U. Tesis de maestría. *Simulación de espectros RPE de compuestos lantánidos*, IPN, CDMX. (1996).
- Brown A., Pinkowicz D., Saber M. y Dunbar K. *A Trigonal-Pyramidal Erbium (III) Single-Molecule Magnet*. Angewandte. Chemie Internacional. 54, 1-6. (2015).
- Bünzli J-C. Capítulo *Lanthanides*. Editorial John Wiley & sons, Inc. 1-43. (2013).
- Bünzli J-C., Eliseeva S. *Photophysics of Lanthanoid Coordination Compounds Comprehensive*. Inorganic Chemistry II Journal. 8, 340-398. (2013).
- Camacho C., Ortiz N., García A., y Rojas I. *Crystal structure of bis{ μ -(E)-2-[(2-oxidophenyl-imino)methyl]quinolin-8-olato- κ^4 O,N,N',O'}-bis[dibutyltin(IV)]*. Acta Crystallographia Journal. 73, 4-7. (2017).
- Chilton N., Langley S., Moubaraki B., Soncini A., Battena S., Murray K. *Single molecule magnetism in a family of mononuclear b-diketonate lanthanide(III) complexes: rationalization of magnetic anisotropy in complexes of low symmetry*. Chemical Science. 4, 1719-1730. (2013).
- Comby S. y Bünzli J-C. Capítulo. *Lanthanide near-infrared luminescence in molecular probes and devices*. Handbook on the physics and chemistry of rare earths: Elsevier. 37. (2007).
- Costes J.-P., Modesto J., Dahan F., Nicode F. y Verelst M. *Unprecedented Ferromagnetic Interaction in Homobinuclear Erbium and Gadolinium Complexes: Structural and Magnetic Studies*. Angewandte. Chemie Internacional. 41, 323-325. (2002).
- Cotton S. y Raithby P. *Systematics and surprises in lanthanide coordination chemistry*. Coordination Chemistry Reviews: Elsevier. (2017).

Capítulo 6: Referencias

- Depositphotos Inc. (2009). <https://mx.depositphotos.com/71870571/stock-illustration-periodic-table-of-the-elements.html>
- García A., Tesis Licenciatura. *Síntesis en medio acuoso y orgánico de complejos de praseodimio con ligantes derivados de base de Schiff quinólicos. Caracterización y estudio fisicoquímico*. TESSFP. San Felipe del Progreso (2015).
- García.Sosa I. y Ramírez F. *Synthesis, solid and solution studies of paraquat dichloride calixarene complexes. Molecular modelling*. Journal of the Mexican Chemical Society. 54, 143-152. (2010).
- Garza Ortiz A. y Camacho Camacho C. Proyecto “*Ligantes polidentados con potenciales aplicaciones biológicas. Bases de Schiff Quinolínicas*”. Depto de Sistemas Biológicos. UAM Xochimilco. (2012).
- Golesorkhi B., Guéneé L., Nozary H., Ferstenberg A., Suffren Y., Eliseeva S., Petoud S., Hauser A. y Pigué C. *Thermodynamic Programming of Erbium(III) Coordination*, Chemical European Journal. 24, 13158–13169. (2018).
- Gordon A, y Berry J. *Diamagnetic corrections and Pascal’s constants*. Journal of Chemical Education. 85, 532-536. (2008).
- Guo M. y Tang J. *Six-Coordinate Ln (III) Complexes with Various Coordination Geometries Showing Distinct Magnetic Properties*. Inorganics. 6, 16, 1-12. (2018).
- Huheey J., Keiter E. y Keiter R. *Química inorgánica. Principios de estructura y reactividad*. Cuarta edición. Editorial Oxford. (1997).
- ININ. Proyecto CB-605: Investigación sobre el efecto de la composición y naturaleza estructural de materiales en las propiedades fisicoquímicas de lantánidos y actínidos en estado sólido y en solución. Línea 1. Informes finales: 2016-2018.
- Kaczmarek M., Kubicki M. y Hnatejko Z. *Two types of Lanthanide Schiff base complexes: synthesis, structure and spectroscopic studies*. Polyhedron (aceptado). (2015).
- Katkova M., Kurskii Y., Fukin G., Averyushkin A., Artamonov A., Vitukhnovsky A. y Bochkarev M. *Efficient synthetic route to anhydrous mononuclear tris(8-quinolinolato)lanthanoid complexes for organic light-emitting devices*. Inorganica Chimica Acta Journal. 358, 3625-3632. (2005).
- Lucas J. Tesis Licenciatura. *Síntesis de complejos de samario con el ligante derivado de base de Schiff quinolínica. Caracterización y estudio fotofísico*, UAEMéx, Estado de México. (2016).

Capítulo 6: Referencias

- Nowak D., Woznicka E., Kuzniar A., Kopacz M. *Magnetism of the lanthanides (III) complexes with some polihydroxyflavones*. Journal of Alloys and Compounds 425, 59–63. (2006).
- Ramos M., Pereira P., Coutinho J., Koprowiak F., Bolvin H., Lavín V., Gil M., Ramos S. Structure, luminescence and magnetic properties of an erbium(III) β -diketonate homodinuclear complex. New Journal of Chemistry. 40, 8251-8261. (2016).
- Padilla J. Tesis Doctoral. Investigation of the magnetic and electrical properties of sándwich-like lanthanide phthalocyanines. (1988).
- Platas C., Avecilla F., Blas A. Rodríguez-Blas T., Bastida R., Macías A., Rodríguez A. y Adams H. A Schiff-based bibracchial lariat ether selective receptor for lanthanide (III) ions. Inorganic Chemistry Journal. 42, 6946–6954. (2003).
- Phaniband M., Gouda P. y Dhumwad S. *Synthesis, spectral characterization and biological evaluation of some Lanthanide (III) complexes of Schiff bases of carbostyryl derivatives*. Main group Chemistry Journal. 4, 271-283. (2008).
- Piguet C., Williams A., Bernardinelli G. y Bünzli J-C. *Structural and photophysical properties of lanthanide complexes with planar aromatic tridentate nitrogen ligands as luminescent building blocks for triple-helical structures*. Inorganic Chemistry Journal. 32, 4139-4149. (1993).
- Ramírez F. de M. Tesis de Maestría. Síntesis y caracterización de criptatos de Nd^{3+} y Er^{3+} . UAM, Iztapalapa, CDMX. (1987).
- Ramírez F. de M. Tesis Doctoral. *Compuestos noveles de lantánidos formados con ligantes tetraazamacrocíclicos*, UNAM, CDMX. (1996).
- Saucejo. (2012). <http://www.armayonesquimica-saucejo.blogspot.com/2012/01/el-orbital-f.html>.
- Shavaleev N., Scopelliti R., Gummy F. y Bünzli J.-C. *Near-Infrared Luminescence of Nine-Coordinate Neodymium Complexes with Benzimidazole-Substituted 8-Hydroxyquinolines*. Inorganic Chemistry Journal. 47, 9055-9068. (2008).
- Socrates G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. 3° edición. Editorial John Wiley & Son. Inglaterra. (2001).
- Suffren Y., Golesorkhi B., Zare D., Guénée L., Nozary H., Eliseeva S.V., Petoud S., Hauser A., Piguet C. *Taming lanthanide-centered up conversion at the molecular level*. Inorganic Chemistry Journal. 55, 9964- 9972. (2016).

Capítulo 6: Referencias

- Tang J. y Zhang P. *Lanthanide Single Molecule Magnet*. Springer-Verlag GmbH Berlin Heidelberg. Editorial Springer. (2015).
- Vigato P. y Fenton D. *Schiff base complexes of lanthanides and actinides*. *Inorganic Chimica Acta*, 13, 39-48. (1987).
- Wang W., Liu H., He L., Han X., Wu Z. Ran Y., Zou J. y Fang M. *Structures, luminescence properties, magnetocaloric effect and slow magnetic relaxation of three Ln (III) complexes based on 8-hydroxyquinoline Schiff- base ligand*. *Polyhedron*, 133 ,119–124. (2017).
- Williams D. y Fleming I. *Spectroscopic methods in organic chemistry*. 3° edición. Mc Graw-Hill. Gran Bretaña, Inglaterra. (1980).
- Wybourne, B.G. *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. Interscience Publishers (John Wiley and Sons, New York, London, Sydney), Nueva York. 1965.
- Xianghong W., Tesis Doctoral. *Synthesis and applications of 2-quinoxalino salens and their metal complexes*. Faculty of Auburn University. Alabama, Estados Unidos. (2008).

Perspectivas

Estudiar por XPS y UPS a temperatura del ambiente y RPE a 77 K y 6 K al complejo **1** dinuclear dimérico de erbio para confirmar o descartar la presencia de la formación in situ del Er^{2+} por la transferencia de carga ligante a metal (TCLM) en el complejo, la cual se manifiesta en la región visible como una banda ancha centrada a **563** nm. Estudiar los complejos **2** y **3** por las mismas técnicas.

Estudiar los tres complejos por luminiscencia en la región del infrarrojo cercano alrededor de 1550 nm para saber la magnitud de la emisión del erbio trivalente.

Estudiar los el comportamiento magnético del complejo **1** en función del campo magnético aplicado a temperaturas de 30, 50, 100 y 200 K para confirmar o descartar su superparamagnetismo y a temperatura variable con camp fijo de 100 y 1000 Oe. A 2, 30, 50, 100, 200 y 300 K y a temperatura variable, los complejos **2** y **3** con un campo fijo de 200 y 1000 Oe.

Estudiar los tres complejos diméricos por fluorescencia de alta resolución y de manera puntual la región de 200 a 400 nm para identificar al Er^{2+} mediante su espectro en la región ultravioleta, ya que el Er^{3+} emite en la región visible e infrarrojo cercano; en los compuestos de coordinación obtenidos no fue posible distinguir este estado de oxidación por fluorescencia de baja resolución debido a que el ligante orgánico utilizado también emite en la región UV en su estado singulete excitado, $^1\pi\pi^*$ y las bandas tienden a ser anchas.