



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA
POSGRADO EN CIENCIA DE MATERIALES
PROGRAMA DE MAESTRÍA

**“Investigación de la influencia de compuestos de Yb en el
proceso de conversión de luz en compuestos de
coordinación de Nd y Er formados con un ligante derivado
Base de Schiff quinolínico”**

PRESENTA
Q. IRERY MICHELLE SOMERA PALACIOS

Dr. Víctor Sánchez Mendieta
DIRECTOR DE TESIS

Dra. Flor de María Ramírez De La Cruz
CO-DIRECTORA DE TESIS



TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO

NOVIEMBRE 2023

Índice de Contenido

| | Página |
|--|--------|
| ÍNDICE DE FIGURAS | i |
| ÍNDICE DE TABLAS | viii |
| ABREVIATURAS | xi |
| RESUMEN | xii |
| INTRODUCCIÓN | xiv |
| Capítulo 1: Marco Teórico | |
| 1.1 Generalidades de los lantánidos..... | 1 |
| 1.1.1 Descubrimiento de los elementos de tierras raras..... | 2 |
| 1.1.2 Abundancia natural de los elementos lantánidos..... | 4 |
| 1.2 Propiedades de los lantánidos..... | 5 |
| 1.2.1 Configuración electrónica y estados de oxidación de los lantánidos como iones Ln^{2+} , Ln^{3+} y Ln^{4+} | 5 |
| 1.2.2 Contracción lantánida..... | 6 |
| 1.2.3 Orbitales <i>f</i> | 6 |
| 1.3 Niveles energéticos de los iones Ln^{3+} | 8 |
| 1.3.1 Términos energéticos (comportamiento espectroscópico y magnético..... | 8 |
| 1.3.2 Espectros de absorción y excitación de los iones Ln^{3+} | 10 |
| 1.3.2.1 Transiciones <i>f-f</i> | 11 |
| 1.3.2.2 Transiciones <i>4f-5d</i> | 13 |
| 1.3.2.3 Transiciones de transferencia de carga..... | 14 |
| 1.3.3 Espectros de emisión..... | 15 |
| 1.3.3.1 Tiempo de vida de la luminiscencia y rendimiento cuántico..... | 16 |
| 1.3.4 Efecto antena en la luminiscencia de los lantánidos..... | 17 |
| 1.3.4.1 Procesos de transferencia de energía luminosa y mecanismo de emisión de luz..... | 20 |
| 1.3.4.1.1 Rol de los estados triplete..... | 22 |
| 1.3.4.1.2 Rol de los estados singulete..... | 22 |
| 1.3.4.1.3 Rol de los estados de transferencia de carga (intraligante (IL), ligante a metal (LM) y metal a ligante (ML))..... | 23 |
| 1.3.5 Apagado de la luminiscencia en compuestos de lantánidos..... | 25 |
| 1.4 Proceso de conversión de luz en lantánidos..... | 26 |
| 1.4.1 Down conversion..... | 27 |

Universidad Autónoma del Estado de México

| | | |
|---------|---|----|
| 1.4.2 | Up conversion..... | 28 |
| 1.5 | Propiedades magnéticas de los lantánidos..... | 29 |
| 1.6 | Química de coordinación de los lantánidos..... | 31 |
| 1.6.1 | Efecto de campo ligante y campo cristalino sobre los orbitales 4f de los lantánidos..... | 32 |
| 1.6.2 | Compuestos de coordinación de lantánidos formados con ligantes orgánicos de derivados quinolínicos..... | 33 |
| 1.6.3 | Compuestos de coordinación de lantánidos formados con ligantes orgánicos de derivados Base de Schiff..... | 34 |
| 1.6.4 | Compuestos de coordinación de lantánidos formados con ligante orgánicos de derivados Base de Schiff quinolínicos..... | 35 |
| 1.6.5 | Compuestos de coordinación heterometálicos de lantánidos formados con ligantes orgánicos de derivados quinolínicos..... | 37 |
| 1.6.5.1 | Compuestos de coordinación formados con los iones Nd^{3+} - Yb^{3+} | 38 |
| 1.6.5.2 | Compuestos de coordinación formados con los iones Er^{3+} - Yb^{3+} | 39 |
| 1.6.5.3 | Compuestos de coordinación formados con los iones Yb^{3+} - Yb^{3+} | 40 |
| 1.6.6 | Compuestos de coordinación de lantánidos formados con ligantes orgánicos de derivados Base de Schiff quinolínicos con importantes propiedades magnéticas..... | 41 |
| 1.7 | Aplicación y uso de los materiales basados en lantánidos luminiscentes y sistemas de conversión de luz..... | 44 |
| 1.8 | Aportación científica de este trabajo..... | 47 |

Capítulo 2: Hipótesis y Objetivos

| | | |
|-----|-----------------------------|----|
| 2.1 | Hipótesis..... | 49 |
| 2.2 | Objetivo general..... | 49 |
| 2.3 | Objetivos particulares..... | 49 |

Capítulo 3: Metodología

| | | |
|---------|--|----|
| 3.1 | Reactivos utilizados..... | 50 |
| 3.2 | Diagrama de flujo que describe el desarrollo experimental..... | 50 |
| 3.3 | Metodología empleada para la síntesis de los compuestos de coordinación de Nd^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} con contraiones orgánicos (TMHD y FOD) e inorgánicos (triflato) y el ligante QBSchiff-bit-(OH) ₂ para estequiometrías $1Ln^{3+}:1L2$ y $1Ln^{3+}:2L2$, según corresponda..... | 52 |
| 3.3.1 | Síntesis de los compuestos de coordinación de Nd^{3+} y Er^{3+} con el contraión TMHD e Yb^{3+} con el contraión FOD formados con el ligante QBSchiff-bit-(OH) ₂ y estequiometría $1Ln^{3+}:1L2$ | 52 |
| 3.3.2 | Síntesis de los compuestos de coordinación de Nd^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} con el contraión triflato formados con el ligante QBSchiff-bit-(OH) ₂ y estequiometría $1Ln^{3+}:2L2$ | 53 |
| 3.3.3 | Análisis por espectrofotometría UV-Vis del medio de reacción durante la síntesis de los compuestos de coordinación $Ln^{3+}:xL2$ | 55 |
| 3.3.4 | Purificación de los complejos obtenidos..... | 55 |
| 3.3.4.1 | Método de extracción líquido-líquido de $CHCl_3$ - H_2O desionizada en proporción 1:2..... | 55 |
| 3.3.4.2 | Método de lavados con una mezcla 50:50 de EtOH- H_2O | 55 |

Universidad Autónoma del Estado de México

| | | |
|---|---|-----|
| 3.4 | Caracterización de los reactivos y complejos puros..... | 56 |
| 3.4.1 | Análisis por espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis)..... | 56 |
| 3.4.2 | Análisis por espectroscopía infrarroja (FT-IR-ATR)..... | 56 |
| 3.4.3 | Análisis microelemental por combustión (AE)..... | 57 |
| 3.4.4 | Análisis por resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{19}F | 57 |
| 3.4.5 | Análisis por espectrometría de masas de alta resolución (ESI-MS)..... | 57 |
| 3.4.6 | Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)..... | 58 |
| 3.4.7 | Análisis por Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)..... | 58 |
| 3.4.8 | Análisis por Espectroscopía de luminiscencia..... | 58 |
| 3.4.8.1 | Luminiscencia de los complejos 1-6 puros en solución concentrada a temperatura ambiente..... | 59 |
| 3.4.8.2 | Luminiscencia de los reactivos y complejos 1-6 en polvo a temperatura ambiente.... | 59 |
| 3.4.8.3 | Medidas de los tiempos de vida de la luminiscencia de los complejos 2 y 5 puros en polvo a temperatura ambiente..... | 60 |
| 3.4.8.4 | Luminiscencia de las mezclas binarias y ternarias de los complejos de Ln^{3+} 1-6 en polvo a temperatura ambiente..... | 60 |
| 3.4.9 | Análisis por Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)..... | 61 |
| 3.5 | Preparación de los sistemas heterometálicos a partir de los compuestos de coordinación de Ln^{3+} en medio orgánico no polar y atmósfera de nitrógeno para el estudio del proceso up-conversion..... | 62 |
| 3.5.1 | Sistemas binarios $\text{Nd}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ y $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ | 62 |
| 3.5.2 | Sistemas ternarios $\text{Nd}^{3+}:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ | 63 |
| Capítulo 4: Resultados y discusión | | |
| 4.1 | Contenido elemental porcentual..... | 66 |
| 4.2 | Análisis por Espectrofotometría ultravioleta visible (UV-Vis)..... | 70 |
| 4.2.1 | Seguimiento de la formación de los complejos de coordinación a través del análisis UV-Vis de los licores madre..... | 70 |
| 4.2.2 | Caracterización de los reactivos y complejos sintetizados..... | 71 |
| 4.3 | Análisis por Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)..... | 78 |
| 4.4 | Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)..... | 94 |
| 4.5 | Análisis por Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{19}F | 107 |
| 4.6 | Análisis por Espectrometría de Masas (ESI-MS)..... | 125 |
| 4.7 | Análisis por Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)..... | 141 |
| 4.8 | Análisis por Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)..... | 154 |
| 4.9 | Análisis por Espectroscopía de Luminiscencia..... | 159 |
| 4.9.1 | Espectros de fluorescencia de emisión en la región visible (~450-800 nm) en solución concentrada de CH_3CN a temperatura ambiente..... | 159 |

Universidad Autónoma del Estado de México

| | | |
|---------------------------------|---|------------|
| 4.9.2 | Espectros de fluorescencia de emisión en la región del infrarrojo cercano (NIR, 800-1600 nm) de compuestos de coordinación de Nd ³⁺ , Er ³⁺ e Yb ³⁺ en solución concentrada de CH ₃ CN a temperatura ambiente..... | 162 |
| 4.9.3 | Espectros de fluorescencia de emisión en la región visible (~450-800 nm) en polvo a temperatura ambiente..... | 168 |
| 4.9.4 | Espectros de fluorescencia de emisión en la región del infrarrojo cercano (NIR, 800-1600 nm) de compuestos de coordinación de Nd ³⁺ , Er ³⁺ e Yb ³⁺ en polvo a temperatura ambiente.. | 170 |
| 4.9.5 | Medidas del tiempo de vida de compuestos de Er ³⁺ en polvo a temperatura ambiente..... | 174 |
| 4.9.6 | Estudios de procesos de up-conversion en muestras binarias y ternarias de complejos de coordinación de Yb ³⁺ , Nd ³⁺ y Er ³⁺ . Efecto de concentración en las mezclas e impacto en su luminiscencia en la región NIR..... | 175 |
| 4.9.6.1 | Espectros de fluorescencia de emisión en la región visible (~300-800 nm) e infrarrojo cercano (NIR, 800-1600 nm) de mezclas binarias de los compuestos de coordinación de Nd ³⁺ , Er ³⁺ e Yb ³⁺ en polvo a temperatura ambiente..... | 176 |
| 4.9.6.2 | Espectros de fluorescencia de emisión en la región visible (300-800 nm) e infrarrojo cercano (NIR, 800-1600 nm) de mezclas ternarias de los compuestos de coordinación de Nd ³⁺ , Er ³⁺ e Yb ³⁺ en polvo a temperatura ambiente..... | 181 |
| 4.10 | Número de coordinación de los complejos 1-6..... | 184 |
| Capítulo 5: Conclusiones | | 186 |
| Capítulo 6: Referencias | | 188 |
| Anexo I | | 203 |
| Anexo II | | 252 |

Índice de Figuras

| | Página |
|--|--------|
| Fig. 1.1 Distribución radial de la función de onda para un átomo tipo hidrógeno adaptadas para el cerio (Piguet, 2019)..... | 5 |
| Fig. 1.2 Representación de las funciones angulares de los orbitales 4f (Bünzli y Eliseeva, 2011)..... | 7 |
| Fig. 1.3 Diagrama parcial de los niveles energéticos de cristales de iones Ln ³⁺ en forma de fluoruros (Eliseeva y Bünzli, 2010)..... | 11 |
| Fig. 1.4 Espectros de emisión de iones lantánidos trivalentes seleccionados (Bünzli, 2016a)..... | 15 |
| Fig. 1.5 Efecto Antena: Diseño de ligandos luminóforos para la luminiscencia de complejos con Ln ³⁺ mediante dos estrategias a) luminóforo quelante y b) quelato con antena adjunta (Bünzli, 2016b)..... | 20 |
| Fig. 1.6 Diagrama de Jablonski que describe el proceso de luminiscencia en compuestos de coordinación con lantánidos. Ejemplo Er ³⁺ | 21 |
| Fig. 1.7 Procesos de transferencia de energía de Ln ³⁺ -[Gn-An] ₃ (terpy) con Gn= ligandos derivados de antraceno funcionalizados con dendrimeros aril-éter y terpy= 2,2':6',2"-terpiridina (Baek, <i>et al.</i> , 2006)..... | 23 |
| Fig. 1.8 Representación esquemática de los procesos de absorción, transferencia, emisión (flechas solidas) y disipación (flechas punteadas) de energía en un compuesto de coordinación de lantánidos. ¹ S* o S= estado singulete, ³ T* o T= estado triplete, A= absorción, F= fluorescencia, P= fosforescencia, κ= constante de velocidad, r= radiativa, nr= no radiativa, IC= conversión interna, ISC= entrecruzamiento de sistemas, ILCT= conversión de energía intraligante, LMCT= transferencia de energía de ligante a metal (Bünzli y Eliseeva 2011)..... | 24 |
| Fig. 1.9 Representación esquemática de a) proceso de luminiscencia down sifting (DS), b) proceso de luminiscencia down-conversion (DC) y c) proceso de luminiscencia up-conversion (UC) (Bünzli y Chauvin, 2014)..... | 26 |
| Fig. 1.10 Diagrama de transferencia de energía a través del ligante orgánico derivado de la cumarina hacia los estados excitados del ion P ³⁺ y proceso DC hacia el ion Yb ³⁺ (Wang y Meijerink, 2018)..... | 27 |
| Fig. 1.11 Mecanismo up-conversion de nanopartículas (NPs) de NaYF ₄ dopadas con los iones lantánidos: a) Yb ³⁺ y Er ³⁺ , b) Yb ³⁺ y Tm ³⁺ y c) Yb ³⁺ y Ho ³⁺ (Zhou, <i>et. al.</i> , 2015)..... | 28 |
| Fig. 1.12 Diagramas de niveles de energía simplificados que representan los mecanismos UC y DC de luminiscencia del ion Er ³⁺ (Zhong y Dai, 2020)..... | 29 |
| Fig. 1.13 Diagrama de momentos angulares totales <i>J</i> a) Pr ³⁺ y Tb ³⁺ con estados <i>J</i> separados y b) Sm ³⁺ y Eu ³⁺ con estados <i>J</i> muy juntos (Cotton y Wilkinson, 1969)..... | 30 |
| Fig. 1.14 Esquema de las perturbaciones que actúan sobre los orbitales-f de los lantánidos. Ejemplo Eu ³⁺ (Ramírez, 1996)..... | 33 |
| Fig. 1.15 Estructuras químicas de compuestos de coordinación de lantánidos formados con el ligante 8-hidroxiquinolínico y derivados de 8-hidroxiquinolinas: Nd ³⁺ (N1), Sm ³⁺ (S1) y RE= La, Lu e Y (R1) (Singh, <i>et. al.</i> , 2018)..... | 34 |

- Fig. 1.16** Estructuras químicas de algunos ligantes Base de Schiff utilizados para la formación de compuestos de coordinación con iones Ln^{3+} . Arriba: **L** (Taha, *et. al.*, 2011), **H₃L¹** y **H₅L²** (Tamboura, *et. al.*, 2012). Enmedio: **H₂L⁸** y **H₂L⁷** (Kaczmarek, *et. al.*, 2018). Abajo: Estructura desarrollada de $[\text{Ln}_2(\text{H}_4\text{L}^2)_3](\text{SCN})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ y estructura cristalina de $[\text{Er}_2(\text{H}_4\text{L}^2)_3](\text{SCN})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (Tamboura, *et. al.*, 2012)... 35
- Fig. 1.17** Estructura desarrollada general de un ligante orgánico derivado Base de Schiff quinolínico. R= -NO₂, (Wu, *et. al.*, 2018), -F (Wang W.-M., *et. al.*, 2016a), -Br (Chu, *et. al.*, 2018), -CH₃, -CH₂CH₃ (Wang W.-M., *et. al.*, 2017; Chang, *et. al.*, 2017), -OCH₃, y -OCH₂CH₃ (Wang W.-M. *et. al.*, 2016b)..... 36
- Fig. 1.18** Estructura molecular de los compuestos homodinucleares **a**) $[\text{Pr}_2(\text{hfac})_4\text{L}_2]$ (hfac= 1,1,1,5,5,5-hexafluoracetilacetato; L= 2-[(4-bromo-fenil)imino-metil]-8-hidroxiquinolinato) (Chu, *et. al.*, 2018), **b**) $[\text{Dy}_2(\text{dbm})_4\text{L}_2]_2$ (dbm= 1,3-difenil-1,3-propanodiona; L= 2-[[[(4-fluorofenil)imino]metil]-8-hidroxiquinolinato) (Wang W.-M. *et. al.*, 2016b), **c**) $[\text{Dy}_2(\text{dbm})_4\text{L}_2]$ (L= 2-[[[(4-etoxifenil)imino]metil]-8-hidroxiquinolinato) y **d**) $[\text{Dy}_2(\text{dbm})_4\text{L}'_2]$ (L' = 2-[[[(4-metoxifenil)imino]metil]-8-hidroxiquinolinato) (Wang W.-M. *et. al.*, 2016b)..... 36
- Fig. 1.19 a**) Ligante quinolínico base de Schiff-biterbutilado, 2-(((3,5-di-ter-butil-2-hidroxifenil)imino)metil)quinolin-8-ol)), **L₂**, **b**) Ligante quinolínico base de Schiff 2-((2-hidroxifenil)imino)metil)quinolin-8-ol, **L₁** (ININ, Proy. CB-605, 2016-2018), **c**) coligante 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato (**TMHD**) **d**) 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octanodionato (**FOD**) y **e**) trifluorometanosulfonato, triflato (CF_3SO_3)..... 37
- Fig. 1.20** Representación esquemática de materiales multifuncionales entre pares de iones lantánidos para magnificar el proceso de transferencia de energía y/o acoplamiento magnético..... 38
- Fig. 1.21 a**) Diagrama de niveles de energía para Nd^{3+} e Yb^{3+} . Transiciones radiativas y proceso de transferencia de energía no radiativa, **b**) Estructura molecular del compuesto NdYb_2Q_9 (Nd, verde; Yb, morado), **c**) Animación del proceso de transferencia de energía Nd-to-Yb (Artizzu, 2015b)..... 39
- Fig. 1.22 a**) estructura química y **b**) diagrama de Jablonsky de un compuesto de coordinación trinuclear formado con los iones Er^{3+} - Yb^{3+} y el ligante 8-quinolinato (Artizzu, *et. al.*, 2013)..... 39
- Fig. 1.23 a**) Estructura desarrollada y **b**) estructura molecular del compuesto de coordinación trinuclear de Yb^{3+} formado con el ligante 8-hidroxiquinolínico, Yb_3Q_9 . **c**) Espectro de emisión en la región de 400—1100 nm de películas delgadas del complejo Yb_3Q_9 sobre un sustrato de acero inoxidable preparado por sublimación y condensación, los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente y $\lambda_{\text{ex}}=337$ nm (Baranov, *et. al.*, 2013)..... 40
- Fig. 1.24 a**) Ligante derivado base de Schiff Quinolínico **b**) coligante dbm= 1,3-difenil-1,3-propanodiona. 41
- Fig. 1.25 a**) Estructura molecular de $\text{Dy}_2(\text{dbm})_4\text{L}_2$ (Wu, *et. al.*, 2019)..... 42
- Fig. 1.26 a**) Diagrama de niveles de energía de iones Ln^{3+} emisores NIR (Li, 2020) **b**) Espectro de absorción del Yb^{3+} , Nd^{3+} y Er^{3+} y su asociación con las ventanas ópticas 1°, 2° y 3° (Hernández, 2015)... 45
- Fig. 1.27** Espectro de radiación solar. Fracciones absorbidas por un compuesto de silicio (verde), disponible para down-conversión (hasta 500 nm) (azul) y up-conversion (entre 1,2 y 2,5 μm) (rojo) (Bünzli y Chauvin, 2014)..... 46
- Fig. 1.28** Ejemplo de una tinta de seguridad basada en nanocristales de NaYF_4 : Yb,Er con emisión dual. Proceso DC (izquierda) y UC (derecha) (Liu, *et. al.*, 2011)..... 47
- Fig. 3.1 a**) Diagrama de flujo del desarrollo experimental **b**) Diseño de mezclas heterometálicas..... 52

| | |
|---|----|
| Fig. 3.2 Sistema Schlenk en el que se llevaron a cabo las reacciones y dispositivo de calentamiento y agitación..... | 54 |
| Fig. 4.1 Esquema de reacción para la síntesis de los complejos de Ln ³⁺ con estequiometrías a) 1Ln ³⁺ :1L2 y b) 1Ln ³⁺ :2L2..... | 65 |
| Fig. 4.2 Espectros de absorción UV-Vis en acetonitrilo de los complejos de erbio formados a partir de L2 y Er-Coligante sintetizados en a) CCIQS utilizando NaOH de la marca Fermont (4.32×10 ⁻⁵ M) y b) ININ utilizando NaOH de la marca Baker (1.42×10 ⁻⁴ M), ambos a temperatura ambiente en una solución recién preparada..... | 70 |
| Fig. 4.3 Espectros de absorción UV-Vis en EtOH de los licores madre de a) 1 (1.25 %), b) 2 (2.5 %), c) 3 (2.5 %), d) 4 (2.5 %), e) 5 (2.5 %) y f) 6 (2.5 %) a temperatura ambiente en soluciones recién preparadas..... | 71 |
| Fig. 4.4 Espectros de absorción UV-Vis en acetonitrilo de a) L2 (1.81×10 ⁻⁴ M), b) Er-Coligante y c) Nd-Coligante (2.25×10 ⁻⁵ M) a temperatura ambiente en soluciones recién preparadas..... | 72 |
| Fig. 4.5 Espectro de absorción UV-Vis a temperatura ambiente en acetonitrilo de los compuestos de coordinación puros a) 1 (1.64×10 ⁻⁴ M) y b) 2 (1.63×10 ⁻⁴ M)..... | 74 |
| Fig. 4.6 Espectro de absorción UV-Vis a temperatura ambiente en acetonitrilo de a) Yb-FOD (1.04×10 ⁻⁴ M) y b) 3 (1.21×10 ⁻⁴ M)..... | 75 |
| Fig. 4.7 Espectro de absorción UV-Vis a temperatura ambiente en acetonitrilo de los compuestos de coordinación puros a) 4 (1.54×10 ⁻⁵ M), b) 5 (2.20×10 ⁻⁵ M) y c) 6 (1.20×10 ⁻⁵ M)..... | 77 |
| Fig. 4.8 Espectro IR del ligante L2 en la región 4000-400 cm ⁻¹ | 79 |
| Fig. 4.9 Espectro IR de Nd-Coligante en las regiones a) 4000-400 cm ⁻¹ , b) 4000-2000 cm ⁻¹ y c) 2000-400 cm ⁻¹ | 80 |
| Fig. 4.10 Espectro IR del complejo 1 en las regiones a) 4000-400 cm ⁻¹ , b) 4000-2000 cm ⁻¹ y c) 2000-400 cm ⁻¹ | 81 |
| Fig. 4.11 Espectro IR de Er-Coligante en la región a) 4000-400 cm ⁻¹ | 83 |
| Fig. 4.12 Espectro IR del complejo 2 en las regiones a) 4000-400 cm ⁻¹ , b) 4000-2000 cm ⁻¹ y c) 2000-400 cm ⁻¹ | 84 |
| Fig. 4.13 Espectro IR de Yb-FOD en las regiones a) 4000-400 cm ⁻¹ , b) 4000-2000 cm ⁻¹ y c) 2000-400 cm ⁻¹ | 86 |
| Fig. 4.14 Espectro IR del complejo 3 en las regiones a) 4000-400 cm ⁻¹ , b) 4000-2000 cm ⁻¹ y c) 2000-400 cm ⁻¹ | 87 |
| Fig. 4.15 Espectro IR de Nd-triflato en las regiones a) 4000-400 cm ⁻¹ , b) 4000-2000 cm ⁻¹ y c) 2000-400 cm ⁻¹ . * Señales que no corresponden a grupos funcionales de Nd-triflato, su posible origen es que no se limpió de manera adecuada el portamuestras o no se dejó evaporar completamente el solvente de limpieza (acetona)..... | 88 |
| Fig. 4.16 Espectro IR del complejo 4 en las regiones a) 4000-400 cm ⁻¹ , b) 4000-2000 cm ⁻¹ y c) 2000-400 cm ⁻¹ | 89 |
| Fig. 4.17 Espectro IR de Er-triflato en las regiones a) 4000-400 cm ⁻¹ , b) 4000-2000 cm ⁻¹ y c) 2000-400 cm ⁻¹ | 91 |
| Fig. 4.18 Espectro IR del complejo 5 en las regiones a) 4000-400 cm ⁻¹ , b) 4000-2000 cm ⁻¹ y c) 2000-400 cm ⁻¹ | 91 |
| Fig. 4.19 Espectro IR de Yb-triflato en las regiones a) 4000-400 cm ⁻¹ , b) 4000-2000 cm ⁻¹ y c) 2000-400 cm ⁻¹ | 92 |

| | |
|--|-----|
| Fig. 4.20 Espectro IR del complejo 6 en las regiones a) 4000-400 cm ⁻¹ , b) 4000-2000 cm ⁻¹ y c) 2000-400 cm ⁻¹ | 93 |
| Fig. 4.21 a) Termograma (TGA), b) Comportamiento calorífico (DSC) del Nd-coligante en polvo..... | 95 |
| Fig. 4.22 a) Termograma (TGA), b) Comportamiento calorífico (DSC) del complejo 1a en polvo..... | 96 |
| Fig. 4.23 a) Termograma (TGA), b) Comportamiento calorífico (DSC) del complejo 2a en polvo..... | 97 |
| Fig. 4.24 a) Termograma (TGA), b) Comportamiento calorífico (DSC) de Yb-FOD en polvo..... | 99 |
| Fig. 4.25 a) Termograma (TGA), b) Comportamiento calorífico (DSC) del complejo 3 en polvo..... | 100 |
| Fig. 4.26 a) Termograma (TGA), b) Comportamiento calorífico (DSC) de Nd-triflato en polvo..... | 101 |
| Fig. 4.27 a) Termograma (TGA), b) Comportamiento calorífico (DSC) del complejo 4 en polvo..... | 102 |
| Fig. 4.28 a) Termograma (TGA), b) Comportamiento calorífico (DSC) de Er-triflato en polvo..... | 103 |
| Fig. 4.29 a) Termograma (TGA), b) Comportamiento calorífico (DSC) del complejo 5 en polvo..... | 104 |
| Fig. 4.30 a) Termograma (TGA), b) Comportamiento calorífico (DSC) de Yb-triflato en polvo..... | 105 |
| Fig. 4.31 a) Termograma (TGA), b) Comportamiento calorífico (DSC) del complejo 6 en polvo..... | 106 |
| Fig. 4.32 a) Estructura molecular de Nd(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) ₃ construida con Chemdraw, b) Espectro de ¹ H-RMN de -2.00 ppm a 16.50 ppm en CDCl ₃ a 300 Hz, c) Expansión del espectro, región -5.50 ppm a 2.50 ppm, con expansión de intensidad en el eje y y d) Expansión del espectro, región 2.50 a 16.50 ppm con expansión de intensidad en el eje y..... | 108 |
| Fig. 4.33 a) Estructura molecular del complejo 1 construida con Chemdraw, b) Espectro de ¹ H-RMN de -6.00 ppm a 20.00 ppm en CDCl ₃ a 300 Hz, c) Expansión del espectro, región -6.00 ppm a 7.00 ppm, con expansión de intensidad en el eje y y d) Expansión del espectro, región 7.50 a 20.00 ppm, con expansión de intensidad en el eje y..... | 111 |
| Fig. 4.34 a) Estructura molecular del complejo 2 construida con Chemdraw, b) Espectro de ¹ H-RMN de -3.50 ppm a 16.50 ppm en CDCl ₃ a 300 Hz, c) Expansión del espectro, región -3.50 ppm a 6.00 ppm, con expansión de intensidad en el eje y y d) Expansión del espectro, región 8.00 a 16.50 ppm, con expansión de intensidad en el eje y..... | 113 |
| Fig. 4.35 a) Estructura molecular de Yb-FOD construida con Chemdraw, b) Espectro de ¹ H-RMN de -20.00 ppm a 30.00 ppm en CDCl ₃ a 300 Hz, c) Expansión del espectro, región 3.00 a 17.00 ppm d) Expansión del espectro, región -3.00 – 3.00 ppm, con expansión de intensidad en el eje y y e) Espectro de ¹⁹ F-RMN de -180.00 – 10.00 ppm en CDCl ₃ a 300 Hz, inset -139.00– -135.00 ppm, con expansión de intensidad en el eje y..... | 115 |
| Fig. 4.36 a) Estructura molecular del complejo 3 construida con Chemdraw, b) Espectro de ¹ H-RMN de -20.00 ppm a 30.00 ppm en CDCl ₃ a 300 Hz, c) Expansión del espectro, región -18.00 ppm a 3.00 ppm, con expansión en la intensidad del eje y, d) Expansión del espectro, región 3.50 a 30.00 ppm, con expansión en la intensidad del eje y y e) Espectro de ¹⁹ F-RMN de -150.00 a 10.00 ppm en CDCl ₃ a 300 Hz, inset -133.00 a -123.00 ppm..... | 118 |
| Fig. 4.37 a) Estructura molecular del complejo 4 construida con Chemdraw, b) Espectro de ¹ H-RMN de -6.00 a 21.00 ppm en CDCl ₃ a 300 Hz, c) Expansión del espectro, región -6.00 a 3.00 ppm, con expansión en la intensidad del eje y y d) Expansión del espectro, región 3.50 – 20.50 ppm, con expansión en la intensidad del eje y..... | 120 |
| Fig. 4.38 a) Estructura molecular del complejo 5 construida con Chemdraw, b) Espectro de ¹ H-RMN de -0.50 a 15.50 ppm en CDCl ₃ a 300 Hz, c) Expansión del espectro, región 0.00 a 7.00 ppm, con | 122 |

| | |
|--|-----|
| expansión en la intensidad del eje y y d) Expansión del espectro, región 7.00 a 15.50 ppm, con expansión en la intensidad del eje y..... | |
| Fig. 4.39 a) Estructura molecular del complejo 6 construida con Chemdraw, b) Espectro de ¹ H-RMN de -18.50 a 18.50 ppm en CDCl ₃ a 300 Hz, c) Expansión del espectro, región -19.00 a 5.00 ppm, con expansión en el eje y y d) Expansión del espectro, región 5.50 a 19.00 ppm, con expansión en el eje y..... | 124 |
| Fig. 4.40 Espectro de masas del complejo 1 en acetonitrilo obtenido por ESI-MS a) completo b)-e) expansiones del espectro..... | 126 |
| Fig. 4.41 Espectro de masas del complejo 2 en acetonitrilo obtenido por ESI-MS a) completo b)-d) expansiones del espectro..... | 128 |
| Fig. 4.42 Espectro de masas del Complejo 3 en acetonitrilo obtenido por ESI-MS a) completo b)-h) expansiones del espectro..... | 131 |
| Fig. 4.43 Espectro de masas del Complejo 4 en acetonitrilo obtenido por ESI-MS a) completo b)-h) expansiones del espectro..... | 134 |
| Fig. 4.44 Espectro de masas del Complejo 5 en acetonitrilo obtenido por ESI-MS a) completo b)-i) expansiones del espectro..... | 137 |
| Fig. 4.45 Espectro de masas del Complejo 6 en acetonitrilo obtenido por ESI-MS a) completo b)-e) expansiones del espectro..... | 139 |
| Fig. 4.46 Espectros XPS de alta resolución de los orbitales más internos (core) del complejo 1 para los elementos a) Nd4d, b) Nd3d c) C1s, d) O1s y e) N1s | 143 |
| Fig. 4.47 Espectros XPS de alta resolución de los orbitales más internos (core) del complejo 2 para los elementos a) Er4d, b) C1s, c) O1s y d) N1s | 144 |
| Fig. 4.48 Espectros XPS de alta resolución de los orbitales más internos (core) del complejo 3 para los elementos a) Yb4d, b) C1s, c) O1s, d) N1s y e) F1s | 147 |
| Fig. 4.49 Espectros XPS de alta resolución de los orbitales más internos (core) del complejo 4 para los elementos a) Nd4d, b) Nd3d c) C1s, d) O1s, e) N1s f) F1s y g) S2p | 150 |
| Fig. 4.50 Espectros XPS de alta resolución de los orbitales más internos (core) del complejo 5 para los elementos a) Er4d, b) C1s, c) O1s, d) N1s, e) F1s y f) S2p | 151 |
| Fig. 4.51 Espectros XPS de alta resolución de los orbitales más internos (core) del complejo 6 para los elementos a) Yb4d, b) C1s, c) O1s, d) N1s, e) F1s y f) S2p | 151 |
| Fig. 4.52 Espectros de RPE del complejo 1 en acetonitrilo. a) Temperatura del ambiente, b) 77 K de 58.70 a 576.07 mT y c) alta resolución a 77 K de 302 a 332 mT..... | 155 |
| Fig. 4.53 Espectros de RPE del complejo 2 en acetonitrilo. a) Temperatura del ambiente, b) 77 K de 58.70 a 576.07 mT y c) 77 K de 302 a 332 mT..... | 155 |
| Fig. 4.54 Espectros de RPE del complejo 3 en acetonitrilo. a) Temperatura del ambiente, b) 77 K de 58.70 a 576.07 mT y c) alta resolución a 77 K de 302 a 332 mT..... | 156 |
| Fig. 4.55 Espectros de RPE del complejo 4 en acetonitrilo. a) Temperatura del ambiente, b) 77 K de 58.70 a 576.07 mT y c) 77 K de 302 a 332 mT..... | 157 |
| Fig. 4.56 Espectros de RPE del complejo 5 en acetonitrilo. a) Temperatura del ambiente, b) 77 K de 58.70 a 576.07 mT y c) 77 K de 302 a 332 mT..... | 157 |
| Fig. 4.57 Espectros de RPE del complejo 6 en acetonitrilo. a) Temperatura del ambiente, b) 77 K de 58.70 a 576.07 mT y c) 77 K de 302 a 332 mT..... | 158 |
| Fig. 4.58 Espectros de fluorescencia de emisión del complejo 2 en la región visible (~450-800 nm) en solución concentrada de acetonitrilo a TA usando láseres como fuente de excitación. a) λ _{exc} = 375 nm (Filtro: 420 nm), b) λ _{exc} = 405 nm (Filtro: 420 nm) y c) λ _{exc} = 445 nm (Filtro: 530 nm). Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm..... | 160 |

| | |
|--|-----|
| Fig. 4.59 Espectros de fluorescencia de emisión del complejo 5 en la región visible (~450-800 nm) en solución concentrada de acetonitrilo a TA usando láseres como fuente de excitación. a) $\lambda_{exc}= 375$ nm (Filtro: 420 nm), b) $\lambda_{exc}= 405$ nm (Filtro: 420 nm) y c) $\lambda_{exc}= 445$ nm (Filtro: 530 nm). Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm..... | 162 |
| Fig. 4.60 Espectros de fluorescencia de emisión del complejo 1 en el NIR (800-1400 nm) en solución concentrada de acetonitrilo a TA y excitando con láseres a a) $\lambda_{exc}= 375$ nm (800-1200 nm) y b) $\lambda_{exc}= 405$ nm (800-1400 nm). Slit de excitación, 10 nm. Slit de emisión, 10 nm. Filtro de emisión 455 nm..... | 163 |
| Fig. 4.61 Espectros de fluorescencia de emisión del complejo 3 en el NIR (800-1200 nm) en solución concentrada de acetonitrilo a TA y excitando con láseres a a) $\lambda_{exc}= 375$ nm y b) $\lambda_{exc}= 405$ nm. Slit de excitación, 10 nm. Slit de emisión, 10 nm. Filtro de emisión 455 nm..... | 165 |
| Fig. 4.62 Espectros de fluorescencia de emisión del complejo 4 en el NIR (800-1400 nm) en solución concentrada de acetonitrilo a TA y excitando con láseres a a) $\lambda_{exc}= 375$ nm y b) $\lambda_{exc}= 405$ nm. Slit de excitación, 10 nm. Slit de emisión, 10 nm. Filtro de emisión 455 nm..... | 166 |
| Fig. 4.63 Espectros de fluorescencia de emisión del complejo 5 en el NIR (800-1600 nm) en solución concentrada de acetonitrilo a TA y excitando con láseres a a) $\lambda_{exc}= 375$ nm, b) $\lambda_{exc}= 405$ nm y c) $\lambda_{exc}= 445$ nm. Slit de excitación, 10 nm. Slit de emisión, 10 nm. Filtro de emisión 455 nm..... | 167 |
| Fig. 4.64 Espectros de fluorescencia de emisión del complejo 6 en el NIR (800-1200 nm) en solución concentrada de acetonitrilo a TA y excitando con láseres a a) $\lambda_{exc}= 375$ nm y b) $\lambda_{exc}= 405$ nm. Slit de excitación, 10 nm. Slit de emisión, 10 nm. Filtro de emisión 455 nm..... | 168 |
| Fig. 4.65 Espectros de fluorescencia de emisión del complejo 5 en el visible (~450-800 nm) en polvo a TA y excitando con láseres a a) $\lambda_{exc}= 375$ nm, b) $\lambda_{exc}= 405$ nm, c) $\lambda_{exc}= 445$ nm, Filtro 420 nm, d) $\lambda_{exc}= 445$ nm, Filtro 530 nm. Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm..... | 169 |
| Fig. 4.66 Espectros de fluorescencia de emisión de los complejos a) 2 y b) 5 en el visible (~450-800 nm) en polvo a TA y excitando con lámpara de Xe a $\lambda_{exc}= 294$ nm. Filtro 335 nm. Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm..... | 170 |
| Fig. 4.67 Espectros de fluorescencia de emisión del complejo 1 en el NIR (800-1400 nm) en polvo a TA y excitando con láseres a a) $\lambda_{exc}= 375$ nm y b) $\lambda_{exc}= 405$ nm. Slit de excitación, 10 nm. Slit de emisión, 10 nm. Filtro de emisión 455 nm. * tercera dispersión de la $\lambda_{exc}= 405$ nm..... | 171 |
| Fig. 4.68 Espectros de fluorescencia de emisión del complejo 2 en el NIR (800-1600 nm) en polvo a TA y excitando con láseres a a) $\lambda_{exc}= 375$ nm, b) $\lambda_{exc}= 405$ nm y c) $\lambda_{exc}= 445$ nm. Slit de excitación, 10 nm. Slit de emisión, 10 nm. Filtro de emisión 455 nm..... | 171 |
| Fig. 4.69 Espectros de fluorescencia de emisión del complejo 3 en el NIR (800-1600 nm) en polvo a TA y excitando con láseres a a) $\lambda_{exc}= 375$ nm y b) $\lambda_{exc}= 405$ nm. Slit de excitación, 10 nm. Slit de emisión, 10 nm. Filtro de emisión 455 nm..... | 172 |
| Fig. 4.70 Espectros de fluorescencia de emisión del complejo 4 en el NIR (800-1400 nm) en polvo a TA y excitando con láseres a a) $\lambda_{exc}= 375$ nm y b) $\lambda_{exc}= 405$ nm. Slit de excitación, 10 nm. Slit de emisión, 10 nm. Filtro de emisión 455 nm..... | 172 |
| Fig. 4.71 Espectros de fluorescencia de emisión del complejo 5 en el NIR (800-1600 nm) en polvo a TA y excitando con láseres a a) $\lambda_{exc}= 375$ nm, b) $\lambda_{exc}= 405$ nm y c) $\lambda_{exc}= 445$ nm. Slit de excitación, 10 nm. Slit de emisión, 10 nm. Filtro de emisión 455 nm..... | 173 |
| Fig. 4.72 Espectros de fluorescencia de emisión del complejo 6 en el NIR (800-1600 nm) en polvo a TA y excitando con láseres a a) $\lambda_{exc}= 375$ nm y b) $\lambda_{exc}= 405$ nm. Slit de excitación, 10 nm. Slit de emisión, 10 nm. Filtro de emisión 455 nm..... | 174 |

| | |
|--|-----|
| Fig. 4.73 Espectros de fluorescencia de emisión de la mezcla MB13-6 con composición: Complejo 1 (90%) y Complejo 3 (6%), en la región NIR (800-1600 nm) excitando con láser a a) 375 nm y b) 405 nm, en polvo a TA Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm..... | 177 |
| Fig. 4.74 Espectros de fluorescencia de emisión de la mezcla MB23-2 con composición: Complejo 2 (90%) y Complejo 3 (2%), en las regiones visible (~300-800 nm) excitando con lámpara de Xe a a) 294 nm, c) 375 nm y e) 445 nm, y NIR (800-1600 nm) excitando con láser a b) 375 nm, d) 405 nm y f) 445 nm, en polvo a temperatura ambiente. Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm..... | 178 |
| Fig. 4.75 Espectros de fluorescencia de emisión de la mezcla MB23-6 con composición: Complejo 2 (90%) y Complejo 3 (6%), en las regiones visible (~300-800 nm), excitando con lámpara de Xe a a) 294 nm, c) 375 nm y e) 445 nm, y NIR (800-1600 nm) excitando con láser a b) 375 nm y d) 445 nm, en polvo a temperatura ambiente. Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm..... | 179 |
| Fig. 4.76 Espectros de fluorescencia de emisión de la mezcla MB46-2 con composición: Complejo 4 (90%) y Complejo 6 (2%), en las regiones visible (~300-800 nm) excitando con lámpara de Xe a a) 375 nm y NIR (800-1600 nm) excitando con láser a b) 405 nm, en polvo a temperatura ambiente Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm..... | 179 |
| Fig. 4.77 Espectros de fluorescencia de emisión de la mezcla MB46-6 con composición: Complejo 4 (90%) y Complejo 6 (6%), en las regiones visible (~300-800 nm) excitando con lámpara de Xe a a) 375 nm y NIR (800-1600 nm) excitando con láser a b) 375 nm y c) 405 nm, en polvo a temperatura ambiente Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm..... | 180 |
| Fig. 4.78 Espectros de fluorescencia de emisión de la mezcla MB56-2 con composición: Complejo 5 (90%) y Complejo 6 (2%), en las regiones visible (~300-800 nm) excitando con lámpara de Xe a 294 nm, en polvo a temperatura ambiente. Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm..... | 180 |
| Fig. 4.79 Espectros de fluorescencia de emisión de la mezcla MB56-6 con composición: Complejo 5 (90%) y Complejo 6 (6%), en las regiones visible (~300-800 nm) excitando con lámpara de Xe a a) 294 nm y c) 375 nm y NIR (800-1600 nm) excitando con láser a b) 375 nm y d) 405 nm, en polvo a temperatura ambiente. Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm..... | 181 |
| Fig. 4.80 Espectros de fluorescencia de emisión de la mezcla MT123-6 con composición: Complejo 1 (20%), Complejo 2 (20%) y Complejo 3 (6%), en las regiones visible (~300-800 nm) excitando con lámpara de Xe a a) 294 nm y NIR (800-1600 nm) excitando con láser a b) 375 nm y c) 375nm con expansión de 1400 a 1600 nm, en polvo a temperatura ambiente. Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm..... | 182 |
| Fig. 4.81 Espectros de fluorescencia de emisión de la mezcla MT123-10 con composición: Complejo 1 (20%), Complejo 2 (20%) y Complejo 3 (10%), en las regiones visible (~300-800 nm) excitando con lámpara de Xe a a) 294 nm y c) 375 nm y NIR (800-1600 nm) excitando con láser a b) 375 nm y d) 405 nm, en polvo a temperatura ambiente. Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm..... | 182 |
| Fig. 4.82 Espectros de fluorescencia de emisión de la mezcla MT456-6 con composición: Complejo 4 (20%), Complejo 5 (20%) y Complejo 6 (6%), en las regiones visible (~300-800 nm) excitando con lámpara de Xe a a) 294 nm y NIR (800-1600 nm) excitando con láser a b) 375 nm, en polvo a temperatura ambiente. Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm..... | 183 |
| Fig. 4.83 Espectros de fluorescencia de emisión de la mezcla MT456-10 con composición: Complejo 4 (20%), Complejo 5 (20%) y Complejo 6 (10%), en las regiones visible (~300-800 nm) excitando con lámpara de Xe a a) 294 nm y NIR (800-1600 nm) excitando con láser a b) 375 nm, en polvo a temperatura ambiente. Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm..... | 183 |

Índice de Tablas

| | Página |
|--|--------|
| Tabla 1.1 Configuraciones electrónicas externas de los átomos e iones de las tierras raras (Cotton, 2006) y radios iónicos con números de coordinación 6, 9 y 12 entre paréntesis (Bünzli, 2013)..... | 1 |
| Tabla 1.2 Abundancia natural y color de los óxidos (Bünzli, 2013)..... | 4 |
| Tabla 1.3 Propiedades electrónicas de los iones Ln ³⁺ (Bünzli y Eliseeva, 2013)..... | 9 |
| Tabla 1.4 Transiciones hipersensibles observados en espectros de absorción de algunos iones Ln ³⁺ (Bünzli, 2013)..... | 12 |
| Tabla 1.5 Reglas de selección para las transiciones $f-f$ (Bünzli y Eliseeva, 2013)..... | 13 |
| Tabla 1.6 Transiciones $4f^n-4f^{n-1}5d^1$ experimentales para iones Ln ³⁺ dopados en CaF ₂ (primera transición del dipolo eléctrico) y transiciones de transferencia de carga calculadas para $2p(\text{oxígeno})-a-Ln$ en fósforos inorgánicos (Bünzli y Eliseeva, 2013)..... | 14 |
| Tabla 1.7 Bandas de emisión $f-f$ más importantes de los lantánidos. (G) Estado fundamental, (E) Principal estado de emisión, (F) Estado final, (λ) longitudes de onda correspondientes, (Gap) separación energética entre G y E y (τ_{rad}) tiempos de vida radiativa (sin contribución de deactivación no-radiativa) de lantánidos trivalentes..... | 18 |
| Tabla 1.8 Momentos magnéticos (MB) de los iones Ln ³⁺ a 298 K (Bünzli, 2013)..... | 31 |
| Tabla 1.9 Complejos de Dy ₂ formados con ligantes derivados de la Base de Schiff quinolínicos que muestran diferentes propiedades magnéticas dinámicas (Wu, <i>et. al.</i> , 2019)..... | 42 |
| Tabla 1.10 Tiempos de vida de la luminiscencia y rendimientos cuánticos de compuestos de coordinación de neodimio, erbio e iterbio en el visible y en el NIR..... | 43 |
| Tabla 3.1 Longitudes de onda de excitación (λ_{exc}) para obtener los espectros de emisión de los complejos 1-6 en solución concentrada de acetonitrilo a temperatura ambiente..... | 59 |
| Tabla 3.2 Longitudes de onda de excitación (λ_{exc}) para obtener los espectros de emisión de los reactivos y complejos 1-6 en polvo en bolsas de plástico a temperatura ambiente..... | 60 |
| Tabla 3.3 Longitudes de onda de excitación (λ_{exc}) para obtener los espectros de emisión en la región Visible y NIR de las mezclas binarias (MB) y ternarias (MT) de los complejos de Ln ³⁺ 1-6 en polvo a temperatura ambiente..... | 61 |
| Tabla 3.4 Cantidades y porcentajes teóricos y experimentales para preparar los sistemas binarios Nd ³⁺ : Yb ³⁺ y Er ³⁺ : Yb ³⁺ | 62 |
| Tabla 3.5 Cantidades y porcentajes teóricos y experimentales para preparar los sistemas ternarios Nd ³⁺ : Er ³⁺ : Yb ³⁺ | 63 |
| Tabla 4.1 Contenido elemental porcentual del L2 , Nd-Coligante, Er-Coligante, 1a y 2a obtenidos por AE y XPS..... | 66 |
| Tabla 4.2 Contenido elemental porcentual de Yb-FOD, Nd-triflato, Er-triflato e Yb-triflato y complejos 3, 4, 5 y 6 | 68 |
| Tabla 4.3 Longitudes de onda máxima de absorción, absorbancias y coeficientes de absorción molar de L2 (1.81×10^{-4} M) libre, Er-Coligante y Nd-Coligante (2.25×10^{-5} M) en acetonitrilo..... | 72 |
| Tabla 4.4 Longitudes de onda máxima de absorción, absorbancias y coeficientes de absorción molar de los complejos 1a (1.64×10^{-4} M) y 2a (1.63×10^{-4} M) en acetonitrilo..... | 74 |

| | |
|--|-----|
| Tabla 4.5 Longitudes de onda máxima de absorción, absorbancias y coeficientes de absorción molar de Yb-FOD (1.04×10^{-4} M) y complejo 3 (1.21×10^{-4} M) en acetoniitrilo..... | 76 |
| Tabla 4.6 Longitudes de onda máxima de absorción, absorbancias y coeficientes de absorción molar de los complejos 4 (1.54×10^{-5} M), 5 (2.20×10^{-5} M) y 6 (1.20×10^{-5} M). en acetoniitrilo..... | 77 |
| Tabla 4.7 Principales frecuencias vibracionales en el IR de los grupos funcionales seleccionados de los reactivos L2 y Nd-Coligante y del complejo 1 | 82 |
| Tabla 4.8 Principales frecuencias vibracionales en el IR de los grupos funcionales seleccionados de los reactivos L2 y Er-Coligante y del complejo 2 | 84 |
| Tabla 4.9 Principales frecuencias vibracionales en el IR de los grupos funcionales seleccionados de los reactivos L2 y Yb-FOD y del complejo 3 | 87 |
| Tabla 4.10 Principales frecuencias vibracionales en el IR de los grupos funcionales seleccionados de los reactivos L2 y Nd-triflato y del complejo 4 | 89 |
| Tabla 4.11 Principales frecuencias vibracionales en el IR de los grupos funcionales seleccionados de los reactivos L2 y Er-triflato y del complejo 5 | 92 |
| Tabla 4.12 Principales frecuencias vibracionales en el IR de los grupos funcionales seleccionados de los reactivos L2 y Yb-triflato y del complejo 6 | 93 |
| Tabla 4.13 Descripción de las señales de $^1\text{H-RMN}$ para Nd-Coligante, desplazamientos químicos, valores de integración y asignación..... | 109 |
| Tabla 4.14 Descripción de las señales de $^1\text{H-RMN}$ para complejo 1 , desplazamientos químicos, valores de integración y asignación..... | 111 |
| Tabla 4.15 Descripción de las señales de $^1\text{H-RMN}$ para complejo 2 , desplazamientos químicos, valores de integración y asignación..... | 113 |
| Tabla 4.16 Descripción de las señales de $^1\text{H-RMN}$ para Yb-FOD, desplazamientos químicos, valores de integración y asignación..... | 115 |
| Tabla 4.17 Descripción de las señales de $^1\text{H-RMN}$ para el complejo 3 , desplazamientos químicos, valores de integración y asignación..... | 118 |
| Tabla 4.18 Descripción de las señales de $^1\text{H-RMN}$ para el complejo 4 , desplazamientos químicos, valores de integración y asignación..... | 120 |
| Tabla 4.19 Descripción de las señales de $^1\text{H-RMN}$ para el complejo 5 , desplazamientos químicos, valores de integración y asignación..... | 122 |
| Tabla 4.20 Descripción de las señales de $^1\text{H-RMN}$ para el complejo 6 , desplazamientos químicos, valores de integración y asignación..... | 124 |
| Tabla 4.21 Iones y fragmentos moleculares principales del complejo 1 y sus masas (m/z) encontradas en su espectro ESI-MS..... | 127 |
| Tabla 4.22 Iones y fragmentos moleculares principales del complejo 2 y sus masas (m/z) encontradas en su espectro ESI-MS..... | 129 |
| Tabla 4.23 Iones y fragmentos moleculares principales del complejo 3 y sus masas (m/z) encontradas en su espectro ESI-MS..... | 131 |
| Tabla 4.24 Iones y fragmentos moleculares principales del complejo 4 y sus masas (m/z) encontradas en su espectro ESI-MS..... | 134 |
| Tabla 4.25 Iones y fragmentos moleculares principales del complejo 5 y sus masas (m/z) encontradas en su espectro ESI-MS..... | 137 |

| | |
|--|-----|
| Tabla 4.26 Iones y fragmentos moleculares principales del complejo 6 y sus masas (m/z) encontradas en su espectro ESI-MS..... | 140 |
| Tabla 4.27 Energías de enlace (eV) del complejo 1 identificadas en los espectros XPS de alta resolución de los orbitales más internos (core) de los elementos analizados después de su tratamiento estadístico.. | 143 |
| Tabla 4.28 Energías de enlace (eV) del complejo 2 identificadas en los espectros XPS de alta resolución de los orbitales más internos (core) de los elementos analizados después de su tratamiento estadístico.. | 145 |
| Tabla 4.29 Energías de enlace (eV) del complejo 3 identificadas en los espectros XPS de alta resolución de los orbitales más internos (core) de los elementos analizados después de su tratamiento estadístico.. | 147 |
| Tabla 4.30 Energías de enlace (eV) del complejo 4 identificadas en los espectros XPS de alta resolución de los orbitales más internos (core) de los elementos analizados después de su tratamiento estadístico.. | 152 |
| Tabla 4.31 Energías de enlace (eV) del complejo 5 identificadas en los espectros XPS de alta resolución de los orbitales más internos (core) de los elementos analizados después de su tratamiento estadístico.. | 152 |
| Tabla 4.32 Energías de enlace (eV) del complejo 6 identificadas en los espectros XPS de alta resolución de los orbitales más internos (core) de los elementos analizados después de su tratamiento estadístico.. | 153 |
| Tabla 4.33 Parámetros de los espectros RPE de los complejos 1, 2 y 3 a 77 K..... | 156 |
| Tabla 4.34 Parámetros de los espectros RPE de los complejos 4, 5 y 6 a temperatura ambiente (TA) y 77 K..... | 158 |
| Tabla 4.35 Transiciones electrónicas de luminiscencia en la región visible para Er-Coligante y el complejo 2 . En solución de acetonitrilo y en polvo a TA, usando láseres como fuente de excitación a $\lambda_{exc}= 375, 405$ y 445 nm..... | 160 |
| Tabla 4.36 Transiciones electrónicas de luminiscencia en la región visible para Er-Triflato y el complejo 5 . En solución de acetonitrilo y en polvo a TA, usando láseres como fuente de excitación a $\lambda_{exc}= 375, 405$ y 445 nm..... | 162 |
| Tabla 4.37 Transiciones electrónicas de luminiscencia en la región NIR para Nd-Coligante y el complejo 1 . En solución de acetonitrilo y en polvo a TA, usando láseres como fuente de excitación de $\lambda_{exc}= 375$ y 405 nm..... | 164 |
| Tabla 4.38 Transiciones electrónicas de luminiscencia en la región NIR para Yb-FOD y el complejo 3 . En solución de acetonitrilo y en polvo a TA, usando láseres como fuente de excitación de $\lambda_{exc}= 375$ y 405 nm | 165 |
| Tabla 4.39 Transiciones electrónicas de luminiscencia en la región NIR para Nd-Triflato y el complejo 4 . En solución de acetonitrilo y en polvo a TA, usando láseres como fuente de excitación a $\lambda_{exc}= 375$ y 405 nm | 166 |
| Tabla 4.40 Transiciones electrónicas de luminiscencia en la región NIR para Er-Triflato y el complejo 5 . En solución de acetonitrilo y en polvo a TA, usando láseres como fuente de excitación de $\lambda_{exc}= 375, 405$ y 445 nm..... | 167 |
| Tabla 4.41 Transiciones electrónicas de luminiscencia en la región NIR para Yb-Triflato y el complejo 6 . En solución de acetonitrilo y en polvo a TA, usando láseres como fuente de excitación de $\lambda_{exc}= 375$ y 405 nm..... | 168 |
| Tabla 4.42 Tabla de tiempos de vida de luminiscencia los complejos 2 y 5 en polvo a temperatura ambiente..... | 175 |

Abreviaturas

AE = Análisis elemental.

TBzO= 5,7-di-*tert*-butilbencioxazol

ESI-MS = Espectrometría de masas - ionización por electrospray (por sus siglas en inglés).

FOD= 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimetil-4,6-octanodionato

HREEs = Tierras raras más pesadas (por sus siglas en inglés).

IR = Espectroscopía infrarroja.

ISC = Entrecruzamiento de sistemas (por sus siglas en inglés).

L2 = Ligante quinolinico derivado base de Schiff biterbutilado.

LMCT = Transferencia de carga ligante – metal (por sus siglas en inglés).

LREEs = Tierras raras más ligeras (por sus siglas en inglés).

MLCT = Transferencia de carga metal – ligante (por sus siglas en inglés).

MREEs = Tierras raras medias (por sus siglas en inglés).

NC = Número de coordinación.

NIR = Infrarrojo cercano (por sus siglas en inglés).

Q = Quinolinato.

¹H-RMN = Resonancia magnética nuclear de hidrógeno.

¹⁹F-RMN = Resonancia magnética nuclear de flúor 19.

RPE = Resonancia paramagnética electrónica.

TA = Temperatura ambiente

TGA-DSC = Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (por sus siglas en inglés).

TMHD = 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato.

UV-Vis = Espectrofotometría ultravioleta-visible.

XPS = Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (por sus siglas en inglés).

Resumen

Se sintetizaron 3 compuestos de coordinación a partir del ligante QBSchiff-bit-(OH)₂ (**L2**) y las sales orgánicas tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de neodimio y erbio (Nd-Coligante (**1**) y Er-Coligante (**2**)) y tris(6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octanodionato) de iterbio (Yb-FOD (**3**)) con estequiometría 1Ln:1**L2** y 3 compuestos de coordinación con las sales inorgánicas trifluorometanosulfonato de Ln³⁺ (Ln³⁺= Nd³⁺ (**4**), Er³⁺ (**5**) e Yb³⁺ (**6**)) (Ln-triflato) con estequiometría 1Ln:2**L2**, todos en medio acu(básico)-orgánico(EtOH). Los complejos **1-6** discutidos en este trabajo, se purificaron mediante extracción líquido-líquido (1:2 V_{mL}/V_{mL} (fase orgánica (CHCl₃): fase acuosa (H₂O desionizada)). Los reactivos y los complejos sintetizados se caracterizaron por espectrofotometría UV-Vis, análisis microelemental por combustión (AE), espectroscopía infrarroja (FT-IR), análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC), resonancia magnética nuclear de hidrógeno y flúor-19 (¹H-RMN y ¹⁹F-RMN), espectrometría de masas (ESI-MS), espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XPS) y mediante resonancia paramagnética electrónica (RPE) a temperatura ambiente (TA) y 77 K. El estudio de luminiscencia de los complejos o compuestos de coordinación se realizaron en las regiones visible e infrarrojo cercano (NIR) en solución y polvo a temperatura ambiente. Todos los complejos disolvieron en solventes poco polares indicativo de su neutralidad. AE y XPS permitieron encontrar las fórmulas mínimas C₄₄H₅₁O₅N₃NdNa·3H₂O·NaCl, [Nd**L2**(2O(-1))**Q**(-1)TMHD(-1)Na·H₂O]·2H₂O·NaCl (complejo **1**); C₅₀H₆₆O₅N₃Er·NaCl·2H₂O, [Er**L2**(2O(-1))TMHD(-1)TBzO·H₂O]·H₂O·NaCl (complejo **2**) ambos con un rendimiento de reacción del 50%; C₄₄H₄₆O₆N₂YbF₁₄Na·H₂O·1/4CHCl₃, [Yb**L2**(2O(-1))2FOD(-1)·H₂O]·1/4CHCl₃ (complejo **3**, rend., 68%); C₄₈H₅₃O₄N₄Nd·2H₂O·1/2NaCF₃SO₃·1/2NaCl, [Nd**L2**(2O(-1))**L2**(1O(-1))·H₂O]·H₂O·1/2NaCF₃SO₃·1/2NaCl (complejo **4**, rend., 94 %); C₄₈H₅₃O₄N₄Er·H₂O·1/4NaCF₃SO₃, [Er**L2**(2O(-1))**L2**(1O(-1))·H₂O]·1/4NaCF₃SO₃ (complejo **5**, rend., 83 %); C₄₈H₅₂O₄N₄YbNa·2H₂O·1/4NaCF₃SO₃, [Yb2**L2**(2O(-1))Na·H₂O]·H₂O·1/4NaCF₃SO₃ (complejo **6**, rend., 87 %). UV-Vis indicó la formación de los complejos por los desplazamientos y/o la desaparición de bandas con respecto a las del **L2** y por una banda nueva observada entre 440 y 640 nm debida a transferencia de carga ligante a metal (LMCT). La caracterización por espectroscopia FT-IR en sólido, ¹H-RMN y ¹⁹F-RMN y ESI-MS en solución, rindieron información estructural de los compuestos **1-6**. ESI-MS indicó que los complejos son dímeros dinucleares excepto el complejo **2**. Los espectros RPE a TA y 77 K mostraron un singulete correspondiente a un valor g y anchura de un electrón o radical libre. Los espectros de emisión en la región visible de los complejos **2** y **5** presentaron líneas de emisión características del erbio y, en lo general, los espectros del complejo **5** son menos estructurados, con respecto a los del complejo **2**, por estar coordinados dos ligantes iguales al erbio. Los complejos **1-6** luminescen en la región NIR tanto en solución concentrada de CH₃CN como en polvo a temperatura ambiente, con excepción del complejo **2** que no luminesce en solución, este estudio junto con el realizado en la región visible, indicaron que sí hay transferencia de energía luminosa de los ligantes orgánicos coordinados al ion Ln³, principalmente

del ligante bajo estudio, el **L2**. El tiempo de vida de la luminiscencia en la región visible del complejo **5**, excitado con λ_{exc} de 269 nm fue de 232.55 μ s. Los estudios up-conversion de las mezclas binarias y ternarias en sólido mostraron que el ion Yb^{3+} sensibiliza sustancialmente la luminiscencia del Er^{3+} pero que el efecto de su concentración en el proceso no siempre depende de la magnitud de la misma. Los resultados indicaron que el Yb^{3+} puede funcionar como activador en sistemas donde el Nd^{3+} actúa como sensibilizador.

Introducción

En los últimos 20 años, la importancia de los compuestos de coordinación de lantánidos que emiten luz en la región del infrarojo cercano (NIR) ha incrementado notablemente. De manera particular, los compuestos con iones Nd^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} tienen aplicaciones principalmente en el área de telecomunicaciones por su utilidad como láseres y fibra óptica, y en biomedicina porque sus líneas de emisión cubren las ventanas de comunicación óptica y a su vez, coinciden con la energía de radiación adecuada para la penetración en el tejido biológico sin provocarle daño. Se ha demostrado ampliamente, por un lado, que la luminiscencia de iones lantánidos se magnifica mediante el uso de ligantes orgánicos "antena" por la capacidad de captar luz de manera eficiente y transferirla a los estados excitados de los iones Ln, por el otro, que en compuestos luminiscentes heterolantánidos pueden ocurrir procesos down-conversion (DC) y up-conversion (UC) en la región de conversión de energía solar, principalmente.

De lo anterior, surgió el interés en investigar la luminiscencia de complejos de Nd^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} formados con el ligante quinolínico Base de Schiff biterbutilado (QBSchiff-bit-OH₂, **L2**), la influencia de contraiones orgánicos (TMHD y FOD) e inorgánicos (OTf⁻) y el efecto sensibilizador de los complejos de iterbio en la luminiscencia de complejos de Nd^{3+} y Er^{3+} en sus mezclas heterometálicas, tanto en sus procesos de conversión de luz en el visible como en su luminiscencia NIR.

En el **capítulo 1**, se presentan los fundamentos básicos sobre las propiedades físicas y químicas de los lantánidos, su química de coordinación con ligantes orgánicos, en particular aquellos con grupos quinolínicos y/o Base de Schiff; los diferentes procesos de transferencia de energía relacionados con sistemas heterometálicos Nd^{3+} - Yb^{3+} , Er^{3+} - Yb^{3+} así como las aplicaciones de los compuestos de lantánidos como materiales en sistemas fotónicos, convertidores de luz, termómetros luminiscentes, fabricación de amplificadores de fibra óptica, tintas de seguridad, colorantes, etc.

En el **capítulo 2**, se presenta, el objetivo general y los objetivos particulares de este trabajo, los cuales fueron la síntesis, purificación, caracterización de los reactivos y de los complejos **1-6** sintetizados con el ligante **L2**, el estudio de las propiedades luminiscentes de los complejos y sus reactivos y de la influencia de los complejos de coordinación de Yb^{3+} (complejos **3** y **6**) en las propiedades luminiscentes de los compuestos de coordinación de Nd^{3+} y Er^{3+} (complejos **1** y **4**, y **2** y **5**) en las regiones Vis y NIR.

En el **capítulo 3**, se describe la metodología empleada en este trabajo de investigación, la cual incluye: la ruta de la síntesis para la obtención de los complejos en un medio acuoso-orgánico, los procesos de purificación, la caracterización espectroscópica y convencional, y el estudio de los reactivos y compuestos sintetizados. Se describen los equipos utilizados y las condiciones de medición.

En el **capítulo 4**, se discuten los resultados obtenidos, se presentan las fórmulas mínimas de los complejos **1-6** a partir de los porcentajes elementales obtenidos por AE y XPS y mediante ESI-MS, sus pesos moleculares que, con excepción del complejo **2**, resultaron ser para dímeros dinucleares. UV-Vis y $^1\text{H-RMN}$ en solución evidenciaron su formación y pureza. FT-IR en sólido, permitió identificar los grupos funcionales de los complejos. El análisis TGA-DSC indicó el grado de descomposición térmica con efecto catalizador del ión lantánido. Los estudios de fluorescencia de emisión en solución y en polvo a temperatura ambiente mostraron luminiscencia propia del erbio en la región visible para los compuestos **2** y **5**, y las del neodimio, erbio e iterbio en la región NIR para todos los compuestos, excepto para el complejo **2**, cuya naturaleza molecular única no favoreció esta luminiscencia. Las mezclas binarias de los complejos **1-3**, **2-3**, **4-6** y **5-6** con concentración de Yb^{3+} del 2 y 6 % y las ternarias **1-2-3** y **4-5-6** con concentración de Yb^{3+} del 6 y 10 % revelaron espectros donde en la región visible se observaron señales asociadas al proceso de up-conversion.

En el **capítulo 5**, se dan las principales conclusiones del trabajo.

En el **capítulo 6**, se enlistan las referencias de los documentos científicos consultados durante el trabajo de investigación de tesis.

Se incluye dos anexos, el *Anexo I* que detalla información importante del trabajo de investigación no incluida en el Capítulo **4** por considerar que no era necesario, el *Anexo II* reúne documentos relativos a la difusión del trabajo durante su realización.

Capítulo 1

Marco teórico

1.1 Generalidades de los lantánidos

El grupo conformado por 17 elementos, comúnmente conocido como “tierras raras” (RE, por sus siglas en inglés), se enlista en la **Tabla 1.1**. El origen del nombre del grupo se debe a que en la naturaleza estos elementos se encuentran como óxidos, RE₂O₃ y, a los óxidos de este tipo se les llamaba “tierras”. El término “lantanoideos” fue propuesto por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), e incluye al lantano (La= 57) y a los 14 elementos subsecuentes a él, los lantánidos, (Ce-Lu). Sin embargo, este último término no fue bien aceptado y se utiliza con mayor frecuencia el término “lantánidos”, Ln, para referirse a los elementos del lantano al lutecio (Ln= La-Lu) y RE se refiere a Sc, Y y Ln (Bünzli y McGill, 2018). La palabra “lantánidos” proviene del griego “lanthaneien” que significa “estar escondido u oculto” (Bünzli y Piguet, 2005; Ganjali, *et. al.*, 2016).

Los Ln se ubican en el bloque *f* de la tabla periódica, específicamente se identifican como elementos *4f* ya que se forman mediante el llenado paulatino de los orbitales *4f* con 14 electrones. Son elementos altamente electropositivos y se caracterizan por tener estados de oxidación 3+ estables, aunque algunos elementos con estados de oxidación 2+ (Sm, Eu, Yb) y 4+ (Ce, Pr, Tb) también son estables bajo ciertas condiciones (Bünzli y Eliseeva, 2013).

Tabla 1.1 Configuraciones electrónicas externas de los átomos e iones de las tierras raras (Cotton, 2006) y radios iónicos con números de coordinación 6, 9 y 12 entre paréntesis (Bünzli, 2013).

| Número atómico | Nombre | Símbolo | Átomo | M ²⁺ | M ³⁺ | M ⁴⁺ | Radio iónico M ³⁺ (Å) | | |
|----------------|-------------|---------|-----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|--------------------|---------------------|
| | | | | | | | r _i (6) | r _i (9) | r _i (12) |
| 57 | Lantano | La | 5d6s ² | --- | 4f ⁰ | --- | 1.03 | 1.22 | 1.36 |
| 58 | Cerio | Ce | 4f ¹ 5d6s ² | --- | 4f ¹ | 4f ⁰ | 1.01 | 1.20 | 1.34 |
| 59 | Praseodimio | Pr | 4f ³ 6s ² | --- | 4f ² | 4f ¹ | 0.99 | 1.18 | 1.32 |
| 60 | Neodimio | Nd | 4f ⁴ 6s ² | 4f ⁴ | 4f ³ | 4f ² | 0.98 | 1.16 | 1.30 |
| 61 | Prometio | Pm | 4f ⁵ 6s ² | --- | 4f ⁴ | --- | 0.97 | 1.14 | 1.28 |
| 62 | Samario | Sm | 4f ⁶ 6s ² | 4f ⁶ | 4f ⁵ | --- | 0.96 | 1.13 | 1.27 |
| 63 | Europio | Eu | 4f ⁷ 6s ² | 4f ⁷ | 4f ⁶ | --- | 0.95 | 1.12 | 1.25 |
| 64 | Gadolinio | Gd | 4f ⁷ 5d6s ² | --- | 4f ⁷ | --- | 0.94 | 1.11 | 1.24 |
| 65 | Terbio | Tb | 4f ⁹ 6s ² | --- | 4f ⁸ | 4f ⁷ | 0.92 | 1.10 | 1.23 |

— Continuación de la **Tabla 1.1** —

| | | | | | | | | | |
|-----------|-----------|----|------------------------------------|------------------|------------------|-----------------|------|------|------|
| 66 | Disproσιο | Dy | 4f ¹⁰ 6s ² | --- | 4f ⁹ | 4f ⁸ | 0.91 | 1.08 | 1.22 |
| 67 | Holmio | Ho | 4f ¹¹ 6s ² | --- | 4f ¹⁰ | --- | 0.90 | 1.07 | 1.21 |
| 68 | Erbio | Er | 4f ¹² 6s ² | --- | 4f ¹¹ | --- | 0.89 | 1.06 | 1.19 |
| 69 | Tulio | Tm | 4f ¹³ 6s ² | 4f ¹³ | 4f ¹² | --- | 0.88 | 1.05 | 1.18 |
| 70 | Iterbio | Yb | 4f ¹⁴ 6s ² | 4f ¹⁴ | 4f ¹³ | --- | 0.87 | 1.04 | 1.17 |
| 71 | Lutecio | Lu | 4f ¹⁴ 5d6s ² | --- | 4f ¹⁴ | --- | 0.86 | 1.03 | 1.16 |
| 21 | Escandio | Sc | 4s ² 3d ¹ | --- | [Ar] | --- | 0.68 | --- | --- |
| 39 | Itrio | Y | 5s ² 4d ¹ | --- | [Kr] | --- | 0.88 | --- | --- |

1.1.1 Descubrimiento de los elementos de tierras raras

En 1794, el químico finlandés Johan Gadolin aisló por primera vez al itrio como Y₂O₃ a partir del mineral gadolinita y tomó más de 100 años identificar al resto de los elementos de RE que se encontraban en la corteza terrestre de manera natural, mientras que el elemento radiactivo prometio (Pm) fue sintetizado en el año 1947 por Marinsky y colaboradores (Bünzli, 2013). En esa época no se contaba con las herramientas para identificar a cada uno de los nuevos elementos; por esta razón su descubrimiento tomó un periodo largo de tiempo y fue a partir de 1814 con la invención del espectroscopio por Joseph von Fraunhofer que este problema comenzó a solucionarse, ya que esta valiosa herramienta se utilizó para estudiar el espectro solar y para identificar nuevos elementos. Sin embargo, fue hasta mediados del siglo XIX que por medio de un espectroscopio, Robert Bunsen pudo observar líneas de emisión provenientes de sales de RE y desde entonces muchos científicos, incluido Sir William Crookes, comenzaron a utilizar este equipo para conocer la presencia de nuevos elementos en varios materiales, incluidos minerales que contienen RE (Bünzli, 2016a). A principios del siglo XX aún existían confusiones acerca de los elementos de RE, pues a pesar de que éstos ya habían sido separados e identificados químicamente, el estudio de sus propiedades ópticas generaba datos confusos entre los espectros de absorción y emisión por lo que se especulaba la presencia de nuevos elementos. La sensibilidad de la técnica utilizada en esa época y que las muestras no eran de alta pureza fueron la causa de las anomalías del comportamiento de las propiedades ópticas de las tierras raras (Bünzli, 2016a). Georges Urbain purificó una serie de muestras de compuestos de RE y los compuestos puros no mostraron variación en sus propiedades espectroscópicas lo que demostró que correspondían a los lantánidos conocidos; el procedimiento empleado por Urbain permitió el descubrimiento del lutecio y también realizó investigaciones en lo que puede considerarse como el primer fósforo, ya que observó que al añadir pequeñas cantidades de un ion luminiscente como Eu³⁺ en una matriz inorgánica (óxido de gadolinio, alúmina u óxido de calcio) producía líneas de emisión intensas, siendo que el compuesto puro es poco o no luminiscente (Bünzli, 2016a).

Los elementos praseodimio (Pr= 59) y neodimio (Nd= 60) fueron descubiertos en 1885 por el químico austriaco Carl Auer von Welsbach quien los identificó mediante un análisis espectroscópico en un material llamado “didimio”. El origen del nombre de estos dos elementos proviene del griego “prasios didymos” para el praseodimio y “neos didymos” para el neodimio que significan “gemelo verde” y “nuevo gemelo”, respectivamente, y tiene que ver con el hecho de que fueron descubiertos juntos. El neodimio no fue aislado en su forma pura hasta antes de 1925 (Henderson, 1984). En 1842, el químico Carl Gustaf Mosander aisló dos compuestos como impurezas de óxido de itrio del mineral gadolinita procedente de Ytterby (Suecia), más tarde estas impurezas fueron reconocidas como los elementos erbio y terbio. Debido a la similitud que hay en las propiedades fisicoquímicas de la serie de los lantánidos hubo confusiones para poder identificarlos como dos elementos diferentes y no fue hasta 1877 que se designaron como Tb= 65 y Er= 68, posteriormente fueron aislados en su forma pura por los químicos alemanes Wilhelm Klemm y Heinrich Bommer en 1934 (Henderson, 1984; Somera, 2019). El iterbio (Yb= 70), se descubrió en 1878 en Ginebra, Suiza por el químico Jean Charles Galissard de Marignac quien lo nombró iterbio en honor a la ciudad sueca de Ytterby. En 1907, G. Urbain separó al iterbio de Marignac que no estaba en un estado puro pues separó dos compuestos químicos, del iterbio mismo y del lutecio. Klemm y Bonner obtuvieron en 1937 mediante reducción de tricloruro de yterbio con potasio al iterbio puro (Henderson, 1984).

La extracción de los de los elementos de RE a partir de sus principales menas: *bastnasita* y la *monacita* (Bünzli, 2013), se realiza mediante una concentración inicial que incluye procesos de trituración, molienda y flotación por espuma para después tratar con ácido sulfúrico, clorhídrico y/o hidróxido de sodio (Ganjali, *et. al.*, 2016; Cotton, 2006). La separación de los compuestos se divide en cuatro técnicas: separación química, cristalización fraccionada, método de intercambio iónico y extracción con solventes. La separación química se basa en el uso de la estabilidad inusual de algunos estados de oxidación, por ejemplo, el Eu^{2+} es el único ion en ese estado de oxidación formado por reducción de una amalgama de zinc para posteriormente precipitarse como EuSO_4 . La cristalización fraccionada es un proceso tedioso que utiliza las ligeras diferencias de solubilidad entre las sales de los lantánidos; en 1911, American J. James usó este procedimiento para obtener bromato de tulio puro después de realizar 15,000 recristalizaciones. Un método de separación más rápido que el anterior y mediante el cual se obtienen compuestos altamente puros es la cromatografía de intercambio iónico. Para este procedimiento, se encontró que si los iones Ln^{3+} se adsorbían en la parte superior de una resina de intercambio catiónico y luego se trataban con un agente complejante como el ácido cítrico, se observa una tendencia en la elución de los cationes inversa al número atómico. Sin embargo, este método presenta desventajas a nivel industrial cuando se trabaja con concentraciones altas. En 1949, se descubrió que el Ce^{4+} podía separarse fácilmente de los iones Ln^{3+} mediante extracción de una solución de ácido nítrico en tributilfosfato. Posteriormente, este procedimiento se extendió al resto de los lantánidos utilizando solventes orgánicos no polares como el queroseno y agentes de extracción como el tributilfosfato o el ácido di(2-etilhexil) fosfórico.

Mediante la extracción con solventes se obtienen compuestos de lantánidos con una pureza de hasta el 99.9 %, siendo éste el grado de pureza adecuado para los productos de uso químico ordinario, además, este proceso de separación es el adecuado para la producción a gran escala. Para uso electrónico o espectroscópico, donde se necesita una pureza del 99.999%, se utiliza el intercambio iónico para la purificación final (Cotton, 2006).

1.1.2 Abundancia natural de los elementos lantánidos

Los elementos de RE están distribuidos en la corteza terrestre en concentraciones que van desde 10 hasta 300 ppm y siempre se encuentran en forma de óxidos, sales o minerales; para el caso de los minerales, la *bastnasita* ((Ce, La, Y)CO₃F) y *monacita* ((Ce, La, Nd, Pr, Sm, Gd, Y)PO₄) son las menas más importantes con el 50-75 % en peso de tierras raras (Bünzli, 2013). En la **Tabla 1.2**, se presenta la abundancia natural en la corteza terrestre de los elementos de RE y el color de sus óxidos. De la **Tabla 1.2**, se observa que la abundancia de estos elementos sigue la regla de Oddo-Harkins (efecto impar-par), es decir, aquellos elementos con número atómico (Z) par se encuentran en mayor concentración respecto a aquellos elementos con Z= impar. Desafiando lo que se cree acerca de la rareza de las tierras raras, su abundancia en la corteza terrestre es mayor que la de elementos como el arsénico, cadmio, mercurio o selenio (Bünzli, 2013).

Tabla 1.2 Abundancia natural y color de los óxidos (Bünzli, 2013).

| Símbolo | Abundancia (ppm) | Color de los óxidos ¹ | Símbolo | Abundancia (ppm) | Color de los óxidos ^a |
|-----------|------------------|----------------------------------|-----------|------------------|----------------------------------|
| La | 39 | Blanco | Tb | 1.2 | Café |
| Ce | 66.5 | Amarillo pálido | Dy | 5.2 | Amarillo |
| Pr | 9.2 | Negro | Ho | 1.3 | Amarillo |
| Nd | 41.5 | Azul | Er | 3.5 | Rosa |
| Pm | ~0 | n.a | Tm | 0.5 | Verde |
| Sm | 7.1 | Crema | Yb | 3.2 | Verde |
| Eu | 2.0 | Blanco | Lu | 0.8 | Blanco |
| Gd | 6.2 | Blanco | | | |

^a Óxidos de forma Ln₂O₃, excepto para Ce (CeO₂), Pr (Pr₆O₁₁) y Tb (Tb₄O₇).

Los principales países con depósitos de tierras raras son Escandinavia, Estados Unidos de Norteamérica, India y la Unión Soviética (Bünzli, 2013). El depósito más importante de RE-Nb-Fe es la mina de Bayan Obo en China. Otro depósito importante es el de Mountain Pass en California y contiene principalmente el mineral *bastnasita* (9% RE₂O₃).

1.2 Propiedades de los lantánidos

1.2.1 Configuración electrónica y estados de oxidación de los lantánidos como iones Ln^{2+} , Ln^{3+} y Ln^{4+}

La configuración electrónica de los elementos Ln en estado neutro o libre, se presentaron en la **Tabla 1.1** y tienen, de manera general, la forma: $[\text{Xe}]4f^n5d6s^2$ (La, Ce, Gd, Lu) y $[\text{Xe}]4f^n6s^2$ (Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) con $n=0-14$ (Huang y Bian, 2010). La existencia de dos tipos de configuración electrónica para los lantánidos está directamente relacionada con el principio de *baja energía*, por ejemplo, en el átomo de lantano, el orbital $5d$ es de menor energía que el orbital $4f$, por lo tanto, su configuración es f^0 . Sin embargo, a medida que se incrementa el número de protones en el núcleo atómico, los orbitales $4f$ se contraen rápidamente y se vuelven más estables que los orbitales $5d$, esto junto con los efectos del orbital f parcialmente lleno y completamente lleno generan las configuraciones $[\text{Xe}]4f^n5d6s^2$ estables para algunos elementos. Para el resto de los lantánidos la configuración electrónica se lleva a cabo mediante el llenado de los orbitales $4f$ (para los metales Pr-Eu, $n=3-7$ y para Tb-Yb, $n=9-14$) (Cotton, 2006; Huang y Bian, 2010). Los elementos lantánidos son átomos altamente electropositivos, con valores de electronegatividad entre 1.10 y 1.27, es decir, pierden electrones al formar compuestos químicos (Bünzli, 2013). Para la mayoría de los elementos Ln el estado de oxidación $3+$ es el más estable. Debido a que los electrones de los orbitales $4f$ están protegidos por la subcapa $5s^25p^6$ llena del xenón, los electrones de los orbitales más externos ($6s$ y $5d$) son los que se ionizan (**Fig. 1.1**) y se adquiere una configuración electrónica final $[\text{Xe}]4f^n$ ($n=0-14$) (Huang y Bian, 2010). La protección de los orbitales $4f$ por la subcapa $5s^25p^6$ hace que los iones Ln^{3+} se comporten de forma muy similar, sin embargo, esta similitud desaparece en los iones divalentes Ln^{2+} (Nd^{2+} , Sm^{2+} , Eu^{2+} , Tm^{2+} e Yb^{2+}) y tetravalentes Ln^{4+} (Ce^{4+} , Pr^{4+} , Nd^{4+} , Tb^{4+} y Dy^{4+}) (ver **Tabla 1.1**), que tienen propiedades particulares como la acidez (Bünzli, 2013).

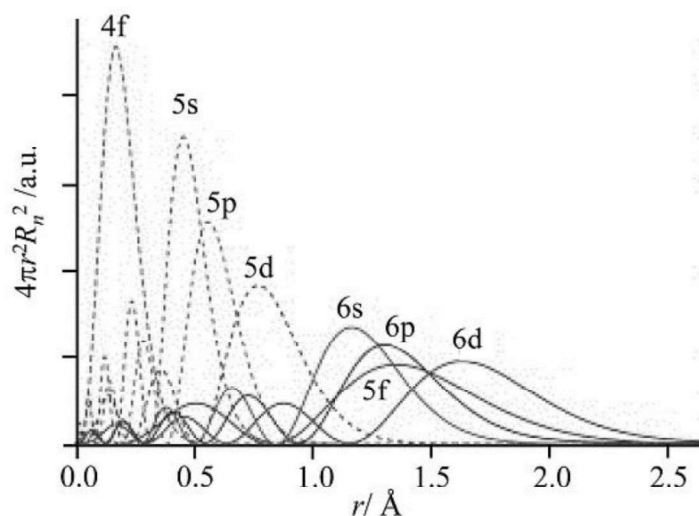


Fig. 1.1 Distribución radial de la función de onda para un átomo tipo hidrógeno adaptadas para el cerio (Piguet, 2019).

1.2.2 Contracción lantánida

La contracción lantánida no es una propiedad exclusiva de los lantánidos, ya que este principio físico es válido para todos los átomos multielectrónicos que experimentan una disminución en su radio atómico provocado por un aumento en la carga nuclear efectiva (Z^*) (Huang y Bian, 2010). El efecto pantalla o de apantallamiento, se describe como “la atenuación de la fuerza atractiva neta sobre el electrón de valencia, debido a la presencia de otros electrones en capas internas y del mismo nivel energético y disminuye de acuerdo con: $s > p > d > f$ ” (Cotton y Wilkinson, 1969). En los lantánidos, el débil apantallamiento de los orbitales $4f$ tiene como consecuencia “un constante aumento de la carga nuclear efectiva, lo que da lugar a la reducción del radio atómico e iónico a medida que aumenta el número atómico” (Ramírez, 1988; Cotton, 1991; Huheey, 1993), conocido como contracción lantánida. La constante de apantallamiento de los electrones f en los iones lantánidos trivalentes es aproximadamente 0.85 (Huang y Bian, 2010; Huheey, 1993). Además, en esta serie, una pequeña fracción del fenómeno se atribuye a efectos relativistas (Cotton, 2006). En la **Tabla 1.1** se enlistan los valores del radio iónico de los iones Ln^{3+} , ya que es en estado trivalente donde las diferencias son más notorias (Bünzli, 2013; Huang y Bian, 2010). La contracción lantánida es responsable en gran parte de los cambios regulares en las propiedades de los elementos lantánidos a medida que aumenta el número atómico, por ejemplo, **1)** las constantes de estabilidad de los compuestos de coordinación generalmente aumentan, **2)** la alcalinidad disminuye y **3)** el pH al que los hidratos comienzan a precipitar en una solución acuosa disminuye gradualmente (Huang y Bian, 2010; Bünzli, 2014).

1.2.3 Orbitales f

De acuerdo a la mecánica cuántica y al desarrollo de la ecuación de Schrödinger, los electrones en el átomo también deben ser considerados como ondas de longitud de onda $\lambda = h/mv$ (donde h es la constante de Planck, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}^{-1}$, m la masa del electrón, $m = 9.109 \times 10^{-31} \text{ Kg}$ y v la velocidad de la luz, $v = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$) y no sólo como partículas; la solución de esta ecuación está dada por los números n (número cuántico principal), l (número cuántico del momento angular del electrón) y m_l (número cuántico magnético) que describen el movimiento de los electrones alrededor del núcleo. Además, se introduce el concepto de función de onda Ψ que está en función de las coordenadas de cada electrón en el espacio y, a su vez, el cuadrado de la función de onda Ψ^2 , se define como la probabilidad de que un electrón se encuentre en la posición dada por las coordenadas. El conjunto de todas las probabilidades Ψ^2 determina los orbitales atómicos (Bünzli y Eliseeva, 2011). En la **Fig. 1.2**, se presentan las funciones espaciales de los orbitales $4f$ para un electrón tipo hidrógeno, cuyos nombres, de acuerdo con la notación general, son: f_z^3 ; f_{xz}^2 , f_{yz}^2 , f_{xyz} , $f_z(x^2-y^2)$, $f_x(x^2-3y^2)$ y $f_y(3x^2-y^2)$ (Bünzli y Eliseeva, 2011).

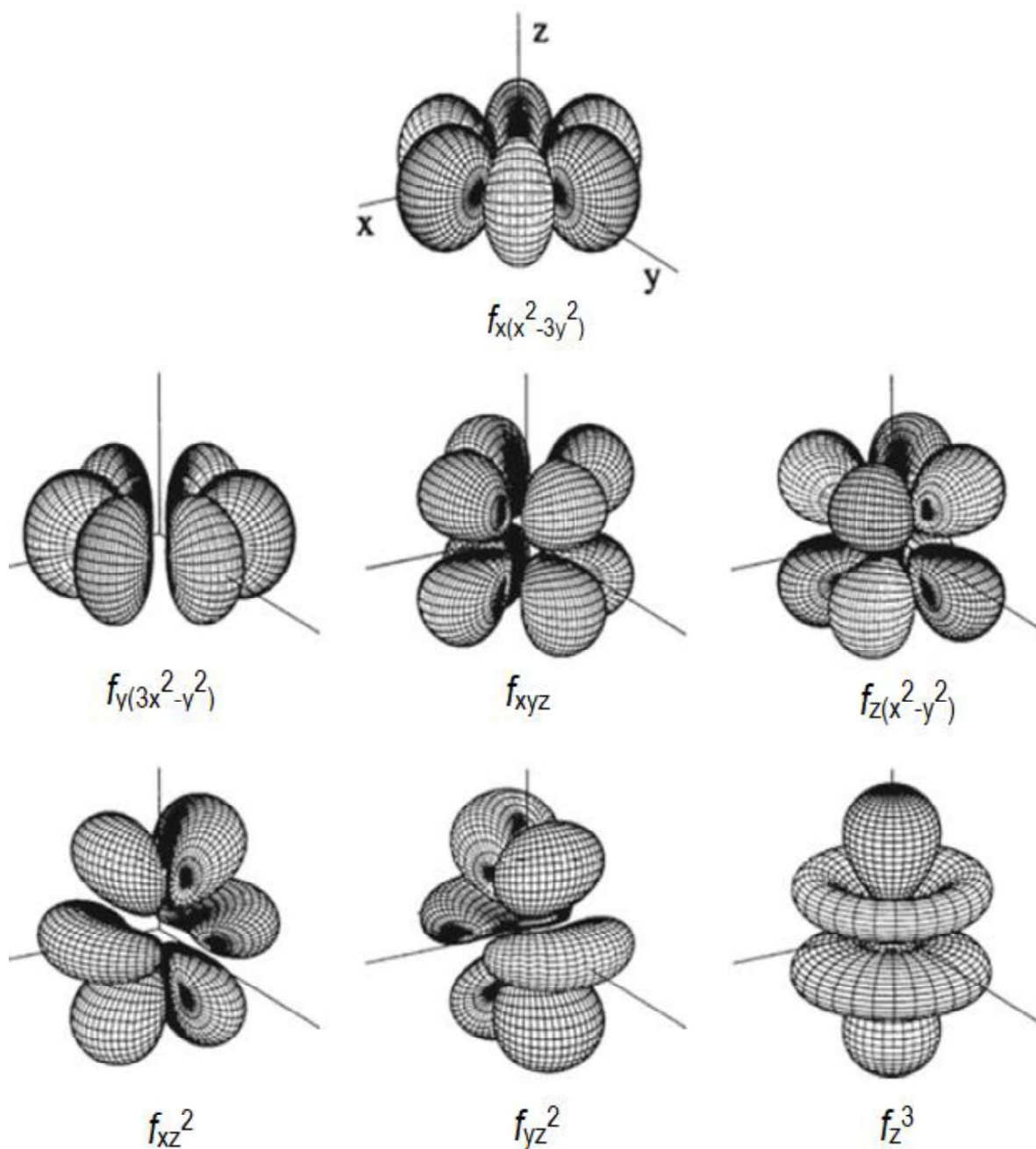


Fig. 1.2 Representación de las funciones angulares de los orbitales 4f (Bünzli y Eliseeva, 2011).

Debido a la penetración de los orbitales 4f en la capa cerrada $5s^25p^6$ del xenón y protegido por su coraza constituida por 54 electrones que apantallan los electrones de los orbitales 4f estos quedan protegidos del medio por lo que están poco expuestos al carácter electrostático y covalente del medio de coordinación (Ramírez, 1996, Bünzli y Eliseeva, 2011), es decir, “son poco difusos (su interacción con el ambiente químico no es fuerte) en comparación con los orbitales d, que son difusos (su interacción con el ambiente químico es

fuerte)" (Somera, 2019). Esta propiedad importante de los orbitales f hace que las interacciones del campo cristalino sean prácticamente despreciables (Cotton, 2006).

1.3 Niveles energéticos de los iones Ln^{3+}

En los iones lantánidos trivalentes el gran número de niveles energéticos que poseen está determinado por la configuración electrónica $[\text{Xe}]4f^n$, donde cada electrón $4f^n$ está asociado con una de las siete funciones de onda $4f$ y con un valor de spin de $\pm 1/2$, hay varias formas de asociar los electrones con los orbitales $4f$ (Bünzli y Eliseeva, 2011), tomando en consideración el spin, el número de cada uno de los arreglos corresponde a la multiplicidad o degeneración de la configuración electrónica de cada ion Ln que puede calcularse con la fórmula combinatorial dada en la **Ec. 1**, donde n es el número de electrones en el orbital $4f$ del ion Ln^{3+} y l es el momento angular del orbital, que para los lantánidos es 3 (Bünzli, 2007, Bünzli y Eliseeva, 2011).

$$\frac{(4l+2)!}{n!(4l+2-n)!} = \frac{14!}{n!(14-n)!} \quad \text{con } l=3 \quad \text{Ec. 1}$$

1.3.1 Términos energéticos (comportamiento espectroscópico y magnético)

En los átomos polielectrónicos el valor de spin ($\pm 1/2$) de los electrones y la función de onda del orbital $4f$ asociada, genera diferentes *microestados*: $\{(m_l, m_s)_1, (m_l, m_s)_2, \dots, (m_l, m_s)_n\}$. De manera análoga a los números cuánticos de un electrón, se pueden escribir los *buenos números cuánticos*: M_L y M_S (**Ec. 2**), derivados de las proyecciones de la suma de los momentos angulares: L y S (**Ec. 2**) para todo el átomo (Bünzli y Eliseeva, 2013).

$$M_L = \sum_{i=1}^n (m_l)_i \quad M_S = \sum_{i=1}^n (m_s)_i \quad \vec{L} = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i \quad \vec{S} = \sum_{i=1}^n \vec{s}_i \quad \text{Ec. 2}$$

Un conjunto de microestados con buenos números cuánticos M_L y M_S que correspondan a las proyecciones L y S , respectivamente, forman un término espectroscópico $(2S+1)\Gamma$, donde Γ es una letra: $S, P, D, F, G, H \dots$ que corresponde con un valor de L (0, 1, 2, 3, 4, 5, ...). La multiplicidad de un término, es decir, el número de microestados está dado por $(2S+1) \times (2L+1)$. Debido a que la configuración electrónica de cada ion Ln^{3+} contiene varios términos espectroscópicos, la suma de todas las multiplicidades es igual a la degeneración de la configuración. El procedimiento para determinar los términos espectroscópicos del estado fundamental sigue las reglas de Hund en el siguiente orden (Bünzli y Eliseeva, 2013):

- 1) “Se utiliza la mayor multiplicidad de spin ($2S+1$) posible” (Bünzli y Eliseeva, 2013).
- 2) “Se utiliza el término con la mayor multiplicidad del orbital, es decir, el valor L más alto” (Bünzli y Eliseeva, 2013).

Los dos movimientos de los electrones (orbital y spin) no son independientes, éstos se acoplan y la fuerza de interacción incrementa con el número atómico. El modelo de acoplamiento de Russel-Saunders (RS) simplifica el tratamiento de esta interacción considerando un momento angular general y no para cada electrón. Este modelo es válido para elementos ligeros con acoplamientos relativamente bajos; para los lantánidos el modelo de acoplamiento jj es el que mejor describe las interacciones de los lantánidos, sin embargo, el modelo RS también se utiliza para tratar la configuración electrónica $4f^n$ de los lantánidos por su simplicidad (Bünzli y Eliseeva, 2011), además de que explica satisfactoriamente el desdoblamiento de líneas espectrales de los elementos cuando se aplica un campo magnético, excepto para el Eu^{3+} (Ramírez, 1996). La constante de acoplamiento spin-órbita (λ) (Tabla 1.3) es positiva si el orbital $4f$ está poblado menos de la mitad ($n < 7$) y negativa si el orbital está poblado más de la mitad ($n > 7$). Como consecuencia del acoplamiento spin-órbita, se genera un nuevo número cuántico J , (momento angular total), que relaciona de manera vectorial el acoplamiento entre el momento angular orbital total y el momento angular de spin total, es decir, $J = L + S$. Para etiquetar a los estados de energía de los lantánidos se utilizan los símbolos $^{(2S+1)}\Gamma_J$, la magnitud J tiene valor desde $(L+S)$, $(L+S-1)$, ..., $(L-S)$ y se determina de acuerdo con la tercera regla de Hund (Bünzli y Eliseeva, 2013).

- 3) “Para un orbital poblado menos de la mitad, el valor de J del estado fundamental será el valor más bajo posible ($n < (2l+1)$, $J = J_{\min}$), mientras que para un orbital poblado más de la mitad, el valor de J del estado fundamental será el valor más alto posible ($n > (2l+1)$, $J = J_{\max}$)” (Bünzli y Eliseeva, 2013).

Tabla 1.3 Propiedades electrónicas de los iones Ln^{3+} (Bünzli y Eliseeva, 2013).

| f^n | Multiplicidad | No. de términos | Estado fundamental | λ (cm^{-1}) ^a | | | | |
|-------|---------------|-----------------|--------------------|---|--------------------|---------------------|-----|-------|
| f^0 | f^{14} | 1 | 1 | 1 | $^1\text{S}_0$ | $^1\text{S}_0$ | — | — |
| f^1 | f^{13} | 14 | 1 | 2 | $^2\text{F}_{5/2}$ | $^2\text{F}_{7/2}$ | 625 | −2870 |
| f^2 | f^{12} | 91 | 7 | 13 | $^3\text{H}_4$ | $^3\text{H}_6$ | 370 | −1314 |
| f^3 | f^{11} | 364 | 17 | 41 | $^4\text{I}_{9/2}$ | $^4\text{I}_{15/2}$ | 295 | −793 |
| f^4 | f^{10} | 1001 | 47 | 107 | $^5\text{I}_4$ | $^5\text{I}_8$ | 250 | −535 |
| f^5 | f^9 | 2002 | 73 | 198 | $^6\text{H}_{5/2}$ | $^6\text{H}_{15/2}$ | 231 | −386 |
| f^6 | f^8 | 3003 | 119 | 295 | $^7\text{F}_0$ | $^7\text{F}_6$ | 221 | −285 |
| f^7 | | 3432 | 119 | 327 | $^8\text{S}_{7/2}$ | | 0 | |

^a Constante del acoplamiento spin-órbita para acuo-iones, excepto en los casos de Ce^{3+} (Ce: LaCl_3) e Yb^{3+} ($\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$). La primera columna se refiere a f^{1-6} y la segunda a f^{8-13} .

1.3.2 Espectros de absorción y excitación de los Ln³⁺

Cuando un fotón es absorbido por un compuesto su energía se transfiere a un electrón del mismo y puede ser promovido a un orbital de mayor energía. En los espectros de absorción, las transiciones son propiciadas por los operadores relacionados con la naturaleza de las ondas electromagnéticas: el dipolo eléctrico (ED) con paridad impar, el dipolo magnético (MD) con paridad par y el cuadrupolo eléctrico (EQ) de las ondas electromagnéticas (Bünzli, 2013, Eliseeva y Bünzli, 2010). Los iones Ln pueden absorber energía del espectro electromagnético en la región UV-Vis e infrarrojo cercano, y sufren excitaciones del estado fundamental Ψ_i a un estado electrónico más alto Ψ_f (excitado) siguiendo reglas específicas que dependen de la naturaleza del operador, el estado inicial y final y la simetría del ambiente químico del ion metálico. Para los iones Ln existen tres transiciones electrónicas principalmente: **1)** transiciones $4f-4f$ intraconfiguracionales finas **2)** transiciones $4f-5d$ interconfiguracionales permitidas más anchas y más intensas y **3)** las transiciones de transferencia de carga anchas durante las cuales un electrón es transferido del metal al ligante (MLCT) o del ligante al metal (LMCT) y no todas son permitidas pues dependen de las reglas de selección, por ejemplo, la regla de paridad de Laporte que se explica más adelante (ver **1.3.2.1**) (Bünzli y Eliseeva, 2011, Bünzli, 2013).

De acuerdo con la distribución radial de los orbitales $4f$, $5s$, $5p$, $5d$, $6s$ y $6p$ de la función de onda del hidrógeno (**Fig. 1.1**), los orbitales $4f$ de los iones Ln están protegidos por la subcapa $5s^2 5p^6$, por lo tanto, el campo cristalino o el campo ligante de los elementos circundantes tienen poco efecto sobre los electrones de este orbital, del orden de 10^2 cm^{-1} (Bünzli, 2015). Los espectros de excitación de los compuestos de lantánidos son similares a los espectros de los elementos Ln libres y se presentan como bandas angostas y bien definidas (Huang y Bian, 2010). Por lo mismo, un espectro de excitación puede revelar la estructura o esqueleto del compuesto de lantánido ya que el espectro de absorción que es ancho en la parte orgánica y apenas perceptible para las transiciones electrónicas del ion lantánido.

La ardua tarea de encontrar, calcular y asignar niveles de energía en compuestos que contienen metales de transición comenzó a realizarse en la década de 1940, particularmente por Racah, y permitió realizar ajustes cuantitativos de los subniveles del campo ligante para toda la serie de lantánidos gracias al trabajo de B. G. Wybourne. Posteriormente, G. H. Dieke propuso el primer diagrama de energía de los niveles $4f^n$ de los iones Ln³⁺ dopados en varios cristales y que abarcan todos los rangos espectrales (UV-Vis-NIR). En la **Fig. 1.3**, se muestra un diagrama parcial de los niveles energéticos de los iones 3+ del Ce al Yb, basado en cálculos teóricos y resultados experimentales (Eliseeva y Bünzli, 2010).

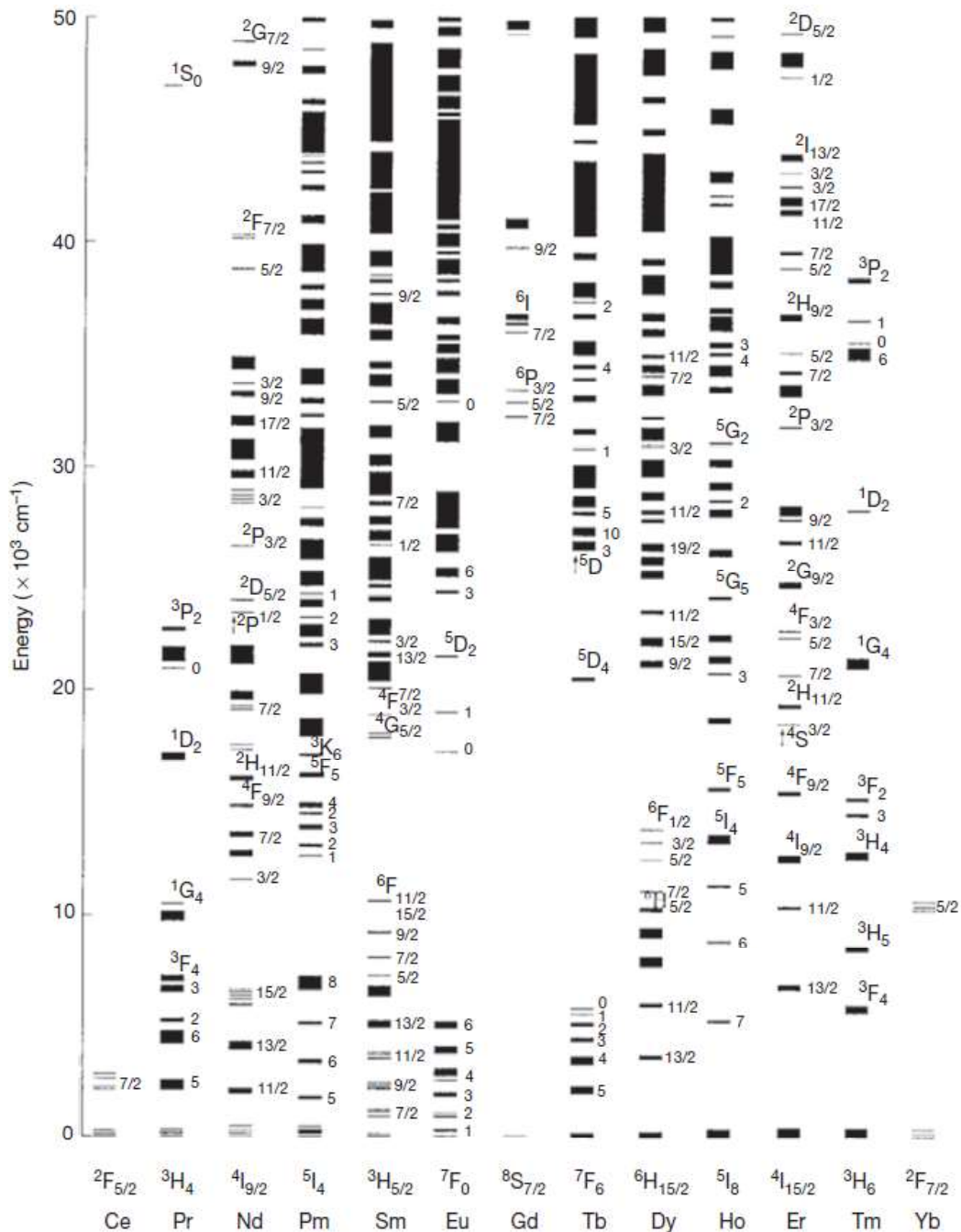


Fig. 1.3 Diagrama parcial de los niveles energéticos de cristales de iones Ln³⁺ en forma de fluoruros (Eliseeva y Bünzli, 2010).

1.3.2.1 Transiciones *f–f*

Las transiciones *f–f* involucran la transición electrónica de un estado *J* de una configuración *fⁿ* a otro estado *J* de la misma configuración, debido al reordenamiento de electrones dentro de la subcapa 4*fⁿ* (Bünzli et al., 2007, Bünzli, 2013). La regla de Laporte establece que los niveles con la misma paridad no se pueden conectar

mediante transiciones de dipolos eléctricos; como consecuencia, el mecanismo ED prohíbe las transiciones $f-f$ (Bünzli, 2014), lo que explica los bajos coeficientes de absorción molar, del orden de $10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e incluso menores a $0.1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Bünzli y Eliseeva, 2013). Sin embargo, cuando el ambiente químico del ion Ln se encuentra bajo la influencia de un campo ligante o campo cristalino, hay un cierto grado de interacción de los estados electrónicos de paridad opuesta ($4f^{n-1}5d^1$) y las transiciones se vuelven parcialmente permitidas; por esta característica también reciben el nombre de transiciones de dipolo eléctrico inducido (IED, por sus siglas en inglés) (Bünzli y Eliseeva, 2013; Bünzli, 2015). Si bien, la intensidad de las transiciones IED varían en un factor de dos a cuatro ordenes dependiendo de la composición de la primera esfera de coordinación, existen transiciones de dipolo eléctrico que son altamente sensibles a los cambios en el ambiente químico de los iones Ln, estas transiciones se llaman hipersensibles o transiciones pseudo-cuadrupolares ya que aparentemente siguen las reglas de selección de las transiciones EQ (Tabla 1.4) Las transiciones hipersensibles se pueden mejorar hasta 200 veces según el ambiente químico (Bünzli y Eliseeva, 2013, Bünzli, 2013).

Tabla 1.4 Transiciones hipersensibles observados en espectros de absorción de algunos iones Ln^{3+} (Bünzli, 2013).

| Ln | Transición | ν, cm^{-1} | λ, nm |
|----|---|-----------------------|----------------------|
| Pr | $^3\text{F}_2 \leftarrow ^3\text{H}_4$ | 5200 | 1920 |
| Nd | $^4\text{G}_{7/2}, ^2\text{K}_{13/2}, ^2\text{G}_{9/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$ | 19200 | 521 |
| | $^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$ | 17300 | 578 |
| | $^2\text{H}_{9/2}, ^4\text{F}_{5/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$ | 12400 | 806 |
| Sm | $^4\text{F}_{1/2}, ^4\text{F}_{3/2} \leftarrow ^6\text{H}_{5/2}$ | 6400 | 1560 |
| Eu | $^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_0$ | 21500 | 465 |
| | $^5\text{D}_1 \leftarrow ^7\text{F}_1$ | 18700 | 535 |
| | $^5\text{D}_0 \leftarrow ^7\text{F}_2$ | 16300 | 613 |
| Gd | $^6\text{P}_{5/2}, ^6\text{P}_{7/2} \leftarrow ^8\text{S}_{7/2}$ | 32500 | 308 |
| Tb | ^a | | |
| Dy | $^6\text{F}_{11/2} \leftarrow ^6\text{H}_{15/2}$ | 7700 | 1300 |
| | $^4\text{G}_{11/2}, ^4\text{G}_{15/2} \leftarrow ^6\text{H}_{15/2}$ | 23400 | 427 |
| Ho | $^3\text{H}_6 \leftarrow ^5\text{I}_8$ | 27700 | 361 |
| | $^5\text{G}_6 \leftarrow ^5\text{I}_8$ | 22100 | 452 |
| Er | $^4\text{G}_{11/2} \leftarrow ^4\text{I}_{15/2}$ | 26400 | 379 |
| | $^2\text{H}_{11/2} \leftarrow ^4\text{I}_{15/2}$ | 19200 | 521 |
| Tm | $^1\text{G}_4 \leftarrow ^3\text{H}_6$ | 21300 | 469 |
| | $^3\text{H}_4 \leftarrow ^3\text{H}_6$ | 12700 | 787 |
| | $^3\text{F}_4 \leftarrow ^3\text{H}_6$ | 5900 | 1695 |

^a No es posible identificarla, pero la transición $^5\text{D}_4 \leftarrow ^7\text{F}_5$ a veces muestra hipersensibilidad inducida por el ambiente químico.

Las transiciones del dipolo magnético (MD) son permitidas por las reglas de Laporte, sin embargo, sus intensidades son débiles. Las transiciones del cuadrupolo eléctrico (EQ) son parcialmente permitidas pero sus intensidades son incluso más débiles que las del dipolo magnético y normalmente no se observan en un espectro de absorción (Bünzli y Eliseeva, 2011). Los términos “permitido” y “prohibido” no son del todo adecuados, lo correcto es decir que una transición prohibida tiene una probabilidad baja de ocurrir y una transición permitida una probabilidad alta de que ocurra (Huang y Bian, 2010), sin embargo, se siguen usando.

La teoría de Judd-Ofelt (JO) se ha establecido a partir de los efectos del campo cristalino sobre los iones Ln y proporciona un modelo simple para reproducir las intensidades de las transiciones $f-f$ tanto en sólidos como en soluciones. En este modelo teórico únicamente se toma en cuenta la configuración electrónica $4f$ del estado fundamental. El tratamiento matemático de la teoría JO da como resultado las reglas de selección que se presentan en la **Tabla 1.5** (Bünzli y Eliseeva, 2013).

Tabla 1.5 Reglas de selección para las transiciones $f-f$ (Bünzli y Eliseeva, 2013).

| Operador | Paridad | ΔS | ΔL | ΔJ^a |
|----------|---------|------------|-------------------|------------------------------------|
| ED | Opuesta | 0 | ≤ 6 | ≤ 6 (2,4,6, si J o $J'=0$) |
| MD | Igual | 0 | 0 | $0, \pm 1$ |
| EQ | Igual | 0 | $0, \pm 1, \pm 2$ | $0, \pm 1, \pm 2$ |

^a Las transiciones $J \rightarrow J'$ y $J \leftarrow J'$ están prohibidas si $J=0$ a $J'=0$.

1.3.2.2 Transiciones $4f-5d$

Las transiciones $4f-5d$ son bandas anchas y más intensas que las $f-f$ y se manifiestan cuando un electrón $4f$ es promovido a un orbital $5d$ vacío y generalmente ocurren a energías mayores a $33,000 \text{ cm}^{-1}$ ($<300 \text{ nm}$) (**Tabla 1.6**) (Bünzli y Eliseeva, 2013). Este tipo de transiciones son permitidas por las reglas de paridad y presentan coeficientes de absorción del orden de $10^2 \sim 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Bünzli, et. al., 2007). La energía de las transiciones $4f-5d$ dependen en gran medida del ambiente químico en que se encuentra el ion Ln, ya que los orbitales $5d$ son más externos que los orbitales $4f$ (**Fig. 1.1**), e interaccionan directamente con los orbitales de los ligantes coordinados (Bünzli, et. al., 2007). Los grandes efectos del campo ligante que experimentan los orbitales $5d$ pueden conducir a la división de los niveles energéticos, generando estados de bajo y alto spin (cuando $n>7$), lo anterior permite ajustar las longitudes de onda de absorción y/o emisión. Para el Tb^{3+} ($4f^8$), la promoción de un electrón $4f$ al orbital $5d$ deja siete electrones en el orbital $4f^7$ con spines paralelos y un electrón en el orbital $5d$ que puede estar paralelo o antiparalelo al resto de los electrones; si el electrón está paralelo, se presenta un estado de alto spin con multiplicidad igual a 9, por el contrario, si el spin es antiparalelo a los electrones $4f^7$

el estado es de bajo spin con multiplicidad de 7. Las transiciones a estados excitados de bajo spin son de spin permitido y más intensas que las transiciones a estado de alto spin (Bünzli y Eliseeva, 2013).

Tabla 1.6 Transiciones $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ experimentales para iones Ln^{3+} dopados en CaF_2 (primera transición del dipolo eléctrico) y transiciones de transferencia de carga calculadas para $2p(\text{oxígeno})\text{-a-Ln}$ en fósforos inorgánicos (Bünzli y Eliseeva, 2013).

| Ln | Transiciones $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ | | Transferencia de carga $2p(\text{O})\text{-a-Ln}^a$ | |
|----|--|----------------|---|----------------|
| | E (cm^{-1}) | λ (nm) | E (cm^{-1}) | λ (nm) |
| Ce | 32,570 | 307 | 63,500 | 157 |
| Pr | 45,660 | 219 | 55,000 | 182 |
| Nd | 55,870 | 179 | 54,000 | 185 |
| Pm | n.a. | n.a. | 54,000 | 185 |
| Sm | 59,170 | 169 | 49,000 | 204 |
| Eu | 68,490 | 146 | 36,500 | 274 |
| Gd | 78,490 | 127 | 76,000 | 132 |
| Tb | 46,300 | 216 | 64,000 | 156 |
| Dy | 58,480 | 171 | 55,500 | 180 |
| Ho | 64,100 | 156 | 58,000 | 172 |
| Er | 64,100 | 156 | 61,000 | 164 |
| Tm | 36,690 | 157 | 52,000 | 192 |
| Yb | 70,920 | 141 | 41,000 | 244 |

^a Energías calculadas para transiciones $2p(\text{O}) \rightarrow 4f^n$ para fósforos inorgánicos.

1.3.2.3 Transiciones de transferencia de carga

Las transiciones del ligante al metal (LMCT, por sus siglas en inglés) y de metal al ligante (MLCT, por sus siglas en inglés) son permitidas por las reglas de Laporte y juegan un papel importante en la sensibilización de la luminiscencia de compuestos de lantánidos. La energía de las transiciones LMCT y MLCT es grande, de modo que se observan en la región del ultravioleta (UV) por debajo de los 200 nm, a excepción de los iones que pueden ser reducidos relativamente fácil a su estado $2+$ (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+}) u oxidado a su estado $4+$ (Ce^{3+} , Pr^{3+} y Tb^{3+}), cuyas bandas LMCT se ubican entre 200 y 250 nm cuando la transferencia de carga es $2p(\text{O}) \rightarrow 4f^n$ (Tabla 1.6) (Bünzli y Eliseeva, 2013). Sin embargo, las energías LMCT dependen de la naturaleza del ligante coordinado y/o el entorno químico (matriz) alrededor del ion lantánido (Bünzli y Eliseeva 2013; Bünzli, 2015). La energía de los estados LMCT puede reducirse considerablemente mediante la contribución covalente por la unión de ligantes orgánicos hasta 400-555 nm ($18\text{-}25\ 000\ \text{cm}^{-1}$) en algunos complejos, y su energía puede modularse mediante la funcionalización de los ligantes coordinados (Bünzli y Eliseeva 2013). La presencia de un estado LMCT con una energía baja induce la mezcla con los estados $4f$ de los iones Ln y da

como resultado intensidades de oscilador más grandes que para las transiciones $4f-4f$ puras (Bünzli y Eliseeva 2013; Bünzli, 2015).

Los estados MLCT, son poco comunes y difícilmente identificables en los espectros de absorción de los complejos de lantánidos, excepto para Ce^{3+} , el cual se oxida fácilmente a Ce^{4+} . En el compuesto de Ce^{3+} formado con el ligante (pirazina-2-carboxilato) se observa una banda de absorción a 388 nm, que surge de la transición MLCT del orbital $4f^1$ al orbital π^* del ligante orgánico ($Ce^{3+} \rightarrow$ pirazina- COO^-), el cual es un aceptor de electrones; la luminiscencia débil en la región azul-verde de este compuesto se ha atribuido al estado MLCT (Bünzli y Eliseeva 2013)

1.3.3 Espectros de emisión

Con excepción del La^{3+} y el Lu^{3+} , todos los iones Ln^{3+} son luminiscentes y sus bandas de emisión $f-f$ cubren el espectro electromagnético desde la región UV (Gd^{3+}), visible (Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} y Tm^{3+}) e infrarrojo cercano (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+}), además algunos iones presentan la peculiaridad de emitir luz tanto en la región visible (VIS) como en la del infrarrojo cercano (NIR) (Pr^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} y Er^{3+}) (Bünzli, 2009, 2013 y 2016a; Bünzli y Eliseeva, 2013). En la Fig. 1.4 se muestran espectros de emisión seleccionados de iones lantánidos trivalentes.

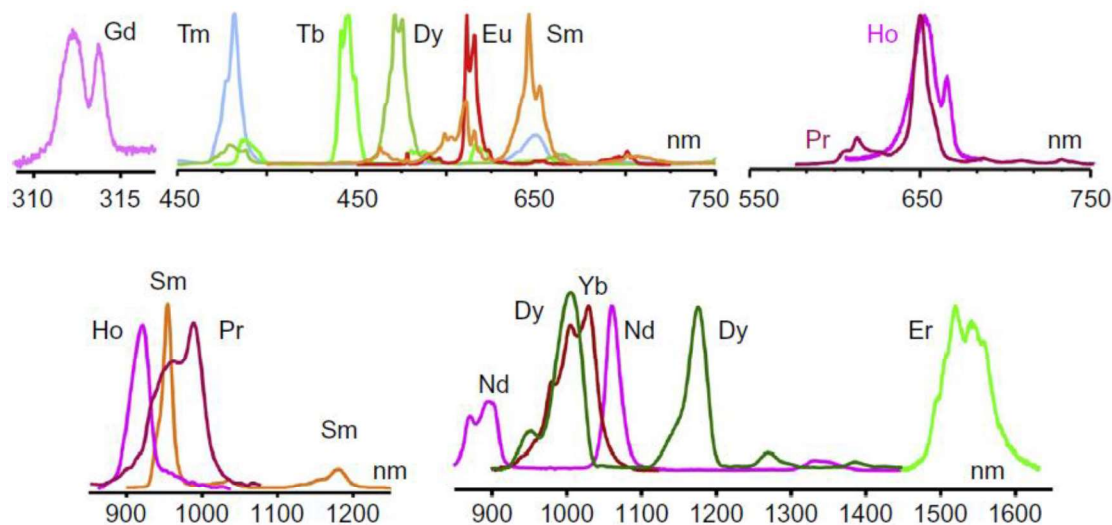


Fig. 1.4 Espectros de emisión de iones lantánidos trivalentes seleccionados (Bünzli, 2016a).

Dependiendo del spin del estado inicial (emisor) y final (generalmente el estado fundamental), la emisión de luz de los iones lantánidos trivalentes se puede clasificar en: **1)** únicamente fluorescentes para transiciones que no

sufren un cambio de spin ($\Delta S=0$) como: Ho^{3+} e Yb^{3+} , para este caso, se tiene como ejemplo la transición $\text{Yb } ^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ a $\sim 1 \mu\text{m}$, donde $S=1$ en ambos estados; **2)** únicamente fosforescentes para transiciones donde hay un cambio de spin ($\Delta S \neq 0$; $\Delta S > 0$) como: Eu^{3+} y Tb^{3+} , para el Eu la transición que fosforesce es $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, cuando $J=0-6$, donde $S_{\text{inicial}}=2$ y $S_{\text{final}}=3$, sin embargo, la mayoría pueden **3)** fluorecer y fosforecer, por ejemplo, los iones Pr^{3+} y Nd^{3+} (Bünzli, 2009 y 2013; Bünzli y Eliseeva, 2010 y 2013). Como se observa en la **Fig. 1.4**, las líneas de emisión de los lantánidos son bandas angostas y bien definidas, esto se debe a que al emitir un electrón de un orbital $4f$ de mayor energía a uno de menos energía, el orbital no se ve influenciado por el ambiente químico en el que se encuentre el ion metálico, ya que los orbitales $4f$ están protegidos por la capa $5s^2 5p^6$ y son poco difusos (**ver sección 1.2.3**); la covalencia de enlaces Ln^{3+} -ligante es como máximo 5–7 % (Bünzli y Eliseeva, 2013).

1.3.3.1 Tiempo de vida de la luminiscencia y rendimiento cuántico

Los parámetros importantes que caracterizan la emisión de luz de los iones lantánidos son el tiempo de vida del estado excitado ($\tau_{\text{obs}}=1/k_{\text{obs}}$) y el rendimiento cuántico Q . La luminiscencia centrada en el metal tras la excitación directa en los niveles $4f$, se conoce como *rendimiento cuántico intrínseco* o *eficiencia cuántica* ($Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$), esta propiedad está directamente relacionada con la velocidad a la cual el excitado se despuebla, k_{obs} , y con la constante de tasa de radiación, k_{rad} , de la siguiente manera:

$$Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}} = \frac{k_{\text{rad}}}{k_{\text{obs}}} = \frac{\tau_{\text{obs}}}{\tau_{\text{rad}}} \quad \text{Ec. 3}$$

Este valor refleja los procesos de desactivación no radiativa que ocurren en la esfera de coordinación interna y externa. La constante k_{obs} es entonces, la suma de los diferentes procesos de desactivación, tanto radiativos como no radiativos, los cuales incluyen procesos de vibración inducida (vibr), procesos de transferencia de electrones fotoinducidos (pet), por ejemplo, los generados en los procesos de transferencia de energía de ligante a metal (LMCT) y otros mecanismos de desactivación (nr):

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{rad}} + \sum_n k_n^{\text{nr}} = k_{\text{rad}} + \sum_i k_i^{\text{vibr}} + \sum_j k_j^{\text{pet}} + \sum_k k_k^{\text{nr}} \quad \text{Ec. 4}$$

Cuando no existen procesos de desactivación no radiativa, se asume que $k_{\text{obs}} = k_{\text{rad}}$ y sólo en estos casos el rendimiento cuántico intrínseco es igual al 100 % o 1, según se desee reportar. Aunque este comportamiento es poco usual, en la literatura se reportan algunos ejemplos como el de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5%) con $Q=0.99$ o el benzoato de terbio con $Q=1$ (Bünzli y Eliseeva, 2013).

El rendimiento cuántico intrínseco depende de la energía de separación entre el nivel emisor y el subnivel de más alta energía del estado fundamental o el multiplete final, conocida como energía del Gap (ΔE). Cuanto menor sea esta brecha (ΔE), más fácil será superarla mediante procesos de desactivación no radiativa, por ejemplo, por transferencia vibracional de osciladores de alta frecuencia de los ligantes coordinados, es decir, grupos O–H, N–H y/o C–H. El cálculo del rendimiento cuántico intrínseco mediante la **Ec. 3** requiere conocer el tiempo de vida radiativo, el cual está relacionado con la tasa de emisión espontánea de Einstein (A) desde un estado inicial Ψ_J , con un número característico J , a un estado final $\Psi'_{J'}$. Sin embargo, mediante este cálculo se pueden producir grandes errores, especialmente si las hipótesis relativas a la teoría JO no se cumplen. En algunos casos, cuando se conoce el espectro de absorción del nivel emisor, la determinación de τ_{rad} es mucho más sencilla. El tiempo de vida radiativo es característico de un nivel emisor y un ambiente químico, es decir, si diferentes estados de un ion Ln^{3+} emiten luz, cada uno tendrá un τ_{rad} característico (Bünzli y Eliseeva, 2013).

En la **Tabla 1.7**, se enlistan las bandas de emisión $f-f$ más importantes de los lantánidos, su longitud de onda y el tiempo de vida de la luminiscencia de ese estado (Bünzli y Eliseeva, 2010).

1.3.4 Efecto antena en la luminiscencia de lantánidos

En 1940, las bandas de emisión de los iones lantánidos comenzaron a estudiarse con mayor detalle por sus potenciales aplicaciones en telecomunicaciones, pantallas y sensores (Bünzli y McGill, 2018), sin embargo, debido a la naturaleza prohibida de las transiciones $f-f$ y sus bajos coeficientes de absorción molar del orden de $1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, se utilizan rutas alternativas para enriquecer la baja luminiscencia de los iones Ln^{3+} . Dentro de los mecanismos de sensibilización de la luminiscencia se encuentra el uso de metales de transición en la síntesis de compuestos de coordinación heteronucleares $d-f$ (Qu, *et. al.*, 2020; Xu, *et. al.*, 2020). El uso de iones del bloque d modifica la longitud de onda de excitación de la región UV al visible, lo cual es particularmente útil en sistemas biológicos, ya que la luz ultravioleta no tan solo puede ser perjudicial para las células y los organismos vivos, sino que también estimula la emisión de autofluorescencia (Bünzli y Eliseeva, 2013), además, las bandas de absorción anchas y la energía de los estados excitados de los metales de transición presentan condiciones adecuadas para el ajuste fino de la transferencia de energía $d-f$ (Aboshyan, 2011). En la literatura se ha reportado el uso de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W, Re, Ru, Os, Ir, Pd, Pt, Ag, Au, Cd, y Hg (Aboshyan, 2011; Bünzli y Eliseeva, 2013; Qu, *et. al.*, 2020; Xu, *et. al.*, 2020).

Tabla 1.7 Bandas de emisión $f-f$ más importantes de los lantánidos. (G) Estado fundamental, (E) Principal estado de emisión, (F) Estado final, (λ) longitudes de onda correspondientes, (Gap) separación energética entre G y E y (τ_{rad}) tiempos de vida radiativa (sin contribución de deactivación no-radiativa) de lantánidos trivalentes.

| | G | E | F | λ (μm o nm) ^a | Brecha, (gap) (cm^{-1}) ^a | τ_{rad} (ms) ^a |
|-----------------|-------------|---------------------------------|----------------------------------|--|---|---|
| Ce | $2F_{5/2}$ | 5d | $2F_{5/2}$ | Ajustable, 300 - 450 | | |
| Pr | $3H_4$ | $1D_2$ | $3F_4, 1G_4, 3H_4, 3H_5$ | 1.0, 1.44, 600, 690 | 6,940 | (0.05 ^b - 0.35) |
| | | $3P_0$ | $3H_J$ (J= 4-6) | 490, 545, 615, 640 | 3,910 | (0.003 ^b - 0.02) |
| | | $3P_0$ | $3F_J$ (J= 2-4) | 700, 725 | | |
| Nd | $4I_{9/2}$ | $4F_{3/2}$ | $4I_J$ (J= 9/2-13/2) | 1.06, 1.35, 900 | 5,400 | 0.42 (0.2 - 0.5) |
| Sm | $6H_{5/2}$ | $4G_{5/2}$ | $6H_J$ (J= 5/2-13/2) | 560, 595, 640, 700, 775 | 7,400 | 6.26 (4.3 - 6.3) |
| | | $4G_{5/2}$ | $6F_J$ (J= 1/2-9/2), $6H_{13/2}$ | 870, 887, 926, 1.01, 1.15, 877 | | |
| Eu ^c | $7F_0$ | $5D_0$ | $7F_J$ (J= 0-6) | 580, 590, 615, 650, 720, 750, 820 | 12,300 | 9.7 (1 - 11) |
| Gd | $8S_{7/2}$ | $6P_{7/2}$ | $8S_{7/2}$ | 315 | 32,100 | 10.9 |
| Tb | $7F_6$ | $5D_4$ | $7F_J$ (J= 6-0) | 490, 540, 580, 620, 650, 660, 675 | 14,800 | 9.0 (1 - 9) |
| Dy | $6H_{15/2}$ | $4F_{9/2}$ | $6H_J$ (J= 15/2-9/2) | 475, 570, 660, 750 | 7,850 | 1.85 (0.15 - 1.9) |
| | | $4I_{15/2}$ | $6H_J$ (J= 15/2-9/2) | 455, 540, 615, 695 | 1,000 | 3.22 ^b |
| Ho ^d | $5I_8$ | $5S_2$ | $5I_J$ (J= 8, 7) | 545, 750 | 3,000 | 0.37 (0.51 ^b) |
| | | $5F_5$ | $5I_8, 5I_7$ | 650, 965 | 2,200 | 0.8 ^b |
| Er ^e | $4I_{15/2}$ | $4S_{9/2}$ | $4I_J$ (J= 15/2, 13/2) | 545, 850 | 3,100 | 0.7 ^b |
| | | $4F_{9/2}, 4I_{9/2}, 4I_{15/2}$ | | 660, 810, 1.54 | 2,850, 2,150, 6,500 | 0.6 ^b , 4.5 ^b , 0.66 (0.7 - 12) |
| | | $4I_{13/2}$ | | | | |
| Tm | $3H_6$ | $1D_2$ | $3F_4, 3H_4, 3F_3, 3F_2$ | 450, 650, 740, 775 | 6,650 | 0.09 |
| | | $1G_4$ | $3H_6, 3F_4, 3H_5$ | 470, 650, 770 | 6,250 | 1.29 |
| | | $3H_4$ | $3H_6$ | 800 | 4,300 | 3.6 ^b |
| Yb | $2F_{7/2}$ | $2F_{5/2}$ | $2F_{7/2}$ | 980 | 10,250 | 1.3 0 2.0 ^f |

^a Valores para iones en solución, a menos que se indique lo contrario y tiempos de vida observados en todos los medios, si están disponibles, entre paréntesis.

^b Dopado en una matriz de Y_2O_3 o en $YLiF_4$ (Ho) o en $YAl_3(BO_3)_4$ (Dy).

^c Algunas veces se puede observar la luminiscencia desde $5D_1, 5D_2$ y $5D_3$.

^d La transición $5I_7 \rightarrow 5I_8$ (2.1–2.2 μm) es usada en medicina en cirugía de ojos.

^e También se ha observado la luminiscencia de los estados: $4D_{5/2}, 2P_{3/2}, 4G_{11/2}, 2H_{9/2}$.

^f Complejos en solución: 1.2-1.3 ms; compuestos inorgánicos en estado sólido ~2 ms

La sensibilización de la luminiscencia de los iones Ln^{3+} a través de otro u otros iones Ln^{3+} , es un mecanismo comúnmente utilizado en sistemas inorgánicos, por ejemplo, en matrices de ZnTiO_3 (Mofokeng, *et. al.*, 2020), CaTiO_3 (Mu, *et. al.*, 2019) entre otras, las cuales son dopadas con Yb^{3+} y Er^{3+} . En estos casos el ion Yb^{3+} se excita en la región del NIR alrededor de 980 nm y sensibiliza al ion Er^{3+} . La ventaja de este tipo de sistemas es que se mejora la absorción de luz cuando se cuenta con un ion donador, el cual generalmente posee una sección transversal grande, y posteriormente transmite la energía al ion aceptor (Bünzli y Eliseeva, 2013). Frecuentemente, la solución alternativa que se utiliza es la "sensibilización por luminiscencia" o "efecto de antena". Este mecanismo fue descubierto y descrito en 1942 por S. I. Weissman quien observó que un ion luminiscente incrustado en una matriz o coordinado a un entorno orgánico con buenas propiedades de captación de luz, transfería la energía desde el entorno excitado al ion metálico, el cual finalmente emite su luz característica (Weissman, 1942; Huang y Bian, 2010).

Como consecuencia de este último mecanismo de sensibilización de la luminiscencia, se establece el término de *rendimiento cuántico total* (Q_{Ln}^L) que se obtiene tras la excitación a través de los niveles energéticos del ligante:

$$Q_{Ln}^L = \eta_{sens} \cdot Q_{Ln}^{Ln} = \eta_{sens} \cdot \frac{\tau_{obs}}{\tau_{rad}} \quad \text{Ec.5}$$

Varios de los estados excitados de los iones Ln^{3+} pueden estar implicados en este proceso, así como varios de los estados del ligante (singulete, triplete y transferencia de carga intraligante (ILCT, por sus siglas en inglés) (Bünzli y Eliseeva, 2013).

En la literatura, se ha reportado un gran número de ligantes orgánicos que pueden enriquecer la luminiscencia de los iones Ln^{3+} , por ejemplo: ligantes derivados de β -dicetonas y Bases de Schiff con cadenas lineales cortas, macrociclos como: calixarenos o ftalocianinas y heterociclos derivados de las quinolinas o imidazoles, por mencionar algunos (Shavaleev *et al.*, 2008; Bünzli, 2009). Este tipo de ligantes pueden absorber energía en el intervalo ultravioleta-visible y, posteriormente, transmitirla al estado de emisión excitado del ion Ln^{3+} para llevar a cabo los procesos de luminiscencia correspondientes (Bünzli y Eliseeva, 2013).

En la búsqueda de entornos químicos adecuados que enriquezcan la luminiscencia de los iones lantánidos emisores, se han diseñado innumerables ligantes orgánicos polidentados, es decir, con múltiples sitios de coordinación y grupos funcionales capaces de absorber energía. En este sentido, los ligantes orgánicos sensibilizadores se pueden clasificar en dos categorías, principalmente: **1) Luminóforo quelante**: Los ligantes de esta categoría deben cumplir con dos características principales, tener sitios de coordinación y grupos funcionales capaces de absorber energía, por ejemplo, dobles enlaces conjugados (**Fig. 1.5a**) y **2) Antenas**

adjuntas: En los ligantes de esta clasificación el luminóforo está unido a un quelante fuerte, por ejemplo, al etilendiaminotetraacetato- tetrazaciclododencano y el luminóforo parcialmente unido al ion metálico (**Fig. 1.5b**) (Bünzli, 2016b; Somera, 2019).

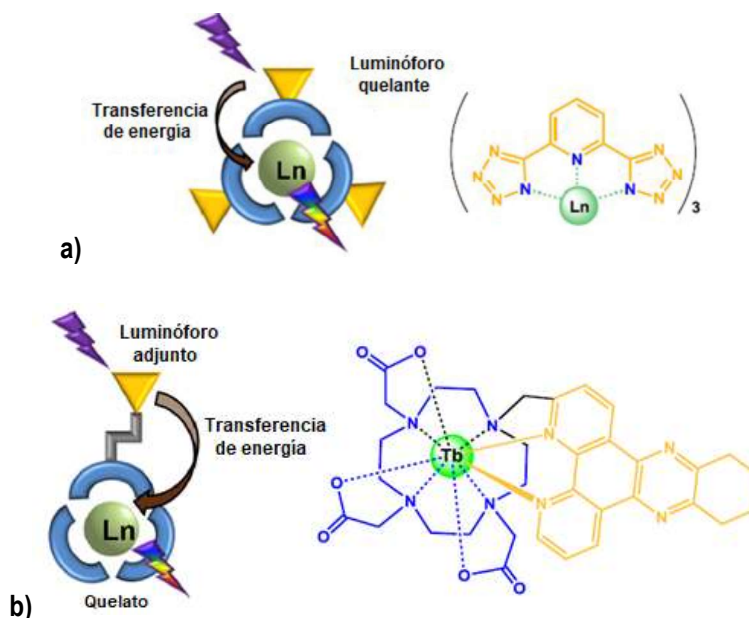


Fig. 1.5 Efecto Antena: Diseño de ligandos luminóforos para la luminiscencia de complejos con Ln^{3+} mediante dos estrategias a) luminóforo quelante y b) quelato con antena adjunta (Bünzli, 2016b).

1.3.4.1 Procesos de transferencia de energía luminosa y mecanismo de emisión de luz

En la **Fig. 1.6**, se muestra un diagrama de Jablonski que ilustra el mecanismo de emisión de luz de los iones Ln^{3+} en un compuesto de coordinación. A pesar de que el proceso completo es complejo, generalmente se asume que el estado triplete excitado de menor energía juega un papel importante en la sensibilización de los iones Ln^{3+} (Bünzli y Eliseeva, 2013). Tomando en cuenta lo anterior, el proceso luminiscente asociado al efecto antena (sección 1.3.4) se simplifica en tres etapas principales: "1) mediante la absorción de un fotón, un electrón del ligante es promovido a cualquier nivel vibracional del estado singulete excitado, 2) el electrón excitado decaerá rápidamente de manera no-radiativa por efectos vibracionales hasta el nivel de más baja energía del singulete excitado ($^1\pi\pi^*$) en donde pueden ocurrir dos procesos, que de este nivel regrese al estado fundamental emitiendo luz (fluorescencia) o que la energía se transfiera del primer singulete excitado al primer triplete excitado ($^3\pi\pi^*$) mediante un proceso que se conoce como *entrecruzamiento de sistemas* (ISC, por sus siglas en inglés). Desde el triplete excitado puede emitirse luz (fosforescencia), sólo si los movimientos vibrónicos permiten un cambio de spin. La fluorescencia es un proceso rápido del orden de 10^{-12} a 10^{-6} s, ya que todo el cuanto de energía decae sin sufrir un cambio en la multiplicidad, mientras que la fosforescencia ocurre por el proceso de entrecruzamiento de sistemas y cambio de spin, lo que hace este proceso más lento,

del orden de 10^{-6} s a varios segundos (Bünzli y Choppin, 1989), **3)** Cuando el nivel del estado triplete emisor está separado del nivel receptor del ion Ln^{3+} coordinado, por una cierta diferencia en energía que permita la transferencia de energía luminosa, éste último es capaz de recibirla y después relajarse mediante **a)** emisión no radiativa o **b)** fluorescencia o fosforescencia de ion metálico que involucra una transición $f-f$ enriquecida por la transferencia de energía del ligante al ion lantánido" (Somera, 2019).

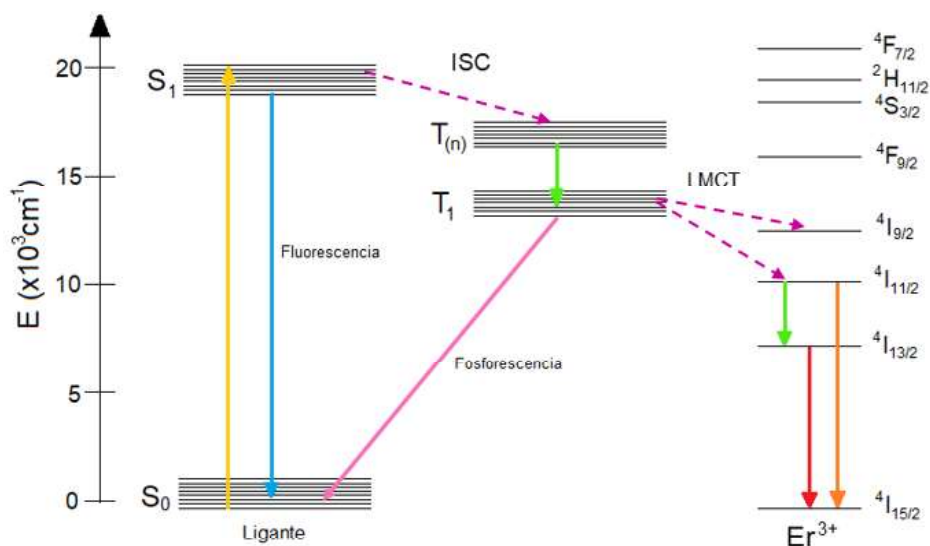


Fig. 1.6 Diagrama de Jablonski que describe el proceso de luminiscencia en compuestos de coordinación con lantánidos. Ejemplo Er^{3+} .

Se han establecido dos mecanismos de transferencia de energía intramolecular, es decir, cuando la energía absorbida por el triplete del ligante orgánico pasa al ion central. El primero de ellos es el mecanismo de Dexter, que involucra "el intercambio de un electrón del triplete al ion Ln^{3+} , en un sistema de naturaleza intramolecular o intermolecular donde el donador y aceptor están a una distancia por debajo de 10 \AA " (Somera, 2019), debido a que existe una distancia límite para llevar a cabo este proceso se requiere contacto físico entre ambos componentes a través de un enlace. El segundo mecanismo es el de Förster, en donde "el momento dipolar del triplete del ligante se asocia con el momento dipolar de los orbitales $4f$ del ion Ln^{3+} " (Somera, 2019). En este caso, la transferencia de energía se lleva a cabo por la interacción que existe entre los componentes del compuesto de coordinación a través del espacio, cuya separación oscila entre 4 y 100 \AA (Bünzli, 2010 y 2015; Eliseeva y Bünzli, 2010; Vuojola, 2013). De acuerdo con lo anterior, se podría decir que "Dexter explica la transferencia de energía a corto alcance (compuestos de coordinación) y Förster a largo alcance (compuestos conjugados, proteínas, péptidos, etc)" (Somera, 2019). Sin embargo, existen casos especiales donde ambos mecanismos pueden participar en el proceso de transferencia de energía, a pesar de que la distancia entre el donador y el aceptor ronde los 10 \AA .

1.3.4.1.1 Rol de los estados triplete

En 1969, M. Kleinerman publicó un estudio sobre los procesos de transferencia de energía en más de 600 quelatos de lantánidos (Kleinerman, 1969), en el cual estableció que los estados triplete excitado juegan un papel importante en la transferencia de energía entre el ligante orgánico y el centro metálico (LMCT) y viceversa (MLCT). Cuando el estado triplete de menor energía se encuentra por encima del nivel de energía emisor del ion Ln se produce la sensibilización del centro metálico y la emisión de luz; por el contrario, si el triplete excitado de menor energía se encuentra por debajo del nivel de energía emisor del ion Ln se produce el apagado de la luminiscencia del ion emisor (Bünzli y Eliseeva, 2013; Bünzli, 2015). La importancia del estado triplete en los procesos de transferencia de energía se puede evaluar experimentalmente en estudios en solución determinando la influencia del oxígeno en la intensidad de luminiscencia del ion Ln, ya que estos estados se pueden apagar en presencia de oxígeno. Si la intensidad de luminiscencia disminuye al burbujear oxígeno en la solución, se puede concluir que el estado de triplete es un factor importante en el proceso de transferencia de energía. Sin embargo, la ausencia de cualquier efecto no necesariamente apunta a la no participación del estado triplete: simplemente significa que la transferencia al ion Ln es más rápida que la extinción del estado triplete por la presencia de oxígeno ($\kappa_{O_2} \approx 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) (Bünzli y Eliseeva, 2013; Bünzli, 2015).

1.3.4.1.2 Rol de los estados singulete

El proceso de transferencia de energía luminosa ejemplificado en la sección 1.3.4.1, describe el camino singulete \rightarrow triplete \rightarrow ion Ln, sin embargo, éste no es el único que provoca la sensibilización del ion Ln. El minucioso trabajo de Kleinerman menciona que la transferencia de energía no requiere forzosamente la participación del estado triplete excitado de más baja energía, es el más predominante pero no el único camino (Kleinerman, 1969; Baek *et. al.*, 2006; Bünzli y Eliseeva, 2013). Demostrar el proceso de transferencia de energía del singulete al ion Ln requiere un equipo espectroscópico para determinar tiempos de medida rápidos ya que los estados singulete tienen un tiempo de vida muy corto (del orden de nanosegundos) (Vicinelli, 2002; Bünzli, 2015). Por métodos teóricos se sabe que los estados singulete excitado pueden participar en los procesos de transferencia de energía poblando estados excitados superiores de los iones Ln. A pesar de que este camino de transferencia de energía no es el más común y difícilmente se ha identificado de manera inequívoca, se ha llegado a este tipo de conclusiones mediante pruebas indirectas (Bünzli y Eliseeva 2013). Baek, *et. al.*, propusieron en 2006 la transferencia de energía del estado singulete excitado a los estados excitados de los iones Ln³⁺ (Ln³⁺= Nd³⁺, Er³⁺ e Yb³⁺). Las observaciones principales de este estudio para asumir una transferencia de energía singulete \rightarrow ion Ln fueron que la desoxigenación de los compuestos de

coordinación formados con ligantes derivados de 9,10-difenilantraceno no incrementaban la emisión de luz de los iones Ln^{3+} y se sabe que la concentración de oxígeno apaga al triplete excitado.

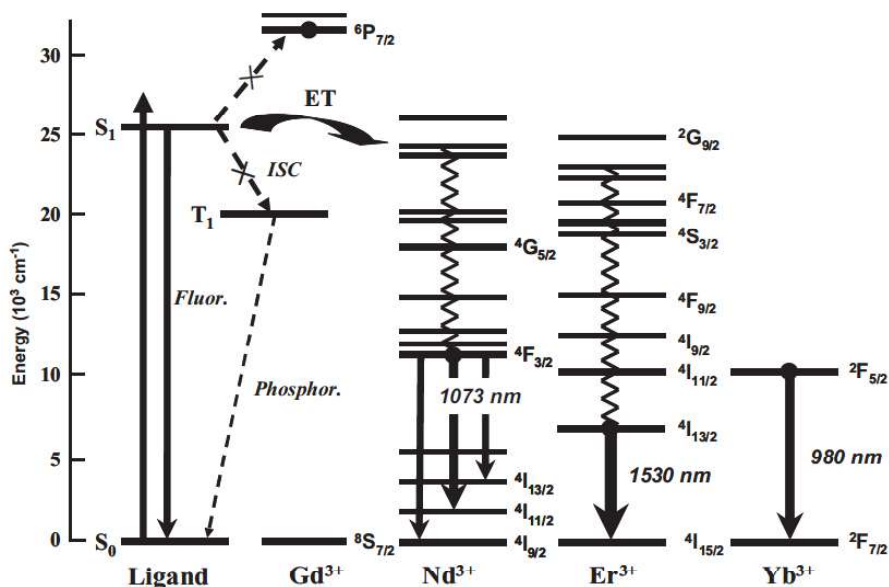


Fig. 1.7 Procesos de transferencia de energía de Ln^{3+} -[Gn-An]₃ (terpy) con Gn= ligantes derivados de antraceno funcionalizados con dendrimeros aril-éter y terpy= 2,2':6',2''-terpiridina (Baek, *et al.*, 2006).

Para el caso específico del Er^{3+} , se descartó que el ISC participe en la sensibilización de la luminiscencia a través de la formación del estado triplete excitado, ya que la emisión de luz de la solución desoxigenada no mejora en comparación con la solución al aire. Además, la disminución del rendimiento cuántico de la fluorescencia y el tiempo de vida del ligante antena en los compuestos de coordinación de los Ln, indican que la sensibilización de la luminiscencia del ion Ln^{3+} por transferencia de energía tiene lugar a través del estado singulete del ligante antena que es un derivado de antraceno (**Fig. 1.7**) (Baek, *et. al.*, 2006).

1.3.4.1.3 Rol de los estados de transferencia de carga (Intraligante (IL), Ligante a Metal (LM) y Metal a Ligante (ML))

En los compuestos de coordinación de lantánidos existen diferentes estados de transferencia de carga (CT, por sus siglas en inglés) que canalizan la energía hacia los estados excitados del ion Ln^{3+} , por ejemplo, la transferencia de carga intraligante (IL) del ligante al metal (LM) y del metal al ligante (ML) (**Fig. 1.8**) (Bünzli y Eliseeva, 2011). La primera categoría de estados CT, se refiere a los estados singulete excitados más bajos en energía y éstos no siempre se han podido identificar, es más, se requiere un enfoque teórico para poder estudiarlos de manera adecuada. El papel de un estado ILCT varía según la naturaleza del ion Ln y del ambiente

químico en el que se encuentre, por ejemplo, puede permitir la excitación del ion Ln en la región visible o simplemente ser un estado intermedio entre el singlete excitado de menor energía y el estado triplete o el singlete excitado de menor energía y el estado LMCT (Bünzli, 2015) (Fig. 1.8). El estado ILCT no interviene en un proceso de sensibilización o apagado de la luminiscencia (sección 1.3.5), sino que simplemente contribuyen a la fluorescencia del ligante, lo que no es necesariamente una situación ideal con respecto al diseño de compuestos de coordinación de lantánidos altamente luminiscentes (Bünzli y Eliseeva, 2013).

Los procesos de transferencia de carga de ligante a metal (LMCT) se ha investigado en detalle, especialmente para compuestos inorgánicos (Eu^{3+} , Sm^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+}), ya que estos estados yacen muy por encima que los estados emisores de los iones Ln^{3+} .

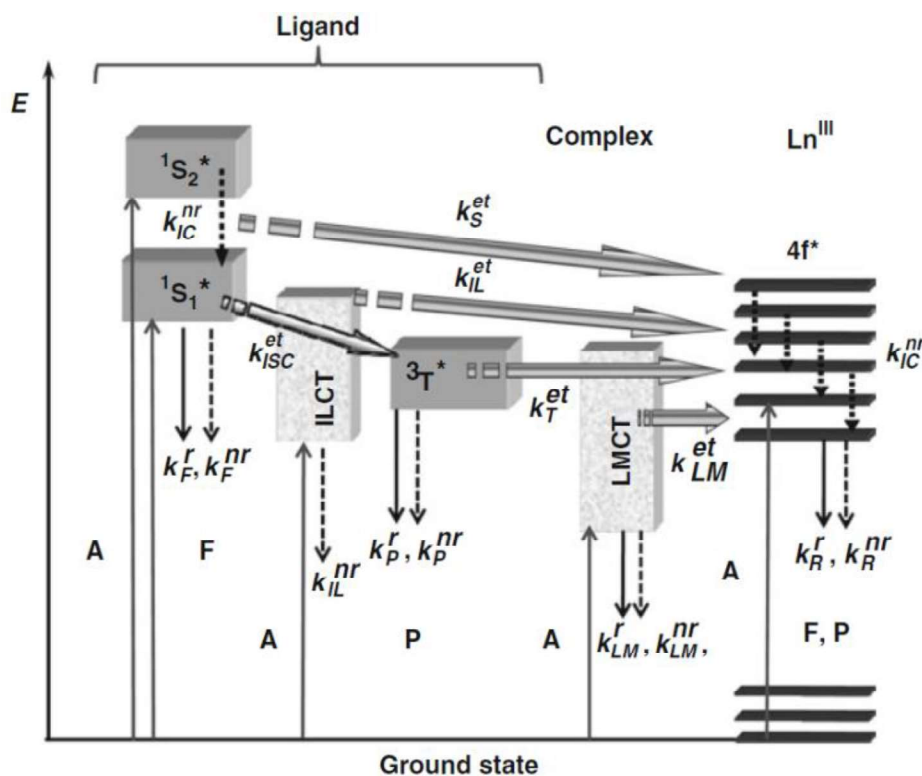


Fig. 1.8 Representación esquemática de los procesos de absorción, transferencia, emisión (flechas sólidas) y disipación (flechas punteadas) de energía en un compuesto de coordinación de lantánidos. 1S* o S= estado singlete, 3T* o T= estado triplete, A= absorción, F= fluorescencia, P= fosforescencia, κ= constante de velocidad, r= radiativa, nr= no radiativa, IC= conversión interna, ISC= entrecruzamiento de sistemas, ILCT= conversión de energía intraligante, LMCT= transferencia de energía de ligante a metal (Bünzli y Eliseeva 2011).

La energía de los estados LMCT de los ligandos orgánicos en compuestos de coordinación puede reducirse considerablemente por la contribución covalente después de la unión al ion metálico (Fig. 1.8) (Bünzli, 2015). El intervalo de energía de los estados LMCT de algunos ligandos orgánicos se encuentra en el intervalo de ~18-

25,000 cm^{-1} (555-400 nm), sin embargo, ésta se puede modular mediante la funcionalización de los mismos. De hecho, la influencia del estado LMCT en el rendimiento cuántico depende de su energía con respecto a los niveles del ligante y del ion metálico (Bünzli, 2015). La combinación de los estados LMCT y $4f$ resulta en una mejoría para las transiciones ED de los iones Ln (Bünzli y Eliseeva, 2013).

Un ejemplo del estado LMCT que mejora las propiedades fotofísicas es el que se presenta en la absorción débil de la transición ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ a 17,212 cm^{-1} del Eu^{3+} con un coeficiente de absorción $\epsilon = 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, lo anterior cuando el ion se encuentra en solución acuosa $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$. El compuesto dinuclear de Eu^{3+} con el ligante *p*-Bu^t-calix[8]areno, si bien no desplaza el estado LMCT a mayor energía su coeficiente de absorción molar incrementa en un factor de 5,000 ($\epsilon = 5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (Bünzli y Eliseeva, 2013). Los estados MLCT, son comunes en los iones de metales de transición *d*, y rara vez se identifican en los espectros de compuestos de coordinación con lantánidos (Bünzli y Eliseeva, 2013). Para la mayoría de los iones Ln^{3+} estos estados se encuentran a energías altas ($> 50,000 \text{ cm}^{-1}$, 200 nm) excepto para Ce^{3+} , que se oxida fácilmente a Ce^{4+} , y algunos materiales inorgánicos de Tb^{3+} (Bünzli, 2015).

1.3.5 Apagado de la luminiscencia en compuestos de lantánidos

En el diseño de sondas y materiales altamente luminiscentes con lantánidos es importante tener en cuenta que la emisión de luz se puede apagar fácilmente mediante el decaimiento no-radiativo del estado excitado (Bünzli y Eliseeva, 2013). Hay diferentes procesos que pueden conducir al apagado de la luminiscencia de los iones Ln^{3+} , dentro de los más comunes está: **1)** la presencia de sobretonos con vibraciones de alta energía, principalmente por la presencia de grupos O-H, N-H y C-H en la red, el solvente o en la molécula misma que puede no ser buena candidata como molécula antena (Bünzli y Eliseeva 2010; Bünzli, 2015). **2)** Cuando el compuesto se encuentra en solución acuosa o solventes orgánicos no anhidros, moléculas de agua pueden coordinarse a la primera o segunda esfera de coordinación y disminuir la luminiscencia (Somera, 2019). Una solución para evitar la coordinación de grupos O-H es coordinar al centro metálico ligantes orgánicos con grupos voluminosos (Bünzli y Eliseeva 2010; Vuojola, 2013; Bünzli, 2015) y aunque esto no garantiza la luminiscencia del ion Ln^{3+} , sí se puede aumentar la eficiencia del proceso (Hasegawa *et al.*, 2004; Bünzli, 2015). **3)** La desactivación de los estados excitados también depende de la temperatura, es por esto muchos compuestos se estudian a 77 K. **4)** En algunos compuestos de coordinación de lantánidos, la constante de velocidad de desactivación es muy sensible a la distancia metal-ligante, es decir, se encuentra involucrado el componente dipolo-dipolo, por lo que el fenómeno puede ser estudiado razonablemente mediante el mecanismo de Förster (Bünzli y Eliseeva, 2013, Bünzli, 2015). **5)** Los procesos de transferencia de energía de regreso (back transfer energy) o MLCT (sección 1.3.4.1.3) contribuyen al apagado de la luminiscencia. **6)** En algunos compuestos de

coordinación con iones Ln la naturaleza del ligante orgánico coordinado contribuye fuertemente al apagado de la luz, en algunos casos éste tiene un efecto mayor que las oscilaciones vibrónicas del ligante o las moléculas de agua coordinadas. En estos casos los procesos de transferencia de energía LMCT provocan de manera *in situ* la reducción de Ln³⁺ a Ln²⁺ y esto a su vez apaga la emisión de luz (Ramírez *et. al.*, 2017a; Vilchis, 2019)

Para los iones Ln³⁺ que luminescen en la región del infrarrojo cercano (NIR) como el Nd³⁺, Er³⁺, Yb³⁺, se debe tener un especial cuidado ya que su luminiscencia se puede apagar fácilmente por efectos vibracionales, debido a que la separación energética entre sus estados excitados y fundamental es baja y a que las frecuencias vibracionales de los osciladores O-H, N-H y C-H se encuentran en esta región (Zhang y Hu, 2002; Bünzli y Eliseeva, 2013, Eliseeva y Bünzli, 2010).

1.4 Procesos de conversión de luz en lantánidos

Los compuestos luminiscentes basados en iones Ln³⁺ exhiben excepcionales propiedades ópticas (Zhong y Dai, 2020) aparte de los procesos de transferencia de energía descritos en la sección 1.3.4.1. Cuando un ion lantánido absorbe energía de un fotón de determinada longitud de onda (λ) para ser excitado a un nivel energético superior, parte de esta energía de excitación se disipa por procesos no radiativos (sección 1.3.5) hasta llegar a un nivel resonante a partir del cual ocurre el fenómeno de luminiscencia, es decir, se emite luz con una λ más larga con respecto al fotón incidente (down shifting, DS) (Fig. 1.9a).

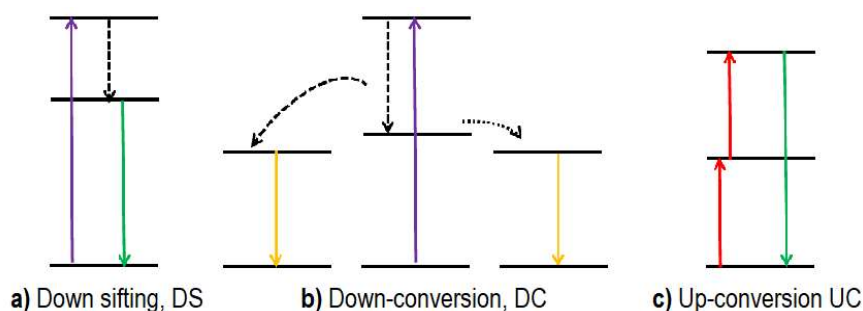


Fig. 1.9 Representación esquemática de **a)** proceso de luminiscencia down sifting (DS), **b)** proceso de luminiscencia down-conversion (DC) y **c)** proceso de luminiscencia up-conversion (UC) (Bünzli y Chauvin, 2014).

Existen procesos relativamente menos convencionales, pero igualmente interesantes, en los cuales se emite más de un fotón con λ más larga con respecto al haz incidente (down-conversion, DC) (Fig. 1.9b) o la emisión de un fotón a mayor energía que el haz incidente (up-conversion, UC) (Fig. 1.9c) (Bünzli y Chauvin, 2014; Nonat, *et. al.*, 2016). Cuando el fotón incidente posee una λ más corta que el fotón emitido, la diferencia de

energía entre éstos se conoce como desplazamiento Stokes; el caso contrario en donde el fotón incidente posee menor energía que el fotón emitido se denomina desplazamiento anti-Stokes (Auzel, 2004; Bünzli y Eliseeva, 2010). En el diseño de sistemas DC y UC con iones Ln^{3+} es común encontrar pares de iones trivalentes, esto se debe a que uno de ellos funciona como un ion sensibilizador, el cual generalmente posee un coeficiente de absorción alto y el otro como ion luminiscente, con bandas de emisión en la región del espectro que se desee emitir luz (Zhong y Dai, 2020).

1.4.1 Down-conversion

El proceso de conversión de energía DC al igual que el proceso DS consiste en la absorción de un fotón energético, generalmente de la región UV del espectro electromagnético con λ de entre 100 y 380 nm, sin embargo, estos mecanismos no deben confundirse o usarse indistintamente ya que el proceso de emisión de luz es distinto. El proceso DC es más complejo en comparación con el proceso DS y en lugar de emitir un solo fotón con una longitud de onda más corta, generalmente de la región visible, se emiten dos fotones (**Fig. 1.9b**) (Bünzli y Chauvin, 2014). En 2018, Wang y Meijerink, reportaron el proceso de transferencia de energía, a través de un ligante orgánico derivado de la cumarina, del ion Pr^{3+} (ion sensibilizador) al ion Yb^{3+} (ion luminiscente) para llevar a cabo el proceso DC (**Fig. 1.10**).

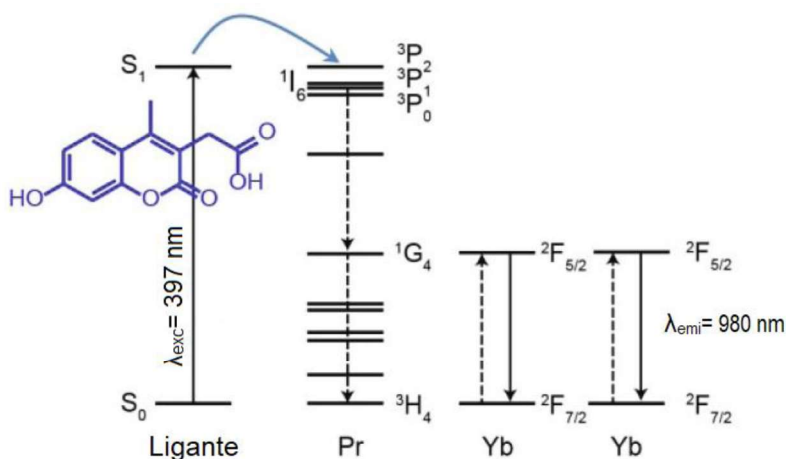


Fig. 1.10 Diagrama de transferencia de energía a través del ligante orgánico derivado de la cumarina hacia los estados excitados del ion Pr^{3+} y proceso DC hacia el ion Yb^{3+} (Wang y Meijerink, 2018).

La buena superposición espectral de la banda de emisión del ligante orgánico cumarina y las bandas de absorción del Pr^{3+} aseguran una transferencia de energía eficiente, seguida del proceso DC a dos estados excitados de iones Yb^{3+} vecinos, lo que resulta en una emisión NIR ($\sim 980 \text{ nm}$). Mediante esta estrategia, Wang

y Meijerink lograron mejorar 30 veces la emisión del ion Yb^{3+} tras la sensibilización de la cumarina con una $\lambda_{\text{exc}}=397 \text{ nm}$.

El rendimiento cuántico del proceso down-conversion puede ser superior al 100%, ya que se emiten más fotones de los que se absorben. Su valor máximo es $n \times 100\%$ donde n es el número de fotones de menor energía producidos por fotón absorbido (Wong, *et. al.*, 2020).

1.4.2 Up-conversion

El mecanismo UC, involucra la transformación de dos fotones de baja energía, es decir, con longitud de onda larga (NIR 780–2500 nm) en uno de longitud de onda más corta (luz visible) (Fig. 1.9c) (Bünzli y Chauvin, 2014). En los sistemas UC es común encontrar al Yb^{3+} como ion sensibilizador ya que éste posee un coeficiente de absorción alto (10 veces más que el coeficiente de absorción del Er^{3+} , por ejemplo) (Artizzu, *et. al.*, 2013), un solo nivel de energía superior ($^2\text{F}_{5/2}$) mediante el cual absorbe un fotón en la región NIR (~980 nm) y resulta que la energía de la transición $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ es resonante con las transiciones $f-f$ de los iones Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} (Fig. 1.11) (Zhou, *et. al.*, 2015; Zhong y Dai, 2020) y Tb^{3+} (Nonat, *et. al.*, 2019).

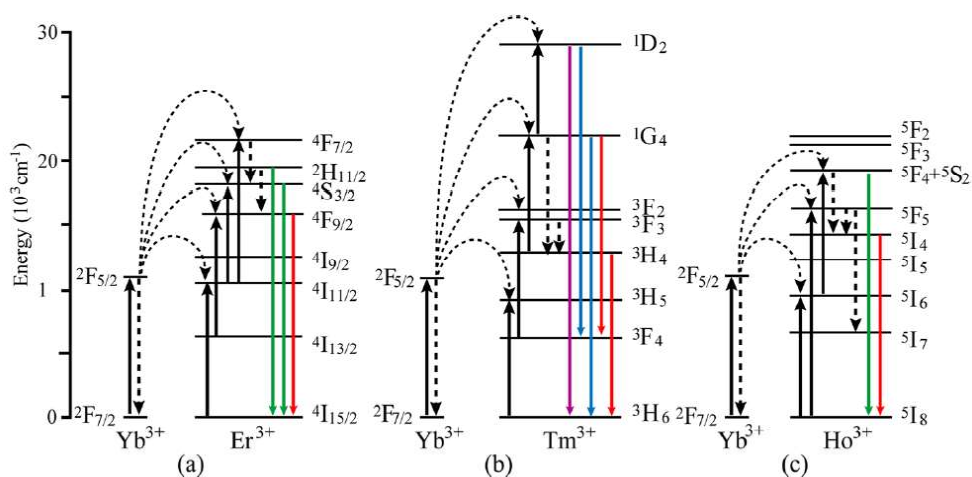


Fig. 1.11 Mecanismo up-conversion de nanopartículas (NPs) de NaYF_4 dopadas con los iones lantánidos: **a)** Yb^{3+} y Er^{3+} , **b)** Yb^{3+} y Tm^{3+} y **c)** Yb^{3+} y Ho^{3+} (Zhou, *et. al.*, 2015).

En un sistema conformado por los iones Yb^{3+} y Er^{3+} , después de excitar con una $\lambda=980 \text{ nm}$, se llevan a cabo emisiones up-conversion en la región verde y roja del espectro electromagnético. En la región verde, se observan dos bandas de emisión a 520 y 542 nm que se atribuyen a las transiciones de los estados excitados $^2\text{H}_{11/2}$ y $^4\text{S}_{3/2}$ al estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$, respectivamente. La banda de emisión en la región roja se observa alrededor de 660 nm y corresponde a la transición $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (Fig. 1.11a). Bandas de emisión menos intensas

se observan a 450 y 495 nm para las transiciones $4F_{5/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ y $4F_{7/2} \rightarrow 4I_{15/2}$, respectivamente. Además, bajo condiciones de alta densidad de potencia de excitación y una alta concentración de iones Yb^{3+} , se pueden observar bandas de emisión a 390 nm ($4G_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$) y 410 nm ($2G_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$) (Lv, et. al., 2013; Zhou, et. al, 2015).

El rendimiento cuántico del proceso UC, se puede determinar mediante mediciones cuidadosas de los fotones emitidos y absorbidos, lo que no es una tarea fácil ya que los rendimientos cuánticos tienden a ser pequeños. Su valor máximo es $100\%/n$ donde n es la suma del número de fotones absorbidos (Wong, et. al., 2020).

En la Fig. 1.12, se esquematizan los procesos UC y DC para el ion Er^{3+} , además se presentan algunos factores que pueden apagar la luminiscencia del estado excitado, como: **1)** proceso de relajación cruzada entre dos iones Ln vecinos, **2)** transferencia de la energía de excitación a un centro de captura de electrones, como defectos o impurezas y **3)** presencia de osciladores -OH (Zhong y Dai, 2020).

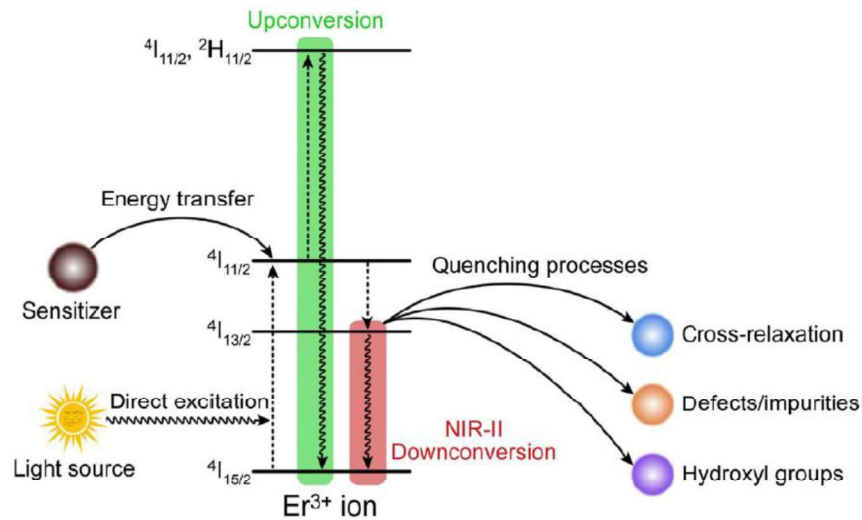


Fig. 1.12 Diagramas de niveles de energía simplificados que representan los mecanismos UC y DC de luminiscencia del ion Er^{3+} (Zhong y Dai, 2020).

1.5 Propiedades magnéticas de los lantánidos

Además de las excepcionales propiedades ópticas descritas en las secciones anteriores, los iones lantánidos, con excepción de La^{3+} , Lu^{3+} e Y^{3+} (éste último pertenece a las tierras raras), poseen propiedades magnéticas interesantes debido a que contienen electrones desapareados y por lo tanto son paramagnéticos (Cotton, 2006; Bünzli, 2013; Tang y Zhang, 2015). La naturaleza de su estado fundamental de los iones lantánidos trivalentes determina sus propiedades magnéticas (Bünzli, 2013). Los estados excitados de los iones Ln están muy bien

separados del estado fundamental y por lo tanto no se pueblan térmicamente (Cotton, 2006, Bünzli, 2013). De acuerdo al esquema Russell-Saunders, se obtienen constantes de acoplamiento LS que describen la separación del estado fundamental y el primer estado excitado del orden de 1000 cm^{-1} , lo cual se traduce en un estado fundamental con un valor único y bien definido (**Fig. 1.13a**) (Cotton y Wilkinson, 1969). Las constantes LS de los iones Sm^{3+} y Eu^{3+} son $\ll 1000 \text{ cm}^{-1}$, esto quiere decir que el primer estado excitado y estado fundamental son muy cercanos (**Fig. 1.13b**) y a temperatura del ambiente el primer estado excitado puede poblarse (Cotton y Wilkinson, 1969) y provocar una irregularidad en los momentos magnéticos calculados (Bünzli, 2013).

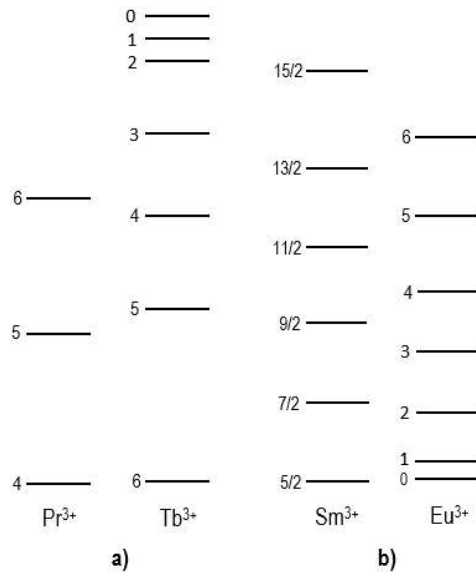


Fig. 1.13 Diagrama de momentos angulares totales J **a)** Pr^{3+} y Tb^{3+} con estados J separados y **b)** Sm^{3+} y Eu^{3+} con estados J muy juntos (Cotton y Wilkinson, 1969).

El momento magnético del Eu^{3+} es de cero cuando se calcula con la **Ec. 6**, sin embargo, cuando se determina de forma experimental se obtiene un valor arriba de 3 (**Tabla 1.8**). La ecuación de Van Vleck es una aproximación más real para el cálculo del momento magnético ya que considera el acoplamiento jj de los estados excitados cercanos al fundamental (Basurto, 1996; Bünzli, 2013). Por lo tanto, cuando se utiliza esta ecuación para calcular el μ_{eff} del Eu^{3+} y del Sm^{3+} el valor es igual o muy cercano al experimental.

$$\mu_{\text{eff}} = g_J \sqrt{J(J+1)} \quad \text{Ec. 6}$$

En la ecuación 6, g_J representa un factor llamado g de Landé que se asocia con el acoplamiento spin-órbita y se calcula a partir de la ecuación:

$$g_J = J(J + 1) + S(S + 1) - L(L - 1)/2J(J + 1) \quad \text{Ec. 7}$$

g_J es una constante de proporcionalidad entre el valor del momento magnético de un sistema (átomo) y sus correspondientes valores cuánticos (Somera, 2019). En la **Tabla 1.8** se reportan los momentos magnéticos de los lantánidos trivalentes.

Tabla 1.8 Momentos magnéticos (MB) de los iones Ln^{3+} a 298 K (Bünzli, 2013).

| Ln | Conf. | n^a | Estado fundamental | 1° estado excitado | $\Delta E, \text{cm}^{-1}$ | g_J | μ_{calc}^b | μ_{calc}^c | μ_{exp}^d |
|----|----------|-------|--------------------|--------------------|----------------------------|--------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| Ce | f^1 | 1 | $2F_{5/2}$ | $2F_{7/2}$ | 2200 | 0.86 | 2.54 | 2.56 | 2.5-2.8 |
| Pr | f^2 | 2 | $3H_4$ | $3H_5$ | 2100 | 0.80 | 3.58 | 3.62 | 3.2-3.6 |
| Nd | f^3 | 3 | $4I_{9/2}$ | $4I_{11/2}$ | 1900 | 0.73 | 3.62 | 3.68 | 3.2-3.6 |
| Pm | f^4 | 4 | $5I_4$ | $5I_5$ | 1600 | 0.60 | 2.68 | 2.83 | n.a |
| Sm | f^5 | 5 | $6H_{5/2}$ | $6H_{7/2}$ | 1000 | 0.29 | 0.85 | 1.60 | 1.3-1.5 |
| Eu | f^6 | 6 | $7F_0$ | $7F_1$ | 300 | ^e | 0 | 3.45 | 3.1-3.4 |
| Gd | f^7 | 7 | $8S_{7/2}$ | $6P_{7/2}$ | 32000 | 2.00 | 7.94 | 7.94 | 7.9-8.1 |
| Tb | f^8 | 6 | $7F_6$ | $7F_5$ | 2000 | 1.50 | 9.72 | 9.72 | 9.2-9.7 |
| Dy | f^9 | 5 | $6H_{15/2}$ | $6H_{13/2}$ | 3300 | 1.33 | 10.65 | 10.6 | 10.1-10.6 |
| Ho | f^{10} | 4 | $5I_8$ | $5I_7$ | 5300 | 1.25 | 10.61 | 10.6 | 10.0-10.5 |
| Er | f^{11} | 3 | $4I_{15/2}$ | $4I_{13/2}$ | 6500 | 1.20 | 9.58 | 9.6 | 9.2-9.6 |
| Tm | f^{12} | 2 | $3H_6$ | $3F_4$ | 5800 | 1.17 | 7.56 | 7.6 | 7.0-7.3 |
| Yb | f^{13} | 1 | $2F_{7/2}$ | $2F_{5/2}$ | 10000 | 1.14 | 4.54 | 4.5 | 4.3-4.6 |

^a Número de electrones desapareados.

^b Valor calculado de acuerdo a la ecuación 6.

^c Cálculo exacto de acuerdo con la ecuación de van Vleck, tomando en cuenta la población de los estados excitados.

^d Intervalo de valores experimentales.

^e La ecuación 6 y 7 dan un valor indeterminado. Se ha estimado que el factor de Landé g_J es <5 .

1.6 Química de coordinación de los lantánidos

La química de coordinación es una rama de la química inorgánica. Los primeros compuestos de coordinación fueron identificados en el siglo XIX y debido a que estos desafiaban las reglas de lo que hasta ese momento se conocía sobre la valencia, se nombraron también *complejos*. La amplia gama de compuestos de coordinación identificados y sintetizados hasta ahora, ha llevado a la formación de sub-ramas como la organometálica que estudia compuestos en los cuales hay enlaces metal—carbono y bioinorgánica que se centra en los compuestos de coordinación presentes en los organismos de los seres vivos (Huheey, *et. al.*, 1993).

El estudio de los compuestos de coordinación se inició con los químicos Alfred Werner y Sophus Mads Jorgensen, siendo el primero de ellos quien estableció las bases de estos compuestos de coordinación. De

acuerdo con los criterios establecidos por Werner, un compuesto de coordinación es aquel formado por un ion metálico capaz de actuar como un ácido de Lewis y un ligante de naturaleza orgánica o inorgánica, la principal característica es que posea dentro de su estructura, átomos donadores de pares electrónicos, algunos de estos átomos son: O, N, S, entre otros (Cotton y Wilkinson, 1969). La interacción entre estas dos especies es por medio de un enlace coordinado. El número de enlaces sigma (σ) formados entre el ion metálico y los ligantes representa el número de coordinación (NC) del complejo, esto se estableció en particular para los complejos formados con metales de transición (orbitales d) (Cotton y Wilkinson, 1969) pero se puede emplear el mismo criterio para los compuestos de coordinación formados con elementos del bloque f . 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 pueden ser bidentados, tridentados, etc. Los ligantes polidentados tienen más de cuatro átomos donadores (Cotton y Wilkinson, 1969; Huheey, *et. al.*, 1993). En algunos compuestos de coordinación pueden existir interacciones entre dos o más iones metálicos, a través de moléculas que actúan como puentes (Ramírez, *et. al.*, 2017a; Somera, 2019).

Los compuestos de coordinación más estudiados son aquellos formados con elementos del bloque d y, de forma general, se ha reportado que sus números de coordinación (NC) comúnmente son de 6, es decir, son compuestos pequeños en comparación con los compuestos de coordinación formados con elementos del bloque f , ya que éstos poseen números de coordinación con valores entre 6 y 12. El arreglo espacial o geometría de los compuestos de coordinación de lantánidos está estrechamente relacionado con los efectos estéricos de los ligantes coordinados (Sáez y Caro, 1998; Cotton, 2006). En los complejos con lantánidos, sus enlaces de coordinación poseen un mayor porcentaje de carácter iónico en comparación con los complejos de metales de transición, esto se debe a las características electrónicas y de protección de los orbitales $4f$ (Huheey, *et. al.*, 1993). Los estudios reportados en la literatura sobre la química de coordinación de los lantánidos se enfocan en compuestos formados con sus iones trivalentes, Ln^{3+} (Bünzli, 2013).

1.6.1 Efectos de campo ligante y campo cristalino sobre los orbitales $4f$ de los lantánidos

Cuando los iones Ln^{3+} se encuentran en un entorno químico (matriz o compuestos de coordinación), la simetría de su estructura electrónica se destruye y la degeneración restante ($2J + 1$) de los niveles espectroscópicos se elimina parcialmente, lo anterior depende de la simetría en torno a los iones metálicos. Debido al carácter interno de las funciones de onda de los orbitales $4f$ (ver sección 1.2.3), su interacción con los orbitales de las especies coordinadas o de la matriz es pequeña, como resultado de esta característica el desdoblamiento de los niveles de energía es de tan solo unos pocos cientos de cm^{-1} , es decir, la perturbación es mínima (Bünzli y Eliseeva, 2013). Sin embargo, la descripción teórica de este tipo de interacciones resulta en un hamiltoniano complejo. En 1929, Bethe propuso una interpretación un poco más sencilla al considerar a los ligantes como cargas

puntuales (negativas) que generan un campo eléctrico y estas a su vez interactúan con los electrones $4f$ en movimiento de los iones Ln^{3+} ; el resultado de estas interacciones electrostáticas es el campo de ligante (también llamado cristalino) que divide los niveles espectroscópicos (estados de Stark). El número de subniveles electrónicos producidos por el efecto del campo de ligante puede actuar como un indicador para determinar el grupo de puntos de simetría a partir de los espectros de absorción y/o emisión, al menos cuando J es un número entero. En la Fig. 1.14, se esquematizan las perturbaciones que actúan sobre los orbitales f de los lantánidos.

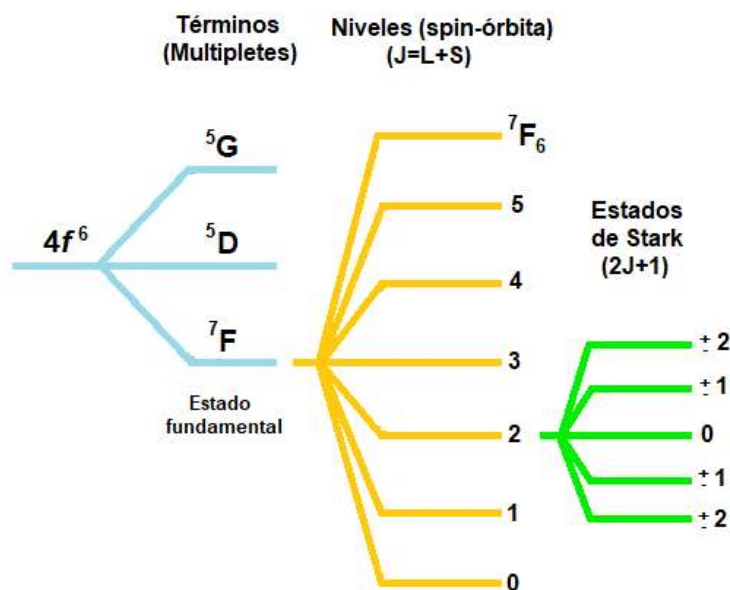


Fig. 1.14 Esquema de las perturbaciones que actúan sobre los orbitales- f de los lantánidos. Ejemplo Eu^{3+} (Ramírez, 1996).

1.6.2 Compuestos de coordinación de lantánidos formados con ligantes orgánicos de derivados quinolínicos

Los compuestos de tipo quinolínicos pueden ser de origen natural o sintético, siendo la principal fuente natural el árbol de quina el cual produce Quinina. Estos compuestos orgánicos son de gran importancia en el área farmacéutica por sus actividades antimicrobianas, antifúngica, antimaláricos, entre otras. De hecho, su uso en el tratamiento para la malaria motivó a la búsqueda y desarrollo de nuevas metodologías de síntesis, que permitan mejorar el mecanismo de acción sobre organismos vivos (Noboa, 2013).

El ligante 8-hidroxiquinolina, es un derivado de la quinolina que posee un grupo hidroxilo ($-OH$) en la posición 8 del anillo bi-heterocíclico, éste junto con el átomo de nitrógeno de la piridina, favorecen la formación de compuestos de coordinación con diferentes iones no lantánidos, como: magnesio, aluminio, berilio, boro, galio, hierro, indio, litio, magnesio, zinc, entre otros (Singh, *et. al.*, 2018) y iones lantánidos como: praseodimio,

neodimio, samario, europio, gadolinio, terbio, erbio (**Fig. 1.15**) (Shavaleev *et. al.*, 2008; García, 2015; Lucas, 2016; Wang *et. al.*, 2017). En la literatura, se ha demostrado que la coordinación de derivados quinolónicos ayudan a magnificar la luminiscencia de los iones Ln^{3+} y, a través de la funcionalización del ligante antena la luminiscencia se puede ajustar (Shavaleev *et. al.* 2008). Las potenciales aplicaciones de este tipo de compuestos de coordinación se enfocan en la fabricación de dispositivos ópticos como amplificadores ópticos, LEDs y dispositivos optoelectrónicos (Van Deun, 2004; Singh, *et. al.*, 2018).

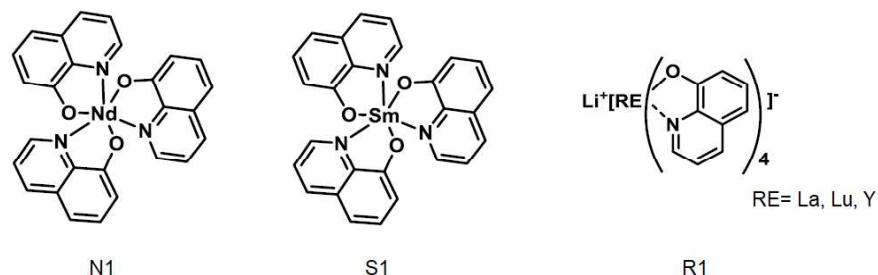


Fig. 1.15 Estructuras químicas de compuestos de coordinación de lantánidos formados con el ligante 8-hidroxiquinolínico y derivados de 8-hidroxiquinolinas: Nd^{3+} (N1), Sm^{3+} (S1) y RE= La, Lu e Y (R1) (Singh, *et. al.*, 2018).

1.6.3 Compuestos de coordinación de lantánidos formados con ligantes orgánicos de derivados Base de Schiff

Los ligantes Base de Schiff y derivados de éstos, son una clase muy importante de compuestos orgánicos debido a su capacidad para formar complejos estables con muchos iones de metales de transición, como: Al^{3+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Rh^{3+} , Pd^{2+} , entre otros (Yousif *et. al.*, 2013; Kaczmarek, *et. al.*, 2018) y lantánidos (Taha, *et. al.*, 2011; Tamboura, *et. al.*, 2012). A menudo, se denominan "*ligantes privilegiados*" porque son fáciles de sintetizar y tienen la capacidad de formar compuestos de coordinación a través de átomos de N y O (Taha, *et. al.*, 2011). Los ligantes Base de Schiff son ampliamente utilizados debido a su actividad antitumoral, antibacteriana, antiviral y antifúngica (Kaczmarek, *et. al.*, 2018).

Específicamente, los compuestos de coordinación formados con ligantes Base de Schiff e iones Ln^{3+} presentan potenciales aplicaciones en áreas como: electroquímica, bioinorgánica, catálisis, procesos de separación y química ambiental. Además, se están volviendo cada vez más importantes en la industria farmacológica donde tienen propiedades anticoagulantes, antiinflamatorias, antibacterianas, antialérgicas y anticancerígenas y se emplean en el tratamiento de quemaduras (Taha, *et. al.*, 2011). Las propiedades biológicas de los iones lantánidos trivalentes se derivan de su similitud con el ion calcio. Fue esta similitud la que dio inicio a estudios sobre su uso potencial en medicina (Kaczmarek, *et. al.*, 2018). En la **Fig. 1.16**, se presentan algunos ligantes Base de Schiff utilizados para formar compuestos de coordinación con iones Ln^{3+} .

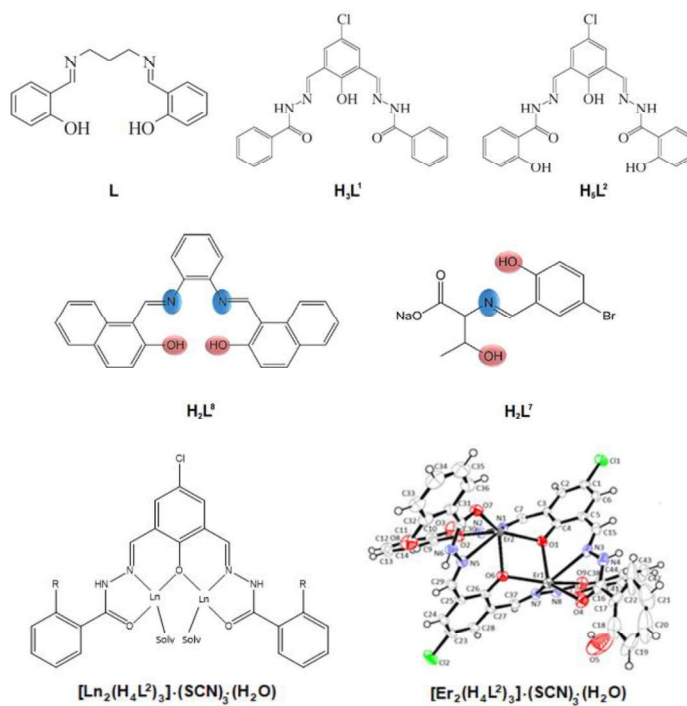


Fig. 1.16 Estructuras químicas de algunos ligantes Base de Schiff utilizados para la formación de compuestos de coordinación con iones Ln^{3+} . Arriba: **L** (Taha, *et. al.*, 2011), **H₃L¹** y **H₄L²** (Tamboura, *et. al.*, 2012). Enmedio: **H₂L⁸** y **H₂L⁷** (Kaczmarek, *et. al.*, 2018). Abajo: Estructura desarrollada de $[Ln_2(H_4L^2)_3] \cdot (SCN)_3 \cdot (H_2O)$ y estructura cristalina de $[Er_2(H_4L^2)_3] \cdot (SCN)_3 \cdot (H_2O)$ (Tamboura, *et. al.*, 2012).

1.6.4 Compuestos de coordinación de lantánidos formados con ligantes orgánicos de derivados Base de Schiff quinolínicos

Como ya se mencionó en las secciones 1.6.2 y 1.6.3, los ligantes 8-hidroxiquinolínicos y derivados de Base de Schiff de manera separada presentan excepcionales características fisicoquímicas que otorgan a sus compuestos de coordinación aplicaciones en diferentes áreas de la ciencia y la tecnología, principalmente porque ayudan a magnificar la luminiscencia de los iones Ln^{3+} . Por lo tanto, el diseño de ligantes orgánicos con ambos grupos funcionales ha sido ampliamente investigado, y se ha demostrado que el carácter coordinante de este tipo de ligantes se debe a que poseen sitios multiquelantes basados en N y O. En la **Fig. 1.17**, se presenta la estructura desarrollada general de un ligante orgánico derivado Base de Schiff quinolínico, en el cual la sustitución del grupo R por grupos electro atractores como: $-NO_2$, $-F$ o $-Br$ o electro donadores como: $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-OCH_3$, o $-OCH_2CH_3$, tiene un fuerte impacto en las propiedades fotofísicas y/o magnéticas de los compuestos de coordinación formados con diferentes iones Ln^{3+} (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Lu^{3+}). En la **Fig. 1.18**, se presentan algunas estructuras cristalinas de los compuestos de coordinación. Es

importante notar que todos forman estructuras homodinucleares, donde los centros metálicos Ln están unidos a través de puentes fenoxo-O y presentan números de coordinación entre 7 y 8.

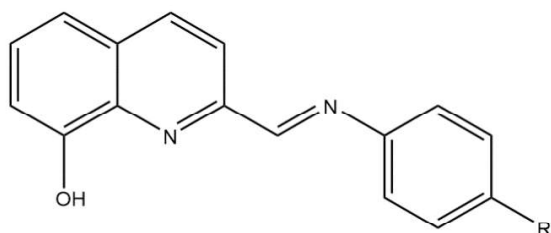


Fig. 1.17 Estructura desarrollada general de un ligante orgánico derivado Base de Schiff quinolinico. R= -NO₂, (Wu, *et. al.*, 2018), -F (Wang W.-M., *et. al.*, 2016a), -Br (Chu, *et. al.*, 2018), -CH₃, -CH₂CH₃ (Wang W.-M., *et. al.*, 2017; Chang, *et. al.*, 2017), -OCH₃, y -OCH₂CH₃ (Wang W.-M.*et. al.*, 2016b).

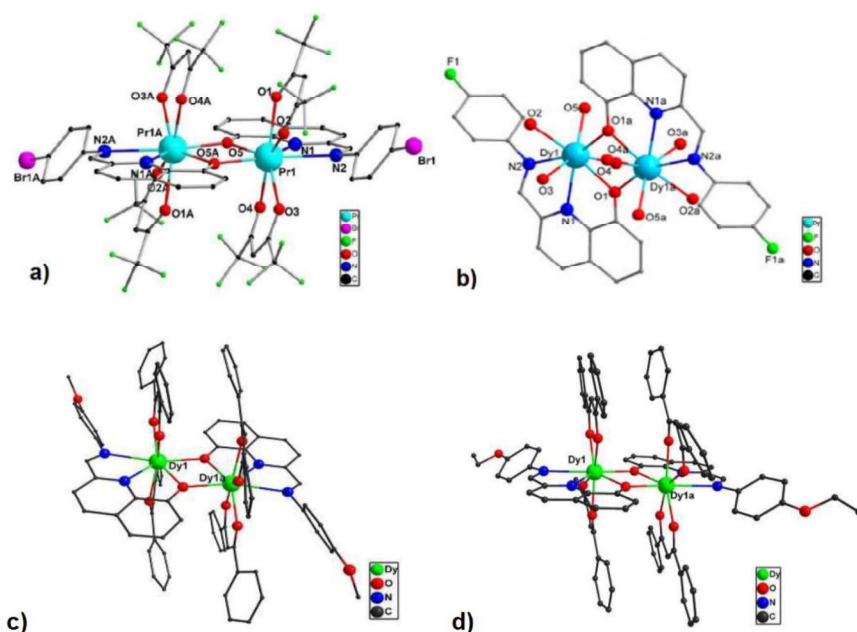


Fig. 1.18 Estructura molecular de los compuestos homodinucleares **a)** [Pr₂(hfac)₄L₂] (hfac= 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetilacetato; L= 2-[(4-bromo-fenil)imino-metil]-8-hidroxiquinolinato) (Chu, *et. al.*, 2018), **b)** [Dy₂(dbm)₄L₂] (dbm= 1,3-difenil-1,3-propanodiona; L= 2-[[[4-fluorofenil)imino]metil]-8-hidroxiquinolinato) (Wang W.-M.*et. al.*, 2016b), **c)** [Dy₂(dbm)₄L₂] (L= 2-[[[4-etoxifenil)imino]metil]-8-hidroxiquinolinato) y **d)** [Dy₂(dbm)₄L'₂] (L' = 2-[[[4-metoxifenil)imino]metil]-8-hidroxiquinolinato) (Wang W.-M.*et. al.*, 2016b).

El ligante quinolinico derivado base de Schiff biterbutilado (QSchiiff-bit-(OH)₂ o **L2**), con nombre científico ((E)-2-(((3,5-di-ter-butil-2-hidroxifenil) imino)metil)quinolin-8-ol)) (**Fig. 1.19a**) y un compuesto análogo sin grupos *t*-butilo (**Fig. 1.19b**), se sintetizaron a nivel laboratorio (Camacho y Garza, 2012; Camacho *et. al.*, 2016; Ramírez *et. al.*, 2023). Para ambos ligantes, se han realizado estudios de las propiedades biológicas de sus complejos formados con cobre, cobalto, níquel, estaño, zinc y rutenio (Camacho y Garza, 2012). Para el ligante sin grupos

t-butilo, se han realizado estudios con los iones Ln^{3+} : praseodimio (García, 2015), samario (Lucas, 2016), lantano, neodimio, europio, terbio, gadolinio, disprosio, cerio, tulio, holmio, erbio, lutecio, torio y uranilo (ININ, Proy. CB-605, 2016-2018; Ramírez, *et. al.*, 2022 resultados aún no publicados), mientras que con el ligante biterbutilado (**Fig.1.19a**), se han preparado compuestos con: lantano, praseodimio, neodimio, europio, gadolinio, terbio, disprosio, erbio, lutecio, torio y uranilo (ININ, Proy. CB-605, 2016-2018; Ramírez, *et. al.*, 2023 resultados aún no publicados). Recientemente, se estudiaron las propiedades fotofísicas y magnéticas de compuestos de coordinación de erbio formados con el ligante **L2** y el efecto que tiene el uso de contraiones inorgánicos como iones cloruros (Ramírez, *et. al.*, 2017a, Vilchis, 2019) y orgánico como el 2,2,6,6-tetrametilheptanodionato, TMHD o coligante (Somera, *et. al.*, 2018; Somera, 2019). En ambos casos, los compuestos de coordinación de Er^{3+} se sintetizaron en medio acuoso-orgánico; cuando el contraión fue el ion cloruro se utilizaron las estequiometrías: 1Er:1L, 1Er:2L y 1Er:3L y con el coligante TMHD únicamente se utilizó 1Er:1L. Los compuestos de coordinación presentaron números de coordinación entre 8 y 12.

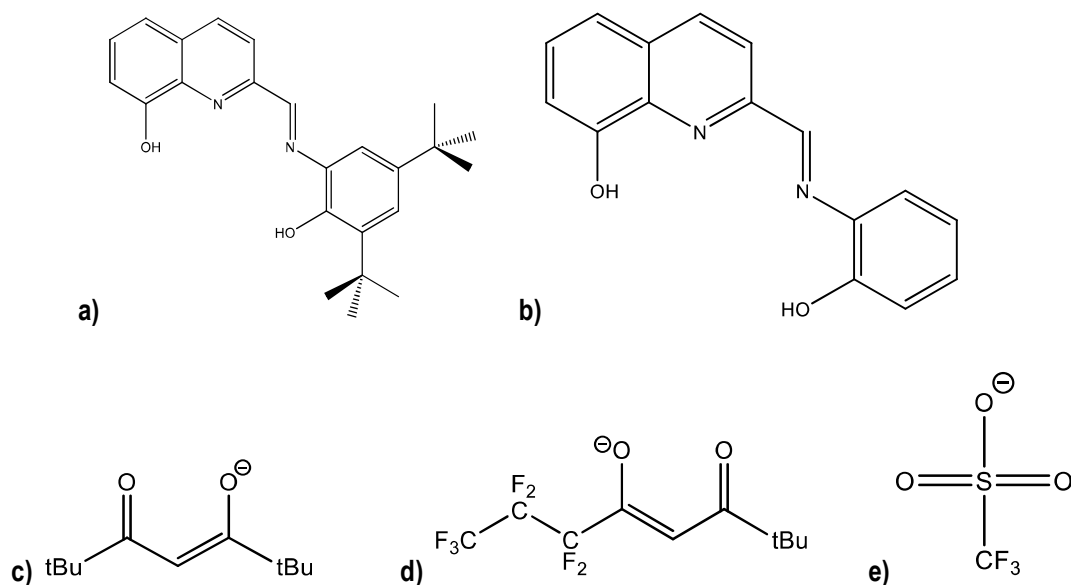


Fig. 1.19 a) Ligante quinolínico base de Schiff-biterbutilado, 2-(((3,5-di-ter-butil-2-hidroxifenil)imino)metil)quinolin-8-ol), **L2**, b) Ligante quinolínico base de Schiff 2-((2-hidroxifenil)imino)metil)quinolin-8-ol, **L1** (ININ, Proy. CB-605, 2016-2018), c) coligante 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato (**TMHD**) d) 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octanodionato (**FOD**) y e) trifluorometanosulfonato, triflato (CF_3SO_3^-).

1.6.5 Compuestos de coordinación heterometálicos de lantánidos formados con ligantes orgánicos de derivados quinolínicos

Los compuestos de coordinación heterometálicos que contienen dos o más iones lantánidos abren la posibilidad al diseño de materiales multifuncionales con propiedades fisicoquímicas, tales que, combinadas favorecerían sus propiedades fotofísicas y/o magnéticas (**Fig. 1.20**) (Artizzu, 2013).

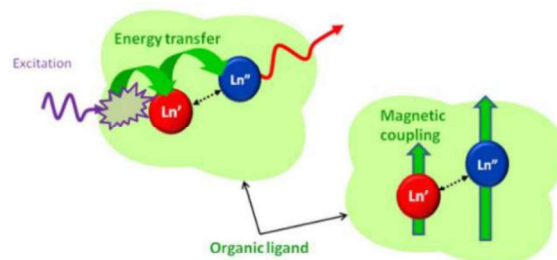


Fig. 1.20 Representación esquemática de materiales multifuncionales entre pares de iones lantánidos para magnificar el proceso de transferencia de energía y/o acoplamiento magnético.

Debido al poder coordinante y capacidad de formar puentes entre diferentes iones Ln^{3+} , el ligante 8-quinolinato se ha posicionado como uno de los mejores candidatos para preparar compuestos polinucleares de lantánidos (Artizzu, *et. al.*, 2013; 2015a; 2016). Generalmente, en este tipo de arquitecturas moleculares los centros metálicos se encuentran a distancias cortas (alrededor de 3.5 Å). En la literatura, se reportan algunos ejemplos de compuestos de coordinación trinucleares formados con el ligante 8-quinolinato (**Q**) y iones Ln^{3+} (Er_3Q_9 y Ho_3Q_9), donde los ligantes por sí mismos, saturan la esfera de coordinación de los centros metálicos y evitan que las moléculas de agua (los extintores más importantes para la emisión NIR) se unan directamente al ion Ln^{3+} . Además, se ha demostrado que los ligantes 8-quinolinolato y derivados de éste, son "antenas" captadoras de luz altamente eficientes (Shavaleev *et. al.* 2008; Artizzu, 2013; Singh, *et. al.*, 2018).

1.6.5.1 Compuestos de coordinación formados con los iones Nd^{3+} - Yb^{3+}

Los materiales luminiscentes basados en el ion Yb^{3+} son de gran interés ya que su diagrama de energía solo posee un estado fundamental y un estado excitado, dando lugar a una banda de emisión alrededor de 1 μm por la transición ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ sin pérdida de energía por desactivación no-radiativa de los niveles excitados. Sin embargo, la excitación directa de los iones Yb^{3+} puede ser reemplazada utilizando un sensibilizador óptico adecuado con un coeficiente de absorción molar mayor que el del mismo ion Yb^{3+} , esto puede resultar muy beneficioso para magnificar las propiedades luminiscentes del iterbio (Artizzu, *et. al.*, 2015b).

En 2015, Artizzu y colaboradores reportaron la síntesis de un compuesto de coordinación heterotrinuclear formado con los iones Nd^{3+} - Yb^{3+} y el ligante 8-quinolinato para llevar a cabo la excitación indirecta de Yb^{3+} a 800 nm, donde se encuentra la banda de absorción del Nd^{3+} ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$ (**Fig. 1.21**) (Artizzu, *et. al.*, 2015b).

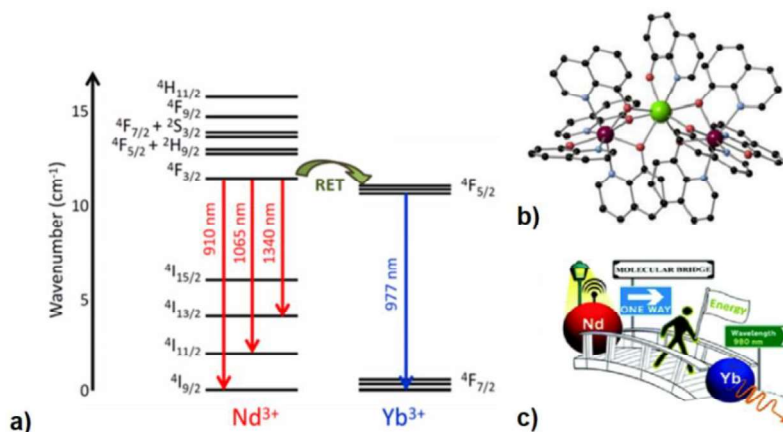


Fig. 1.21 a) Diagrama de niveles de energía para Nd^{3+} e Yb^{3+} . Transiciones radiativas y proceso de transferencia de energía no radiativa, b) Estructura molecular del compuesto NdYb_2Q_9 (Nd, verde; Yb, morado), c) Animación del proceso de transferencia de energía Nd-to-Yb (Artizzu, 2015b).

1.6.5.2 Compuestos de coordinación formados con los iones Er^{3+} - Yb^{3+}

En la **Fig. 1.22**, se presenta la estructura química y el diagrama de Jablonsky de un compuesto de coordinación trinuclear formado con los iones Er^{3+} - Yb^{3+} y el ligante 8-quinolinato (Artizzu, *et. al.*, 2013).

En los compuestos de coordinación donde coexisten los iones lantánidos Er^{3+} e Yb^{3+} , se aprovecha que el coeficiente de absorción molar del ion Yb^{3+} a $1 \mu\text{m}$ es aproximadamente 10 veces mayor que el del Er^{3+} y la transferencia de energía puede ocurrir entre el nivel $^2\text{F}_{5/2}$ del Yb^{3+} y el nivel resonante $^4\text{I}_{11/2}$ del Er^{3+} para magnificar la luminiscencia del ion erbio en la región NIR alrededor de 1500 nm ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$). Esta banda de emisión tiene importantes aplicaciones en el área de telecomunicaciones porque la λ cubre la tercera ventana óptica (**Fig. 1.26b**) (Hernández, 2015; Li, 2020)

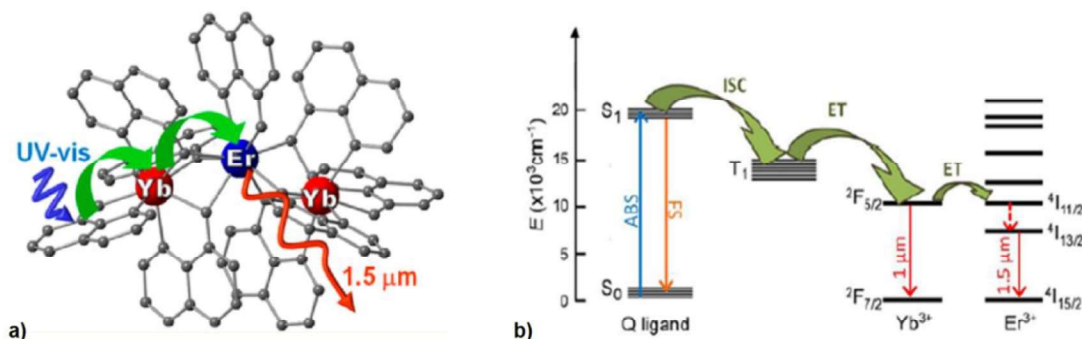


Fig. 1.22 a) estructura química y b) diagrama de Jablonsky de un compuesto de coordinación trinuclear formado con los iones Er^{3+} - Yb^{3+} y el ligante 8-quinolinato (Artizzu, *et. al.*, 2013).

1.6.5.3 Compuestos de coordinación formados con los iones Yb^{3+} - Yb^{3+}

Baranov y colaboradores, reportaron la síntesis, caracterización y estudio fotofísico de un compuesto de coordinación trinuclear de Yb^{3+} con el ligante 8-hidroxiquinolínico (**Fig. 1.23a**). En la **Fig. 1.23b**, se presenta la estructura molecular del compuesto Yb_3Q_9 , donde Q= hidroxiquinolinato. Cada uno de los centros metálicos poseen un NC= 8 y se puede observar que el átomo central de $\text{Yb}^{3+}(1)$ está unido a los átomos periféricos de $\text{Yb}^{3+}(2)$ e $\text{Yb}^{3+}(3)$ a través de puentes formados con los átomos de oxígeno de los ligantes quinolinolato. Los estudios de luminiscencia revelaron la emisión centrada en el metal del compuesto de coordinación como una sola banda estrecha en la región del infrarrojo cercano (979 nm, transición ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$), mientras que la emisión centrada en el ligante se presenta como una banda ancha a 530 nm (**Fig. 1.23c**). Para este compuesto de coordinación, se presenta un mecanismo de excitación común, es decir, la energía de excitación se transfiere del nivel singulete al triplete del ligante orgánico y luego al nivel de resonancia *f* del lantánido a partir del cual emite luz en la región del infrarrojo cercano (Baranov, et. al., 2013).

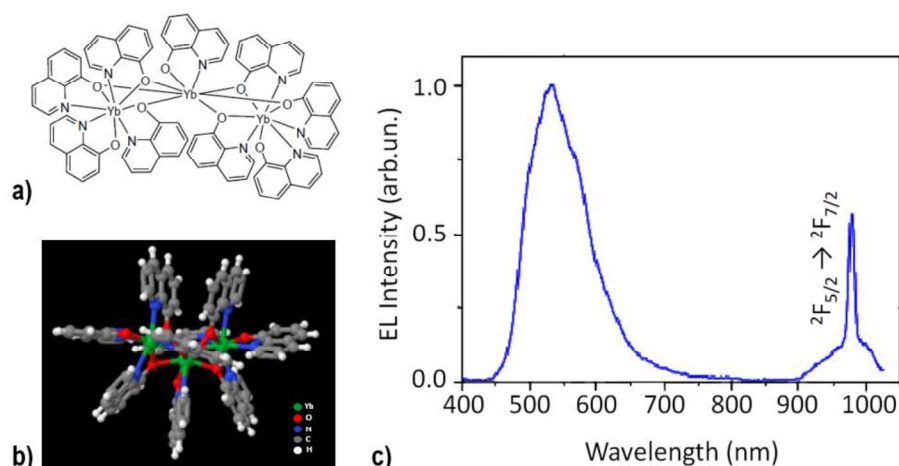


Fig. 1.23 a) Estructura desarrollada y **b)** estructura molecular del compuesto de coordinación trinuclear de Yb^{3+} formado con el ligante 8-hidroxiquinolínico, Yb_3Q_9 . **c)** Espectro de emisión en la región de 400–1100 nm de películas delgadas del complejo Yb_3Q_9 sobre un sustrato de acero inoxidable preparado por sublimación y condensación, los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente y $\lambda_{\text{ex}}= 337$ nm (Baranov, et. al., 2013).

El espectro de emisión del ion Yb^{3+} posee una única banda alrededor de 1 μm , la cual cubre la primera ventana óptica (**Fig. 1.26b**) (Hernández, 2015) y resulta que la energía de la transición ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ es resonante con las transiciones *f-f* de los iones Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} (Zhou, et. al, 2015; Zhong y Dai, 2020) y Tb^{3+} (Nonat, et. al., 2019). Estas características hacen que los materiales basados en Yb^{3+} sean empleados ampliamente para el diseño de amplificadores ópticos y láseres NIR. Otros beneficios de los materiales ópticos basados en Yb^{3+} son: **1)** la ausencia de absorción en estado excitado, **2)** fenómenos up-conversion y **3)** el tiempo de vida de la luminiscencia del estado excitado es aproximadamente un orden de magnitud más larga que el de otros lantánidos emisores NIR (Artizzu, et. al., 2015b).

1.6.6 Compuestos coordinación de lantánidos formados con ligantes orgánicos de derivados Base de Schiff quinolínicos con importantes propiedades magnéticas

Los estudios de las propiedades magnéticas de compuestos de coordinación formados con ligantes derivados base de Schiff quinolínicos, son de gran importancia, ya que tienen potenciales aplicaciones en técnicas como criogenia, diseño de dispositivos de almacenamiento y procesamiento de información y en áreas como la espintrónica molecular, computación cuántica y magnetos moleculares únicos (SMM, por sus siglas en inglés). En este tipo de materiales destaca la presencia de los iones Ln: Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} y Tb^{3+} formando complejos con ligantes funcionalizados del tipo quinolínicos, bases de Schiff (Wang W.-M. *et. al.* 2016a; Wang C., *et. al.* 2017), β -dicetonatos (Chilton *et. al.*, 2013), piridinas (Fang *et. al.*, 2013), imidazoles, ftalocianinas (Woodruff *et. al.*, 2013; Tang y Zhang, 2015), entre otros (Luan, *et. al.*, 2015).

Tras el descubrimiento en 1990 del primer magneto molecular único (Sessoli, *et. al.*, 1993), se han sintetizado innumerables compuestos orgánicos e inorgánicos basados en lantánidos con interesantes comportamientos magnéticos, siendo la energía de barrera de inversión de spin (U_{eff}), el estado fundamental de alto spin, la temperatura de bloqueo (T_B) y la anisotropía magnética los factores clave para evaluar un imán molecular. En 2019, Wu y colaboradores reportaron la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades fotofísicas y magnéticas de 6 compuestos de coordinación formados con los iones Nd^{3+} (**1**), Eu^{3+} (**2**), Gd^{3+} (**3**), Tb^{3+} (**4**), Dy^{3+} (**5**) y Er^{3+} (**6**) utilizando el ligante derivado Base de Schiff quinolínico con nombre científico: 2-[(4-nitrofenil)imino]metil)-8-hidroxiquinolínico, HL (**Fig. 1.24a**) y sus sales orgánicas $Ln(dbm)_3 \cdot 2H_2O$ (dbm= 1,3-difenil-1,3-propanodiona (**Fig.1.24b**)).

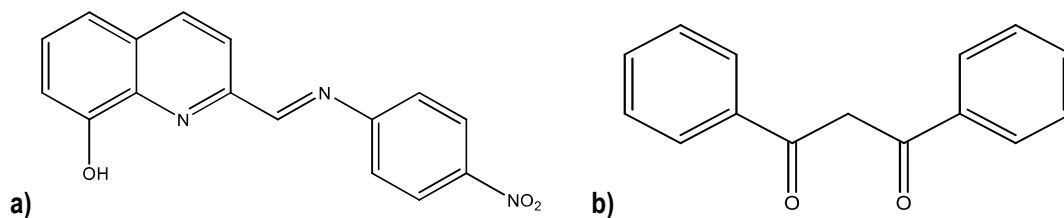


Fig. 1.24 a) Ligante derivado base de Schiff Quinolínico **b)** coligante dbm= 1,3-difenil-1,3-propanodiona.

Todos los complejos fueron homodinucleares, donde los iones Ln^{3+} se unen a través de puentes fenoxo-O. En la Fig. 1.25, se presenta la estructura molecular de $Dy_2(dbm)_4L_2$.

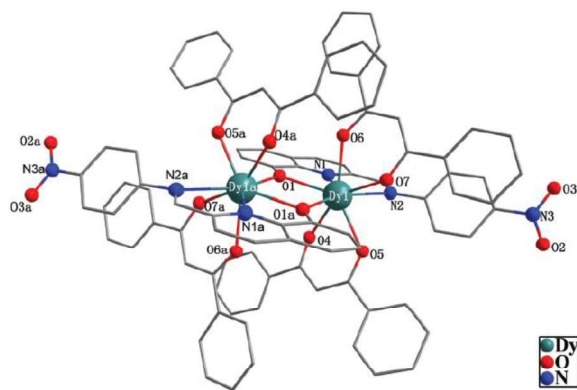


Fig. 1.25 a) Estructura molecular de $Dy_2(dbm)_4L_2$ (Wu, *et. al.*, 2019).

Los compuestos **1** y **6** presentaron bandas de emisión características de los iones Nd^{3+} y Er^{3+} , respectivamente. En cuanto a sus propiedades magnéticas, el compuesto **3** presenta efecto magnetocalórico con un cambio de entropía magnética de $-\Delta S_m = 14.36 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a 4 K, mientras que los estudios magnéticos dinámicos revelaron en el compuesto **5** un comportamiento de relajación magnética lento, típico de un SMM, que resulta en una barrera de energía de $\Delta E/k_B = 75 \text{ K}$ y un factor pre-exponencial, $\tau_0 = 2.2 \times 10^{-7} \text{ s}$. Comparando este resultado con el comportamiento magnético de otros compuestos de coordinación formados con ligantes derivado Base de Schiff quinolínico análogos, se establece que las propiedades magnéticas pueden ser modificadas por los sustituyentes del grupo aromático del derivado Base de Schiff (**Tabla 1.9**).

Tabla 1.9 Complejos de Dy_2 formados con ligantes derivados de la Base de Schiff quinolínicos que muestran diferentes propiedades magnéticas dinámicas (Wu, *et. al.*, 2019).

| Complejo de Dy^{3+} | Ligante derivado Base de Schiff quinolínico | Proceso de relajación lenta (0 Oe) |
|---|---|---|
| $[Dy_2(dbm)_4(L1)_2]_2$ | 2-[[[4-fluorofenil]imino]metil]-8-HQ | $\Delta = 22.04 \text{ K}$, $\tau_0 = 1.29 \times 10^{-5} \text{ s}$ |
| $[Dy_2(dbm)_4(L2)_2]_2$ | 2-[[[4-metoxifenil]imino]metil]-8-HQ | $\Delta = 34.5 \text{ K}$, $\tau_0 = 1.54 \times 10^{-6} \text{ s}$ |
| $[Dy_2(dbm)_4(L3)_2]_2$ | 2-[[[4-etoxifenil]imino]metil]-8-HQ | $\Delta = 67.6 \text{ K}$, $\tau_0 = 6.1 \times 10^{-7} \text{ s}$ |
| $[Dy_2(dbm)_4(L4)_2]_2 \cdot 2CH_3CN \cdot 0.5H_2O$ | 2-[[[4-bromofenil]imino]metil]-8-HQ | $\Delta = 31.0 \text{ K}$, $\tau_0 = 4.2 \times 10^{-6} \text{ s}$ |
| $[Dy_2(dbm)_4L_2]$ | 2-[[[4-nitrofenil]imino]metil]-8-HQ | $\Delta = 75.0 \text{ K}$, $\tau_0 = 2.2 \times 10^{-7} \text{ s}$ |

8-HQ, 8-hidroxiquinolínico, dbm, 1,3-difenil-1,3-propanodiona, Δ , barrera energética y τ_0 , factor pre-exponencial.

En la **Tabla 1.10**, se comparan de los tiempos de vida de la luminiscencia (τ) y rendimientos cuánticos (ϕ) de diferentes compuestos de coordinación de lantánidos mono- y dinucleares con ligantes orgánicos derivados Base de Schiff, 8-hidroxiquinolinas, fenantrolinas, entre otros, y coligantes β -dicetonatos (ver pie de la **Tabla 1.10**), así como los solventes usados para las determinaciones de los parámetros fotofísicos.

Tabla 1.10 Tiempos de vida de la luminiscencia y rendimientos cuánticos de compuestos de coordinación de neodimio, erbio e iterbio en el visible y en el NIR

| Compuesto de coordinación | Matriz/Solvente | Tiempo de vida (τ , μ s) | | | Rendimiento cuántico (ϕ , %) | | Referencia |
|---|---------------------------------|---|---|---|------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| | | T_{Nd} ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{J/2}$, J=9, 11, 13) | T_{Yb} ($^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$) | T_{Er} ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) | ϕ_{ln} (%) ^a | ϕ_{Ln}^L (%) ^b | |
| NdL ¹ (NO ₃) (H ₂ O)DMF | CH ₃ CN | 6.48 | | | 0.48 | | |
| YbL ¹ (NO ₃) (H ₂ O)DMF | CH ₃ CN | | 6.62 | | 0.15 | | (Yuan et al., 2020) |
| Nd ₂ (L ²) ₂ (OAc) ₂ | CH ₃ CN | 7.04 | | | 0.76 | | |
| Yb ₂ (L ²) ₂ (OAc) ₂ | CH ₃ CN | | 9.03 | | 0.32 | | |
| Nd(hqa) ₃ K ₃ | Sólido | 0.240(1) | | | | 0.060(1) | |
| | MeOH | 0.322(1) | | | | 0.063(2) | |
| | H ₂ O | 0.127(1) | | | | <2 × 10 ⁻⁴ | |
| Nd(hqt) ₃ K ₃ | Sólido | 0.225(1) | | | | 0.067(1) | |
| | MeOH | 0.367(1) | | | | 0.068(1) | |
| Er(hqa) ₃ K ₃ | Sólido | | | 0.479(1) | | 0.0051(1) | (Bozoklu et al., 2010) |
| | MeOH | | | 0.375(1) | | 0.0019(1) | |
| Er(hqt) ₃ K ₃ | Sólido | | | 0.623(1) | | 0.0059(2) | |
| | MeOH | | | 0.471(1) | | 0.0020(1) | |
| Yb(hqa) ₃ K ₃ | Sólido | | 2.99(1) | | | 0.18(1) | |
| | MeOH | | 3.89(1) | | | 0.28(1) | |
| Yb(hqt) ₃ K ₃ | Sólido | | 3.15(1) | | | 0.21(1) | |
| | MeOH | | 5.15(1) | | | 0.31(1) | |
| Yb(8-OQ-BODIPY) | CH ₂ Cl ₂ | | 19.78 | | | 1.6 | (Zhong et al., 2011) |
| Yb(bta) ₃ (pyz) | Sólido | | 6.1 | | | 31 × 10 ⁻⁴ | (Brito-Santos et al., 2020) |
| Yb(bta) ₃ (me-phen) | Sólido | | 7.2 | | | 36 × 10 ⁻⁴ | |
| Er(tta) ₃ (pyz) | Sólido | | | 1.30 | | 0.93 × 10 ⁻⁴ | |
| Er(bta) ₃ (me-phen) | Sólido | | | 1.61 | | 1.15 × 10 ⁻⁴ | |
| Yb ₂ (dbm) ₄ L · CH ₃ OH | Sólido | | $\tau_1 = 1.23$ $\tau_2 = 5.31$ | | | 0.25 | (Chen et al., 2020) |

L¹= N,N'-bis(5-cloro- salicilideno) (N''-(2-amino-etil)-etano)-1,4-diamine; L²= N,N'-bis(5-bromo- salicilideno) (N''-(2-amino-etil)-etano)-1,4-diamine; hqa= quinolin-8-olato-2-carboxylic acid; hqt= 2-(1H-tetrazol-5-il)quinolin-8-olato; 8-OQ-BODIPY= 5(borodipirrometeno)quinolin-8-olato; bta= benzoiltrifluoroacetona; tta= 2-tenoiltrifluoroacetona; pyz=pirazino[2,3-f][1,10]fenantrolina; me-phen=5-metil-1,10-fenantrolina; dbm= dibenzoilmetano; L= N, N'- bis (2- hidroxil-3- metoxibencilideno) - propano- 1, 2- diamina.

1.7 Aplicación y uso de los materiales basados en lantánidos luminiscentes y sistemas de conversión de luz

En los últimos años, los elementos lantánidos y compuestos de lantánidos se han vuelto indispensables para una gran cantidad de aplicaciones y destacan en áreas como: agricultura, catálisis, ciencia de materiales, metalurgia, telecomunicaciones y medicina, principalmente para el desarrollo y diseño de amplificadores de guía de onda, superconductores, fibras ópticas, supermagnetos, láseres, termómetros luminiscentes, tintas de seguridad, dispositivos de visión nocturna, materiales para la absorción de gas, pigmentos, magnetos moleculares únicos (SMMs, por sus siglas en inglés), entre otros. En el área médica los compuestos basados en lantánidos se utilizan para diagnosticar y tratar a través de técnicas de bioimagen, tratamientos fotodinámicos para el cáncer, sondas para inmunoensayos, láseres para cirugía de ojos, tratamientos para la piel, etc. (Sáez y Caro, 1998; Bünzli *et. al.*, 2007; Bünzli y Eliseeva, 2011; Bünzli, 2009 y 2016a; Fang, 2013).

Como ya se mencionó en secciones anteriores (ver sección 1.3.3) las bandas de emisión de los iones Ln^{3+} cubren el espectro electromagnético desde la región UV hasta el infrarrojo cercano (NIR, por sus siglas en inglés). A continuación se mencionan algunas aplicaciones y los principales iones Ln^{3+} utilizados: agentes de contraste para imagen en resonancia magnética, IRM, (Gd^{3+}) (Bünzli y McGil, 2018; Artizzu, 2013; Eliseeva y Bünzli, 2010), tintas de seguridad (Eu^{2+} , Eu^{3+} , Er^{3+} y Tm^{3+}), sondas luminiscentes (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} y Yb^{3+}), láseres (Nd^{3+} $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$; $\text{Ho}^{3+} + \text{Tm}^{3+}$ $\lambda = 2.1 \text{ nm}$; Er^{3+} $\lambda = 2.94 \mu\text{m}$; Tm^{3+} $\lambda = 1.93 - 2.04 \mu\text{m}$, e Yb^{3+} $\lambda = 1.03 \mu\text{m}$), pantallas (Ce^{3+} , Eu^{2+} , Tb^{3+}), teléfonos móviles (Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+}), fibras ópticas (Nd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+}) (Bünzli, 2013; Bünzli, 2016a; Bünzli y McGil, 2018), materiales luminiscentes como componentes de convertidores de energía solar (Nd^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+}) (Artizzu, 2013; Bünzli y Chauvin, 2014; Nonat, *et. al.*, 2016 y 2019), etc.

De manera particular, los compuestos con iones Ln^{3+} que involucran la emisión de luz en la región del infrarrojo cercano, NIR, (**Fig. 1.26a**) han despertado un gran interés en vista de las interesantes aplicaciones en telecomunicaciones (Artizzu, *et. al.*, 2011, Artizzu, *et. al.*, 2016), fotónica, optoelectrónica (Hernández, 2015), dispositivos láser LED/OLED (Bünzli y Eliseeva, 2010; Hernández, 2015), biomedicina para terapia fotodinámica, imágenes ópticas, inmunoensayos de luminiscencia, entre otros (Bünzli, 2009; Bünzli y Eliseeva, 2010; Eliseeva y Bünzli, 2010) y conversión de energía solar (Bünzli y Chauvin, 2014).

Las potenciales aplicaciones de los materiales que luminescen en la región NIR surge a partir de que las bandas de emisión de algunos de estos iones, por ejemplo, el Nd^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} cubren las ventanas de comunicación óptica primera (Yb^{3+} , aprox. $1 \mu\text{m}$), segunda (Nd^{3+} , aprox. $1.33 \mu\text{m}$) y tercera (Er^{3+} , aprox. $1.55 \mu\text{m}$) (**Fig. 1.26b**) (Hernández, 2015), y a su vez la longitud de onda de estas bandas de emisión coincide con la energía de radiación adecuada para la penetración en el tejido biológico sin provocarle daño ya que es transparente en

estas ventanas de energía (Eliseeva y Bünzli, 2010; Li, 2020). Los iones lantánidos Nd^{3+} , Er^{3+} y Yb^{3+} emiten luz en la región del NIR y poseen tiempos de vida del estado excitado largos. Sin embargo, sus bandas de emisión generalmente son de baja intensidad ya que las transiciones $f-f$ de estos iones están parcialmente prohibidas, es decir, el proceso de excitación centrado en el metal resulta poco eficiente. Para solucionar este problema, se emplean ligantes antenas o luminóforos con la capacidad de absorber energía en la región ultravioleta-visible y, posteriormente, transferirla al Ln^{3+} como ya se explicó en la sección 1.3.4.1 (Bünzli y McGill, 2018).

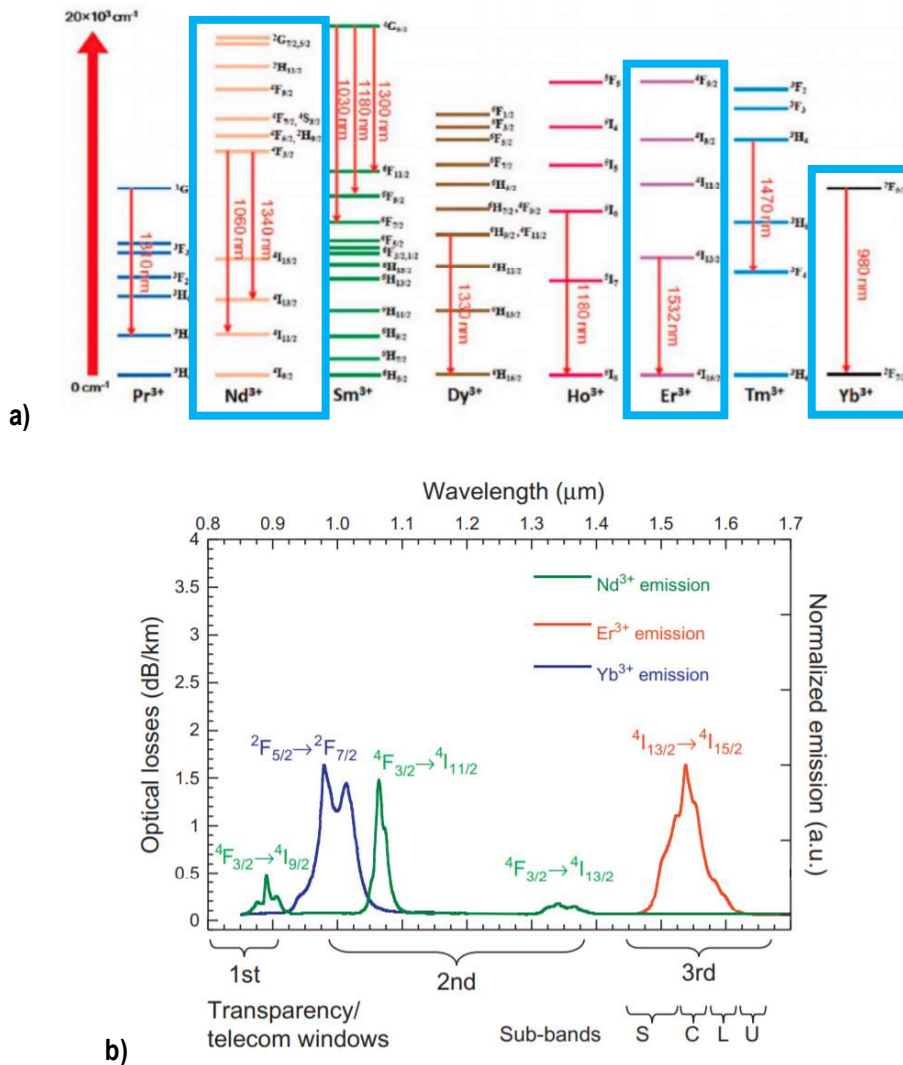


Fig. 1.26 a) Diagrama de niveles de energía de iones Ln^{3+} emisores NIR (Li, 2020) **b)** Espectro de absorción del Yb^{3+} , Nd^{3+} y Er^{3+} y su asociación con las ventanas ópticas 1°, 2° y 3° (Hernández, 2015).

Las aplicaciones de los sistemas heterometálicos con iones Ln^{3+} capaces de realizar procesos de conversión de luz (DC u UC) se han enfocado en 3 áreas principalmente: telecomunicaciones para la fabricación y

optimización de fibras ópticas y amplificadores (Bünzli y Eliseeva, 2010; Artizzu, *et. al.*, 2011; Hernández, 2015; Artizzu, *et. al.*, 2016), biomedicina para inmunoensayos luminiscentes (Bünzli, 2010), bioimagen *in vivo* e *in vitro*, terapia fotodinámica (Eliseeva y Bünzli, 2010; Li, *et. al.*, 2020), etc (Bünzli y Eliseeva, 2010; Ning, *et. al.*, 2019; Bao, *et. al.*, 2020) y conversión de energía solar (Bünzli y Eliseeva, 2010; Bünzli y Chauvin, 2014).

Los compuestos de lantánidos juegan un papel muy importante en la conversión de energía, especialmente, energía solar (**Fig. 1.27**). La transformación de la luz con longitud de onda corta (UV) en una de longitud de onda mayor (luz visible), mejora el rendimiento en un 1-2 % en las celdas a base de Si y en un 1.5 % en celdas sensibilizadas con colorantes. Sin embargo, convertir la luz NIR en luz visible es mucho más difícil, ya que la iluminación solar tiene una densidad de potencia baja (0.1 W cm^{-2}), lo que da como resultado rendimientos up-conversión muy bajos que sólo incrementan el rendimiento $\sim 0.5 \%$ (Bünzli y Chauvin, 2014; Bünzli, 2016a). Los materiales UC, especialmente NaYF_4 dopado individualmente con Er^{3+} o Yb^{3+} o con ambos iones son perfectos para células solares ya que se ha observado una mejora de hasta 72 veces en la corriente de circuito corto y una corriente máxima de 1.16 mA (Kumar, *et. al.*, 2018).

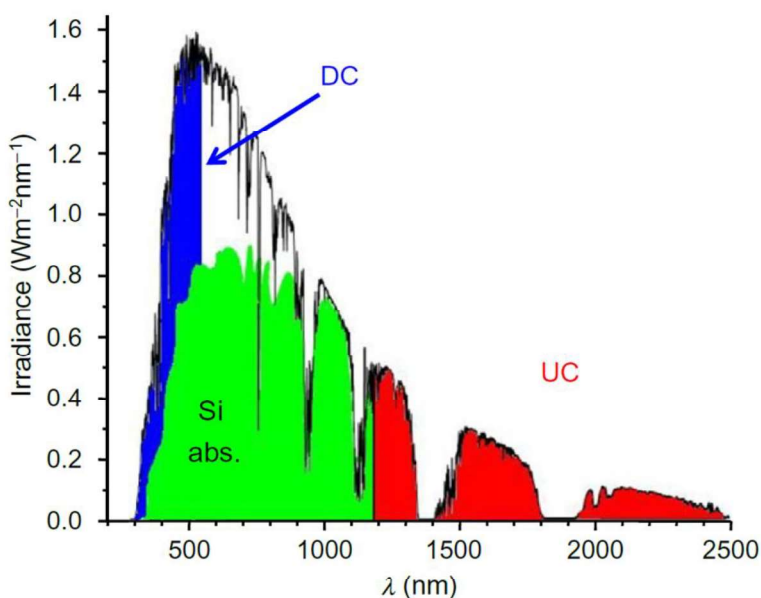


Fig. 1.27 Espectro de radiación solar. Fracciones absorbidas por un compuesto de silicio (verde), disponible para down-conversión (hasta 500 nm) (azul) y up-conversión (entre 1,2 y 2,5 μm) (rojo) (Bünzli y Chauvin, 2014).

En cuando a las aplicaciones biomédicas, específicamente en el análisis óptico y de bioimagen, los sistemas biológicos presentan dos problemas importantes: **1)** la gran autofluorescencia de los tejidos cuando se iluminan con luz UV y **2)** la escasa fotoestabilidad de las sondas luminiscentes totalmente orgánicas. Reemplazar estas últimas por sondas basadas en lantánidos mejora considerablemente los resultados de las pruebas ya que las

sondas de lantánidos son sustancialmente más fotoestables (en particular las totalmente inorgánicas) y su luminiscencia lenta se puede detectar en modo de resolución temporal, mejorando considerablemente la relación señal/ruido (Bünzli, 2019). Además, los sistemas UC permiten obtener imágenes a escala micrométrica de alta resolución debido a la disminución de la autofluorescencia en el intervalo de 1000-1,700 nm (Zhong, Dai, 2020).

Sin embargo, existen otras áreas de la ciencia y la tecnología en donde pueden ser aplicados, por ejemplo, en la agricultura, se utilizan plásticos que contienen compuestos de Eu^{3+} con la finalidad de absorber la luz UV perjudicial y se transformarla en luz roja útil en el proceso de fotosíntesis. Como resultado se han obtenido incrementos alrededor del 10% en el rendimiento de los cultivos (Bünzli y McGill, 2018).

La falsificación de documentos valiosos, productos y marcas es un problema que afecta la economía, seguridad y salud de la sociedad en general y una solución en la que se trabaja actualmente es la fabricación de tintas de seguridad basadas en materiales luminiscentes dopados con iones Ln^{3+} (Kumar, *et. al.*, 2016). En 2011, Liu y colaboradores reportaron la síntesis de una de las primeras tintas de seguridad duales, es decir, capaces de realizar el proceso DC y UC. La estampa que se realizó de esta tinta basada en nanocristales de $\text{NaYF}_4: \text{Yb,Er}$, al ser expuesta a luz NIR ($\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$), provoca que el carácter impreso sobre la película se observe con emisión UC verde brillante, mientras que bajo luz ultravioleta ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$), el carácter sufre un cambio de color de verde a azul (Fig. 1.28).



Fig. 1.28 Ejemplo de una tinta de seguridad basada en nanocristales de $\text{NaYF}_4: \text{Yb,Er}$ con emisión dual. Proceso DC (izquierda) y UC (derecha) (Liu, *et. al.*, 2011).

1.8 Aportación científica de este trabajo

El ligante quinolínico derivado base de Schiff biterbutilado (QSChiff-bit-(OH)₂ o **L2**), con nombre científico 2-(((3,5-di-tert-butyl-2-hydroxyphenyl)imino)methyl)quinolin-8-ol (Fig. 1.19a), se sintetizó a nivel laboratorio (Camacho, *et. al.*, 2012); a este ligante se le han realizado estudios de propiedades biológicas de sus complejos formados con cobre, cobalto, níquel, estaño, zinc y rutenio (Camacho, *et. al.*, 2016). A partir de este ligante se

han preparado compuestos de coordinación con erbio usando tanto su sal inorgánica en forma cloruro (Vilchis, 2019) como su sal orgánica 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato (**Fig. 1.19c**) (Somera, 2019). Otros elementos con los que se han preparado compuestos son: lantano, neodimio, europio, terbio, gadolinio, disprosio, lutecio, torio y uranio, en forma nitrato, triflato, cloruros y/o acetatos (Proyectos ININ-CB 605, 906 de 2016 a 2021). En este trabajo se usaron sales lantánidas de neodimio y erbio con 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato (**TMHD**) y de iterbio con 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octanodionato (**FOD**) (**Fig. 1.19d**) y con trifluorometanosulfonato (CF_3SO_3), (**Fig. 1.19e**) para conocer su efecto en las propiedades fisicoquímicas de los compuestos sintetizados. Las numerosas aplicaciones y retos que hasta ahora presentan la caracterización y estudio de materiales multifuncionales basados en compuestos luminiscentes de lantánidos como se puede ver en las anteriores secciones, este trabajo de investigación, se centra en la síntesis y caracterización de seis compuestos nuevos, tres con estequiometría 1Ln (Nd, Er o Yb): **1L2** y tres con estequiometría 1Ln (Nd, Er o Yb): **2L2** para conocer su química de coordinación y sus propiedades luminiscentes como el efecto antena de **L2** en la luminiscencia de estos iones lantánidos trivalentes y, con base en los resultados de estos estudios, preparar sistemas lantánidos binarios y ternarios a partir de la mezcla de estos compuestos de coordinación como se describe en la metodología de este trabajo, donde en base a las propiedades de los lantánidos trivalentes, en las mezclas binarias el compuesto de iterbio podrá actuar como sensibilizador del erbio que sería el activador, y el neodimio podrá actuar como sensibilizador o activador. En las mezclas ternarias, el iterbio y neodimio actuarán como sensibilizadores del erbio.

Capítulo 2

Hipótesis

La presencia de compuestos de Yb^{3+} en compuestos de coordinación de Nd^{3+} y Er^{3+} , formados con un ligante derivado Base de Schiff quinolínico y la influencia de contraiones orgánicos (**TMHD** y **FOD**) e inorgánico (CF_3SO_3^-), modificará significativamente sus propiedades luminiscentes.

Objetivos

2.1 Objetivo general

Sintetizar los compuestos de coordinación de Nd^{3+} y Er^{3+} con un ligante derivado Base de Schiff quinolínico y contraiones orgánico (**TMHD**) e inorgánico (CF_3SO_3^-) y estudiar la influencia de complejos de Yb^{3+} en su luminiscencia.

2.2 Objetivos particulares:

1. Sintetizar los compuestos de coordinación de Nd^{3+} y Er^{3+} con el ligante derivado Base de Schiff quinolínico y los contraiones orgánico (**TMHD**) e inorgánico (CF_3SO_3^-).
 - 1.1 Purificar y caracterizar los compuestos de coordinación mediante técnicas convencionales y espectroscópicas.
 - 1.2 Estudiar las propiedades luminiscentes en sólido y solución a temperatura ambiente. Medir los tiempos de vida de sus luminiscencias.
2. Sintetizar el compuesto de coordinación de Yb^{3+} formado con el ligante derivado Base de Schiff quinolínico y los contraiones orgánico (**FOD**) e inorgánico (CF_3SO_3^-).
 - 2.1 Purificar y caracterizar el compuesto de coordinación mediante técnicas convencionales y espectroscópicas.
 - 2.2 Estudiar las propiedades luminiscentes en sólido y solución a temperatura ambiente.
3. Estudiar la influencia de los compuestos de coordinación de Yb^{3+} en las propiedades luminiscentes de los compuestos de coordinación de Nd^{3+} y Er^{3+} en la región UV-Vis (proceso up-conversion).
4. Estudiar los compuestos de coordinación de Nd^{3+} y Er^{3+} en presencia y ausencia de los compuestos de Yb^{3+} en la región del NIR que resultaran con mejores propiedades luminiscentes en la región UV-Vis.

Capítulo 3

Metodología

3.1 Reactivos utilizados

Los reactivos utilizados para llevar a cabo la síntesis de los compuestos de coordinación fueron: ligante quinolínico derivado de base de Schiff bi-terbutilado, identificado como QBSchiff-bit-(OH)₂, con nombre científico ((E)-2-(((3,5-di-ter-butil-2-hidroxifenil)imino)metil)quinolin-8-ol)), sintetizado a nivel laboratorio (Camacho y Garza, 2012), sales orgánicas de neodimio y erbio con el contraión 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato (TMHD) y de iterbio con el contraión 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octanodionato (FOD), identificados como Nd-Coligante, Er-Coligante e Yb-FOD, respectivamente, sales inorgánicas de erbio, neodimio e iterbio con el contraión trifluorometanosulfonato (triflato, OTf), identificados como Nd-triflato, Er-triflato e Yb-triflato, respectivamente, todos de la marca Sigma-Aldrich con pureza de al menos 98%, e hidróxido de sodio (NaOH) de la marca Baker con pureza del 98% con presencia de CO₃²⁻ (Máx. 1%), Cl⁻ (Máx. 10 ppm), PO₄²⁻ (Máx. 5 ppm), Compuestos de N (Máx. 35 ppm), SO₄²⁻ (Máx. 5ppm), Ni, Fe, Al, Ca y metales pesados (Máx. 5 ppm), K (Máx. 0.05 %) y Sílice (Máx. 0.001 %), todos procedentes del ININ e hidróxido de sodio (NaOH) de la marca Fermont con pureza del 98.9% con presencia de Ca₂CO₃ (0.4 %), Cl⁻ (0.003 %), fosfatos (PO₄²⁻) (0.0006 %), Ni (0.0004 %), compuestos de nitrógeno (N) (0.0006 %), sulfatos (SO₄²⁻) (0.002 %), Fe (0.0004 %), K (0.003 %), metales pesados como Ag (0.001 %), Hg (0.06 ppm) y precipitados de NH₄OH (0.01 %) del Laboratorio de Inorgánica III del CCIQS.

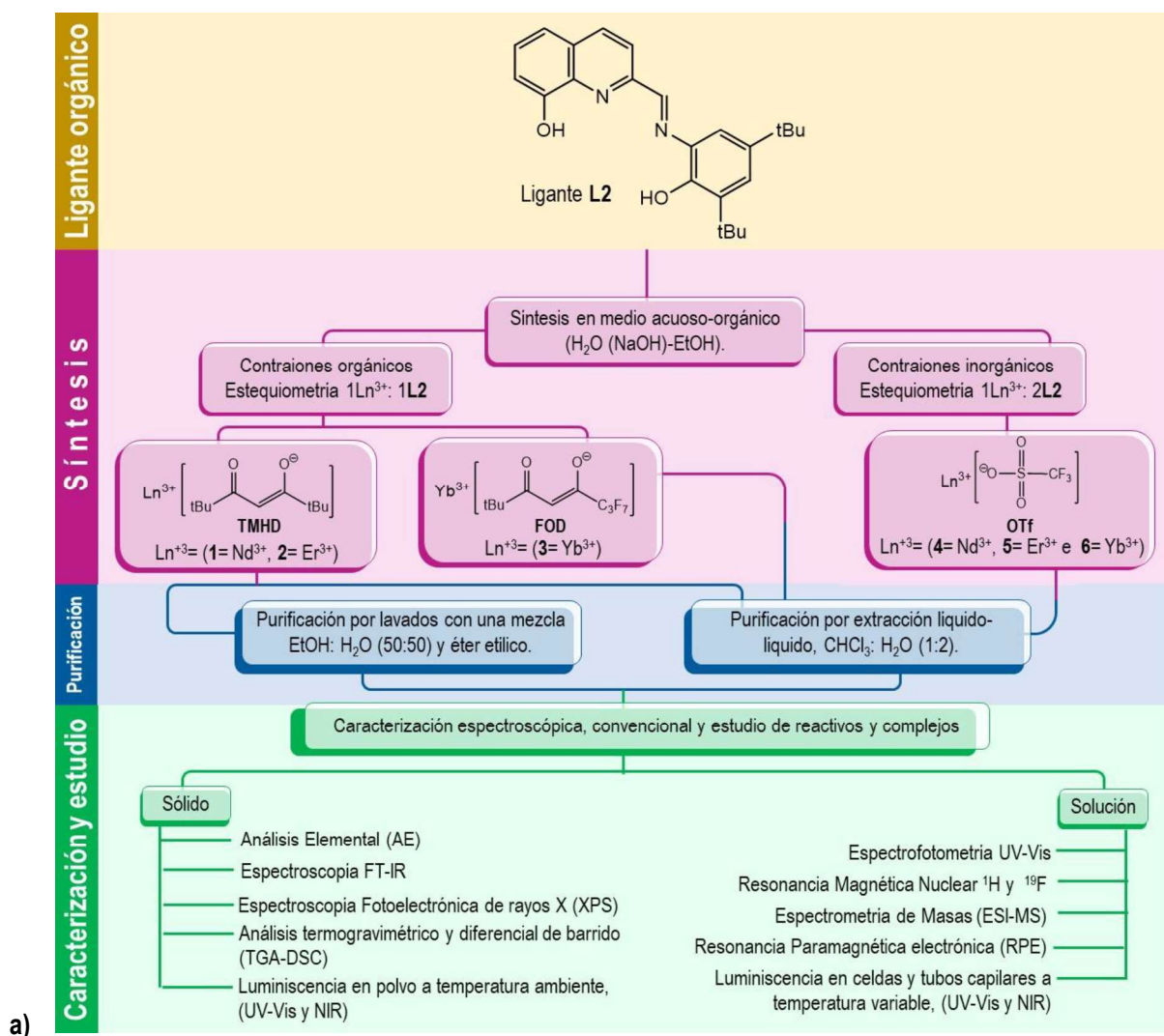
Los solventes utilizados fueron: Acetona (CH₃COCH₃) grado reactivo, 99.5%, Sigma-Aldrich, cloroformo (CHCl₃) anhidro, ≥ 99.9 %, Sigma-Aldrich, etanol absoluto anhidro (CH₃CH₂OH), 99.9%, J.T. Baker y tolueno anhidro (C₆H₅CH₃), 99.8 %, Sigma-Aldrich, provenientes del ININ. Acetonitrilo (CH₃CN) grado espectroscópico, 99.9%, Fermont y grado HPLC, ≥ 99.9 %, J. T. Baker, provenientes del CCIQS. Cloroformo deuterado (CDCl₃), 99.8 %, con 1 % TMS, Sigma-Aldrich y Dietiléter, ((C₂H₅)₂O), 99%, Fermont, provenientes del Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA). Agua destilada proporcionada por Facultad de Química de la UAEMéx y agua desionizada proporcionada por el Laboratorio de Química de Materiales del CCIQS UAEM-UNAM.

3.2 Diagrama de flujo que describe el desarrollo experimental

El diagrama de flujo que describe el desarrollo experimental general de este trabajo de investigación se divide en las dos etapas que se muestran en la **Fig. 3.1**.

Primera etapa (**Fig. 3.1a**), síntesis en medio acuoso-orgánico de los compuestos de coordinación. Purificación de los productos mediante dos métodos diferentes. Caracterización y estudio, de los reactivos y productos obtenidos por diferentes técnicas convencionales y espectroscópicas, cada una de las técnicas empleadas se describe en las secciones siguientes con mayor detalle. En caso de que la caracterización de los reactivos se haya realizado en un trabajo previo se indicará en el texto. La finalidad de caracterizar los reactivos utilizados es evaluar los cambios por la formación de los nuevos compuestos de coordinación.

Segunda etapa (**Fig. 3.1b**), diseño de mezclas heterometálicas binarias ($\text{Ln}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$, $\text{Ln}^{3+}=\text{Nd}^{3+}$ y Er^{3+}) y ternarias ($\text{Nd}^{3+}:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$) de los compuestos de coordinación de Ln^{3+} variando la concentración de los complejos de Yb^{3+} .





b)

Fig. 3.1 a) Diagrama de flujo del desarrollo experimental b) Diseño de mezclas heterometálicas.

3.3 Metodología empleada para la síntesis de los compuestos de coordinación de Nd^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} con contraiones orgánicos (TMHD y FOD) e inorgánicos (triflato) y el ligante QBSchiff-bit-(OH)₂ para estequiometrías $1\text{Ln}^{3+}:1\text{L2}$ y $1\text{Ln}^{3+}:2\text{L2}$, según corresponda

Para la formación de los compuestos de coordinación de neodimio, erbio e iterbio con el ligante QBSchiff-bit-(OH)₂ a partir de Nd-Coligante, Er-Coligante, Yb-FOD, Nd-triflato, Er-triflato e Yb-triflato, se empleó el método reportado en Somera, 2019 y Ramírez, *et. al.*, 2022, modificado para adecuar las condiciones de síntesis a la infraestructura del laboratorio con que se contaba. A continuación, se describen cada uno de los pasos seguidos.

3.3.1 Síntesis de los compuestos de coordinación de Nd^{3+} y Er^{3+} con el contraión TMHD e Yb^{3+} con el contraión FOD formados con el ligante QBSchiff-bit-(OH)₂ y estequiometría $1\text{Ln}^{3+}:1\text{L2}$

- 1 Se pesó 21.66 mg (0.0575 mmol) del ligante QBSchiff-bit-(OH)₂ (**L2**) en un vial y se disolvió en 6 mL de etanol absoluto a ~50 °C, esta solución se transfirió a un matraz redondo de 25 mL, el cual se colocó en un baño de aceite mineral en el cual estaba sumergido un termómetro digital con termopar para control de la temperatura (**Fig. 3.2**). Se procuró que la solución de EtOH dentro del matraz se encontrara ligeramente por debajo de la altura del baño de aceite mineral. La solución del **L2** presentó un color amarillo limón (**Sol. A**). Se mantuvo con agitación magnética continua.
- 2 Se pesó 4.66 mg (0.1165 mmol) de NaOH en un vial y se disolvió en 1.2 mL de agua desionizada a temperatura del ambiente (**Sol. B**) lo más rápido posible y así evitar su carbonatación. Solución incolora.
- 3 Se agregó gota a gota la **Sol. B** a la **Sol. A** caliente (**Sol. C**). El contacto de la **Sol. B** con la **Sol. A** provocó un cambio de color del medio de reacción de amarillo limón a rojo sangre pasando primero por anaranjado y rojo brillante. Se aumentó la temperatura a ~55 °C y se mantuvo durante 10 minutos y ya no se observó cambio de color en la **Sol. C**.

- 4 Se colocó el sistema abierto de acuerdo con la **Fig. 3.2**
- 5 Para el complejo **2** se pesó 35.87 mg (0.0500 mmol) de Er-Coligante, y se disolvió en 4 mL de etanol absoluto a temperatura del ambiente, la solución presentó un color rosa claro (**Sol. D**). Para el complejo **1** se pesó 52.11 mg (0.0750 mmol; **L2**= 32.54 mg, 0.0864 mmol; NaOH= 7.05 mg, 0.1763 mmol) de Nd-Coligante, la solución presentó un color lila-translúcido y para el complejo de **3** se pesó 90.98 mg (0.0859 mmol; **L2**= 36.87 mg, 0.0979 mmol; NaOH= 7.76 mg, 0.1940 mmol) de Yb-FOD, la solución fue incolora. **Sol. D**.
- 6 La **Sol. D**, se colocó en un embudo de goteo y se añadió gota a gota a la **Sol. C** caliente. Al terminar de añadir la **Sol. D** el medio de reacción cambio de color a rojo-morado intenso.
- 7 Se aumentó la temperatura del sistema a ~65 °C y ésta se mantuvo durante 15 minutos.
- 8 Transcurrido este tiempo, se aumentó la agitación y la temperatura a ~70 °C y se mantuvo por 15 minutos.
- 9 Posteriormente, se aumentó la temperatura a ~75 °C y se mantuvo por 25 minutos. Al final de este tiempo el medio de reacción presentó un color rojo-morado intenso más homogéneo.
- 10 Se detuvo el calentamiento y la agitación. La solución presentó un color rojo-morado intenso.
- 11 El matraz se sacó del aceite e inmediatamente se colocó en un baño de hielo molido. El matraz que contenía la solución proveniente de la síntesis se selló con Parafilm, se cubrió con papel aluminio y se refrigeró a -5 °C durante ~24 horas, sin embargo, no se observó formación de precipitado por lo que la solución se concentró en una bomba de vacío con una capacidad de 1×10^{-2} Torr, hasta sequedad durante un tiempo promedio de 14 h.

3.3.2 Síntesis de los compuestos de coordinación de Nd³⁺, Er³⁺ e Yb³⁺ con el contraión triflato formados con el ligante QBSchiff-bit-(OH)₂ y estequiometría 1Ln³⁺:2L2

1. Se pesó 43.46 mg (0.1154 mmol) del ligante QBSchiff-bit-(OH)₂ (**L2**) en un vial y se disolvió en 12 mL de etanol absoluto a ~50 °C, esta solución se transfirió a un matraz redondo de 50 mL, el cual se colocó en un baño de aceite mineral en el cual estaba sumergido un termómetro digital con termopar para control de la temperatura (**Fig. 3.2**). Se procuró que la solución de EtOH dentro del matraz se encontrara a la misma altura que el baño de aceite mineral. La solución presentó un color amarillo limón (**Sol. A**). Se mantuvo con agitación magnética continua.
2. Se pesó 9.17 mg (0.2293 mmol) de NaOH en un vial y se disolvió en 2.4 mL de agua desionizada a temperatura del ambiente (**Sol. B**) lo más rápido posible para evitar su carbonatación. Solución incolora.

3. Se agregó gota a gota la **Sol. B** a la **Sol. A** caliente (**Sol. C**). El contacto de la **Sol. B** con la **Sol. A** provocó un cambio de color del medio de reacción de amarillo limón a rojo sangre pasando primero por anaranjado y rojo brillante. Se aumentó la temperatura a $\sim 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se mantuvo durante 10 minutos.
4. Se colocó el sistema abierto de acuerdo con la **Fig. 3.2**.
5. Para el complejo **4** se pesó 29.72 mg (0.0502 mmol) de Nd-triflato, y se disolvió en 4 mL de etanol absoluto a temperatura del ambiente, la solución fue incolora (**Sol. D**). Para el complejo **5** se pesó 52.27 mg (0.0851 mmol) de Er-triflato (**L2**= 73.74 mg, 0.1959 mmol y NaOH= 15.78 mg, 0.3945 mmol), la solución fue incolora y para el complejo **6** se pesó 53.12 mg (0.0856 mmol) de Yb-triflato (**L2**= 73.98, 0.1965 mmol y NaOH= 15.73 mg, 0.3933 mmol), la solución fue incolora. **Sol. D**.
6. La **Sol. D**, se colocó en un embudo de goteo y se añadió gota a gota a la **Sol. C** caliente. Al terminar de añadir la **Sol. D** el medio de reacción cambio de color a morado uva intenso.
7. Se aumentó la temperatura del sistema a $\sim 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ y ésta se mantuvo durante 15 minutos.
8. Transcurrido este tiempo, se aumentó la agitación y la temperatura a $\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se mantuvo por 15 minutos.
9. Posteriormente, se aumentó la temperatura a $\sim 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se mantuvo por 15 minutos. Al final de este tiempo el medio de reacción mostró un color morado uva intenso más homogéneo.
10. Se detuvo el calentamiento y la agitación. La solución presentó un color morado uva intenso.
11. El matraz se sacó del aceite e inmediatamente se colocó en un baño de hielo molido. El matraz que contenía la solución proveniente de la síntesis, se selló con Parafilm, se cubrió con papel aluminio y se refrigeró a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante ~ 24 horas, sin embargo, no se observó formación de precipitado por lo que la solución se concentró en una bomba de vacío con una capacidad de 1×10^{-2} Torr, durante un tiempo promedio de 14 h.

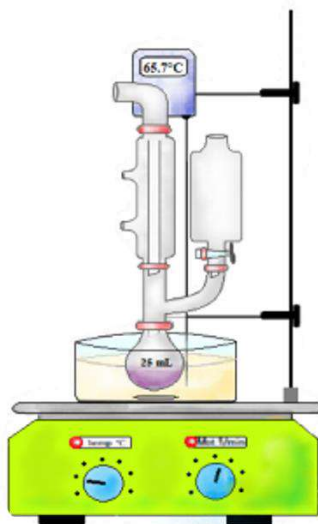


Fig. 3.2 Sistema Schlenk en el que se llevaron a cabo las reacciones y dispositivo de calentamiento y agitación.

3.3.3 Análisis por espectrofotometría UV-Vis del medio de reacción durante la síntesis de los compuestos de coordinación $\text{Ln}^{3+}:\text{xL2}$

El avance de las reacciones de formación de los complejos de Ln^{3+} con **L2** se siguió por espectrofotometría UV-Vis. Para preparar las muestras se tomaron 100 μL del medio de reacción y se disolvieron en 4 mL de EtOH absoluto. Las soluciones se depositaron en celdas de cuarzo para UV-Vis.

Los espectros se registraron en la región de 200 a 1000 nm Los archivos de los espectros se guardaron en extensión .csv para después ser graficados y analizados en el programa Origin Pro 9.1.

3.3.4 Purificación de los complejos obtenidos

Se utilizaron dos métodos de purificación con la finalidad de evaluar las diferencias entre los productos puros finales de los compuestos de coordinación sintetizados en el presente trabajo de investigación.

3.3.4.1 Método de extracción líquido-líquido de $\text{CHCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ desionizada en proporción 1:2

El método de purificación que se describe a continuación se retomó de un trabajo previo (ININ, Proy. CB-605, 2016-2018; Somera, 2019) y en lo adelante, se identificará como **método a**.

1. El producto bruto concentrado y seco se disolvió en 3.5 mL de cloroformo anhidro y se colocó en un embudo de separación.
2. Se agregaron 7 mL de agua desionizada. El embudo se tapó y se agitó por 1 min., liberando la presión cada 10 s. Se dejó reposar durante 15 min.
3. Se separó la fase orgánica en un vial de 7 mL previamente etiquetado.
4. El pH de la fase acuosa fue 7.
5. Posteriormente se concentró en un rotavapor Büchi R11 durante 6 h y finalmente se colocó en una bomba de vacío con una capacidad de 1×10^{-2} Torr durante 10 h.

3.3.4.2 Método de lavados con una mezcla 50:50 de EtOH-H₂O

En el texto, se describirá como **método b**.

1. Se utilizó un matraz Kitasato con un embudo de vidrio sinterizado conectado con una manguera de hule a una bomba de vacío con una capacidad de 1×10^{-1} Torr.
2. Se preparó 3 mL de una solución 50:50, EtOH: H₂O.

3. El producto bruto concentrado y seco, se colocó cuidadosamente en un embudo de vidrio sinterizado de 40 M al cual previamente se le había colocado un papel filtro de la marca Whatman grado 43.
4. Se agregó la solución 50:50, EtOH:H₂O con una pipeta Pasteur. Posteriormente, el producto se lavó con 3 mL de éter etílico.
5. Se colocó un vidrio de reloj sobre la boca del embudo de vidrio sinterizado y se cubrió con papel aluminio durante 40 minutos.
6. El producto puro en polvo se colocó en un vial y éste en una bomba de vacío con una capacidad de 1×10^{-2} Torr durante 14 h.

3.4 Caracterización de los reactivos y complejos puros

La caracterización de los reactivos y compuestos sintetizados, se realizó mediante técnicas convencionales y espectroscópicas. A continuación, se describe a detalle los equipos y condiciones de equipo utilizadas durante cada uno de los análisis.

3.4.1 Análisis por espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis)

Las medidas de los espectros UV-Vis, se realizaron en el equipo Evolution 200 Series de la marca Thermo Scientific del Laboratorio de Ciencia de Materiales del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS UAEM-UNAM). Las soluciones de acetonitrilo grado espectroscópico se depositaron en celdas de cuarzo para UV-Vis. Los espectros se obtuvieron en el intervalo de 200 a 1000 nm a una velocidad de barrido de 240 nm/min y una resolución de 1 nm. El software que utiliza el equipo es INSIGHT 2, Thermo Scientific.

Las medidas de los espectros UV-Vis se realizaron en las soluciones del medio de reacción en el seguimiento de la síntesis y en soluciones recién preparadas de los reactivos y de los complejos sintetizados.

3.4.2 Análisis por espectroscopía infrarroja (FT-IR-ATR)

Los espectros FT-IR de los reactivos y complejos, se obtuvieron en el equipo de infrarrojo marca Bruker, modelo TENSOR 27, con el accesorio de ATR modelo Platinum ATR, Bruker y cristal de diamante, en la región de 4000 a 400 cm^{-1} . Este equipo se encuentra en el edificio B del CCIQS en el Laboratorio de IR y Espectrometría de Masas. Para las mediciones se depositó aproximadamente 1 mg de cada muestra sobre la plataforma ATR, entre cada análisis se limpió la plataforma con acetona y se dejó secar antes de analizar la siguiente muestra. Los datos se guardaron en .txt para graficarlos y analizarlos con el programa Origin 9.1.

3.4.3 Análisis microelemental por combustión (AE)

Se realizó el análisis microelemental por combustión de los reactivos, Nd-colig (1.383 mg), Yb-FOD (1.1210 mg), Nd-triflato (1.1070), Er-triflato (1.0270 mg) e Yb-triflato (1.1270 mg) y complejos **1a** (1.4380 mg), **1b** (1.4460 mg), **2a** (1.4830 mg), **2b** (1.3650 mg), **3** (1.1930 mg), **4** (1.1430 mg), **5** (1.1890 mg) y **6** (1.1160 mg), en el equipo Vario Micro Cube ubicado en el edificio B del CCIQS en el Laboratorio de Análisis elemental y Térmico del CCIQS. El estándar utilizado fue sulfanilamida, para determinar el porcentaje total de nitrógeno, carbono, hidrógeno y azufre del estándar y de las muestras que contengan todos o algunos de estos elementos. El AE del ligante **L2** (ININ, Proy. CB-605, 2016-2018; Vilchis, 2019) y Er-Coligante (ININ, Proy. CB-605, 2016-2018; Somera, 2019), ya fueron reportados. Para la determinación elemental de aquellas muestras que no contenían flúor en su composición química, se utilizaron charolas de estaño, mientras que para aquellos que, si contenían flúor, se utilizaron charolas de plata, esto ayudó a proteger la columna del equipo de la corrosión por flúor.

3.4.4 Análisis por resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{19}F

El análisis de RMN de ^1H en todos los casos y de ^{19}F en aquellos que resultó conveniente, se realizó en el equipo Bruker de 300 MHz modelo Avance con magnetos blindados de 7.04 T del Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear del CCIQS. Los compuestos se disolvieron 600 μL de cloroformo deuterado (CDCl_3) para su análisis a temperatura del ambiente y se depositaron en tubos de RMN convencionales. Las muestras analizadas fueron Nd-Coligante (2.62×10^{-2} M), Yb-FOD (1.5111×10^{-2} M), **1a** (2.2073×10^{-2} M), **1b** (1.1461×10^{-2} M), **2a** (1.4282×10^{-2} M), **2b** (1.3768×10^{-2} M), **3** (1.6380×10^{-2} M), **4** (1.6919×10^{-2} M), **5** (1.8677×10^{-2} M) y **6** (1.9466×10^{-2} M). Los resultados fueron guardados y enviados en archivos .fid y se analizaron en el programa MestReNova 9.0.1.

3.4.5 Análisis por espectrometría de masas de alta resolución (ESI-MS)

Los espectros de masas de alta resolución de los complejos **1a** (2.51 mg), **1b** (1.65 mg), **2a** (2.00 mg), **2b** (2.81 mg), **3** (1.92 mg), **4** (2.44 mg), **5** (1.86 mg) y **6** (1.67 mg), se obtuvieron utilizando la técnica de ionización por electrospray (ESI-MS, por sus siglas en inglés) con detección de iones positivos, en el espectrómetro de masas de la marca Bruker, modelo micrOTOF II que se encuentra en el edificio B del CCIQS en el Laboratorio de IR y Espectrometría de Masas. Para el análisis, las muestras se disolvieron en acetonitrilo grado HPLC, $\geq 99.9\%$. Una vez disuelta la muestra, se tomó una alícuota con una jeringa y se pasó a través de un filtro (acrodisco) Agilent con membrana de PTFE, diámetro de 13 mm y un tamaño de poro de 0.2 μm , posteriormente, la solución se inyectó directamente en el cromatógrafo.

3.4.6 Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis termogravimétrico (TGA) y diferencial de barrido (DSC) se realizó en el equipo SDT Q600 V20.9 BUILD 20 del Departamento de Química del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ). Los termogramas del ligante **L2** y Er-Coligante se reportaron en un trabajo previo (ININ, Proy. CB-605, 2016-2018; Vilchis, 2019; Somera, 2019). Las muestras Nd-Coligante (1.6940 mg), Yb-FOD (1.4430 mg), Nd-triflato (1.5130 mg), Er-triflato (2.0350), Yb-triflato (1.9080 mg), **1a** (0.4570 mg), **1b** (0.8010 mg), **2a** (0.3640 mg), **2b** (0.5710 mg), **3** (0.5670 mg), **4** (0.4530 mg), **5** (1.2300 mg) y **6** (1.6080 mg), fueron analizadas en atmósfera de nitrógeno desde 22 °C hasta 1000 °C con una rampa de temperatura de 10 °C/min. Los termogramas se obtuvieron en % en peso, derivada del % en peso, flujo de calor (W/g) y derivada del flujo de calor (W/g °C).

3.4.7 Análisis por Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

El análisis semicuantitativo de superficies se realizó en el equipo Thermo K-Alpha del Departamento de Química del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), el cual utiliza una fuente de rayos X de Al K α (1486.68 eV) la cual se operó calibrada con Ag (3d5) y un límite de detección de entre 0.1 – 0.05 %, dependiendo del elemento. El análisis XPS del ligante **L2** y Er-Coligante se reportó en trabajos previos (ININ, Proy. CB-605, 2016-2018; Somera, 2019). Para realizar el análisis de los reactivos y complejos en estado sólido (polvo), cada muestra se colocó sobre una placa de acero inoxidable con cinta adhesiva de aluminio. La placa se introdujo dentro de una cámara de ultra alto vacío (1×10^{-9} — 1×10^{-10} mBar) y se midieron a temperatura del ambiente. Se obtuvieron los espectros de todos los elementos (Survey) y los de alta resolución, es decir, los espectros de los orbitales C (1s), O (1s y 2s), N (1s), Na (1s y 2s), S (3s y 2p), F (1s y 2s), Nd (5p, 5s, 4d y 3d), Er (5p, 5s, 4d y 4f) e Yb (5p, y 4d), según corresponda para cada compuesto. Se escaneó 10 veces cada muestra y el fondo de cada espectro se corrigió con el programa Shirley del equipo. Los espectros y los datos se guardaron en extensión.xlsx para posteriormente ser graficados y analizados en el programa Origin 9.1.

3.4.8 Espectroscopia de luminiscencia

Los estudios de luminiscencia de los complejos **1-6** y los reactivos **L2**, Nd-Coligante, Er-Coligante, Yb-FOD, Ln-triflato (Ln= Nd³⁺, Er³⁺ e Yb³⁺), se midieron en el espectrofluorómetro NanoLog, Horiba, Jobin-Yvon del Laboratorio Central del Instituto de Física de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. El equipo detecta fluorescencia en el visible de 300 a 800 nm y en el infrarrojo cercano (NIR) de 800 a 1600 nm. La fuente de luz es una lámpara de Xenón de arco corto de 450 W, sin embargo, la configuración del equipo permite adaptar dispositivos láseres, las longitudes de onda de los láseres empleados fueron 375, 405 y 445 nm. Se utilizaron filtros ópticos de la marca Horiba de 335, 400, 420, 455 y 530 nm, en cada espectro se indica el filtro utilizado.

En este equipo se pueden adaptar diferentes porta muestras que permiten realizar medidas en polvo en bolsas de plástico y en solución en celdas rectangulares o en capilares, ambos de cuarzo de pureza luminiscente. Las rendijas de los monocromadores de excitación y emisión que se utilizaron fueron 1.0, 5.0 y 10.0 nm. El tiempo de integración fue de 0.5 s con incrementos de 1 nm, equivalente a una velocidad de escaneo de 2 nm/s. Las medidas de luminiscencia se hacen a temperatura ambiente. El equipo trabaja con el programa Nanosizer para las medidas de luminiscencia y de los tiempos de vida. Los archivos de los espectros obtenidos se guardan en extensión .opj y se analizan con el programa Origin Pro 9.1.

Para obtener los espectros de emisión se emplearon diferentes longitudes de onda de excitación (λ_{exc}).

3.4.8.1 Luminiscencia de los complejos 1-6 puros en solución concentrada a temperatura ambiente

Se prepararon soluciones de acetonitrilo anhidro de pureza espectroscópica de cada uno de los complejos, éstas se depositaron en celdas capilares de cuarzo de pureza luminiscente. Para la obtención de los espectros se utilizaron las siguientes longitudes de onda de excitación (λ_{exc}).

Tabla 3.1 Longitudes de onda de excitación (λ_{exc}) para obtener los espectros de emisión de los complejos 1-6 en solución concentrada de acetonitrilo a temperatura ambiente.

| Compuesto | λ_{exc} (nm) para obtener espectros de emisión | |
|------------|---|--|
| | Región Visible | Región NIR |
| Complejo 1 | Lámpara Xe= 294, 310, 375, 383, 385 nm Láser= 375 y 405 nm. | Láser= 375 y 405 nm. |
| Complejo 2 | Lámpara Xe= 294, 310, 365 y 375 nm Láser= 375, 405 y 445 nm. | Lámpara Xe= 312, 334, 365, 375, 445 nm. Láser= 375, 405 y 445 nm. |
| Complejo 3 | Lámpara Xe= 372, 380, 400 nm Láser= 375 y 405 nm. | Láser= 375, 405 y 445 nm. |
| Complejo 4 | Lámpara Xe= 372, 380, 400 nm Láser= 375 y 405 nm. | Láser= 375 y 405 nm. |
| Complejo 5 | Lámpara Xe= 294, 310, 365 y 375 nm Láser= 375, 405 y 445 nm. | Láser= 375, 405 y 445 nm. |
| Complejo 6 | Lámpara Xe= 375, 383, 385 nm Láser= 375 y 405 nm. | Láser= 375, 405 y 445 nm. |

3.4.8.2 Luminiscencia de los reactivos y complejos 1-6- en polvo a temperatura ambiente

Los reactivos y complejos se depositaron en bolsas de plástico de 4 × 3 cm bajo condiciones atmosféricas a temperatura ambiente. Para la obtención de los espectros se utilizaron las siguientes longitudes de onda de excitación (λ_{exc}).

Tabla 3.2 Longitudes de onda de excitación (λ_{exc}) para obtener los espectros de emisión de los reactivos y complejos 1-6 en polvo en bolsas de plástico a temperatura ambiente.

| Compuesto | λ_{exc} (nm) para obtener espectros de emisión | |
|--------------|--|--------------------------|
| | Región Visible | Región NIR |
| L2 | Lámpara Xe= 294, 310, 365, 372, 375, 378, 380, 383, 385, 400, 405 y 445 nm Láser= 375, 405 y 445 nm | Láser= 375, 405 y 445 nm |
| Nd-Coligante | Láser= 375 y 405 nm | Láser= 375 y 405 nm |
| Er-Coligante | Lámpara de Xe= 294, 310, 365, 372, 375, 380, 400, 405 y 445 nm Láser= 375, 405 y 445 nm | Láser= 375, 405 y 445 nm |
| Yb-FOD | Lámpara Xe= 372, 380 y 400 nm Láser= 375 y 405 nm | Láser= 375 y 405 nm |
| Nd-triflato | Láser= 375 y 405 nm | Láser= 375 y 405 nm |
| Er-triflato | Lámpara de Xe= 294, 310, 365, 372, 375, 380, 400, 405 y 445 nm Láser= 375, 405 y 445 nm | Láser= 375, 405 y 445 nm |
| Yb-triflato | Láser= 375 y 405 nm | Láser= 375 y 405 nm |
| Complejo 1 | Lámpara Xe= 294, 310, 375, 383 y 385 nm Láser= 375 y 405 nm | Láser= 375 y 405 nm |
| Complejo 2 | Lámpara Xe= 294, 310, 365 y 375 nm Láser= 375, 405 y 445 nm | Láser= 375, 405 y 445 nm |
| Complejo 3 | Lámpara Xe= 372, 380 y 400 nm Láser= 375 y 405 nm | Láser= 375 y 405 nm |
| Complejo 4 | Lámpara Xe= 294, 310, 375, 383 y 385 nm Láser= 375 y 405 nm | Láser= 375 y 405 nm |
| Complejo 5 | Lámpara Xe= 294, 310, 365 y 375 nm Láser= 375, 405 y 445 nm | Láser= 375, 405 y 445 nm |
| Complejo 6 | Lámpara Xe= 372, 380 y 400 nm Láser= 375 y 405 nm | Láser= 375 y 405 nm |

3.4.8.3 Medidas de los tiempos de vida de la luminiscencia de los complejos 2 y 5 puros en polvo a temperatura ambiente

Las medidas de los tiempos de vida de la luminiscencia se realizaron en los complejos puros de erbio 2 y 5 en polvo a temperatura ambiente. Los compuestos se depositaron en bolsas de plástico de 4 × 1 cm, este proceso se realizó en la campana de extracción bajo ambiente de nitrógeno con pureza de 99.99%. Para las medidas se utilizaron los nanoleds de la marca Horiba N265, N340 y N460 con λ_{exc} a 269, 339 y 465 nm, respectivamente. La longitud de onda de emisión λ_{emi} , se fijó a 540 nm. La ecuación de primer orden que representa el decaimiento es: $I(t)=I_0 \exp(-t/\tau)$, donde, I_0 es la intensidad al tiempo cero, $I(t)$ es la intensidad en función del tiempo, t es el tiempo y τ es el tiempo de vida.

3.4.8.4 Luminiscencia de las mezclas binarias y ternarias de los complejos de Ln³⁺ 1-6 en polvo a temperatura ambiente

Para estas medidas se utilizó el equipo descrito en la sección 3.5.8. Las mezclas binarias y ternarias se depositaron en bolsas de plástico de 4 × 3 cm bajo condiciones atmosféricas a temperatura ambiente. En la **Tabla 3.3**, se presentan las longitudes de onda de excitación que se utilizaron para obtener los espectros de emisión en la región Visible y NIR de las mezclas binarias (MB) y ternarias (MT) de los complejos de Ln³⁺ **1-6** en polvo a temperatura ambiente. Para las medidas en la región NIR, se utilizó el filtro de 455 nm, mientras que para las medidas en el visible se utilizaron los filtros 335, 400, 420 y 530 nm, en los espectros se indica el filtro utilizado.

Tabla 3.3 Longitudes de onda de excitación (λ_{exc}) para obtener los espectros de emisión en la región Visible y NIR de las mezclas binarias (MB) y ternarias (MT) de los complejos de Ln³⁺ **1-6** en polvo a temperatura ambiente.

| Compuesto | λ_{exc} (nm) para obtener espectros de emisión | |
|-----------------|---|--------------------------|
| | Región Visible | Región NIR |
| MB13-2 | Lámpara de Xe= 294, 310, 372, 375, 378, | Láser= 375 y 405 nm |
| MB13-6 | 380, 383, 385 y 400 nm Láser= 375 y 405 nm | |
| MB23-2 | Lámpara de Xe= 294, 310, 365, 372, 375, | Láser= 375, 405 y 445 nm |
| MB23-6 | 380, 400, 405 y 445 nm Láser= 375, 405 y 445 nm | |
| MB46-2 | Lámpara de Xe= 294, 310, 372, 375, 378, | Láser= 375 y 405 nm |
| MB46-6 | 380, 383, 385 y 400 nm Láser= 375 y 405 nm | |
| MB56-2 | Lámpara de Xe= 294, 310, 365, 372, 375, | Láser= 375, 405 y 445 nm |
| MB56-6 | 380, 400, 405 y 445 nm Láser= 375, 405 y 445 nm | |
| MT123-6 | Lámpara de Xe= 294, 310, 365, 372, 375, | Láser= 375, 405 y 445 nm |
| MT123-10 | 378, 380, 383, 385, 400, 405 y 445 nm Láser= 375, 405 y 445 nm | |
| MT456-6 | Lámpara de Xe= 294, 310, 365, 372, 375, | Láser= 375, 405 y 445 nm |
| MT456-10 | 378, 380, 383, 385, 400, 405 y 445 nm Láser= 375, 405 y 445 nm | |

3.4.9 Análisis por Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)

Las medidas de resonancia paramagnética electrónica (RPE) se realizaron en el Instituto de Química de la UNAM. Se utilizó un espectrómetro Jeol JES-TE300 (JEOL Ltd Tokyo, Japan) el cual se operó en modo Banda-X a una frecuencia modulada de 100 kHz. La calibración externa del campo magnético se realizó usando un gaussómetro de precisión Jeol ES-FC5 (JEOL Ltd. Tokyo, Japan) y un contador de frecuencias de microondas 5350B HP (Hewlett Packard, California, USA). Para sus mediciones a temperatura del ambiente y a 77 K, las muestras Nd-Coligante, Er-Coligante, Yb-FOD, Nd-triflato, Er-triflato, Yb-triflato, **1, 2, 3, 4, 5 y 6** se disolvieron en acetonitrilo, se colocaron en tubos de cuarzo y estos en la cavidad cilíndrica en el modo TE011 del equipo.

Se utilizó el programa ES-IPRITS-TE (JEOLLtd.) para la acumulación y manipulación de los espectros. Los espectros RPE de los compuestos se registraron como una primera derivada. Los datos se guardaron en .txt para posteriormente ser graficados y analizados en el programa Origin 9.1.

3.5 Preparación de los sistemas heterometálicos a partir de los compuestos de coordinación de Ln³⁺ en medio orgánico no polar y atmósfera de nitrógeno para el estudio del proceso up-conversion

3.5.1 Sistemas binarios Nd³⁺: Yb³⁺ y Er³⁺: Yb³⁺

1. Se disolvió en un matraz con boca esmerilada, una porción (~90 %) de cada uno de los complejos de Ln³⁺: **1**, **2**, **4** y **5**, todos por separado, en tolueno (**Sol. A**). Las cantidades en mg, se muestran en la **Tabla 3.4**.
2. Se prepararon por separado soluciones del ~2 y 6% de los complejos de Yb³⁺ (**3** y **6**) en tolueno (**Sol. B**) (ver **Tabla 3.4**).
3. Se agregó gota a gota y como se muestra en la **Tabla 3.4** cada una de las **Sol. B** a las **Sol. A**.
4. Las mezclas de las soluciones se calentaron alrededor de 40 °C en un baño de aceite mineral, bajo agitación magnética y burbujeo de nitrógeno durante 30 min.
5. Después de este tiempo, se detuvo el calentamiento y las mezclas se mantuvieron bajo agitación magnética y flujo de nitrógeno durante 15 min.
6. Cuando el volumen de la solución inicial había disminuido aprox. ~50%, se detuvo la agitación y el flujo de nitrógeno.
7. No se observó la formación de precipitado por lo que la solución se llevó a refrigeración a -5°C durante ~24 h.
8. La solución se concentró casi a sequedad con ayuda de una bomba de vacío a 1×10⁻² Torr.
9. El tolueno remanente se eliminó mediante un tratamiento térmico en la estufa a 50 °C durante 1 h.

Tabla 3.4 Cantidades y porcentajes experimentales para preparar los sistemas binarios Nd³⁺: Yb³⁺ y Er³⁺: Yb³⁺.

| Sistema | Cantidad en mg (porcentaje, %) | |
|---------------|--------------------------------|---------------|
| | Complejo 1 | Complejo 3 |
| MB13-2 | 7.44 (90 %) | 0.18 (2.12 %) |
| MB13-6 | 6.14 (90 %) | 0.43 (6.30 %) |
| MB23-2 | 7.13 (90 %) | 0.18 (2.25 %) |
| MB23-6 | 3.25 (90 %) | 0.21 (5.82 %) |
| MB46-2 | 7.03 (90 %) | 0.16 (2 %) |

— Continuación de la **Tabla 3.4** —

| | | |
|---------------------------|-------------------|-------------------|
| Sistema MB46-6 | Complejo 4 | Complejo 6 |
| | 5.87 (90 %) | 0.40 (6.13 %) |
| Sistema MB56-2 | Complejo 5 | Complejo 6 |
| | 6.88 (90 %) | 0.16 (2.13 %) |
| Sistema MB56-6 | Complejo 5 | Complejo 6 |
| | 5.97 (90 %) | 0.39 (5.88 %) |

3.5.2 Sistemas ternarios Er³⁺: Nd³⁺: Yb³⁺

Los sistemas ternarios se prepararon siguiendo los pasos descritos en el punto 3.5.1. Las cantidades en mg, así como los porcentajes teóricos y experimentales, se enlistan en la **Tabla 3.5**.

Tabla 3.5 Cantidades y porcentajes experimentales para preparar los sistemas ternarios Nd³⁺: Er³⁺: Yb³⁺.

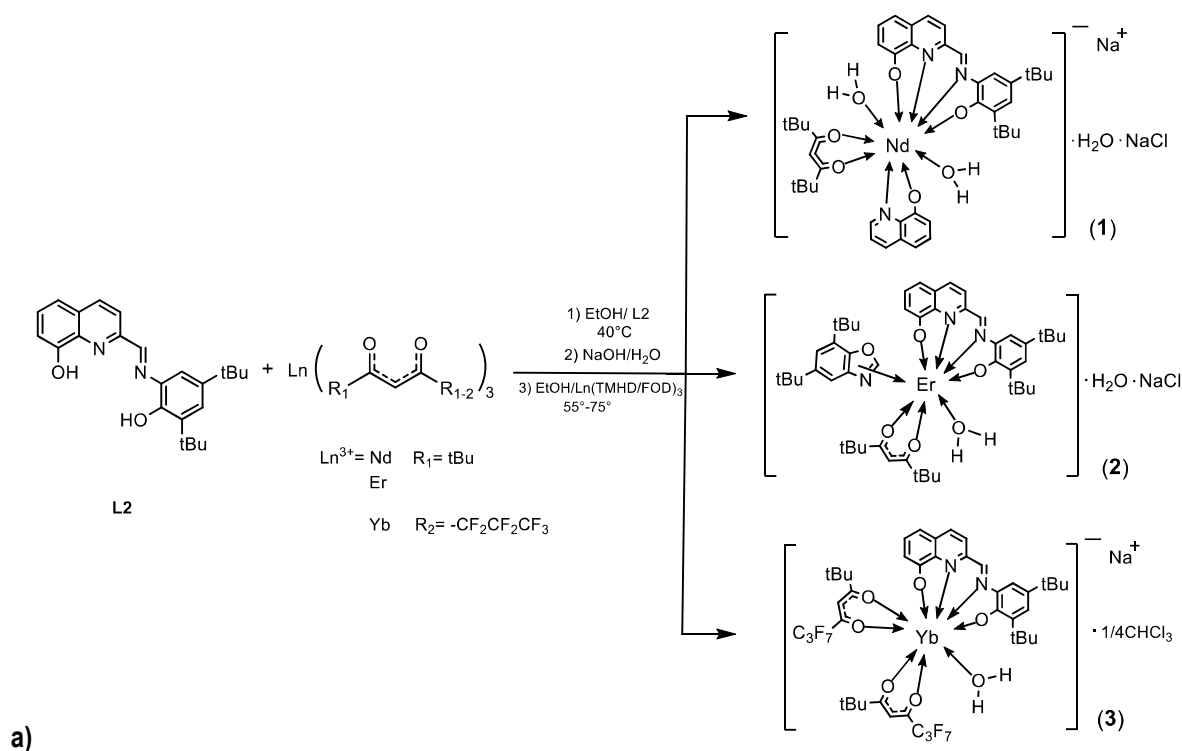
| Sistema | Cantidad en mg (porcentaje, %) | | |
|-----------------------------|---------------------------------------|-------------------|-------------------|
| | Complejo 1 | Complejo 2 | Complejo 3 |
| MT123-6 | 2.87 (20.5 %) | 2.93 (20.93 %) | 0.80 (5.71 %) |
| Sistema MT123-10 | Complejo 1 | Complejo 2 | Complejo 3 |
| | 2.90 (20.71 %) | 3.05 (21.79 %) | 1.47 (10.05 %) |
| Sistema MT456-6 | Complejo 4 | Complejo 5 | Complejo 6 |
| | 2.93 (20.93 %) | 3.05 (21.79 %) | 0.86 (6.14 %) |
| Sistema MT456-10 | Complejo 4 | Complejo 5 | Complejo 6 |
| | 3.01 (21.5 %) | 2.92 (20.86 %) | 1.43 (10.21 %) |

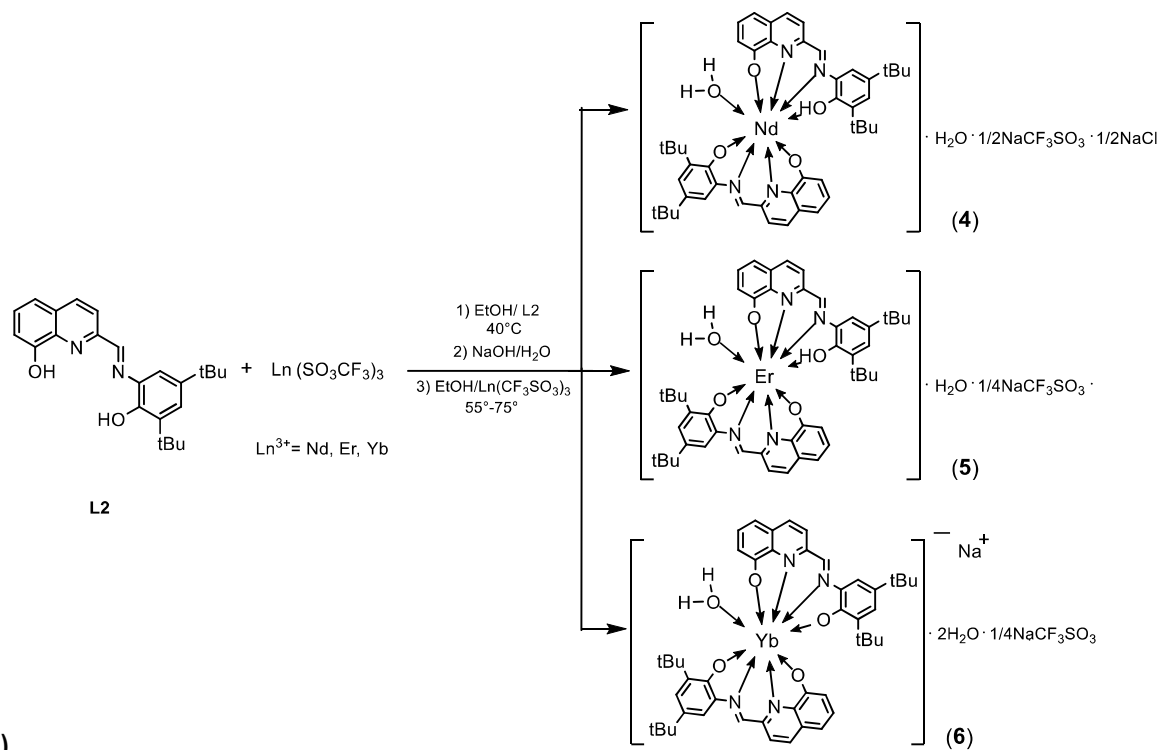
Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo, se presentan y discuten los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación. Es importante mencionar que este proyecto es la continuación de una investigación previa, la cual se desarrolló en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ). Sin embargo, en esta ocasión la experimentación se realizó en el Centro Conjunto de Química Sustentable (CCIQS UAEMéx-UNAM) debido a la restricción del acceso a los laboratorios del ININ por la contingencia sanitaria por COVID-19. Por este motivo, existen variaciones en las condiciones ambientales e instrumentales. Para verificar la formación de los compuestos de coordinación bajo esas condiciones, se repitió la síntesis del complejo ErL2(2O(-1))Nacolib(-)TMHD(Q(-1)) reportado en Somera, 2019.

En la sección de metodología se describió el proceso de síntesis de los compuestos de coordinación que se reportan en este trabajo. En el esquema de la **Fig. 4.1**, se muestran las reacciones que se llevan a cabo en las síntesis.





b)

Fig. 4.1 Esquema de reacción para la síntesis de los complejos de Ln^{3+} con estequiometrías a) $1\text{Ln}^{3+}:1\text{L2}$ y b) $1\text{Ln}^{3+}:2\text{L2}$.

Los resultados de la caracterización y estudio del ligante ((E)-2-(((3,5-di-ter-butil-2-hidroxifenil)imino)metil)quinolin-8-ol)), que en lo adelante se nombrará de manera indistinta como **L2** o QBSchiff-bit-(OH)₂, y erbio tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato), Er-Coligante, fueron retomados de trabajos previos (Proyecto CB-605, 2016-2018; Somera, 2019, Ramírez *et. al.*, 2023). Los complejos obtenidos a partir de Nd-coligante y Er-Coligante fueron purificados mediante dos métodos distintos **a** y **b** (Sección 3.3.4). En ambos casos el rendimiento global de las reacciones fue alrededor del 50 %, el cual es bajo en comparación con compuestos sintetizados previamente dentro de la misma línea de investigación (Vilchis, 2019; Somera, 2019; Ramírez *et. al.*, 2022) o reportados en la literatura con ligantes y coligantes similares (Martín-Ramos, 2014; Wang W.-M., 2017; Wang C., 2017). Para los complejos **3**, **4**, **5** y **6**, se utilizó únicamente el método de purificación de extracción líquido-líquido, $\text{CHCl}_3:\text{H}_2\text{O}$ (1:2). El rendimiento para **3** fue 68 %, mientras que para **4**, **5** y **6** los rendimientos fueron 94, 83 y 87 %. Los complejos sintetizados con estequiometría $1\text{Ln}:1\text{L}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}$, Er e Yb): Nd**L2**col (**1a**), Nd**L2**col (**1b**), Er**L2**col (**2a**), Er**L2**col (**2b**), Yb**L2**FOD (**3**) y estequiometría $1\text{Ln}:2\text{L}$ ($\text{Ln}=\text{Er}$, Nd e Yb): Nd**L2**triflato (**4**), Er **L2**triflato (**5**), Yb **L2**triflato (**6**) y los reactivos (Sección 3.1) se caracterizaron por Espectrofotometría UV-Vis, Análisis Microelemental por Combustión (AE), Espectroscopía Infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR-ATR) en la región de 4000 a 400 cm^{-1} , Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno y Flúor (^1H - y ^{19}F -RMN), Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS), Análisis

Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA-DSC) y Espectrometría de Masas de alta resolución utilizando el método de Electro spray (ESI-MS). Los estudios de Luminiscencia se realizaron en muestras en polvo y solución de CH₃CN a temperatura ambiente en un equipo de alta resolución en la región UV-Vis (350-850 nm) y NIR (800-1600 nm) y Resonancia Paramagnética Electrónica a temperatura ambiente y 77 K (RPE). Los reactivos se analizaron con fines comparativos.

4.1 Contenido elemental porcentual

El contenido elemental porcentual de los reactivos y complejos sintetizados se determinó a través de dos técnicas diferentes, una cuantitativa (AE) y una semicuantitativa (XPS), ya que no todos los elementos pueden ser analizados por un mismo método. En la **Tabla 4.1**, se presentan los resultados obtenidos para **L2**, Nd-Coligante, Er-Coligante, **1** (extracción y lavado) y **2** (extracción y lavado).

Tabla 4.1 Contenido elemental porcentual del **L2**, Nd-Coligante, Er-Coligante, **1** (lavado y extracción) y **2** (lavado y extracción) obtenidos por AE y XPS.

| Compuesto | Fórmula mínima y peso molecular | Elemento | Calculado (%) | Encontrado (%) | |
|----------------------|--|----------|---------------|----------------|-------|
| | | | | AE | XPS |
| Ligante* | C ₂₄ H ₂₈ N ₂ O ₂ 376.50 g/mol Color: amarillo limón | C | 76.57 | 76.15 | 76.59 |
| | | H | 7.50 | 7.38 | |
| | | O | 8.50 | | 8.55 |
| | | N | 7.44 | 7.52 | 6.78 |
| Nd-Coligante | C ₃₃ H ₅₇ O ₆ Nd 694.04 g/mol Color: lila | C | 57.11 | 55.60 | |
| | | H | 8.28 | 8.09 | |
| | | O | 13.83 | | |
| | | Nd | 20.78 | | |
| Er-Coligante* | C ₃₃ H ₅₇ O ₆ Er 717.06 g/mol Color: rosa | C | 55.27 | 54.19 | -- |
| | | H | 8.01 | 7.85 | |
| | | O | 13.39 | | 13.66 |
| | | Er | 23.33 | | 23.33 |
| 1a | [C ₄₄ H ₅₁ O ₅ N ₃ NdNa·2H ₂ O]·H ₂ O·NaCl 981.61 g/mol dímero: 1844.5510 g/mol Color: Café rojizo Rendimiento < 50% | C | 53.84 | 53.96 | -- |
| | | H | 5.85 | 5.84 | |
| | | O | 13.04 | | 13.05 |
| | | N | 4.28 | 3.93 | 4.71 |
| | | Nd | 14.69 | | 15.62 |
| | | Na | 4.68 | | |
| | | Cl | 3.61 | | |
| 1b | [C ₄₄ H ₅₁ O ₅ N ₃ NdNa·2H ₂ O]·H ₂ O·NaCl 981.61 g/mol dímero: 1844.5510 g/mol Color: Café rojizo Rendimiento < 50% | C | 53.84 | 51.24 | |
| | | H | 5.85 | 5.60 | |
| | | O | 13.04 | | |
| | | N | 4.28 | 3.68 | |
| | | Nd | 14.69 | | |
| | | Na | 4.68 | | |
| | | Cl | 3.61 | | |
| 2a | [C ₅₀ H ₆₆ O ₅ N ₃ Er·H ₂ O]·H ₂ O·NaCl 1050.81 g/mol | C | 57.15 | 55.80 | 54.38 |
| | | H | 6.71 | 6.57 | |
| | | O | 10.66 | | -- |

— Continuación de la **Tabla 4.1** —

| | | | | | |
|-----------|---|-----------|-------|-------|-------|
| | Color: Café rojizo Rendimiento < 50% | N | 3.99 | 3.63 | 3.52 |
| | | Er | 15.92 | | 14.57 |
| | | Na | 2.19 | | |
| | | Cl | 3.37 | | |
| 2b | [C ₅₀ H ₆₆ O ₅ N ₃ Er·H ₂ O]·H ₂ O·NaCl 1050.81 g/mol Color: Café rojizo Rendimiento < 50% | C | 57.15 | 55.61 | |
| | | H | 6.71 | 6.28 | |
| | | O | 10.66 | | |
| | | N | 3.99 | 3.60 | |
| | | Er | 15.92 | | |
| | | Na | 2.19 | | |
| | | Cl | 3.37 | | |

* Valores retomados de Proyecto CB-605, 2016-2018 (**L2**) y Somera, 2019 (Er-Coligante). (--)No confiables por esta técnica

El porcentaje elemental de Nd, C, H, O, N, Cl y Na encontrados en el complejo **1a** rindió para la fórmula mínima [C₄₄H₅₁O₅N₃NdNa·2H₂O]·H₂O·NaCl que sugiere la coordinación al Nd³⁺ de un **L2** desprotonado (**L2(2O(-1))**), un grupo quinolinato (**Q(-1)**) proviene de la descomposición de **L2** (Ramírez, et. al., 2023), un grupo **TMHD(-1)** neutralizado con un ion Na⁺ y 3 moléculas de agua, obteniéndose un compuesto de coordinación eléctricamente neutro y soluble en solventes poco polares (ej. CHCl₃ (4.1 D)) y muy poco polares (ej. Tolueno (2.4 D)). Además, se identificó la presencia de tres moléculas de agua de hidratación. La diferencia del porcentaje elemental calculado vs. encontrado en **1a** de C, H y N es menor al 0.5 %, mientras que en **1b** el C varía 2.6 %, éste último se encuentra dentro de los valores permitidos lo cual indicó que, independientemente del método de purificación, se obtiene el mismo compuesto de coordinación.

El contenido elemental porcentual encontrado de C e H en el complejo **2a** es mayor al reportado en el complejo Er**L2(2O(-1))**Nacolig (-)TMHD(Q(-1)) (Somera, 2019), mientras que el % de N es menor, lo cual sugiere que, bajo las condiciones experimentales de este trabajo (**sección 3**), se obtiene un complejo diferente al reportado por Somera, 2019. La fórmula mínima propuesta: [C₅₀H₆₆O₅N₃Er·H₂O]·H₂O·NaCl, presentó diferencias entre los porcentajes de C, H, N calculados y los encontrados con un máximo de 1.35% para **2a** y 1.54% para **2b** (ver **Tabla 4.1**), lo cual sugirió la presencia en el compuesto de un **L2(2O(-1))**, un grupo **TMHD(-1)**, un grupo 5,7-di-ter-butilbencioxazol, proveniente de la descomposición de **L2** (Vilchis, 2017; Ramírez, et. al., 2023), un Er³⁺ y 2 moléculas de agua. Los ligantes **L2(2O(-1))** y **TMHD(-1)** dieron lugar a la formación de un complejo neutro de Er³⁺, lo cual se corroboró por su solubilidad en solventes poco polares (ej. CHCl₃ (4.1 D)) y muy poco polares (ej. Tolueno (2.4 D)).

El rendimiento de las reacciones de los complejos puros **1-2a** es superior que el calculado en **1-2b** debido a la solubilidad media de los complejos en éter etílico, solvente que se utiliza en el método de purificación **b** (sección **3.3.4**). Los compuestos **3**, **4**, **5** y **6** únicamente se purificaron por extracción líquido-líquido, CHCl₃:H₂O (1:2).

Capítulo 4: Resultados y discusión

En la **Tabla 4.2**, se presenta el contenido porcentual de los reactivos Yb-FOD, Nd-triflato, Er-triflato e Yb-triflato y de los complejos **3**, **4**, **5** y **6**. En todos los reactivos se ajustaron con moléculas de agua, cuya presencia se confirma por IR y TGA-DSC. Así la diferencia porcentual del calculado al encontrado fue menor al 1%. Los reactivos fueron adquiridos en Sigma-Aldrich, Merck y en las especificaciones de los reactivos, no se reporta que contengan agua (sección 3.1). Se determinó la presencia de una molécula de agua en Yb-FOD y al menos 9 moléculas de agua para Ln-triflato (Ln= Nd³⁺, Er³⁺, Yb³⁺), esta cantidad de H₂O es la que normalmente se espera en compuestos Ln(SO₃CF₃) que no están en condiciones anhidras ya que son altamente higroscópicos (Seminara y Rizzarelli, 1980).

Para el complejo **3**, se propuso la fórmula mínima: [C₄₄H₄₆YbN₂F₁₄O₆Na·H₂O]·1/4CHCl₃ que indicó la coordinación de un **L2**(2O(-1)) y dos grupos **FOD** al ion Yb³⁺, además de la presencia de una molécula de agua y ¼ de molécula de CHCl₃ remanente del método de purificación. Debido a que el compuesto de coordinación es eléctricamente neutro, la carga de un coligante **FOD** está neutralizada con un ion sodio.

El AE por combustión de los complejos **4**, **5** y **6**, sugirió la presencia de dos ligantes **L2**, donde uno de ellos estaría completamente desprotonado, **L2**(2O(-1)), y el otro parcialmente desprotonado, **L2**(1O(-1)), lo que confirma la estequiometría 1Ln:2**L2**, la presencia de al menos una molécula de agua y fracciones de NaCl (**4**) y NaCF₃SO₃ (**4**, **5** y **6**). Las fórmulas mínimas propuestas fueron: [C₄₈H₅₃NdN₄O₄·H₂O]·H₂O·1/2NaCF₃SO₃·1/2NaCl (**4**), [C₄₈H₅₃ErN₄O₄·H₂O]·H₂O·1/4NaCF₃SO₃ (**5**), [C₄₈H₅₃YbN₄O₄·H₂O]·2H₂O·1/4NaCF₃SO₃ (**6**). En todos los casos, la diferencia elemental porcentual es menor al 3 %. Los compuestos **4-6**, fueron solubles en acetonitrilo, (CH₃CN (5.8 D)), cloroformo (CHCl₃ (4.1 D)) y tolueno (C₇H₈ (2.4 D)), lo que indicó ya que son eléctricamente neutros y confirmó la coordinación de un **L2** parcialmente desprotonado.

Tabla 4.2 Contenido elemental porcentual de Yb-FOD, Nd-triflato, Er-triflato e Yb-triflato y complejos **3**, **4**, **5** y **6**.

| Compuesto | Fórmula mínima y peso molecular | Elemento | Calculado (%) | Encontrado (%) | |
|--------------------|--|-----------|---------------|----------------|-------|
| | | | | AE | XPS |
| Yb-FOD | C ₃₀ H ₃₀ O ₆ YbF ₂₁ ·H ₂ O 1058.56 g/mol Color: blanco | C | 33.47 | 33.49 | 30.30 |
| | | H | 3.00 | 3.27 | |
| | | O | 10.40 | | 8.79 |
| | | Yb | 16.07 | | 15.20 |
| Nd-triflato | C ₃ O ₉ NdF ₉ S ₃ ·9H ₂ O 591.45 g/mol Color: lila | F | 37.06 | | |
| | | C | 4.78 | 4.90 | -- |
| | | H | 2.41 | 2.91 | -- |
| | | O | 38.22 | | |
| | | S | 12.77 | 13.1 | -- |
| | | Nd | 19.14 | | |
| | F | 22.69 | | -- | |

— Continuación de la **Tabla 4.2** —

| | | | | | |
|--------------------|---|-----------|-------|-------|-------|
| Er-triflato | $C_3O_9ErF_9S_3 \cdot 9H_2O$ 614.47 g/mol Color: rosa | C | 4.64 | 4.75 | 4.02 |
| | | O | 37.08 | | 40.86 |
| | | H | 2.34 | 2.74 | |
| | | S | 12.39 | 12.71 | 10.12 |
| | | Er | 21.54 | | 20.00 |
| | | F | 22.02 | | -- |
| Yb-triflato | $C_3O_9YbF_9S_3 \cdot 9H_2O$ 620.25 g/mol Color: blanco | C | 4.61 | 4.72 | 4.23 |
| | | O | 36.81 | | 42.89 |
| | | H | 2.32 | 2.55 | |
| | | S | 12.30 | 12.64 | 11.19 |
| | | Yb | 22.12 | | 22.07 |
| | | F | 21.85 | | -- |
| 3 | $[C_{44}H_{46}O_6N_2YbF_{14}Na \cdot H_2O] \cdot 1/4CHCl_3$ 1208.71 g/mol dímero: 2369.9729 g/mol Color: Morado uva Rendimiento: 68% | C | 43.97 | 45.90 | -- |
| | | H | 4.02 | 4.32 | |
| | | O | 9.27 | | 8.68 |
| | | N | 2.32 | 2.39 | 2.06 |
| | | Yb | 14.32 | | 13.74 |
| | | F | 22.00 | | 20.69 |
| | | Na | 1.90 | | |
| | | Cl | 2.20 | | |
| 4 | $[C_{48}H_{53}O_4N_4Nd \cdot H_2O] \cdot H_2O \cdot 1/2NaCF_3SO_3 \cdot 1/2NaCl$ 1045.48g/mol dímero: 1933.6001 g/mol Color: Café rojizo Rendimiento: 94% | C | 55.71 | 57.96 | 56.78 |
| | | H | 5.50 | 5.75 | |
| | | O | 11.48 | | -- |
| | | N | 5.36 | 5.17 | 5.28 |
| | | S | 1.53 | | 1.63 |
| | | Nd | 13.80 | | 13.78 |
| | | F | 2.73 | | 2.48 |
| | | Cl | 1.70 | | |
| 5 | $[C_{48}H_{53}O_4N_4Er \cdot H_2O] \cdot H_2O \cdot 1/4NaCF_3SO_3$ 996.26 g/mol dímero: 1909.6805 g/mol Color: Morado uva Rendimiento: 83% | C | 58.17 | 60.76 | 54.91 |
| | | H | 5.77 | 6.00 | |
| | | O | 10.84 | | -- |
| | | N | 5.62 | 5.54 | 5.02 |
| | | S | 0.8 | | |
| | | Er | 16.79 | | 16.50 |
| | | F | 1.43 | | 1.59 |
| | | Na | 0.58 | | |
| 6 | $[C_{48}H_{52}O_4N_4YbNa \cdot H_2O] \cdot 2H_2O \cdot 1/4NaCF_3SO_3$ 1042.04 g/mol dímero: 1987.67.21 g/mol Color: Morado uva Rendimiento: 87% | C | 55.61 | 57.07 | 53.15 |
| | | H | 5.61 | 5.68 | |
| | | O | 11.9 | | 9.43 |
| | | N | 5.38 | 5.23 | 4.99 |
| | | S | 0.77 | | 0.80 |
| | | Yb | 16.61 | | 15.87 |
| | | F | 1.37 | | -- |
| | | Na | 2.76 | | |

(--)*No confiables por esta técnica.*

4.2 Análisis por Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis)

4.2.1 Seguimiento de la formación de los compuestos de coordinación a través del análisis UV-Vis de las soluciones provenientes de la síntesis

Siguiendo la metodología de un trabajo previo (Somera, 2019), se sintetizó el compuesto de coordinación de erbio formado con el ligante **L2** (amarillo limón) y Er-Coligante (rosado) bajo condiciones instrumentales y ambientales diferentes (sección 3.3). El complejo puro, sólido de color rojizo-oscuro Después de purificar y concentrar el complejo, se obtuvo un sólido rojizo-oscuro se disolvió en acetonitrilo y se obtuvo su espectro UV-Vis (**Fig. 4.2a**). Se observa que la forma espectral del complejo sintetizado en este trabajo con respecto al reportado (**Fig. 4.2b**) son diferentes, no se define la banda de absorción alrededor de 545 nm asociada a una banda de transferencia de carga de ligante a metal (LMCT, por sus siglas en inglés) (Cotton y Wilkinson, 1969; Huheey, 1993) y cuya presencia se debe a la formación de compuestos de coordinación de lantánidos con ligantes orgánicos que contienen grupos imina y derivados de quinolinas (Shavaleev *et. al.*, 2008; Bünzli, y Eliseeva 2013; Zhang Q. *et. al.*, 2019). Diferentes factores pudieron influir para que no se llevará a cabo la formación del complejo esperado, entre ellos, las impurezas de Cl⁻ en el Er-Coligante, el NaOH utilizado y las condiciones experimentales que se tuvieron que adaptar para poder realizar la síntesis.

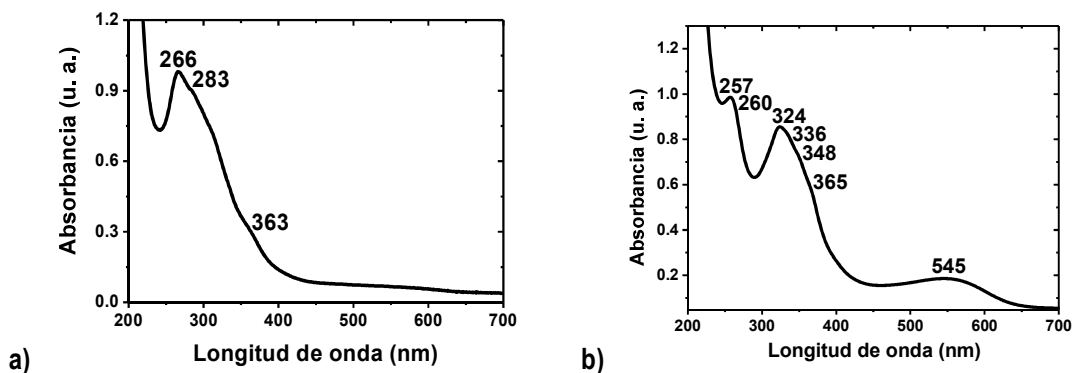


Fig. 4.2 Espectros de absorción UV-Vis en acetonitrilo de los complejos de erbio formados a partir de **L2** y Er-Coligante sintetizados en **a)** CCIQS utilizando NaOH de la marca Fermont (4.32×10^{-5} M) y **b)** ININ utilizando NaOH de la marca Baker (1.42×10^{-4} M), ambos a temperatura ambiente en una solución recién preparada.

Para confirmar la formación de los compuestos de coordinación de las soluciones provenientes de la síntesis, se midieron los espectros UV-Vis en el medio acuoso-orgánico directamente o diluido en etanol en soluciones recién preparadas. Los espectros de los complejos **1**, **2**, **3**, **4**, **5** y **6** se presentan en el orden en la **Fig. 4.3**. En todos los casos es posible observar la banda LMCT entre 450—650 nm, donde la longitud de onda máxima se señala en los espectros respectivos.

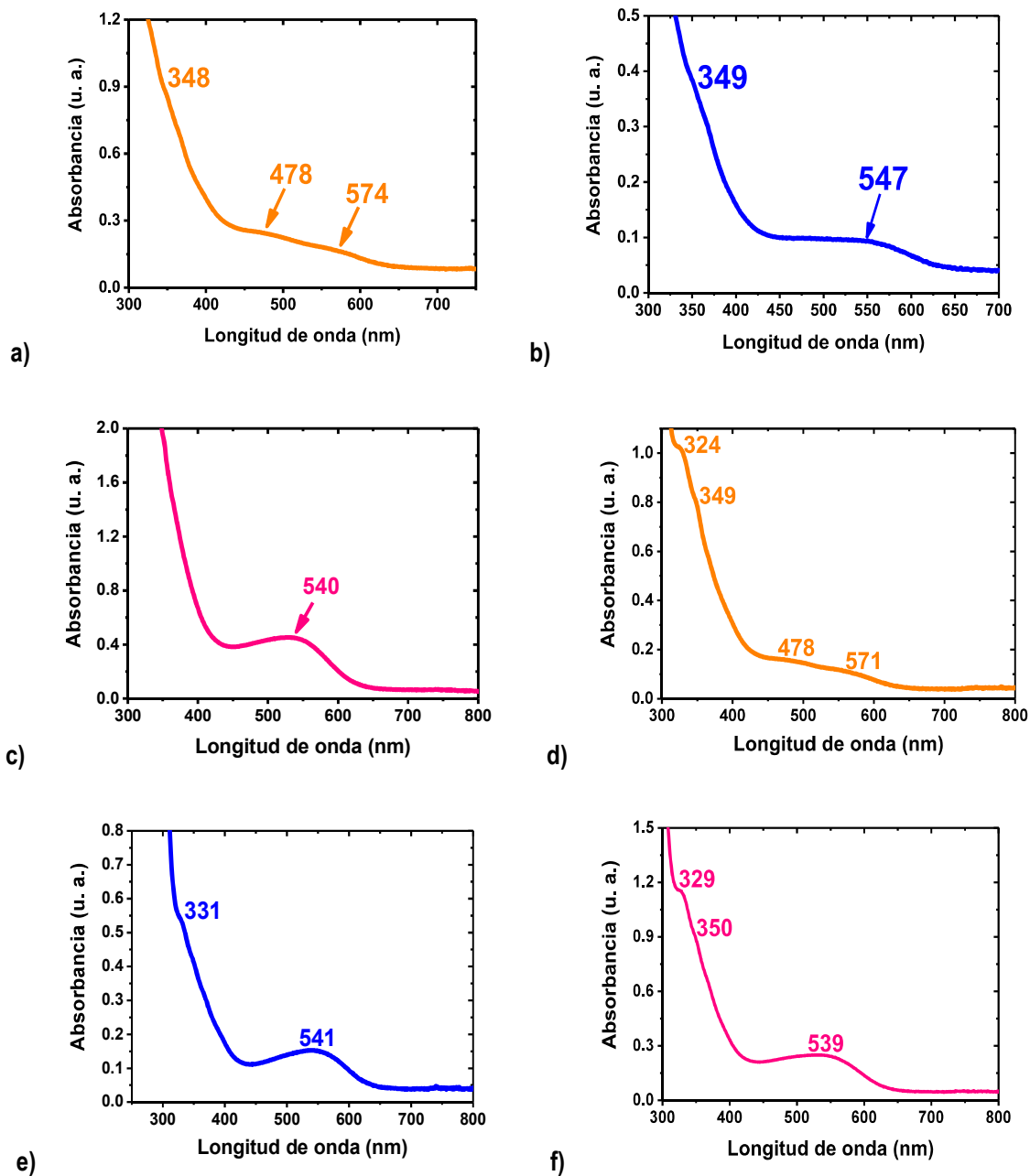


Fig. 4.3 Espectros de absorción UV-Vis en EtOH de los licores madre de **a)** 1 (1.25 %), **b)** 2 (2.5 %), **c)** 3 (2.5 %), **d)** 4 (2.5 %), **e)** 5 (2.5 %) y **f)** 6 (2.5 %) a temperatura ambiente en soluciones recién preparadas.

4.2.2 Caracterización de los reactivos y complejos sintetizados

En la **Fig. 4.4**, se presentan los espectros UV-Vis del **a)** L2, **b)** Er-Coligante y **c)** Nd-Coligante en soluciones recién preparadas.

Capítulo 4: Resultados y discusión

Las transiciones electrónicas asociadas a las bandas de absorción en los espectros UV-Vis de **L2** y Er-coligante, se discutieron en un trabajo previo y se asocian, yendo de mayor a menor energía (menor a mayor longitud de onda, nm), en el ligante **L2** (**Fig. 4.4a**) a las transiciones $n \rightarrow \sigma^*$ de los hidroxilos (-OH), $\pi \rightarrow \pi^*$ y los grupos fenilos (-C=C-) y $n \rightarrow \pi^*$ de los grupos imina presentes en la molécula (González, et. al., 2018) y en Er-Coligante a las transiciones del grupo enol (-C=C-O) y ceto (C-C=O) del β -dicetonato (**4.4b**) (ININ, Proy. CB-605, 2016-2018, Somera, 2019, Ramírez, et. al., 2022). En la **Fig. 4.4c**, se presenta el espectro UV-Vis de Nd-Coligante en el cual se observa una sola banda de absorción definida y centrada a 277 nm. En comparación con el espectro UV-Vis de Er-Coligante, la banda corresponde a la transición del tautómero enol (-C=C-O), conformación que predomina en solución de acetonitrilo (Murthy, et. al. 1962; Baek et. al. 2010).

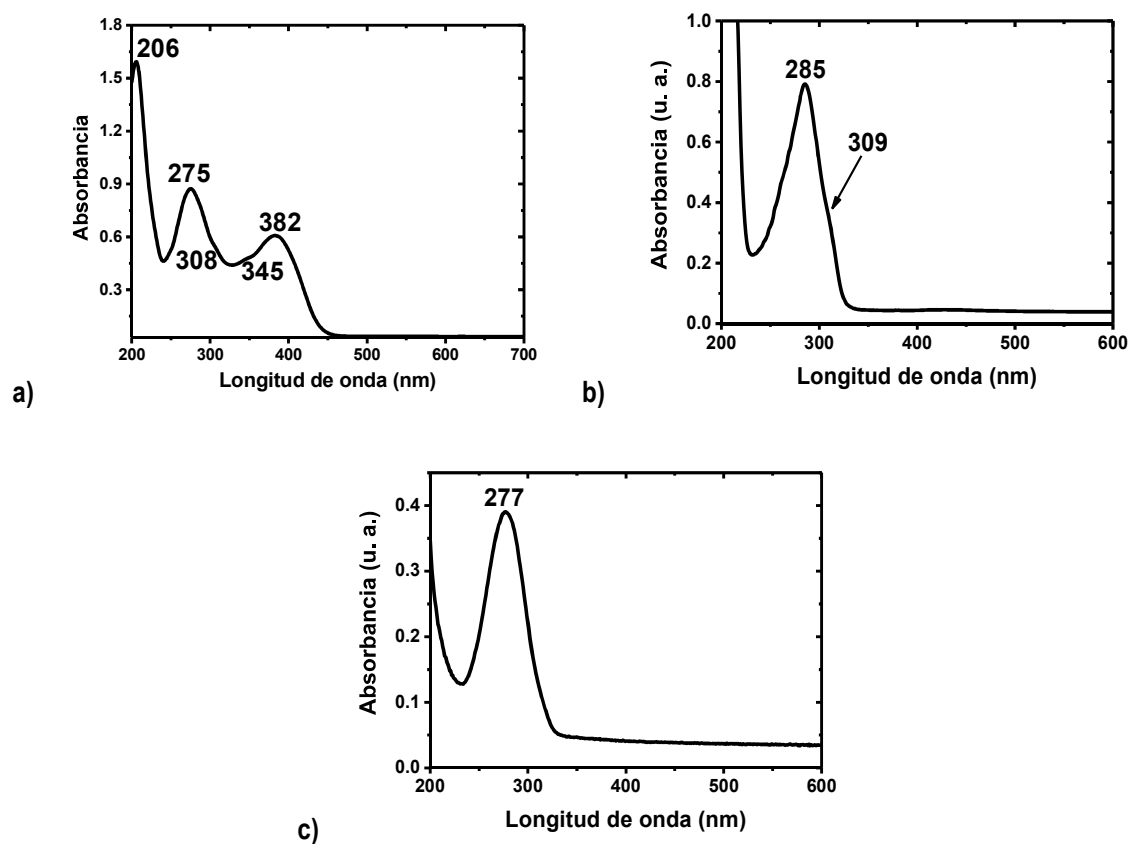
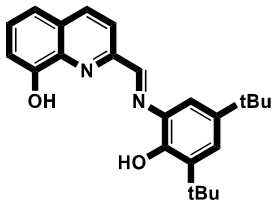
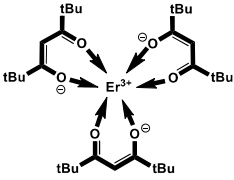
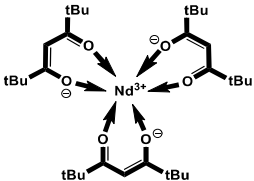


Fig. 4.4 Espectros de absorción UV-Vis en acetonitrilo de **a)** **L2** (1.81×10^{-4} M), **b)** Er-Coligante (5.18×10^{-5} M) y **c)** Nd-Coligante (2.25×10^{-5} M) a temperatura ambiente en soluciones recién preparadas.

En la **Tabla 4.3**, se presentan las longitudes de onda de absorción, las absorbancias y los coeficientes de absorción molar de los reactivos **L2**, Er-Coligante y Nd-Coligante.

Tabla 4.3 Longitudes de onda máxima de absorción, absorbancias y coeficientes de absorción molar de **L2** (1.81×10^{-4} M) libre, Er-Coligante (5.18×10^{-5} M) y Nd-Coligante (2.25×10^{-5} M) en acetonitrilo.

| Molécula | Longitud de onda (nm) | Absorbancia | Coefficiente de absorción molar (ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$) |
|--|-----------------------|-------------|--|
|  <p>L2</p> | 206 | 1.5588 | 8631 |
| | 275 | 0.8391 | 4646 |
| | 308 ^h | 0.4954 | 2746 |
| | 345 ^h | 0.4388 | 2430 |
| | 382 | 0.5740 | 3178 |
|  <p>Er-Coligante</p> | 285 | 0.7905 | 15261 |
| | 309 | 0.3581 | 6913 |
|  <p>Nd-Coligante</p> | 277 | 0.3904 | 16462 |

^h señal que se observa como hombro

En la **Fig. 4.5**, se presentan los espectros de absorción de los complejos **1** y **2** puros. En ambos espectros, se observa entre 225—425 nm una banda ancha y estructurada. Las bandas a 265 y 268 nm y hombros a 273 y 276 nm, respectivamente, se asocian a las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ de los grupos fenolatos del derivado quinolínico y Base de Schiff coordinados. Las transiciones electrónicas $n \rightarrow \pi^*$ de los grupos imina presentes en los complejos se revelan como hombros. En **1**, los hombros se ubican a 307, 334 y 368 nm, mientras que en **2**, se presentan a 321 y 366 nm. Esto sustenta lo discutido en AE (ver **Capítulo 4**, Sección **4.1**), los compuestos **1** y **2** son diferentes y las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ se asocian con los grupos imina ($-HC=N-$, $-C=N-$) del **L2(2O(-1))** y aquellos provenientes del 5,7-di-ter-butilbencioxazol y 8-quinolinato (Ballardini, *et. al.*, 1986), respectivamente, fueron identificados en trabajos previos y surgen de la descomposición del **L2** en el medio de reacción (Vilchis, 2019; Somera, 2019). El desplazamiento hipsocrómico de estas transiciones electrónicas, con respecto al **L2** libre ($n \rightarrow \pi^*$, 382 nm), se debe a la fuerte coordinación de **L2(2O(-1))** y 8-quinolinato al Nd^{3+} y **L2(2O(-1))** y 5,7-di-ter-butilbencioxazol al Er^{3+} en los complejos **1** y **2** (ININ, Proy. CB-605, 2016-2018; Vilchis, 2019; Somera, 2019). Debido a la forma espectral compleja de los espectros UV-Vis, se puede asumir que existe al menos un grupo **TMHD(-1)** coordinado al centro metálico, ya que las transiciones asociadas a este grupo se traslapan con las del **L2(2O(-1))** coordinado (ININ, Proy. CB-605, 2016-2018, Somera, 2019, Ramírez,

et. al., 2022). Se observa una banda no resuelta con máximos a 465 y 552 nm (1) y una banda a 545 nm (2) asociadas a la LMCT.

En compuestos de coordinación de lantánidos la LMCT con ligantes que contienen grupos imina y derivados quinolínicos se ha ubicado entre 400–555 nm (Shavaleev *et. al.*, 2008; Bünzli, y Eliseeva 2013), mientras que González, *et. al.*, reportó en 2018 el intervalo de 445–498 para una serie de complejos de metales de transición con un ligante análogo a L2 sin grupos *tert*-butilo (González, *et. al.*, 2018). Las diferencias en energía de las bandas de absorción en los espectros UV-Vis de los compuestos **1a** y **1b** y **2a** y **2b** son de alrededor de 1 nm y, por lo tanto, se puede asumir que se obtiene el mismo compuesto independientemente del método de purificación empleado (Ver Anexo I: Fig. A1.A y Tabla A1.1).

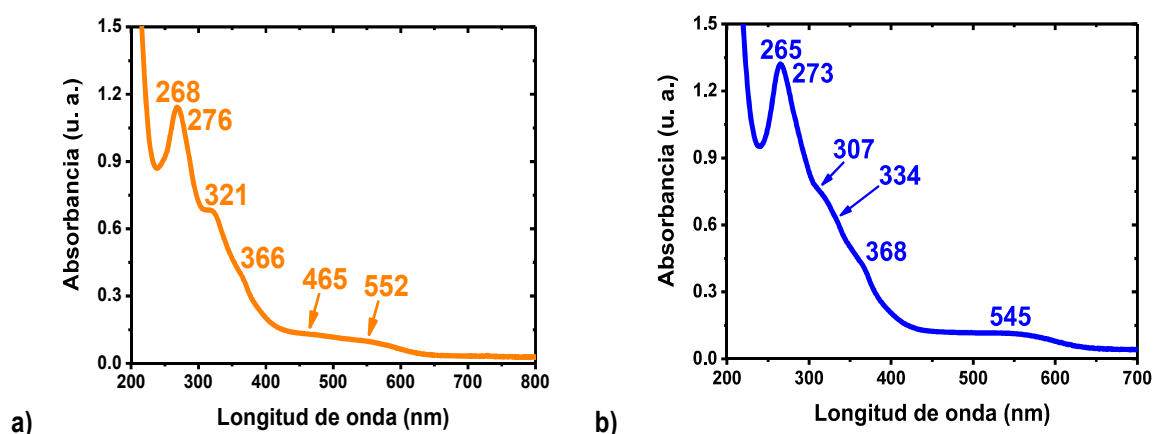


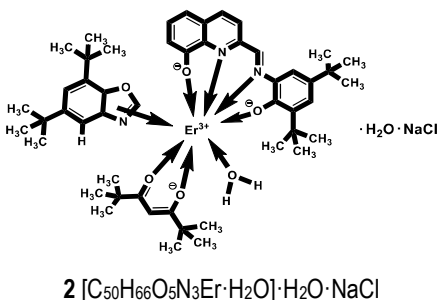
Fig. 4.5 Espectro de absorción UV-Vis a temperatura ambiente en acetonitrilo de los compuestos de coordinación puros **a)** **1** (1.64×10^{-4} M) y **b)** **2** (1.63×10^{-4} M).

En la **Tabla 4.4**, se presentan las longitudes de onda de absorción, las absorbancias y los coeficientes de absorción molar de los compuestos **1** y **2** }

Tabla 4.4 Longitudes de onda máxima de absorción, absorbancias y coeficientes de absorción molar de los complejos **1** (1.64×10^{-4} M) y **2** (1.63×10^{-4} M) en acetonitrilo.

| Molécula | Longitud de onda (nm) | Absorbancia | Coefficiente de absorción molar (ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$) |
|----------|-----------------------|-------------|--|
| | 268 | 1.1380 | 6939 |
| | 276 ^h | 1.0795 | 6582 |
| | 321 ^h | 0.6806 | 4150 |
| | 366 ^h | 0.3772 | 2300 |
| | 465 ^h | 0.1308 | 798 |
| | 552 | 0.0990 | 604 |

— Continuación de la **Tabla 4.2** —

| | | | |
|--|------------------|--------|------|
|  | 265 | 1.3179 | 8085 |
| | 273 ^h | 1.2290 | 7540 |
| | 307 ^h | 0.7760 | 4761 |
| | 334 ^h | 0.6236 | 3826 |
| | 368 ^h | 0.4046 | 2482 |
| 2 [C₅₀H₆₆O₅N₃Er·H₂O]·H₂O·NaCl | 545 | 0.1134 | 696 |

^h señal que se observa como hombro

En la **Fig. 4.6**, se presentan los espectros de absorción del reactivo Yb-FOD y del compuesto **3** puro, ambos en acetonitrilo a temperatura ambiente.

El espectro UV-Vis del Yb-FOD (**Fig. 4.6a**) presenta una única banda de absorción centrada a 291 nm y un semi-hombro alrededor de 313 nm, ambas señales se asocian a la transición electrónica del tautómero enol (-C=C-O) en ambientes químicos ligeramente diferentes. La ausencia de bandas de absorción a menor energía indica que en solución de acetonitrilo el tautómero del β-dicetonato del Yb-FOD que predomina, es la forma enólica (Murthy, et. al. 1962; Baek et. al. 2010).

El espectro UV-Vis del complejo **3** (**Fig. 4.6b**), formado a partir de **L2** e Yb-FOD presenta una banda estructurada entre 220-400 nm. Se observa una banda intensa con un máximo a 290 nm cuya forma espectral contiene bandas del **L2**. La presencia de dos grupos FOD en el complejo enmascaran la del ligante, predominando su banda de absorción. A 248 y 262 nm, se identificaron dos hombros que corresponden a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de los grupos fenolatos tanto del derivado quinolínico como Base de Schiff. A menor energía y como hombros se presentan las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de los grupos imina (-HC=N-, -C=N-) del ligante **L2**(20(-1)) coordinado (García, 2015; Lucas, 2016; González, et. al., 2018). La banda LMCT está centrada a 542 nm y se encuentra dentro del intervalo para compuestos de coordinación de lantánidos con ligantes que contienen grupos imina y derivados quinolínicos (Shavaleev *et. al.*, 2008; Bünzli, y Eliseeva 2013).

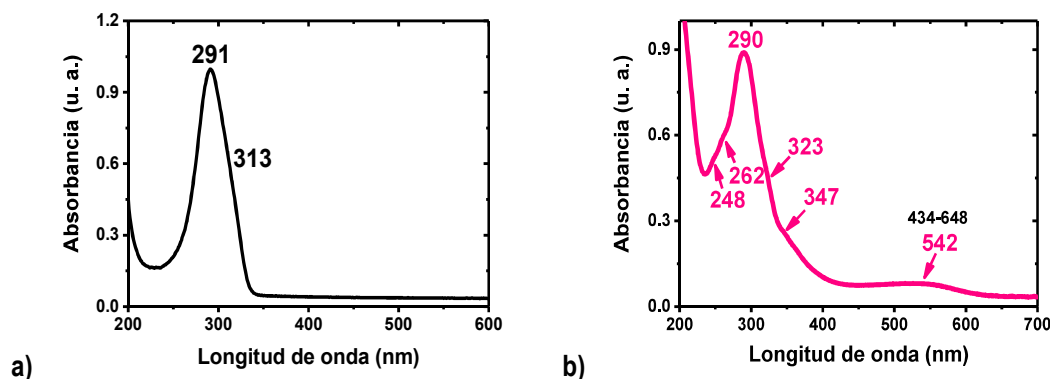
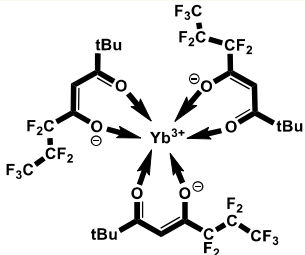
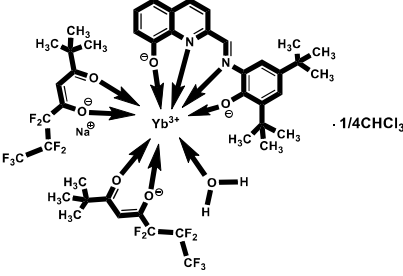


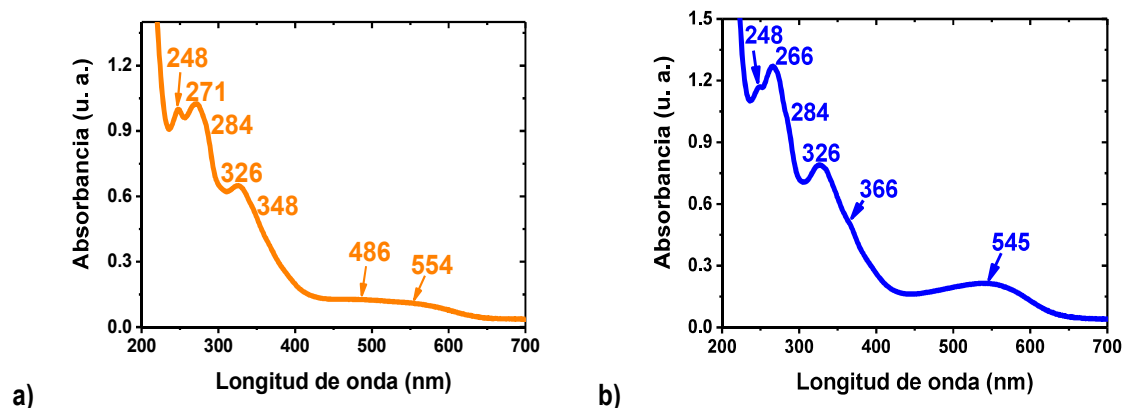
Fig. 4.6 Espectro de absorción UV-Vis a temperatura ambiente en acetonitrilo de **a)** Yb-FOD (1.04×10^{-4} M) y **b)** **3** (1.21×10^{-4} M).

Tabla 4.5 Longitudes de onda máxima de absorción, absorbancias y coeficientes de absorción molar de Yb-FOD (1.04×10^{-4} M) y complejo **3** (1.21×10^{-4} M) en acetonitrilo.

| Molécula | Longitud de onda (nm) | Absorbancia | Coefficiente de absorción molar (ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$) |
|---|-----------------------|-------------|--|
|  | 291 | 0.9942 | 9560 |
| | 313 ^h | 0.5821 | 5597 |
|  3 $[C_{44}H_{46}O_6N_2YbF_{14}Na \cdot H_2O] \cdot 1/4CHCl_3$ | 290 | 0.8882 | 7340 |
| | 347 ^h | 0.2563 | 2118 |
| | 542 | 0.0804 | 664 |

^h señal que se observa como hombro

En la **Fig. 4.7**, se presentan los espectros UV-Vis de los complejos **4**, **5** y **6** con estequiometría $1Ln^{3+}:2L2$. Entre ellos se observa una forma espectral similar independientemente del centro metálico, además de que coincide con espectros UV-Vis de complejos de Er^{3+} con la misma relación estequiométrica (ININ, Proy. CB-605, 2016-2018, Vilchis, 2019).



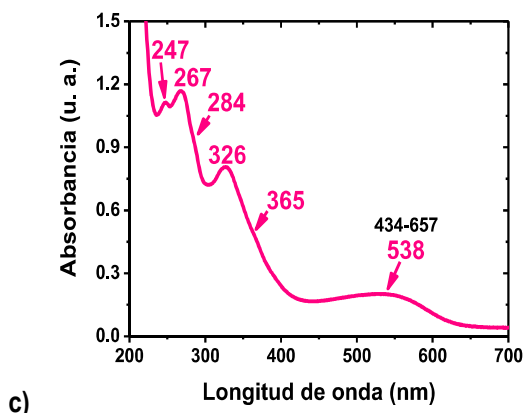
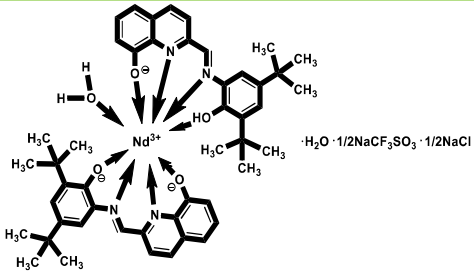
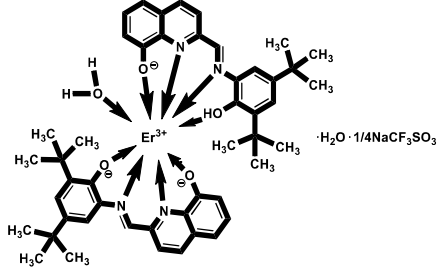
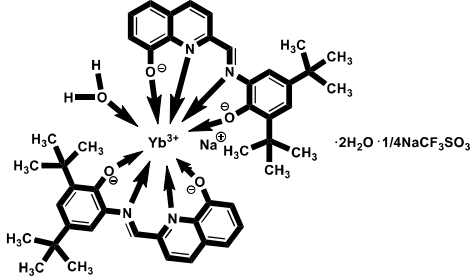


Fig. 4.7 Espectro de absorción UV-Vis a temperatura ambiente en acetonitrilo de los compuestos de coordinación puros **a) 4** (1.54×10^{-5} M), **b) 5** (2.20×10^{-5} M) y **c) 6** (1.20×10^{-5} M).

Para fines prácticos de la discusión de resultados y debido a la similitud que existe entre los espectros UV-Vis, se tomará al compuesto **5** (**Fig. 4.7b**) como representativo de esta serie de complejos. Yendo de mayor a menor energía, se observa una banda de absorción desdoblada con dos longitudes de onda máxima a 248 y 266 nm, las cuales tienen un desplazamiento hipsocrómico de 27 y 9 nm con respecto a la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ de los grupos fenólicos en el **L2** libre, respectivamente. La razón de que está banda se desdoble se puede asociar a la existencia de al menos dos ambientes químicos ligeramente diferentes. Las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de los grupos imina ($-\text{HC}=\text{N}-$, $-\text{C}=\text{N}-$) de dos **L2(2O(-1))** se ubican como un máximo a 326 nm y un hombro alrededor de 366 nm. El desplazamiento de esta transición electrónica es 56 nm hacia mayores energías con respecto al **L2** libre, lo cual indica la fuerte coordinación de los ligantes al centro metálico (García, 2015; Lucas, 2016; González, et. al., 2018). La banda LMCT confirma la formación del complejo y ésta se encuentra dentro del intervalo reportado en la literatura para compuestos de coordinación de Ln^{3+} con ligantes que contienen grupos imina y derivados de quinolinas (Shavaleev et. al., 2008; Bünzli, y Eliseeva 2013) y los reportados previamente en la línea 1 del Departamento de Química del ININ (ININ, Proy. CB-605, 2016-2018; Vilchis, 2019; Somera, 2019; Ramírez, et. al., 2022).

En la **Tabla 4.6**, se presentan las longitudes de onda de absorción, las absorbancias y los coeficientes de absorción molar de los compuestos **4**, **5** y **6**. Es importante destacar el valor del coeficiente de absorción molar de la banda LMCT del complejo **5**, es al menos 12 veces mayor que la del complejo **1**, esto se relaciona con la presencia de más de un **L2(2O(-1))** fuertemente coordinados (ININ, Proy. CB-605, 2016-2018; Vilchis, 2019).

Tabla 4.6 Longitudes de onda máxima de absorción, absorbancias y coeficientes de absorción molar de los complejos **4** (1.54×10^{-5} M), **5** (2.20×10^{-5} M) y **c) 6** (1.20×10^{-5} M) en acetonitrilo.

| Molécula | Longitud de onda (nm) | Absorbancia | Coefficiente de absorción molar (ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$) |
|--|-----------------------|-------------|--|
|  <p>4 $[C_{48}H_{53}O_4N_4Nd \cdot H_2O] \cdot H_2O \cdot 1/2NaCF_3SO_3 \cdot 1/2NaCl$</p> | 24 | 0.9974 | 64766 |
| | 271 | 1.0244 | 66519 |
| | 284 ^h | 0.9232 | 59948 |
| | 326 | 0.6474 | 42039 |
| | 348 ^h | 0.5240 | 34026 |
| | 486 | 0.1254 | 8143 |
|  <p>5 $[C_{48}H_{53}O_4N_4Er \cdot H_2O] \cdot H_2O \cdot 1/4NaCF_3SO_3$</p> | 248 | 1.1684 | 53109 |
| | 266 | 1.2710 | 57773 |
| | 284 ^h | 1.0181 | 46277 |
| | 326 | 0.7897 | 35895 |
| | 366 ^h | 0.5051 | 22959 |
| | 545 | 0.2139 | 9723 |
|  <p>6 $[C_{48}H_{52}O_4N_4YbNa \cdot H_2O] \cdot 2H_2O \cdot 1/4NaCF_3SO_3$</p> | 247 | 1.1134 | 92783 |
| | 267 | 1.1691 | 97425 |
| | 284 | 0.9509 | 79242 |
| | 326 | 0.8064 | 67200 |
| | 365 | 0.4798 | 39983 |
| | 538 | 0.2016 | 16800 |

^h señal que se observa como hombro

4.3 Análisis por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

En la Fig. 4.8, se presenta el espectro FT-IR del ligante L2 en la región normal 4000-400 cm^{-1} , y se comparó con los obtenidos y discutido previamente (ININ, Proy. CB-605, 2016-2018; Vilchis, 2019; Somera, 2019). En la Tabla 4.7 (segunda columna) se dan sus frecuencias vibracionales principales. Las regiones espectrales parciales de 4000-2000 cm^{-1} y 2000-400 cm^{-1} , se presentan en la Fig. A1.2 del Anexo I.

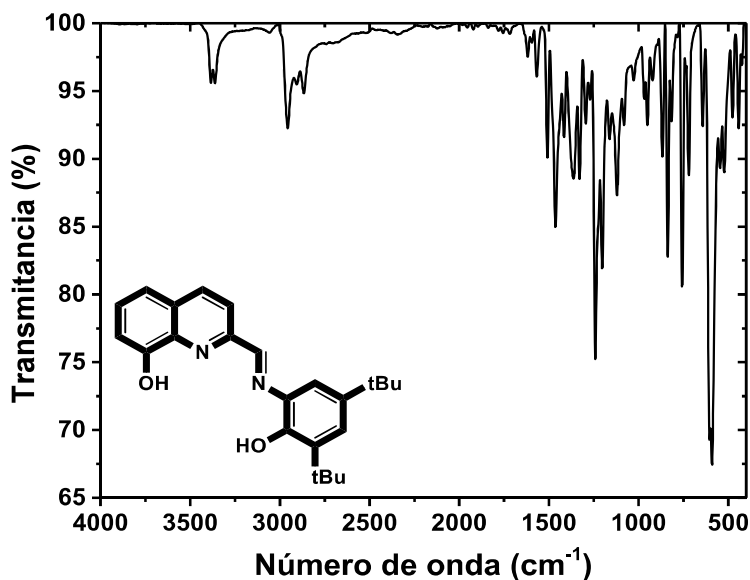


Fig. 4.8 Espectro IR del ligante **L2** en la región 4000-400 cm^{-1} .

Las bandas vibracionales a 3385 y 3362 cm^{-1} , corresponden con el estiramiento oxígeno-hidrógeno ($=\text{CO-H}$) de los grupos fenólicos del ligante **L2**, la presencia de estos grupos se confirma por las bandas de deformación intensas a 605 y 590 cm^{-1} , éstas últimas desaparecen después de que se forma el complejo con Ln-Coligante (Ln= Nd^{3+} , Er^{3+} o Yb^{3+} , coligante= **TMHD** o **FOD**) en el medio acuo-orgánico ya que los protones se remueven y tiene lugar el enlace coordinado $\text{Ln}^{3+}\cdots\text{O}$. Asegurar la desprotonación y coordinación del **L2(2O(-1))** al Ln^{3+} , considerando solo la ausencia de las bandas a mayor energía, puede resultar confuso debido a que los complejos de Ln^{3+} generalmente contienen moléculas de H_2O coordinadas o de la red (Somera, 2019) y/o grupos -OH (Vilchis, 2019). Entre 1640 y 1550 cm^{-1} , se observan tres bandas vibracionales relacionadas con el estiramiento de los grupos imina ($-\text{CH}=\text{N}-$) del **L2**. De acuerdo con la literatura, la de mayor energía corresponde con el derivado base de Schiff de forma $\text{Ar-CH}=\text{N-Ar}$ (1618 cm^{-1}), mientras que a menor energía, y como es característico de derivados de piridina, se observan dos bandas a 1595 y 1568 cm^{-1} , asociadas con el estiramiento $-\text{C}=\text{N}-$ (Sócrates, 2001). Como se discutirá más adelante, las frecuencias vibracionales del estiramiento $-\text{C}=\text{N}-$ después de formar los complejos con Ln^{3+} , sufren desplazamientos a mayor energía debido al carácter iónico del enlace $\text{Ln}^{3+}\cdots\text{N}$, además de que su intensidad también se modifica.

En las Fig. 4.9 y 4.10, se presentan los espectros FT-IR de Nd-Coligante y del complejo **1**, respectivamente, en la región normal completa a) 4000 a 400 cm^{-1} y las regiones parciales b) 4000-2000 cm^{-1} y c) 2000-400 cm^{-1} , para su mejor comprensión y asignación de las frecuencias vibracionales de los grupos funcionales principales.

Capítulo 4: Resultados y discusión

El espectro FT-IR del reactivo Nd-Coligante (**Fig. 4.9**) presenta bandas de intensidad mediana a débil a 2952, 2906 y 2867 cm^{-1} asociadas con el estiramiento asimétrico y simétrico del enlace **C-H** de los grupos metilo de los grupos *t*-butilo. Las vibraciones de deformación de este mismo enlace se identifican a 1455, 1379, 1353 y 953 cm^{-1} (Silverstein et. al, 2005). La ausencia de señales entre 3500-3000 cm^{-1} indica que no hay moléculas de H_2O de hidratación y/o coordinación. Debido a la importancia del grupo β -dicetonato del coligante **TMHD** en la formación del complejo **1**, fue importante identificar las vibraciones de estiramiento **C-C=O** del grupo ceto a 1570 cm^{-1} y **C=C-O⁻** del grupo enol a 1537 cm^{-1} , además de la combinación de éstas con las vibraciones de deformación **C-H** o estiramiento **C-CH₃** (Misumi, et. al., 1967; Pinchas, et. al., 1967; Sócrates 2001) (**Tabla 4.7**). A 411 cm^{-1} , se identifica la deformación del enlace **O-Nd-O** en Nd-Coligante (Misumi, et. al., 1967; Liang et. al., 1970).

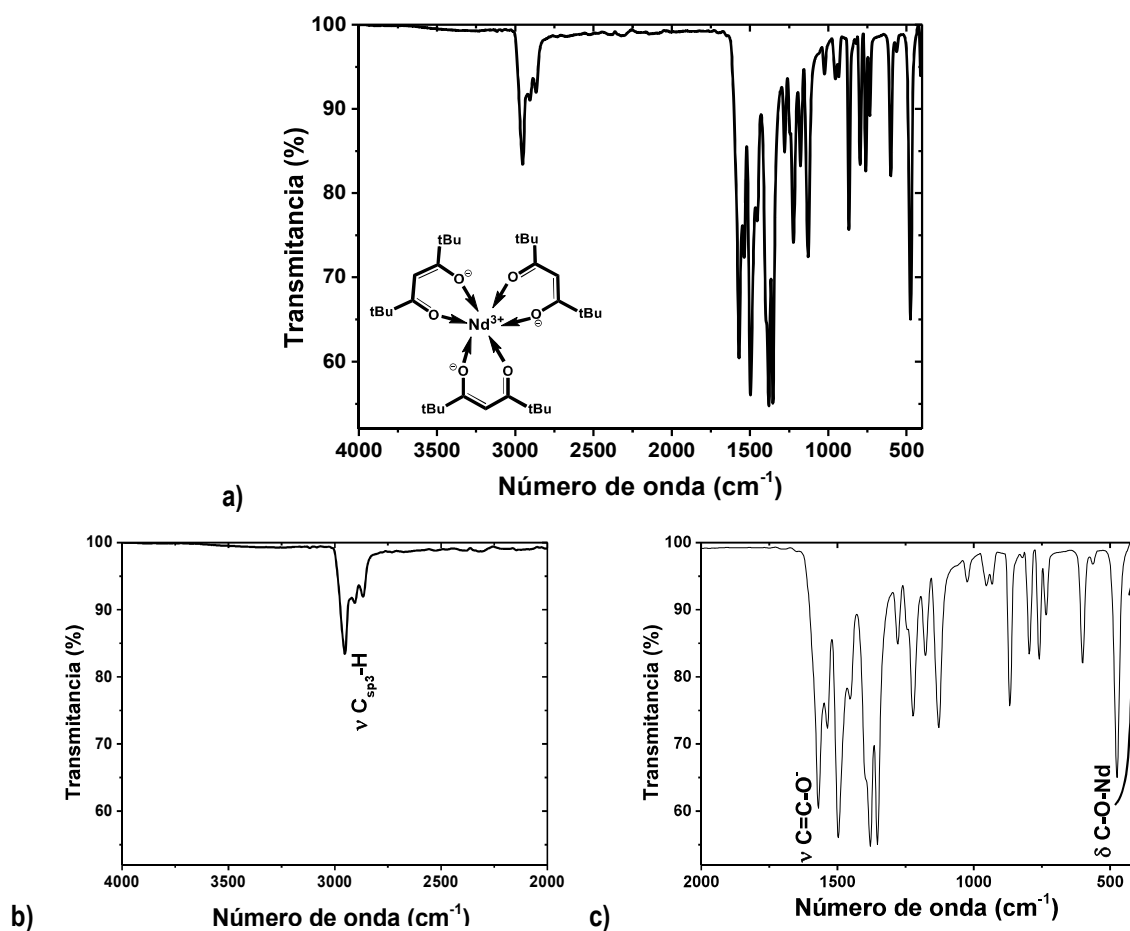


Fig. 4.9 Espectro IR de Nd-Coligante en las regiones **a)** 4000-400 cm^{-1} , **b)** 4000-2000 cm^{-1} y **c)** 2000-400 cm^{-1} .

En la **Fig. 4.10**, se presenta el espectro FT-IR del complejo **1**, en éste es posible identificar la presencia de moléculas de agua de humedad y de coordinación por la banda ancha y débil entre 3600-3200 cm^{-1} , la cual se confirma a 1714 cm^{-1} (Pavia, 2001; Ramirez, *et. al.*, 2017).

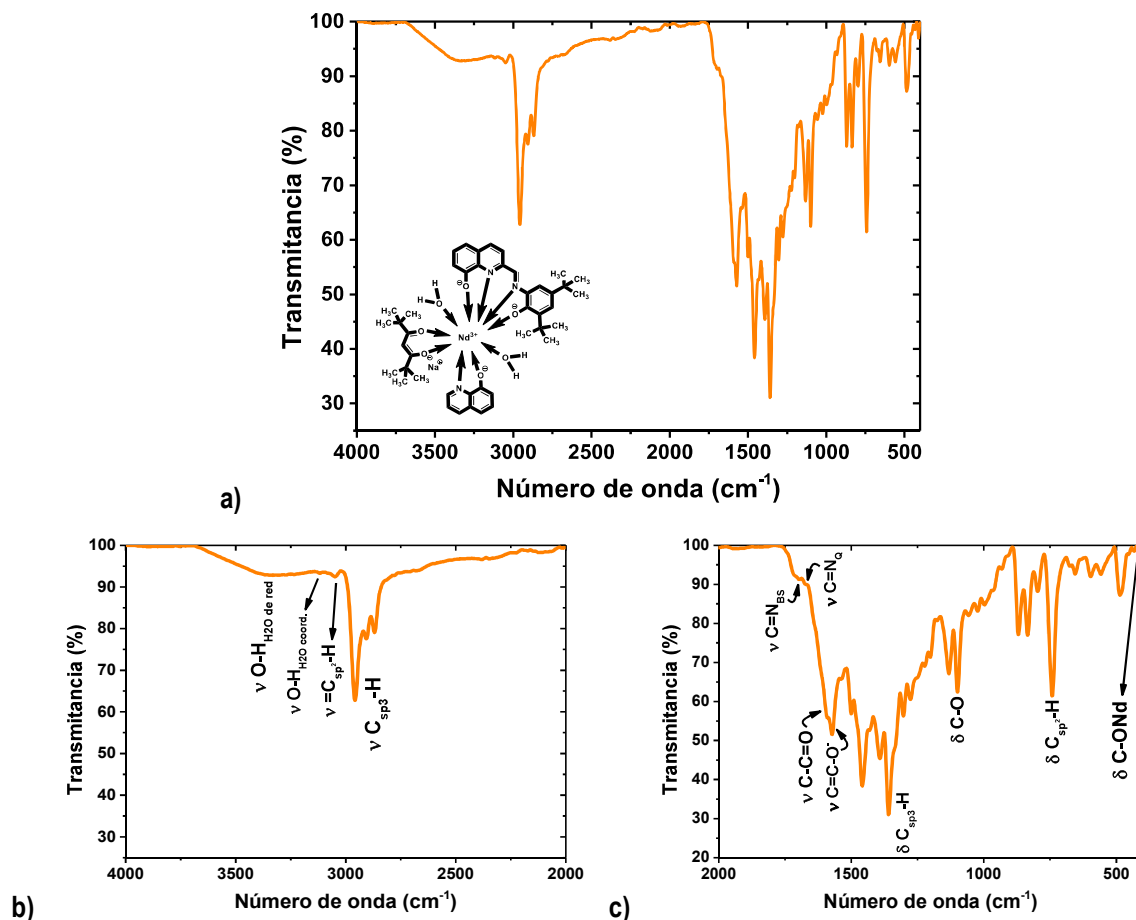


Fig. 4.10 Espectro IR del complejo **1** en las regiones **a)** 4000-400 cm^{-1} , **b)** 4000-2000 cm^{-1} y **c)** 2000-400 cm^{-1} .

Además de la ausencia de las bandas de deformación $=\text{CO}-\text{H}$, otras frecuencias vibracionales que indican la coordinación del ligante a través de los grupos $=\text{C}-\text{O}-$ del **L2**(2O(-1)) se ubican a 675, 655, 632, 596, 523 y 433 cm^{-1} , estas señales disminuyen en intensidad en el espectro FT-IR del complejo **1** con respecto al espectro del **L2** libre (**Fig. 4.8**) (García, 2015; Lucas, 2016; Vilchis, 2019; Somera, 2019).

A 1696 (imina de la base de Schiff coordinada) y 1674 cm^{-1} (imina de grupo quinolínico coordinado) se identificaron las señales de estiramiento de los grupos imina ($-\text{C}=\text{N}=\text{C}-$) correspondientes a los grupos imina del ligante derivado base de Schiff quinolínico, estas señales se desplazaron, en promedio, 80 cm^{-1} a mayor energía (mayor carácter iónico) con respecto al **L2** libre. En la literatura, se reporta el desplazamiento de bandas del grupo imina de un

Capítulo 4: Resultados y discusión

ligante similar a **L2** de entre 27-31 cm^{-1} a menor energía (mayor carácter covalente) cuando éste se coordina a Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} y se asocia a la fuerte coordinación del ligante al centro metálico (González, *et. al.*, 2018). El estiramiento de los grupos ceto y enol de coligante **TMHD**, se ubican a 1589 y 1572 cm^{-1} , respectivamente (Misumi, *et. al.*, 1967), si bien estas frecuencias vibracionales difieren muy poco ($\pm 2 \text{ cm}^{-1}$) en energía en comparación con las encontradas en la **Fig. 4.9**, son una evidencia de la presencia de al menos un grupo **TMHD** en el complejo **1** (Misumi, *et. al.*, 1967; Liang *et. al.*, 1970; Somera, 2019). La deformación del enlace **O-Nd-O** se manifiesta como una banda muy débil a 411 cm^{-1} .

Debido a que las frecuencias vibracionales encontradas en el complejo **1** difieren muy poco en su posición con respecto a las encontradas en **1b** se sustenta lo observado por el AE e indica que se obtuvo el mismo compuesto de coordinación independientemente del proceso de purificación. En la **Tabla 4.7**, se presentan las principales frecuencias vibracionales del **L2**, Nd-Coligante y complejo **1**.

Tabla 4.7 Principales frecuencias vibracionales en el IR de los grupos funcionales seleccionados de los reactivos **L2** y Nd-Coligante y del complejo **1**.

| Grupo funcional | Frecuencias vibracionales en el Infrarrojo normal o medio (cm^{-1}) | | |
|---|--|---|---|
| | Ligante L2 | Nd-Coligante | Complejo 1 |
| =CO-H (estiramiento y deformación) de derivado quinolínico y Base de Schiff | 3385, <i>d</i> ; 3362, <i>d</i> ; 736 _{<i>d</i>} , <i>h-dd</i> ; 720 _{<i>d</i>} fuera del plano, <i>md</i> ; 605 _{<i>d</i>} , <i>ff</i> , 590 _{<i>d</i>} , <i>ff</i> . | | 596 _{<i>e</i>} , <i>dd</i> |
| =C-OH (estiramiento y deformación) de derivado quinolínico y Base de Schiff | 1121 _{<i>e</i>} , <i>md</i> ; 817 _{<i>e</i>} , <i>d</i> ; 642 _{<i>e</i>} , <i>md</i> ; 546 _{<i>e</i>} , <i>md</i> ; 523 _{<i>e</i>} , <i>md</i> ; 442 _{<i>d</i>} , <i>md</i> ; 424 _{<i>d</i>} , <i>d</i> . | | 675 _{<i>e</i>} , <i>dd</i> ; 655 _{<i>e</i>} , <i>dd</i> ; 632 _{<i>e</i>} , <i>h-dd</i> ; 523 _{<i>e</i>} , <i>dd</i> ; 433, <i>dd</i> . |
| C-N=C (estiramiento) Base de Schiff | 1618, <i>dd</i> . | | 1696, <i>d</i> . |
| C-N=C (estiramiento) derivado quinolínico | 1595, <i>dd</i> ; 1568, <i>dd</i> . | | 1674, <i>h-d</i> |
| C-C=O (estiramiento) ceto | | 1497 _{<i>e</i>} C=O + <i>d</i> C-H, <i>ff</i> ; 1454 _{<i>e</i>} C=O + <i>d</i> C-H asim, <i>mf</i> ; 932 _{<i>e</i>} C=O + <i>e</i> C-CH ₃ , <i>dd</i> . | 1589 _{<i>e</i>} ceto, <i>mf</i> ; 1500 _{<i>e</i>} C=O + <i>d</i> C-H, <i>f</i> , 1431, <i>mf</i> . |
| C=C-O (estiramiento) enol | | 1570 _{<i>e</i>} enol, <i>f</i> ; 1537 _{<i>e</i>} C=C, <i>m</i> ; | 1572 _{<i>e</i>} enol, <i>mf</i> ; 1537 _{<i>e</i>} C=C, <i>m</i> . |
| C — C \angle, grupo ceto-enol | | 474 _{<i>d</i>} fuera del plano, <i>f</i> . | 486 _{<i>d</i>} fuera del plano, <i>d</i> ; 478 _{<i>d</i>} fuera del plano, <i>h-d</i> ; 454 _{<i>d</i>} fuera del plano, <i>h-dd</i> . |
| C-O (estiramiento) | | 1178 _{<i>e</i>} , <i>md</i> ; 1128 _{<i>e</i>} , <i>m</i> . | 1132 _{<i>e</i>} , <i>m</i> . |
| Enlace de coordinación O-Nd | | 411 _{<i>d</i>} O-Nd-O, <i>dd</i> . | 411 _{<i>d</i>} O-Nd-O, <i>dd</i> . |
| H ₂ O de la red, de enlace de hidrógeno y de coordinación | | | 3333 _{<i>e</i>} , <i>dd</i> ; 3119 _{<i>e</i>} , <i>dd</i> ; 1714 _{<i>d</i>} , <i>h-dd</i> . |

e, estiramiento; *d*, deformación; *dd*, muy débil; *d*, débil; *md*, medianamente débil; *m*, medio; *mf*, medianamente fuerte; *f*, fuerte; *ff*, muy fuerte; *h*, hombro.

En la **Fig. 4.11**, se muestra el espectro FT-IR de Er-Coligante en la región normal 4000-400 cm^{-1} (este trabajo), y discutido previamente (ININ, Proy. CB-605, 2016-2018; Vilchis, 2019; Somera, 2019). Las regiones parciales de 4000-2000 cm^{-1} y 2000-400 cm^{-1} , se presentan en la **Fig. A1.4** del **Anexo I**.

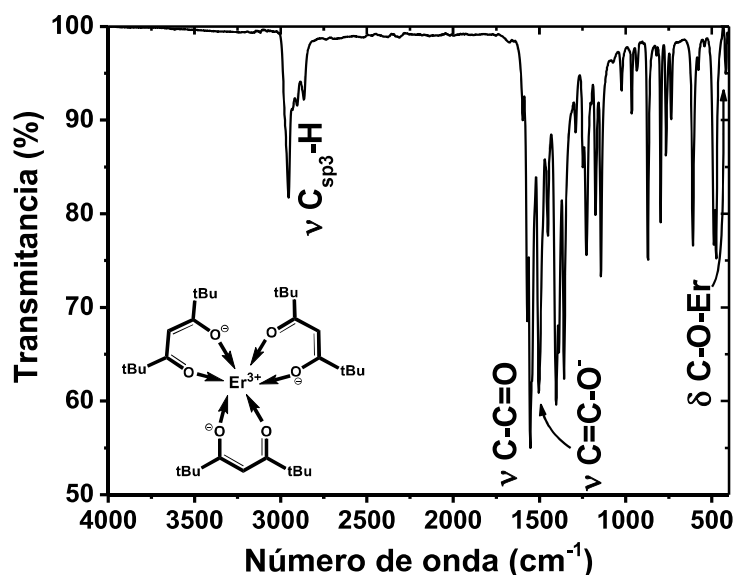


Fig. 4.11 Espectro IR de Er-Coligante en la región a) 4000-400 cm^{-1} , (este trabajo).

En el espectro FT-IR del complejo **2** (Fig. 4.12), las bandas a 677, 654, 635, 603, 593, 525, 518 y 437 cm^{-1} que se asocian al estiramiento y la deformación del grupo $=\text{C}-\text{O}$ cambian en intensidad de medianamente débil a débil y muy débil debido a la coordinación del **L2**(2O(-1)) al Er^{3+} (García, 2015; Lucas, 2016; Vilchis, 2019; Somera, 2019). Las bandas de estiramiento de los grupos imina ($-\text{C}-\text{N}=\text{C}-$) del ligante **L2**(2O(-1)) en el complejo **2**, se ubican a 1701 (imina de la base de Schiff coordinada) y 1675 cm^{-1} (imina de grupo quinolínico coordinado). El desplazamiento promedio de 81 cm^{-1} a mayor energía con respecto a las señales identificadas en el espectro del **L2** libre (Fig. 4.8) se debe a la fuerte coordinación $\text{N}\cdots\text{Er}^{3+}$ y se asocia con el mayor carácter iónico del enlace coordinado (González, *et. al.*, 2018). Como parte de la banda intensa con máximos a 1592 y 1575 cm^{-1} , se observa una señal como hombro a mayor número de onda (1643 cm^{-1}) que se puede asociar con un grupo imina proveniente de un 5,7-di-ter-butilbencioxazol (Vilchis, 2017; Ramírez, *et. al.*, 2023). A través de las frecuencias de vibración a 1592 y 1575 cm^{-1} asociadas con el estiramiento de los grupos ceto y enol, respectivamente, se identificó la presencia de al menos un grupo **TMHD** que se coordinó o permaneció coordinado al Er^{3+} en el complejo **2**, a 1504 y 1431 cm^{-1} se identificó la combinación del estiramiento $\text{C}-\text{C}=\text{O}$ con las vibraciones de deformación $\text{C}-\text{H}$ simétrica y asimétrica, respectivamente (ver **Tabla 4.8**). A 410 cm^{-1} , se identifica la deformación del enlace O-Er-O (Misumi, *et. al.*, 1967; Liang *et. al.*, 1970; Somera, 2019).

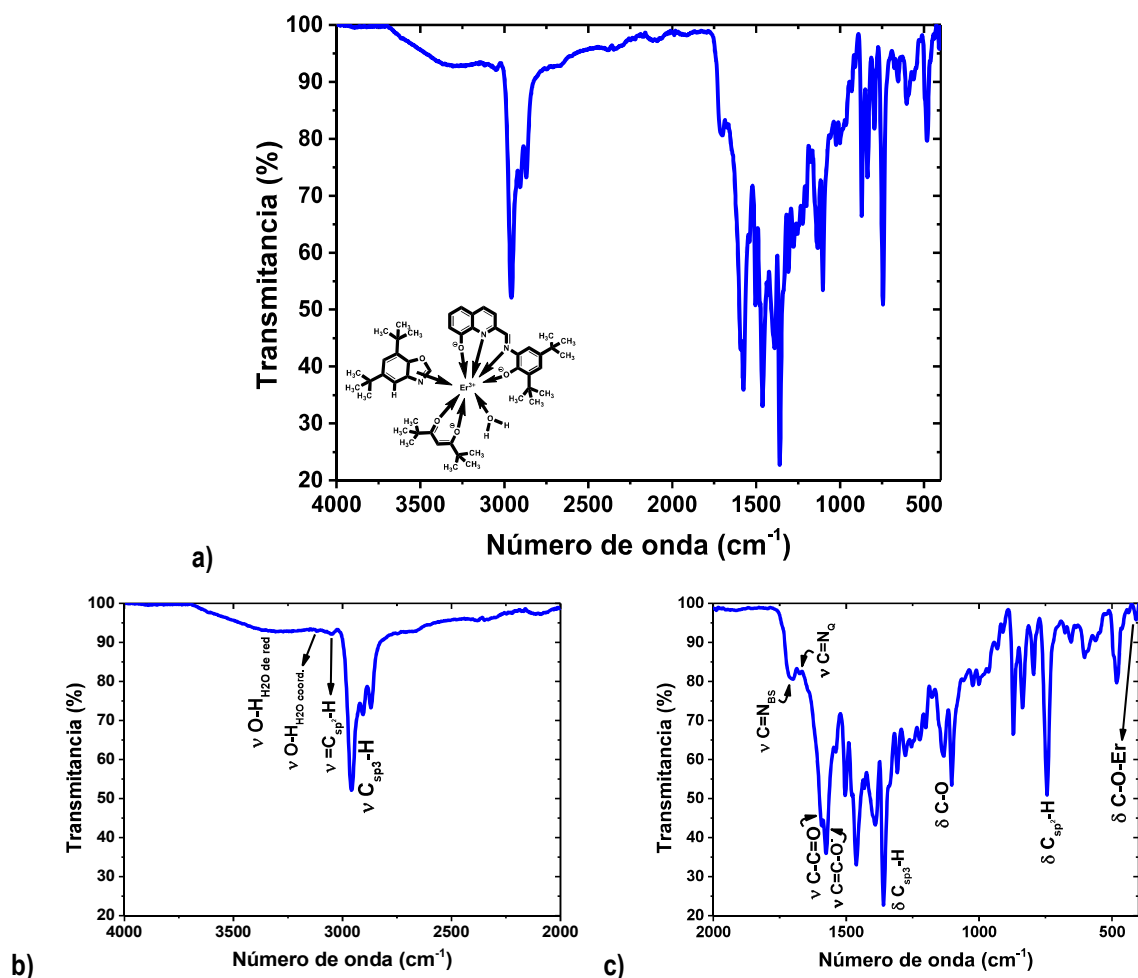


Fig. 4.12 Espectro IR del complejo **2** en las regiones **a)** 4000-400 cm^{-1} , **b)** 4000-2000 cm^{-1} y **c)** 2000-400 cm^{-1} .

En la Fig. A1.5, se presenta el espectro FT-IR del complejo **2b** y el de **2a** en la Fig. 4.12. En la Tabla 4.8, se colectan las principales frecuencias vibracionales del **L2**, Er-Coligante y complejo **2**.

Tabla 4.8 Principales frecuencias vibracionales en el IR de los grupos funcionales seleccionados de los reactivos **L2** y Er-Coligante y del complejo **2**.

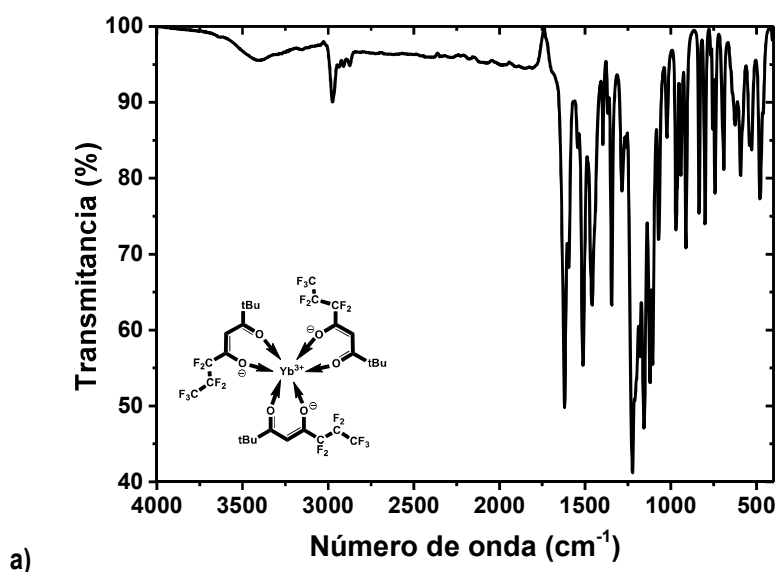
| Grupo funcional | Frecuencias vibracionales en el Infrarrojo normal o medio (cm^{-1}) | | |
|--|---|--------------|--|
| | Ligante L2 | Er-Coligante | Complejo 2 |
| =CO-H (estiramiento y deformación) de derivado quinolínic y Base de Schiff | 3385 _{e, d} ; 3362 _{e, d} ; 736 _{d, h-dd} ; 720 _{d fuera del plano, md} ; 605 _{d, ff} ; 590 _{d, ff} . | | 603 _{e, d} ; 593 _{e, h-d} |
| =C-OH (estiramiento y deformación) de derivado quinolínic y Base de Schiff | 1121 _{e, md} ; 817 _{e, d} ; 642 _{e, md} ; 546 _{e, md} ; 523 _{e, md} ; 442 _{d, md} ; 424 _{d, d} . | | 677 _{e, d} ; 654 _{e, d} ; 635 _{e, d} ; 523 _{e, dd} ; 518 _{e, dd} ; 438 _{d, dd} . |
| C-N=C (estiramiento) Base de Schiff | 1618, dd. | | 1701, d. |
| C-N=C (estiramiento) derivado quinolínic | 1595, dd; 1568, dd. | | 1675, d. |

— Continuación de la **Tabla 4.8** —

| | | |
|--|---|---|
| C-N=C (estiramiento) grupo bencioxazol | | 1643, <i>h-d</i> |
| C-C=O (estiramiento) ceto | 1597 _e ceto, <i>d</i> ; 1504 _e C=O + <i>d</i> C-H, <i>f</i> ; 1199 _e C=O + <i>d</i> CC-H3, <i>d</i> ; 934 _e C=O + <i>e</i> C-CH3, <i>dd</i> . | 1592 _e ceto, <i>f</i> ; 1504 _e C=O + <i>d</i> C-H, <i>f</i> ; 1431 _e C=O + <i>d</i> C-H asim, <i>mf</i> . |
| C=C-O (estiramiento) enol | 1569 _e enol, <i>mf</i> ; 1552 _e C=C, <i>ff</i> ; 1544 _e , <i>h-f</i> ; | 1575 _e enol, <i>f</i> ; 1540 _e C=C, <i>m</i> ; |
| C - C \langle_c^o, grupo ceto-enol | 487 _d fuera del plano, <i>m</i> ; 474 _d fuera del plano, <i>m</i> . | 495 _d fuera del plano, <i>h-d</i> ; 482 _d fuera del plano, <i>d</i> ; 463 _d fuera del plano, <i>h- dd</i> . |
| C-O (estiramiento) | 1174 _e , <i>md</i> ; 1143 _e , <i>m</i> . | 1152 _e , <i>h-md</i> ; 1133 _e , <i>m</i> . |
| Enlace de coordinación O-Er | 418 _d O-Er-O, <i>dd</i> ; 403 _e , <i>dd</i> . | 410 _d O-Er-O, <i>dd</i> . |
| H ₂ O de red y coordinada | | 3300, 3117 _e , <i>dd</i> . |

e, estiramiento; *d*, deformación; *dd*, muy débil; *d*, débil; *md*, medianamente débil; *m*, medio; *mf*, medianamente fuerte; *f*, fuerte; *ff*, muy fuerte; *h*, hombro.

El espectro FT-IR de Yb-FOD, se presenta en la **Fig. 4.13** y las frecuencias de vibración principales se enlistan en la **Tabla 4.9**. Entre 3750 y 3000 cm^{-1} , se observa una banda ancha y débil que corresponde a la vibración de los enlaces **O-H** de moléculas de agua de la red o de cristalización, lo que indica que compuesto es altamente higroscópico (Socrates, 2001; Ramírez, 2017). El estiramiento asimétrico y simétrico del enlace **C-H** de los grupos metilos del grupo *t*-butilo se observa entre 2974-2875 cm^{-1} , mientras que la vibración de deformación de este mismo enlace se idéntica en dos regiones del espectro FT-IR, a 1398-1023 cm^{-1} y 970-754 cm^{-1} (Pavia, 2001). A 1345 y 1121 y 1104 cm^{-1} , se identificaron las frecuencias de vibración de estiramiento del enlace **C-F** de la cadena polifluorada $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ y las señales correspondientes a la deformación **C-F** se ubican a 766, 756, 742, 652, 640 y 625 cm^{-1} (Martín-Ramos, 2014; Bhat, 2019a).



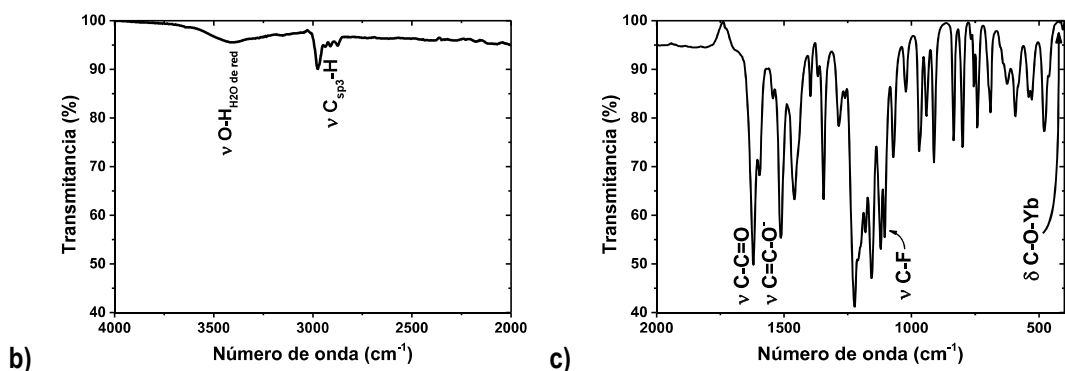
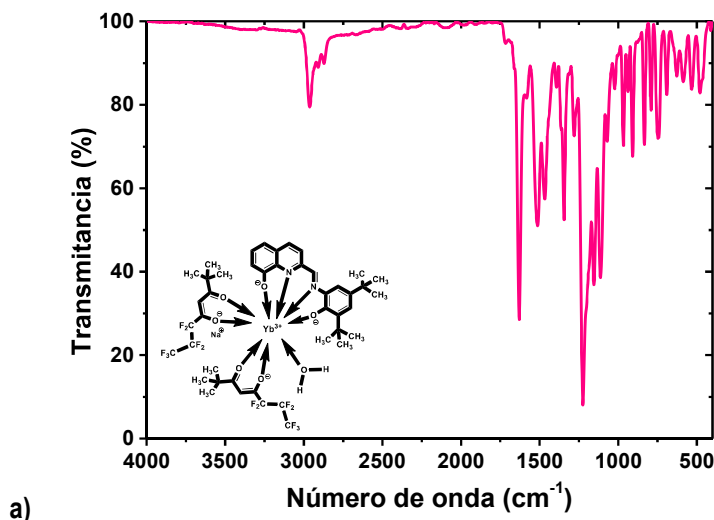


Fig. 4.13 Espectro IR de Yb-FOD en las regiones a) 4000-400 cm⁻¹, b) 4000-2000 cm⁻¹ y c) 2000-400 cm⁻¹.

Las señales a 1620 y 1596 cm⁻¹ corresponden a la vibración de estiramiento **C-C=O** y las bandas a 1543 y 1512 cm⁻¹ corresponden a la vibración de estiramiento **C=C-O** (Misumi, *et. al.*, 1967; Liang *et. al.*, 1970). En comparación con las frecuencias vibracionales asignadas a los grupos ceto y enol en el coligante **TMDH**, en el Yb-FOD el estiramiento del grupo **C-C=O** se desplaza a mayor número de onda y el del grupo **C=C-O** a menor número de onda debido a la presencia de los fluoruros en el coligante **FOD** (-CF₂CF₂CF₃) (Leal, *et. al.*, 2017).

En la **Fig. 4.14**, se presenta el espectro FT-IR del complejo **3**. Este complejo, se concentró ~8 horas más que el resto de los compuestos de coordinación sintetizados por resultar más higroscópico que éstos Sócrates, 2001; Pavia, 2001. La coordinación de **L2(2O(-1))**, se corrobora por la presencia de las bandas a 586, 575 y 532 cm⁻¹, asociadas con el estiramiento **=C-O** (García, 2015; Lucas, 2016; Vilchis, 2019; Somera, 2019). El estiramiento del enlace **-C=N-** de los grupos imina del ligante derivado base de Schiff quinolínico, se presenta como bandas a 1660 cm⁻¹ (imina de la Base de Schiff coordinada) y a 1582 cm⁻¹ (imina del grupo quinolínico coordinado) que se asocia con la fuerte interacción **N...Yb³⁺** tras la formación del enlace de coordinación (González, *et. al.*, 2018).



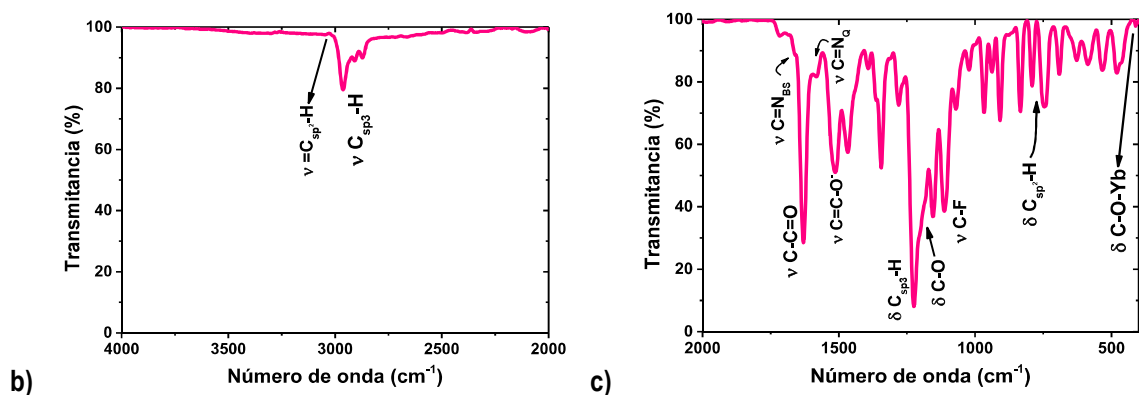


Fig. 4.14 Espectro IR del complejo **3** en las regiones **a)** 4000-400 cm^{-1} , **b)** 4000-2000 cm^{-1} y **c)** 2000-400 cm^{-1} .

Las señales a 1629 y 1513 cm^{-1} , corresponden al estiramiento de los grupos ceto y enol, respectivamente. Lo anterior indica la presencia de al menos un coligante **FOD** en el complejo **3** que permaneció coordinado al Yb^{3+} para completar la esfera de coordinación (Misumi, *et. al.*, 1967; Liang *et. al.*, 1970; Binnemans, 2005). Otra evidencia que sustenta la presencia de al menos un coligante **FOD** es que las frecuencias de vibración de estiramiento y deformación del enlace **C-F** de la cadena polifluorada **FOD** no sufren desplazamientos importantes con respecto al Yb-FOD libre (ver **Tabla 4.9**) (Martín-Ramos, 2014; Bhat, 2019a). A 412 cm^{-1} , se identifica la deformación del enlace O-Yb-O (Misumi, *et. al.*, 1967; Liang *et. al.*, 1970).

Tabla 4.9 Principales frecuencias vibracionales en el IR de los grupos funcionales seleccionados de los reactivos **L2** y Yb-FOD y del complejo **3**.

| Grupo funcional | Frecuencias vibracionales en el Infrarrojo normal o medio (cm^{-1}) | | |
|--|--|--|---|
| | Ligante L2 | Yb-FOD | Complejo 3 |
| =CO-H (estiramiento y deformación) de derivado quinolínico y Base de Schiff | 3385, <i>d</i> ; 3362, <i>d</i> ; 736 _{<i>d</i>} , <i>h-dd</i> ; 720 _{<i>d</i>} fuera del plano, <i>md</i> ; 605 _{<i>d</i>} , <i>ff</i> ; 590 _{<i>d</i>} , <i>ff</i> . | | 586 _{<i>e</i>} , <i>d</i> ; |
| =C-OH (estiramiento y deformación) de derivado quinolínico y Base de Schiff | 1121 _{<i>e</i>} , <i>md</i> ; 817 _{<i>e</i>} , <i>d</i> ; 642 _{<i>e</i>} , <i>md</i> ; 546 _{<i>e</i>} , <i>md</i> ; 523 _{<i>e</i>} , <i>md</i> ; 442 _{<i>d</i>} , <i>md</i> ; 424 _{<i>d</i>} , <i>d</i> . | | 575 _{<i>e</i>} <i>d</i> , 532 _{<i>e</i>} <i>d</i> . |
| C-F (estiramiento y deformación) de -CF ₂ CF ₂ CF ₃ | | 1345 _{<i>e</i>} , <i>mf</i> ; 1121 _{<i>e</i>} , <i>f</i> ; 1104 _{<i>e</i>} , <i>f</i> ; 766 _{<i>d</i>} , <i>dd</i> ; 756 _{<i>d</i>} , <i>d</i> ; 742 _{<i>d</i>} , <i>md</i> ; 652 _{<i>d</i>} , <i>h-dd</i> ; 640 _{<i>d</i>} , <i>h-dd</i> ; 625 _{<i>d</i>} , <i>d</i> . | 1345 _{<i>e</i>} , <i>m</i> ; 1311 _{<i>e</i>} , <i>h-dd</i> ; 745 _{<i>d</i>} , <i>d</i> ; 652 _{<i>d</i>} , <i>h-dd</i> ; 627 _{<i>d</i>} , <i>dd</i> . |
| C-N=C (estiramiento) Base de Schiff | 1618, <i>dd</i> . | | 1660 _{<i>e</i>} , <i>dd</i> . |
| C-N=C (estiramiento) derivado quinolínico | 1595, <i>dd</i> ; 1568, <i>dd</i> . | | 1582 _{<i>e</i>} , <i>d</i> . |
| C-C=O (estiramiento) ceto | | 1620 _{<i>e</i>} ceto, <i>f</i> ; 1596 _{<i>e</i>} ceto, <i>m</i> ; 1460 _{<i>e</i>} C=O + <i>d</i> C-H, <i>md</i> ; 942 _{<i>e</i>} C=O + <i>e</i> C-CH ₃ , <i>md</i> ; 912 _{<i>e</i>} C=O + <i>e</i> C-CF, <i>m</i> . | 1629 _{<i>e</i>} ceto, <i>f</i> ; 1467 _{<i>e</i>} C=O + <i>d</i> C-H, <i>md</i> ; 939 _{<i>e</i>} C=O + <i>e</i> C-CH ₃ , <i>d</i> ; 909 _{<i>e</i>} C=O + <i>e</i> C-CF, <i>md</i> . |
| C=C-O (estiramiento) enol | | 1543 _{<i>e</i>} enol, <i>d</i> ; 1512 _{<i>e</i>} enol, <i>f</i> ; 1285 _{<i>e</i>} C=C + <i>e</i> C-CF, <i>md</i> ; 1261 _{<i>e</i>} C=C + <i>e</i> C-CH ₃ , <i>d</i> . | 1513 _{<i>e</i>} enol, <i>m</i> ; 1281 _{<i>e</i>} C=C + <i>e</i> C-CF, <i>d</i> ; 1263 _{<i>e</i>} C=C + <i>e</i> C-CH ₃ , <i>h-d</i> . |
| C — C ^o, grupo ceto-enol | | 540 _{<i>d</i>} fuera del plano, <i>d</i> ; 528 _{<i>d</i>} fuera del plano, <i>d</i> ; 479 _{<i>d</i>} fuera del plano, <i>md</i> ; 461 _{<i>d</i>} , <i>h-d</i> . | 479 _{<i>d</i>} fuera del plano, <i>md</i> ; 462 _{<i>d</i>} , <i>h-d</i> . |

— Continuación de la **Tabla 4.9** —

| | | |
|--|--|---|
| C-O (estiramiento) | 1181 _e , <i>m-f</i> ; 1156 _e , <i>f</i> . | 1184 _e , <i>h-mf</i> ; 1155 _e , <i>mf</i> . |
| Enlace de coordinación O-Yb | 419 _d O-Yb-O, <i>dd</i> ; 406 _e , <i>dd</i> . | 412 _d O-Yb-O, <i>dd</i> . |
| H ₂ O de la red, agua coordinada y/o de enlace de hidrógeno | 3641 _e , <i>dd</i> ; 3406 _e , <i>dd</i> ; 3151 _e , <i>dd</i> . | 3397 _e , <i>h-dd</i> ; 1717 _d , <i>dd</i> . |

e, estiramiento; *d*, deformación; *dd*, muy débil; *d*, débil; *md*, medianamente débil; *m*, medio; *mf*, medianamente fuerte; *f*, fuerte; *ff*, muy fuerte; *h*, hombro

Los espectros FT-IR de los reactivos Nd-triflato, Er-triflato e Yb-triflato, se presentan en las **Figs. 4.15, 4.17 y 4.19**, respectivamente y los espectros FT-IR de los complejos **4, 5 y 6** se muestran en las **Figs. 4.16, 4.18 y 4.20**, respectivamente. En las **Tablas 4.10, 4.11 y 4.12**, se presentan las principales frecuencias de vibración de los grupos funcionales presentes, tanto en los reactivos como en los complejos. Con fines prácticos de la discusión de los resultados obtenidos y, debido a la gran similitud que existe entre los espectros FT-IR, únicamente se considerarán al reactivo Er-triflato (**Fig. 4.17**) y al complejo **5** (**Fig. 4.18**).

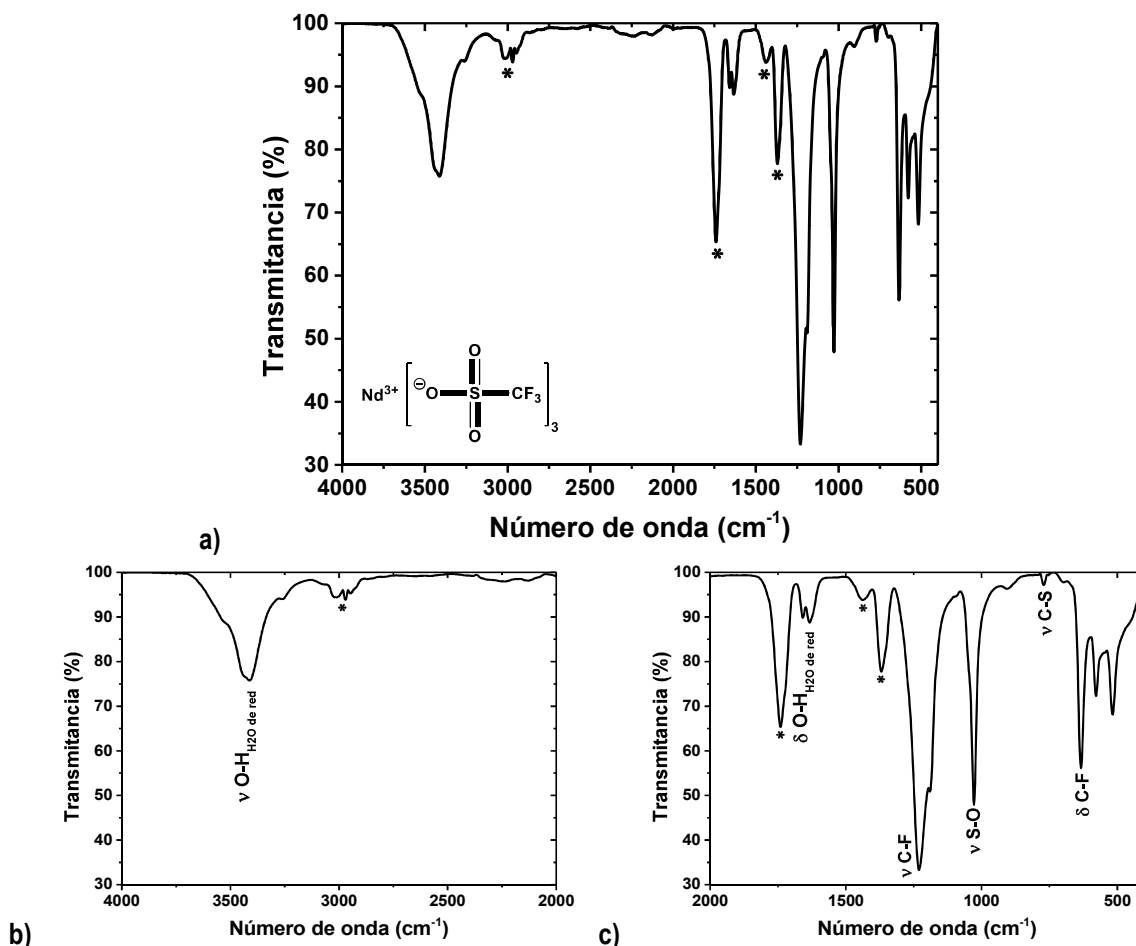


Fig. 4.15 Espectro IR de Nd-triflato en las regiones **a)** 4000-400 cm⁻¹, **b)** 4000-2000 cm⁻¹ y **c)** 2000-400 cm⁻¹. * Señales que no corresponden a grupos funcionales de Nd-triflato, su posible origen es que no se limpió de manera adecuada el portamuestras o no se dejó evaporar completamente el solvente de limpieza (acetona).

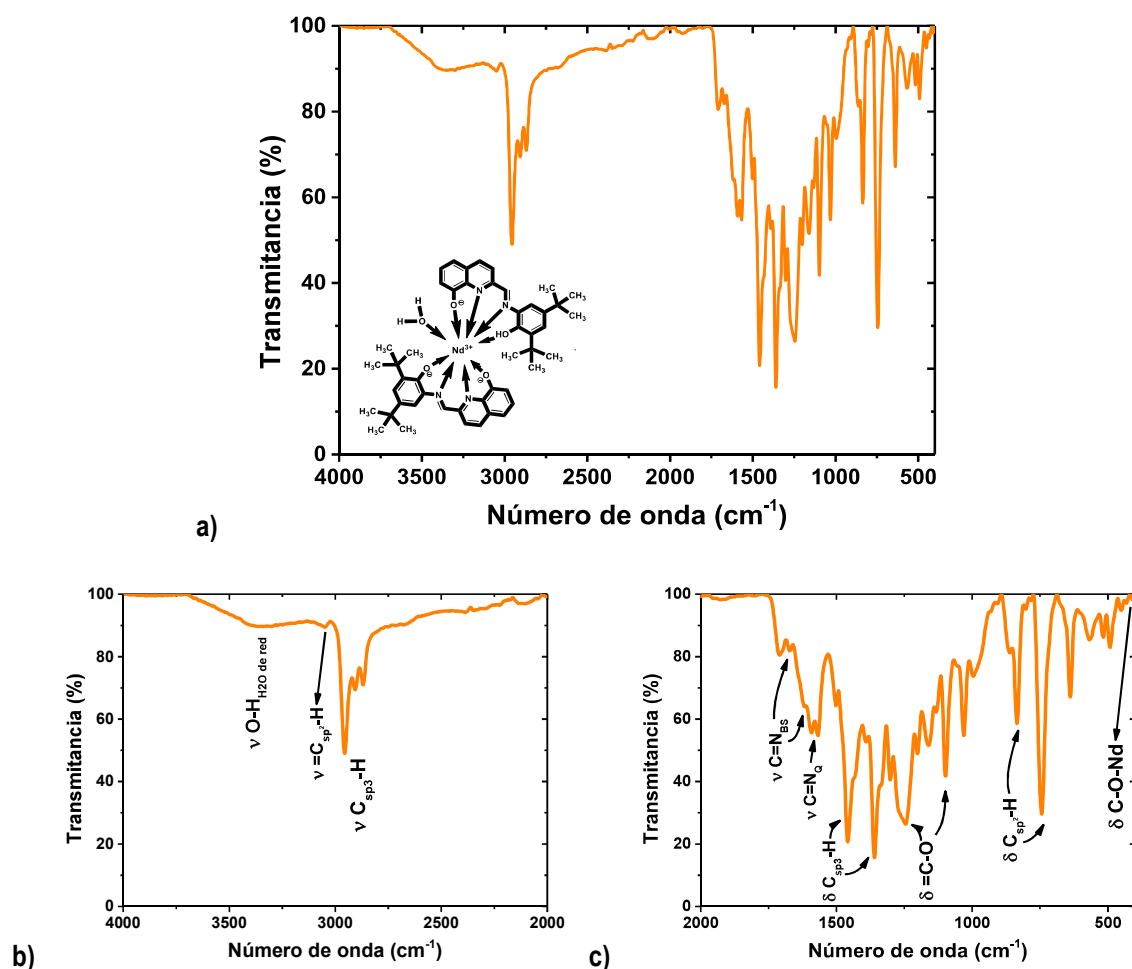


Fig. 4.16 Espectro IR del complejo 4 en las regiones a) 4000-400 cm^{-1} , b) 4000-2000 cm^{-1} y c) 2000-400 cm^{-1} .

Tabla 4.10 Principales frecuencias vibracionales en el IR de los grupos funcionales seleccionados de los reactivos L2 y Nd-triflato y del complejo 4.

| Grupo funcional | Frecuencias vibracionales en el Infrarrojo normal o medio (cm^{-1}) | | |
|---|---|--|--|
| | Ligante L2 | Nd-triflato | Complejo 4 |
| =CO-H (estiramiento y deformación) de derivado quinolínico y Base de Schiff | 3385 _d , 3362 _d ; 736 _d , <i>h-dd</i> ; 720 _d fuera del plano, <i>md</i> ; 605 _d , <i>ff</i> ; 590 _d , <i>ff</i> . | | 3349 _e , <i>dd</i> ; 603 _e , <i>dd</i> |
| =C-OH (estiramiento y deformación) de derivado quinolínico y Base de Schiff | 1121 _e , <i>md</i> ; 817 _e , <i>d</i> ; 642 _e , <i>md</i> ; 546 _e , <i>md</i> ; 523 _e , <i>md</i> ; 442 _d , <i>md</i> ; 424 _d , <i>d</i> . | | 1132 _e , <i>md</i> ; 657 _e , <i>h-dd</i> ; 517 _e , <i>d</i> ; 451 _d , <i>dd</i> ; 432 _d , <i>dd</i> . |
| C-F (estiramiento) de -CF ₃ | | 1231 _e , <i>ff</i> ; 1189 _e , <i>f</i> ; 1093 _e , <i>h</i> ; 633 _d , <i>mf</i> ; 578 _d , <i>md</i> . | 1098 _e , <i>mf</i> ; 639 _d , <i>md</i> ; 568 _d , <i>d</i> . |
| C-N=C (estiramiento) Base de Schiff | 1618, <i>dd</i> . | | 1672, <i>d</i> ; 1618, <i>md</i> . |
| C-N=C (estiramiento) derivado quinolínico | 1595, <i>dd</i> ; 1568, <i>dd</i> . | | 1591, <i>m</i> ; 1569, <i>m</i> . |
| C-S (estiramiento) | | 771 _e , <i>dd</i> ; 699 _e , <i>dd</i> . | 784 _e , <i>dd</i> ; 675 _e , <i>h-dd</i> ; |
| O=S=O (deformación) | | 545 _d , <i>h-d</i> ; 449 _d , <i>h-d</i> . | 541 _d , <i>h-dd</i> . |
| S-O (estiramiento) | | 1028 _e , <i>f</i> ; 906 _e , <i>dd</i> . | 1031 _e , <i>m</i> ; 906 _e , <i>dd</i> . |

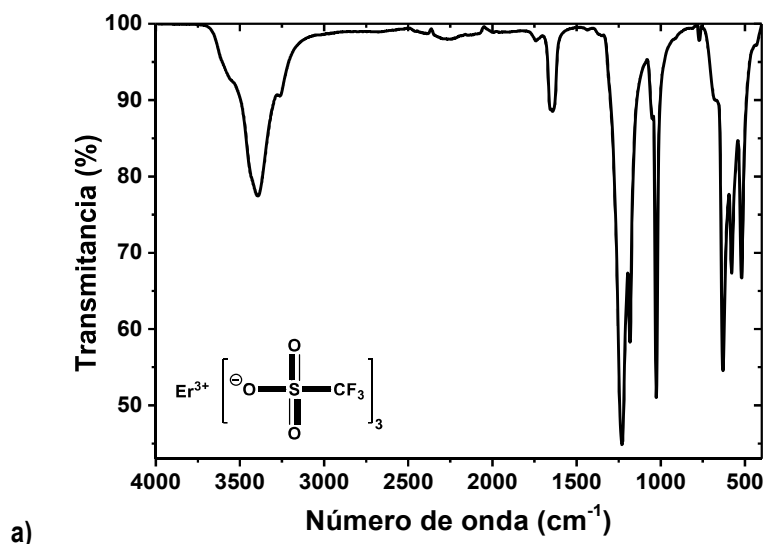
— Continuación de la **Tabla 4.10** —

| | | |
|--|---|---|
| Enlace de coordinación O-Nd | | 410 _d O-Nd-O, <i>dd</i> . |
| H ₂ O de la red, agua coordinada y/o de enlace de hidrógeno | 3530 _e , <i>h-d</i> ; 3438 _e , <i>h-md</i> ; 3412 _e , <i>md</i> ; 3259 _e , <i>dd</i> ; 1658 _d , <i>dd</i> ; 1634 _d , <i>d</i> ; 1618 _d , <i>h-dd</i> ; 516 _d , <i>m</i> . | 3463 _e , <i>h-dd</i> ; 3304 _e , <i>d</i> ; 1709 _d , <i>d</i> . |

e, estiramiento; *d*, deformación; *dd*, muy débil; *d*, débil; *md*, medianamente débil; *m*, medio; *mf*, medianamente fuerte; *f*, fuerte; *ff*, muy fuerte; *h*, hombro

Los compuestos Ln(SO₃CF₃)₃ son altamente higroscópicos y, de acuerdo con la literatura, pueden contener hasta 9 moléculas de agua (Seminara y Rizzarelli, 1980). Mediante espectroscopía FT-IR, se puede identificar claramente a las moléculas de H₂O de la red por sus vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico entre 3600-3200 cm⁻¹ y vibraciones de deformación a 1656, 1643 y 519 cm⁻¹ (Socrates, 2001; Ramírez, 2017). Las vibraciones de estiramiento del enlace **C-F** se presentan como una banda intensa, ancha y desdoblada con máximos a 1230 y 1182 cm⁻¹, mientras que la señal correspondiente a la deformación es una banda desdoblada de menor intensidad con máximos a 630 y 578 cm⁻¹ (Socrates, 2001). El estiramiento y deformación del enlace **S-O** se ubica a 1050-912 y 432 cm⁻¹, respectivamente (ver **Tabla 4.11**) (Pavia, 2001).

En la **Fig. 4.18**, se presenta el espectro FT-IR del complejo **5**. Es importante destacar que en el espectro se identificaron bandas asociadas con el contraion triflato (SO₃CF₃⁻): 1239, 1101, 638 y 562 cm⁻¹ (estiramiento y deformación **C-F**), 675 cm⁻¹ (estiramiento **C-S**), 546 cm⁻¹ (deformación **O=S=O**) y 1025 y 910 cm⁻¹ (estiramiento **S-O**) (Socrates, 2001; Pavia, 2001). Lo anterior se consideró en AE (ver **Sección 4.1**). A 1384 cm⁻¹, se observa una banda de intensidad media que indica que un ligante **L2** está parcialmente desprotonado, **L2(1O(-1))**. Además, las señales a 1136, 657, 597, 590, 520, 456 y 439 cm⁻¹ asociadas con el estiramiento y deformación del grupo **=C-O-** se asocian con la coordinación de un **L2(2O(-1))** y un **L2(1O(-1))** (García, 2015; Lucas, 2016; Vilchis, 2019; Somera, 2019).



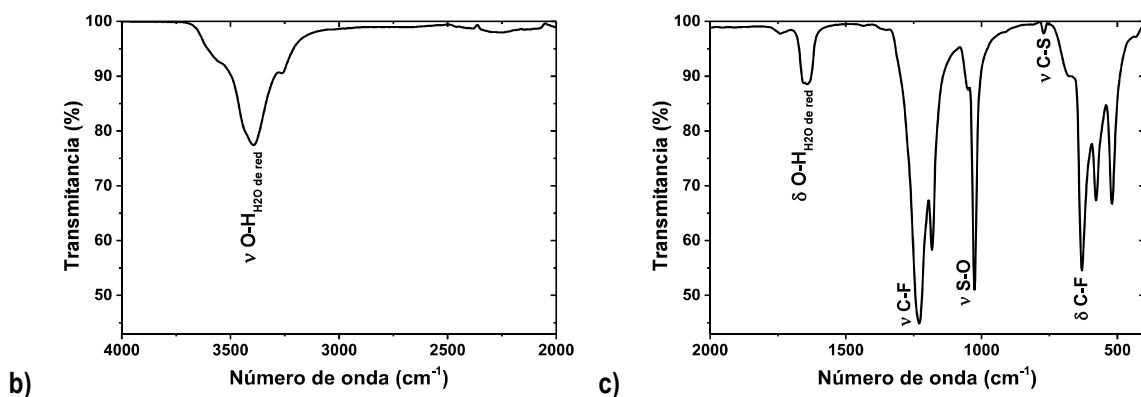


Fig. 4.17 Espectro IR de Er-triflato en las regiones a) 4000-400 cm^{-1} , b) 4000-2000 cm^{-1} y c) 2000-400 cm^{-1} .

La estequiometría $1\text{Er}^{3+}:2\text{L2}$ de los complejos se distingue de aquellos que tienen estequiometría $1\text{Er}^{3+}:1\text{L2}$ porque son más estructurados con bandas bien definidas. A 412 cm^{-1} , se identifica la deformación del enlace O-Er-O (Misumi, *et. al.*, 1967; Liang *et. al.*, 1970).

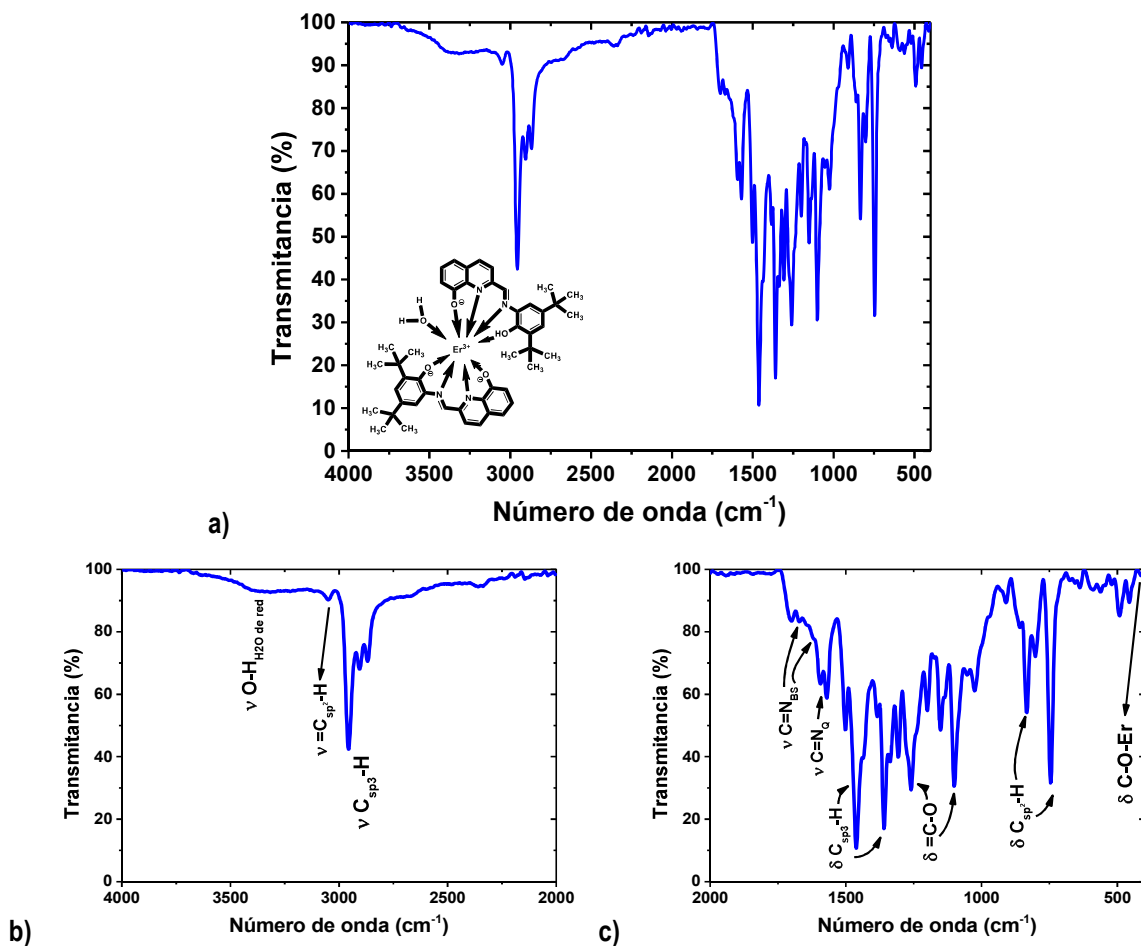


Fig. 4.18 Espectro IR del complejo 5 en las regiones a) 4000-400 cm^{-1} , b) 4000-2000 cm^{-1} y c) 2000-400 cm^{-1} .

Tabla 4.11 Principales frecuencias vibracionales en el IR de los grupos funcionales seleccionados de los reactivos L2 y Er-triflato y del complejo 5.

| Grupo funcional | Frecuencias vibracionales en el Infrarrojo normal o medio (cm ⁻¹) | | |
|---|---|---|--|
| | Ligante L2 | Er-triflato | Complejo 5 |
| =CO-H (estiramiento y deformación) de derivado quinolínico y Base de Schiff | 3385 _d , <i>d</i> ; 3362 _d , <i>d</i> ; 736 _d , <i>h-dd</i> ; 720 _d fuera del plano, <i>md</i> ; 605 _d , <i>ff</i> ; 590 _d , <i>ff</i> . | | 3323 _e , <i>dd</i> ; 597 _e , <i>h-dd</i> ; 590 _e , <i>dd</i> ; |
| =C-OH (estiramiento y deformación) de derivado quinolínico y Base de Schiff | 1121 _e , <i>md</i> ; 817 _e , <i>d</i> ; 642 _e , <i>md</i> ; 546 _e , <i>md</i> ; 523 _e , <i>md</i> ; 442 _d , <i>md</i> ; 424 _d , <i>d</i> . | | 1136 _e , <i>md</i> ; 657 _e , <i>dd</i> ; 520 _e , <i>dd</i> ; 456 _d , <i>dd</i> ; 439 _d , <i>h-dd</i> |
| C-F (estiramiento) de -CF ₃ | | 1230 _e <i>asim</i> , <i>ff</i> ; 1182 _e <i>sim</i> , <i>mf</i> ; 630 _d , <i>f</i> ; 578 _d , <i>m</i> . | 1101 _e , <i>mf</i> ; 638 _d , <i>dd</i> ; 562 _d , <i>dd</i> . |
| C-N=C (estiramiento) Base de Schiff | 1618, <i>dd</i> . | | 1671, <i>d</i> ; 1645, <i>h-d</i> ; 1618, <i>h-d</i> . |
| C-N=C (estiramiento) derivado quinolínico | 1595, <i>dd</i> ; 1568, <i>dd</i> . | | 1594, <i>md</i> ; 1570, <i>md</i> . |
| C-S (estiramiento) | | 771 _e , <i>dd</i> ; 679 _e , <i>h-d</i> . | 675 _e , <i>dd</i> . |
| O=S=O (deformación) | | 432 _d , <i>dd</i> . | 546 _d , <i>h-dd</i> . |
| S-O (estiramiento) | | 1049 _e , <i>h-d</i> ; 1027 _e , <i>f</i> ; 912 _e , <i>h-dd</i> . | 1025 _e , <i>md</i> ; 910 _e , <i>dd</i> . |
| Enlace de coordinación O-Er | | | 412 _d O-Er-O, <i>dd</i> . |
| Agua coordinada y de enlace de hidrógeno | | 3613 _e , <i>h-dd</i> ; 3557 _e , <i>dd</i> ; 3438 _e , <i>h</i> ; 3394 _e , <i>md</i> ; 3261 _e , <i>d</i> ; 1656 _d , <i>h-d</i> ; 1643 _d , <i>h-d</i> ; 519 _d , <i>m</i> . | 3204 _e , <i>dd</i> ;; 1700, <i>d</i> . |

e, estiramiento; *d*, deformación; *dd*, muy débil; *d*, débil; *md*, medianamente débil; *m*, medio; *mf*, medianamente fuerte; *f*, fuerte; *ff*, muy fuerte; *h*, hombro

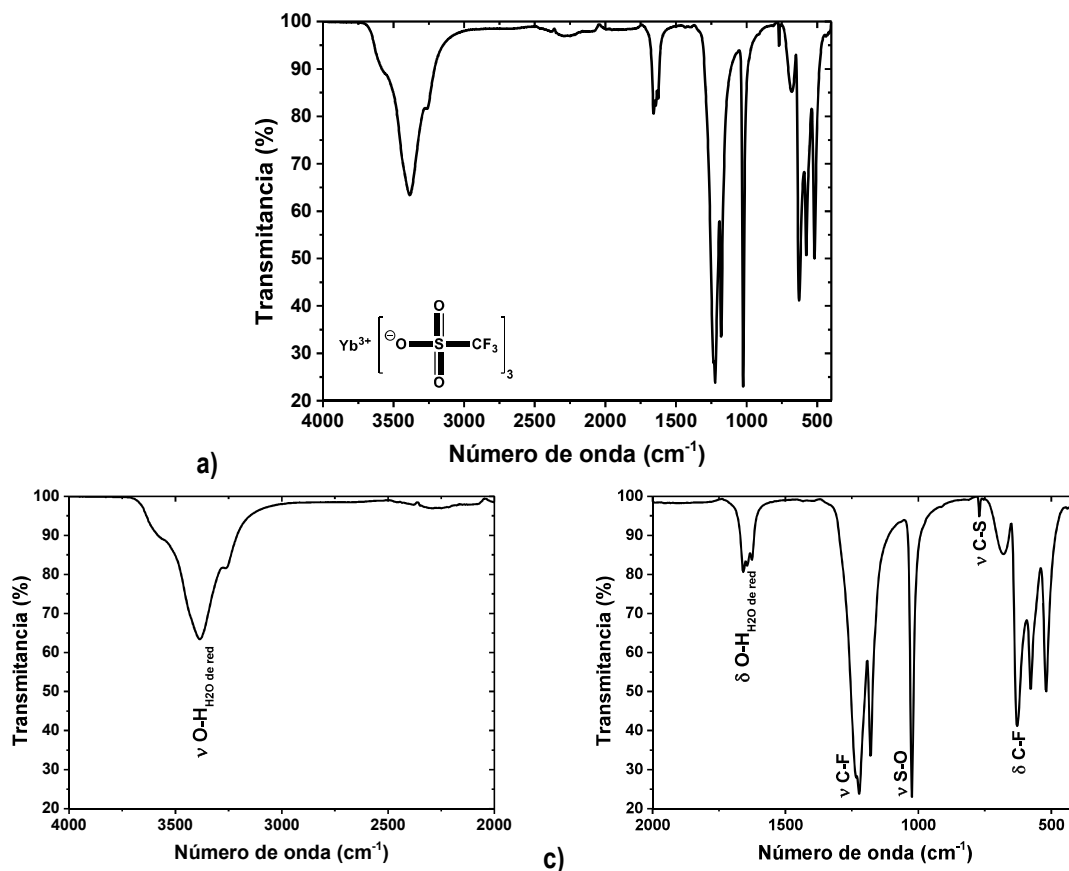


Fig. 4.19 Espectro IR de Yb-triflato en las regiones a) 4000-400 cm⁻¹, b) 4000-2000 cm⁻¹ y c) 2000-400 cm⁻¹.

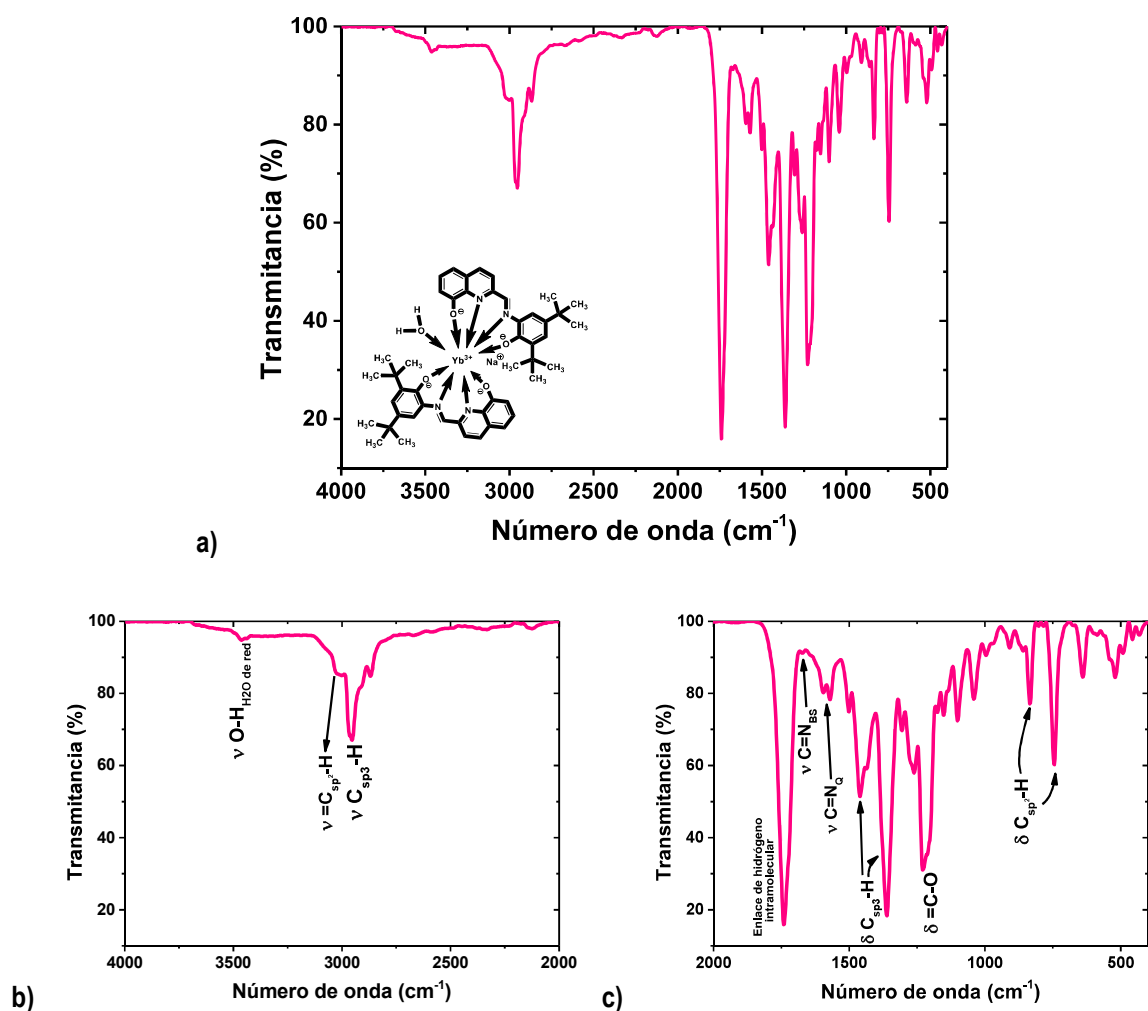


Fig. 4.20 Espectro IR del complejo 6 en las regiones a) 4000-400 cm^{-1} , b) 4000-2000 cm^{-1} y c) 2000-400 cm^{-1} .

Tabla 4.12 Principales frecuencias vibracionales en el IR de los grupos funcionales seleccionados de los reactivos L2 y Yb-triflato y del complejo 6.

| Grupo funcional | Frecuencias vibracionales en el Infrarrojo normal o medio (cm^{-1}) | | |
|---|--|--|--|
| | Ligante L2 | Yb-triflato | Complejo 6 |
| =CO-H (estiramiento y deformación) de derivado quinolínico y Base de Schiff | 3385, <i>d</i> ; 3362, <i>d</i> ; 736 _{<i>d</i>} , <i>h-dd</i> ; 720 _{<i>d</i>} fuera del plano, <i>md</i> ; 605 _{<i>d</i>} , <i>ff</i> ; 590 _{<i>d</i>} , <i>ff</i> . | | 597 _{<i>e</i>} , <i>h-dd</i> ; 590 _{<i>e</i>} , <i>h-dd</i> |
| =C-OH (estiramiento y deformación) de derivado quinolínico y Base de Schiff | 1121 _{<i>e</i>} , <i>md</i> ; 817 _{<i>e</i>} , <i>d</i> ; 642 _{<i>e</i>} , <i>md</i> ; 546 _{<i>e</i>} , <i>md</i> ; 523 _{<i>e</i>} , <i>md</i> ; 442 _{<i>d</i>} , <i>md</i> ; 424 _{<i>d</i>} , <i>d</i> . | | 1136 _{<i>e</i>} , <i>md</i> ; 657 _{<i>e</i>} , <i>dd</i> ; 520 _{<i>e</i>} , <i>dd</i> ; 456 _{<i>d</i>} , <i>dd</i> ; 439 _{<i>d</i>} , <i>h-dd</i> . |
| C-F (estiramiento) de -CF ₃ | | 1234 _{<i>e</i>} <i>asim</i> , <i>h-ff</i> ; 1223 _{<i>e</i>} <i>asim</i> , <i>ff</i> ; 1179 _{<i>e</i>} <i>sim</i> , <i>f</i> ; 629 _{<i>d</i>} , <i>f</i> ; 577 _{<i>d</i>} , <i>mf</i> . | 1229 _{<i>e</i>} , <i>f</i> ; 1213 _{<i>e</i>} , <i>h-f</i> ; 1101 _{<i>e</i>} ; <i>md</i> ; 640 _{<i>d</i>} , <i>d</i> ; 562 _{<i>d</i>} , <i>h-dd</i> . |
| C-N=C (estiramiento) Base de Schiff | 1618, <i>dd</i> . | | 1672, <i>dd</i> . |
| C-N=C (estiramiento) derivado quinolínico | 1595, <i>dd</i> ; 1568, <i>dd</i> . | | 1595, <i>d</i> ; 1571, <i>d</i> . |
| C-S (estiramiento) | | 770 _{<i>e</i>} , <i>dd</i> ; 680 _{<i>e</i>} , <i>d</i> . | 784 _{<i>e</i>} , <i>dd</i> ; 676 _{<i>e</i>} , <i>dd</i> . |

— Continuación de la **Tabla 4.12** —

| | | |
|--|---|---|
| O=S=O (deformación) | 439 _d , <i>dd</i> ; 425 _e , <i>dd</i> ; 414 _e , <i>dd</i> . | 541 _d , <i>h-dd</i> . |
| S-O (estiramiento) | 1025 _e , <i>ff</i> ; 912 _e , <i>h-dd</i> . | 1041 _e , <i>d</i> ; 909 _e , <i>dd</i> . |
| Enlace de coordinación | | |
| O-Yb | | |
| H ₂ O de la red, y de enlace de hidrógeno | 3583 _e , <i>h-dd</i> ; 3438 _e , <i>h</i> ; 3384 _e , <i>m</i> ; 3262 _e , <i>d</i> ; 1659 _d , <i>d</i> ; 1645 _d , <i>d</i> ; 1627 _d , <i>d</i> ; 519 _d , <i>mf</i> . | 3460 _e , <i>d</i> ; 3437 _e , <i>d</i> ; 1740 , <i>ff</i> . |

e, estiramiento; *d*, deformación; *dd*, muy débil; *d*, débil; *md*, medianamente débil; *m*, medio; *mf*, medianamente fuerte; *f*, fuerte; *ff*, muy fuerte; *h*, hombro

4.4 Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los reactivos (Nd-Coligante, Yb-FOD y Ln-triflato, Ln= Nd³⁺, Er³⁺ e Yb³⁺) y complejos sintetizados (**1-6**) se analizaron por termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). El análisis de los gráficos TGA y DSC con sus derivadas fue de la siguiente manera: el peso molecular del compuesto en cuestión se considera el 100% antes del inicio del calentamiento y se asocia directamente con el peso inicial de la muestra correspondiente. Durante el calentamiento los gráficos revelan cambios en peso asociados al rompimiento de enlaces (proceso exotérmico) y/o formación de enlaces (proceso endotérmico) en el compuesto los cuales indican la descomposición térmica del mismo y que se refleja en la pérdida en peso de la muestra en mg y en porcentual a ciertas temperaturas al ir aumentando el calentamiento. La descomposición puede ocurrir en una sola etapa o en varias etapas definidas por caídas en rampas o en caídas continuas de manera paulatina.

El porcentaje de cada pérdida experimental en cada etapa debe cachar con un porcentaje equivalente de una fracción molecular perdida del compuesto, la cual se propone a partir del peso molecular del compuesto original (100 %) de tal suerte que la diferencia porcentual teórica y experimental sea menor del 5% para considerarlo bueno como se muestra en las **Tablas A1.2-A1.12**. Es importante tener en mente que todo el análisis térmico realizado en este trabajo se realizó en atmósfera de nitrógeno. Es importante también el conocimiento químico del compuesto para establecer con confianza que una fracción molecular perdida propuesta que empata en porcentaje con el experimental sea real.

El análisis térmico de **L2** y Er-Coligante están reportados en trabajos previos (ININ, Proy. CB-605, 2016-2018; Vilchis, 2019; Somera, 2019).

El análisis termogravimétrico y diferencial de barrido del reactivo Nd-Coligante (98% de pureza) se muestra en la **Fig. 4.21**. De acuerdo con lo observado en el termograma (**Fig. 4.21a**) el reactivo se empieza a descomponer con la pérdida de una molécula de agua a 183.2 °C, lo que indica que su estabilidad térmica está debajo de 180 °C y la fracción molecular residual se descompone completamente entre 183 y 330 °C donde la pérdida principal ocurre a 278 °C. El comportamiento de descomposición térmica del Nd-coligante (TMHD) es congruente con la reportada a la literatura para complejos de Ln³⁺ con el contraion TMHD (Eisentraut y Sievers,

1936; Sievers y Eisentraut 1967; Shahbazi et. al., 2019). Posiblemente el agua viene de la descomposición del tautómero en la forma enólica de los grupos coligantes.

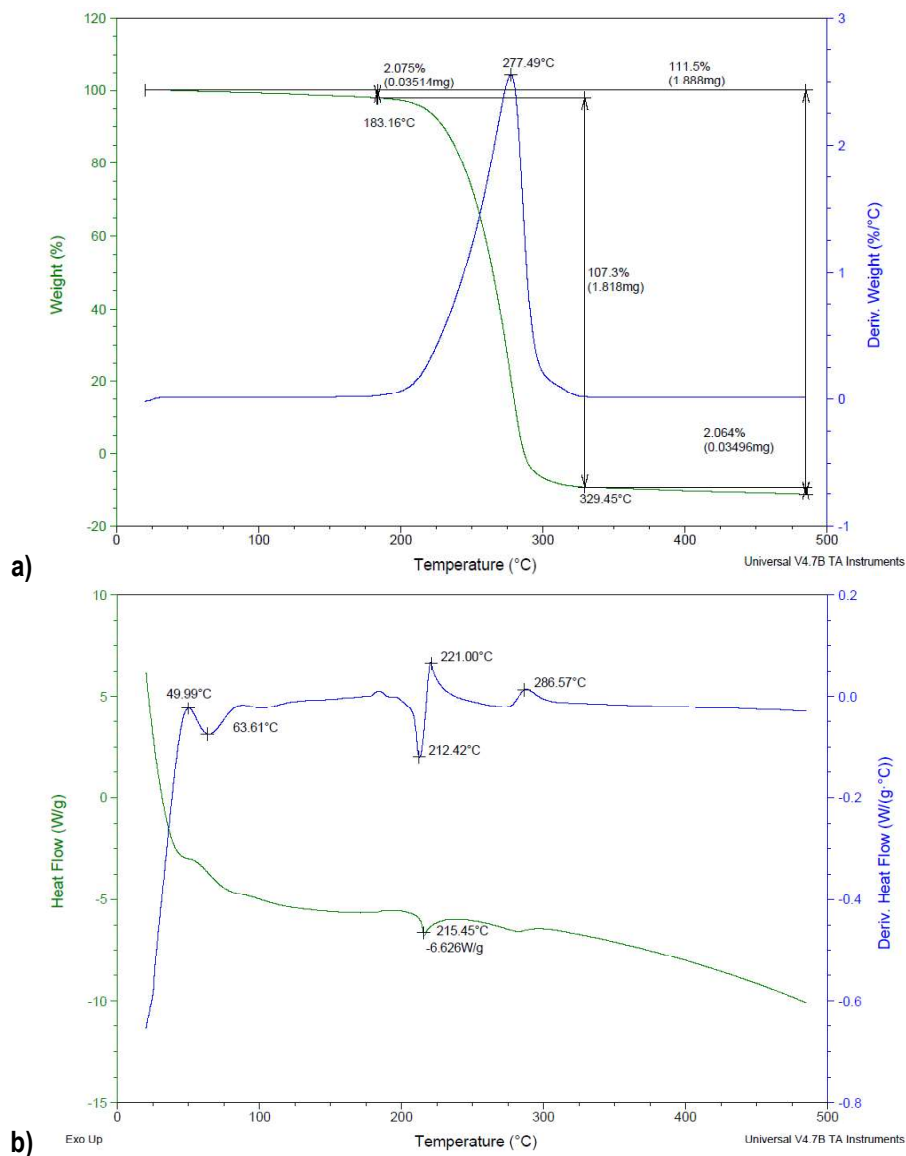


Fig. 4.21 a) Termograma (TGA), **b)** Comportamiento calorífico (DSC) del Nd-coligante en polvo.

Se encuentra que el porcentaje experimental de pérdida total (111.5%) está por encima del teórico (100%). Esto sugiere que hay alguna recombinación de los productos de descomposición (CO) con trazas de cloro (COCl) favorecido por el gas nitrógeno acarreador inerte, aumentando así más de 7 % de incremento en peso experimental al llegar a los 500 °C. En el intervalo de temperatura de 50-300 °C se llevan a cabo procesos exo- y endotérmicos en este caso predomina el endotérmico (**Fig. 4.21b**). En la **Tabla A1.2**, se presentan los principales datos del análisis TGA y DSC de este reactivo.

En la **Fig. 4.22a**, se presenta el termograma del complejo **1a** y en la **Tabla A1.3**, se reúnen los datos del análisis de descomposición del compuesto. La descomposición térmica es paulatina y con pérdidas desde 50 °C hasta 682 °C con un porcentaje del 29.52 % que corresponde a la pérdida de 3 moléculas de agua, un TMHD (coligante) y un grupo terbutilo; entre 682 y 725 °C no hay pérdida, a partir de 730 °C y hasta 1000 °C, se observa una pérdida del 1.49 % que corresponde a un sodio. El residuo es una fracción molecular del complejo con un cloruro de sodio **[Nd(L2-1*tert*)Q]NaCl**. Por su comportamiento térmico se concluye que el complejo **1** es estable a la descomposición calorífica.

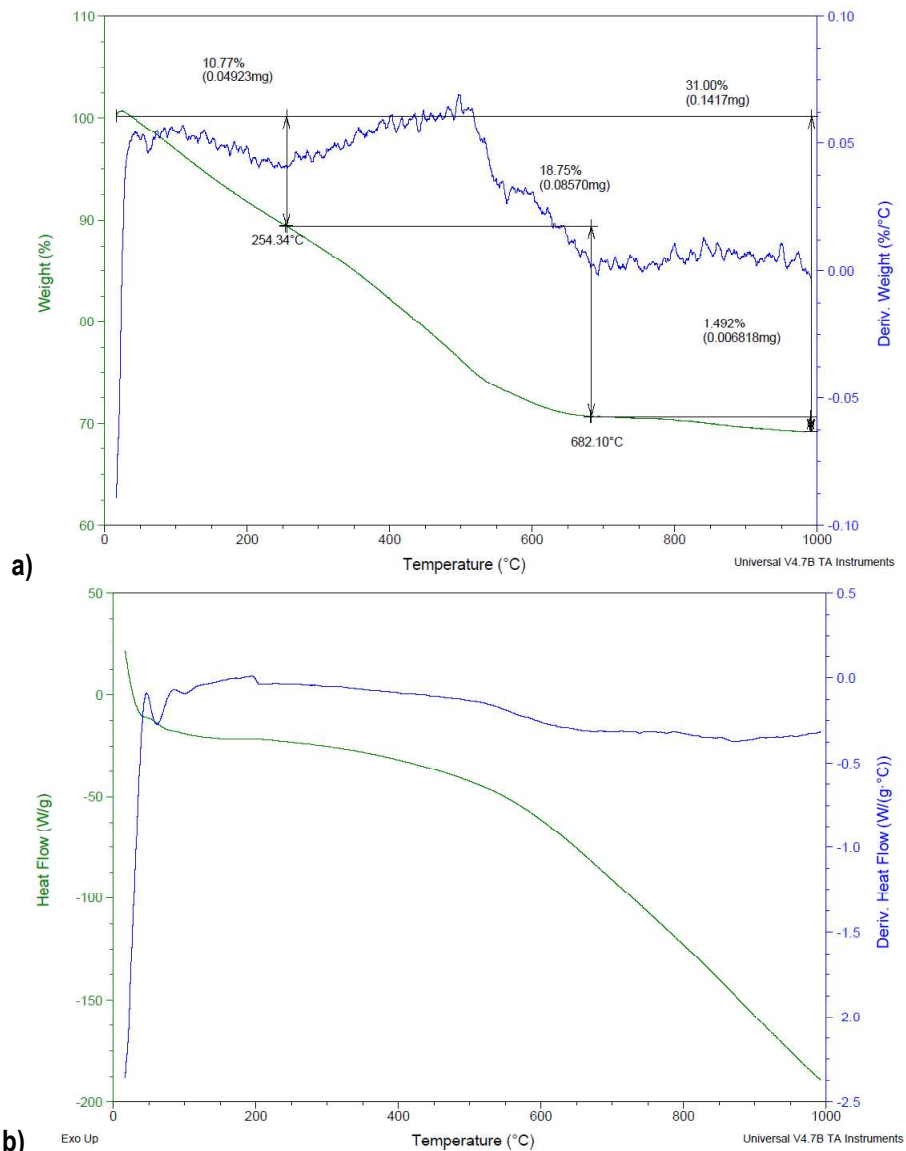


Fig. 4.22 a) Termograma (TGA), **b)** Comportamiento calorífico (DSC) del complejo **1a** en polvo.

La **Fig. 4.23** del complejo **2a** muestra un comportamiento de descomposición térmica similar al del complejo **1** con la diferencia de que en **2a** hay un grupo bencioxazol en lugar del quinolinato y que empieza a

Capítulo 4: Resultados y discusión

descomponerse paulatinamente antes de 700 °C perdiendo dos terbutilos. Entre 700 y 740 °C no hay pérdida y de 740 °C hasta 1000 °C pierde 5.9 % que corresponde a la pérdida del ciclo fenilo del bencioxazol quedando un remanente de éste en el residuo. A 1000 °C el residuo es una fracción molecular del complejo con un cloruro de sodio $[\text{Er}(\text{L}2)(\text{OCN})]\text{NaCl}$. Por su comportamiento térmico se concluye que el complejo **2a** es medianamente estable a la descomposición calorífica. La **Tabla A1.4** reúne los datos del análisis de descomposición del compuesto

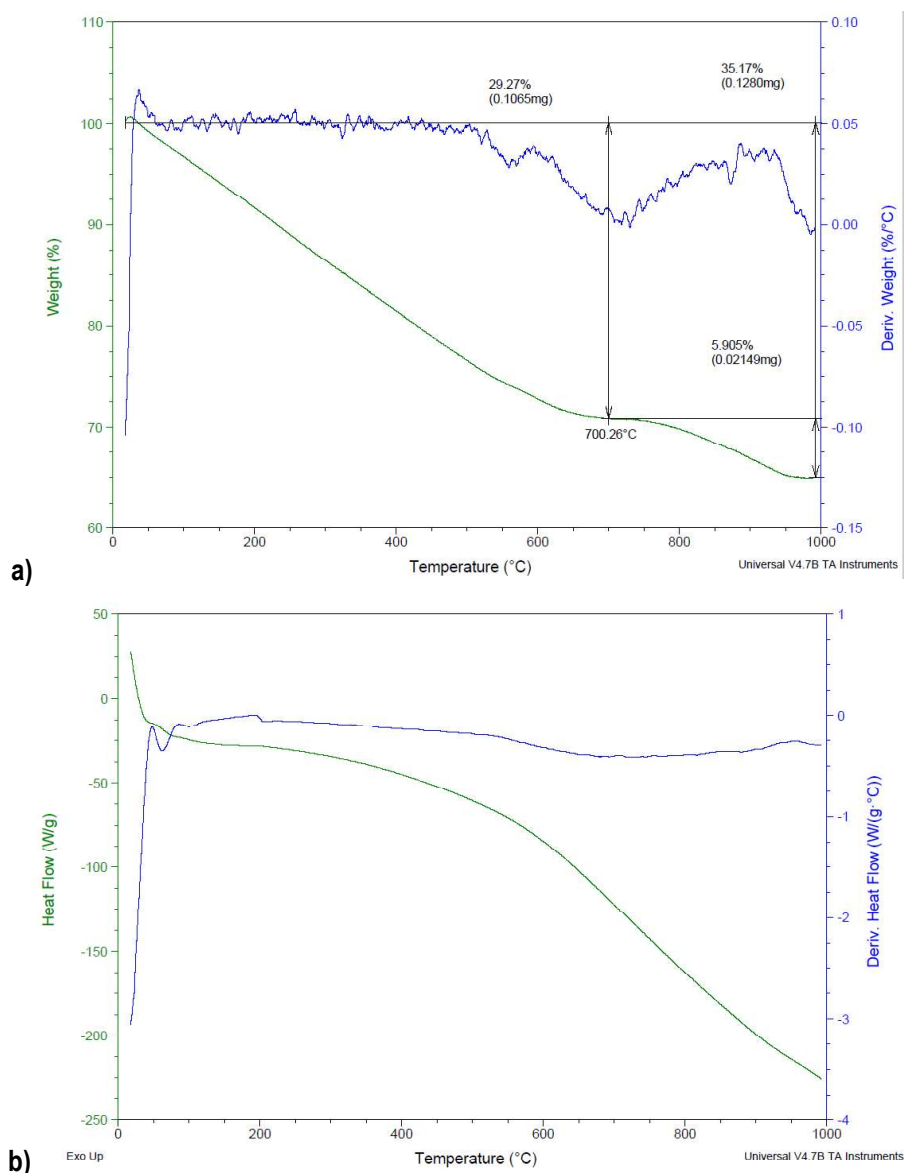


Fig. 4.23 a) Termograma (TGA), **b)** Comportamiento calorífico (DSC) del complejo **2a** en polvo.

Como se mencionó en la **Sección 3.4.4**, los complejos **1** y **2** se purificaron por dos métodos diferentes. El análisis TGA-DSC de los complejos **1b** y **2b**, se presentan en el **Anexo I, Figs. A1.6** y **A1.7**, respectivamente,

y en la **Tablas A1.4 y A1.6**, los principales datos del análisis. El comportamiento térmico de los complejos **1b** y **2b** es similar al de los complejos **1a** y **2a**, por lo que se propone, en cada caso el mismo compuesto de coordinación, independientemente del método de purificación.

En la **Fig. 4.24**, se presentan los termogramas TGA (**Fig. 4.24a**) y DSC (**Fig. 4.24b**) del reactivo Yb-**FOD**. Éste tiene una molécula de agua de hidratación (se observa en el espectro FT-IR entre 3700-3300 cm^{-1} (**Fig. 4.13**)), que se pierde alrededor de 100 °C y corresponde al 1.11 % en pérdida; inmediatamente y en una sola etapa ocurre la descomposición de los 3 grupos **FOD** de tal manera que antes de los 180 °C el compuesto se descompone completamente en un 100%. Desde los 200 °C, la pérdida porcentual es superior al 100%, de tal manera que la pérdida total es un 8.2 % por encima del valor teórico del 100%. Esta característica, no tan sólo en cuanto a su rápida descomposición térmica, (típico de complejos con ligantes derivados β -dicetonatos coordinados (Shahbazi et. al., 2019) sino en cuanto a la ganancia en peso, ya se había observado en los gráficos del reactivo Nd-Coligante (**Fig.4.21**). La ganancia en pérdida del 8.2 % en un medio de gas inerte bajo calentamiento, se explica de la misma manera que en el caso del Nd-Coligante, pero ahondando un poco más, en el medio hay una recombinación de los productos de descomposición de tal manera que para encontrar la presencia de ese “exceso de pérdida” se crean especies moleculares estabilizadas en medio inerte que se sumen al PM inicial del compuesto y poder saber el origen de ese incremento en porcentaje molecular de pérdida arriba del 100%. Así, en el caso de Yb-**FOD** esta especie es **COF₂COF** para rendir un porcentaje de incremento en la pérdida por encima del 100 % del 10.5 % teórico, un 2.13 % de diferencia con respecto al experimental de 8.19% (**Tabla A1.7**).

El termograma del complejo **3** mostrado en la **Fig. 25** revela un comportamiento térmico de descomposición completamente diferente al de los complejos **1a** y **2a**. Presenta un patrón de descomposición por etapas de manera escalonada que empieza con la pérdida de una molécula de agua y el remanente de solvente entre 50 y 150 °C y a partir de esta temperatura y hasta 330 °C se pierden los dos coligantes **FOD**. Entre 330 y 400 se pierde un quinolinato de la descomposición del ligante **L2** coordinado quedando un bi-tertbutil-bencioxazol coordinado al Yb el cual entre 400 y 555 °C pierde sus 2 grupos terbutilos y cuando se alcanza los 750 °C, el bencioxazol se descompone, quedando la fracción YbONa, la cual se descompone completamente arriba de 900 °C. Se observa una ganancia en pérdida porcentual del 2 % experimental por encima del 100 % y que se explica por la recombinación de Cl y CO para dar COCl estabilizado en el medio inerte de gas nitrógeno (**Tabla A1.8**) resultando un 2 % por encima del 100% teórico; la diferencia porcentual entre el teórico y el calculado es del 3%. Es de notar que la sustitución de un terbutilo por una cadena hepta fluorocarbonada en el coligante **TMHD** para dar el **FOD** coligante como contraión, provoca un efecto catalítico significativo en la descomposición total de **L2** y en la total del complejo **3** contrario a lo observado en los termogramas de los complejos **1a** y **2a** con **TMHD** como contraión, donde la descomposición es menor del 32 y del 36 % respectivamente.

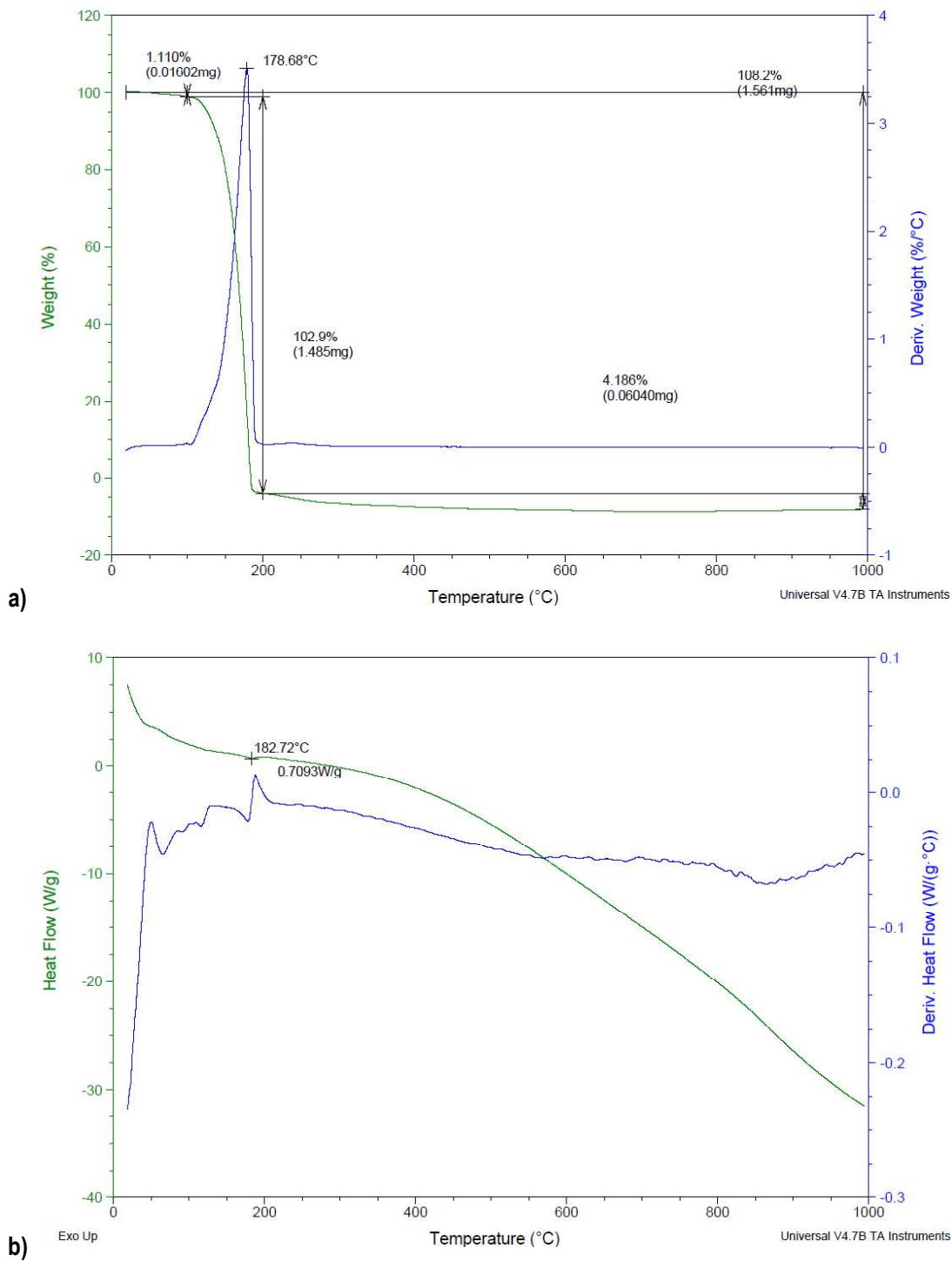


Fig. 4.24 a) Termograma (TGA), b) Comportamiento calorífico (DSC) de Yb-FOD en polvo.

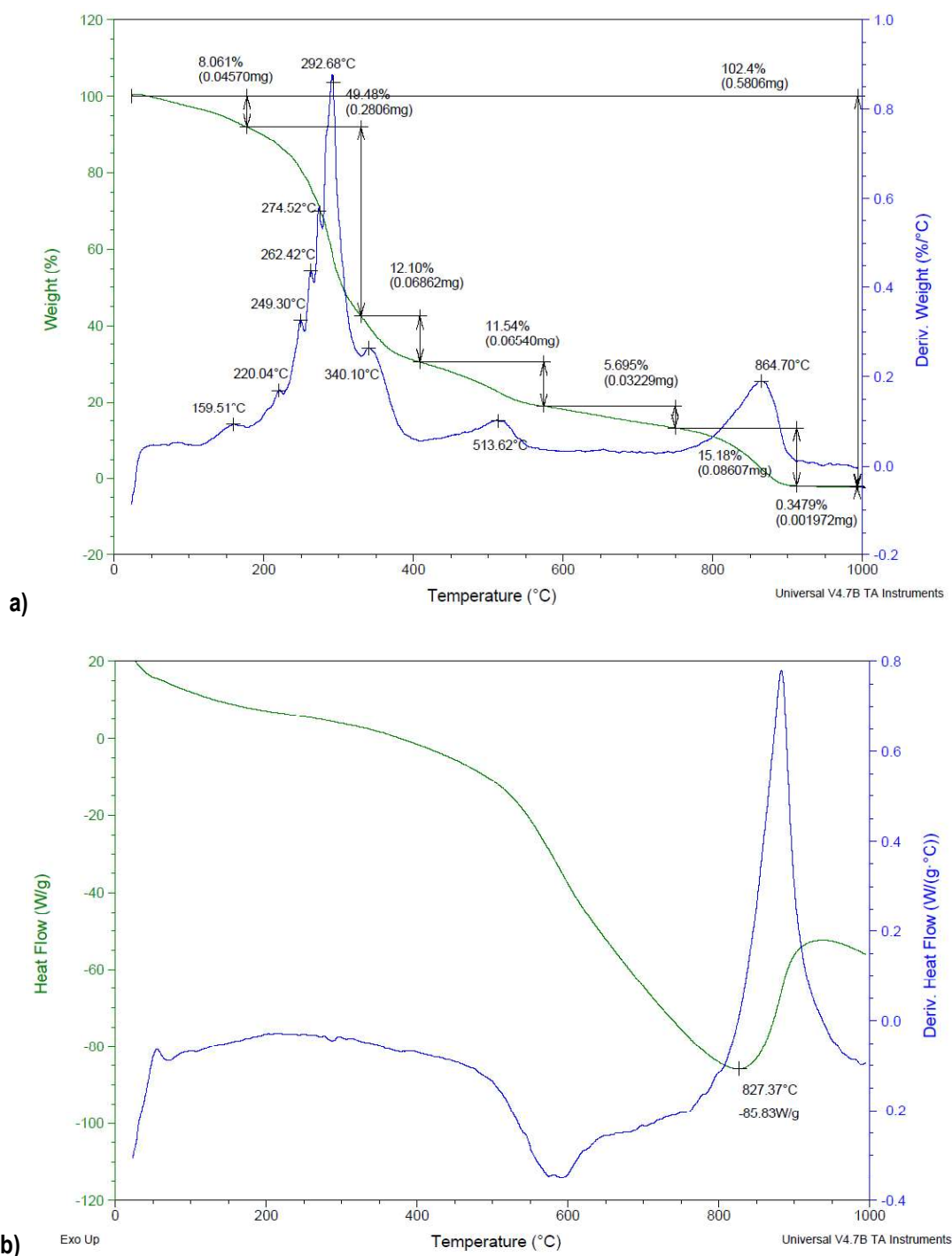


Fig. 4.25 a) Termograma (TGA), b) Comportamiento calorífico (DSC) del complejo 3 en polvo.

Como se demostró en el análisis FT-IR y ahora lo confirma el análisis térmico, las sales Ln-triflato ($\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}$ (Fig. 4.26), Er^{3+} (Fig. 4.28) e Yb^{3+} (Fig. 4.30)) son altamente higroscópicas. Por lo tanto, la primera pérdida en peso alrededor de 100 °C corresponde con las moléculas de agua de hidratación y representa en promedio el 15.69 % de los reactivos. Posteriormente, entre 100 y 460 °C, se descompone la mayor parte de los contraiones

SO_3CF_3^- , sin embargo, independientemente del ion Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ e Yb^{3+}), la descomposición de los contraiones continua hasta $1000\text{ }^\circ\text{C}$ con pérdidas menores al 5 % quedando como residuo el óxido de Nd^{4+} y el óxido de Er^{2+} aparente para Nd-triflato y Er-triflato, respectivamente, y el iterbio metálico para el de Yb-triflato en la atmósfera inerte de nitrógeno.

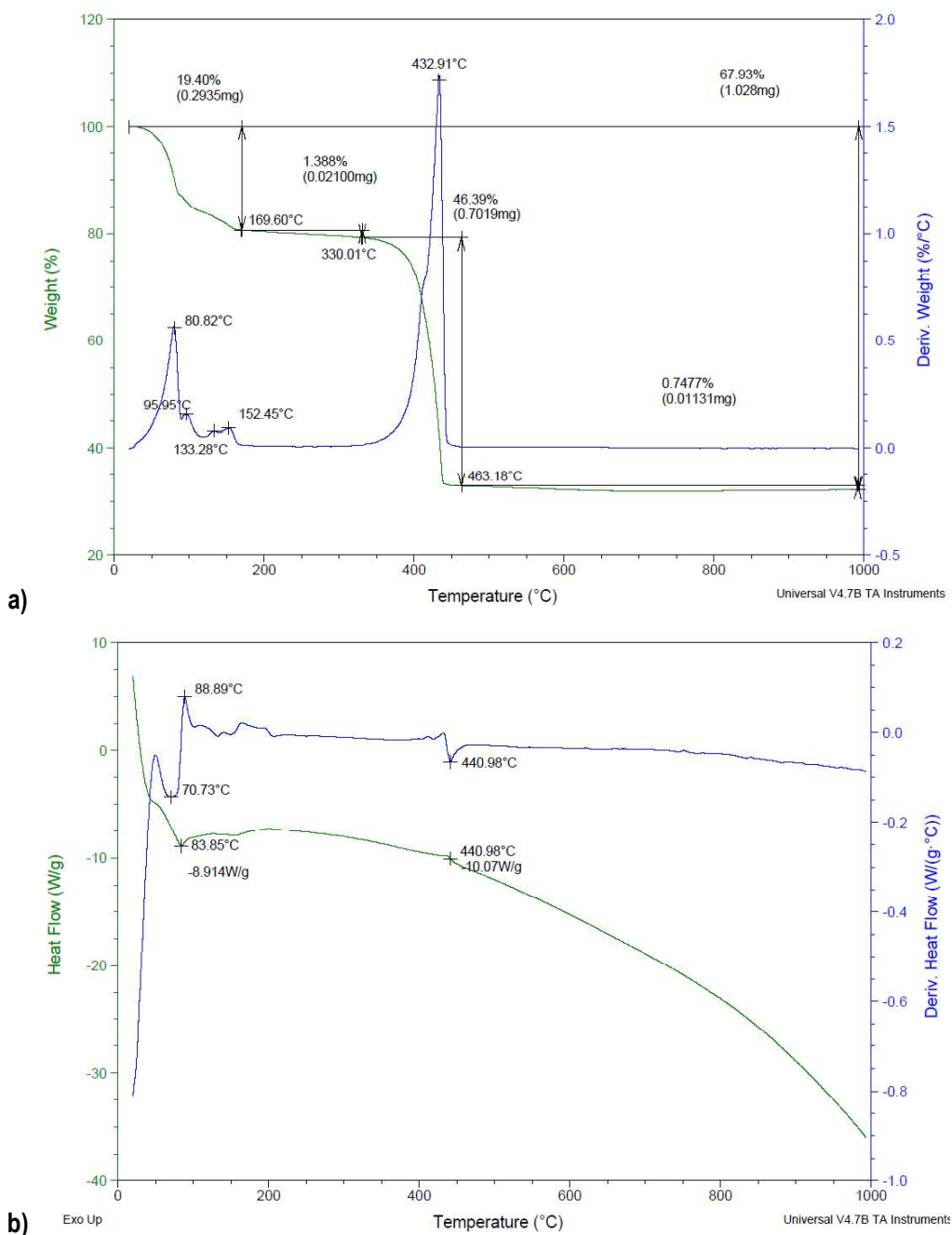


Fig. 4.26 a) Termograma (TGA), b) Comportamiento calorífico (DSC) de Nd-triflato en polvo.

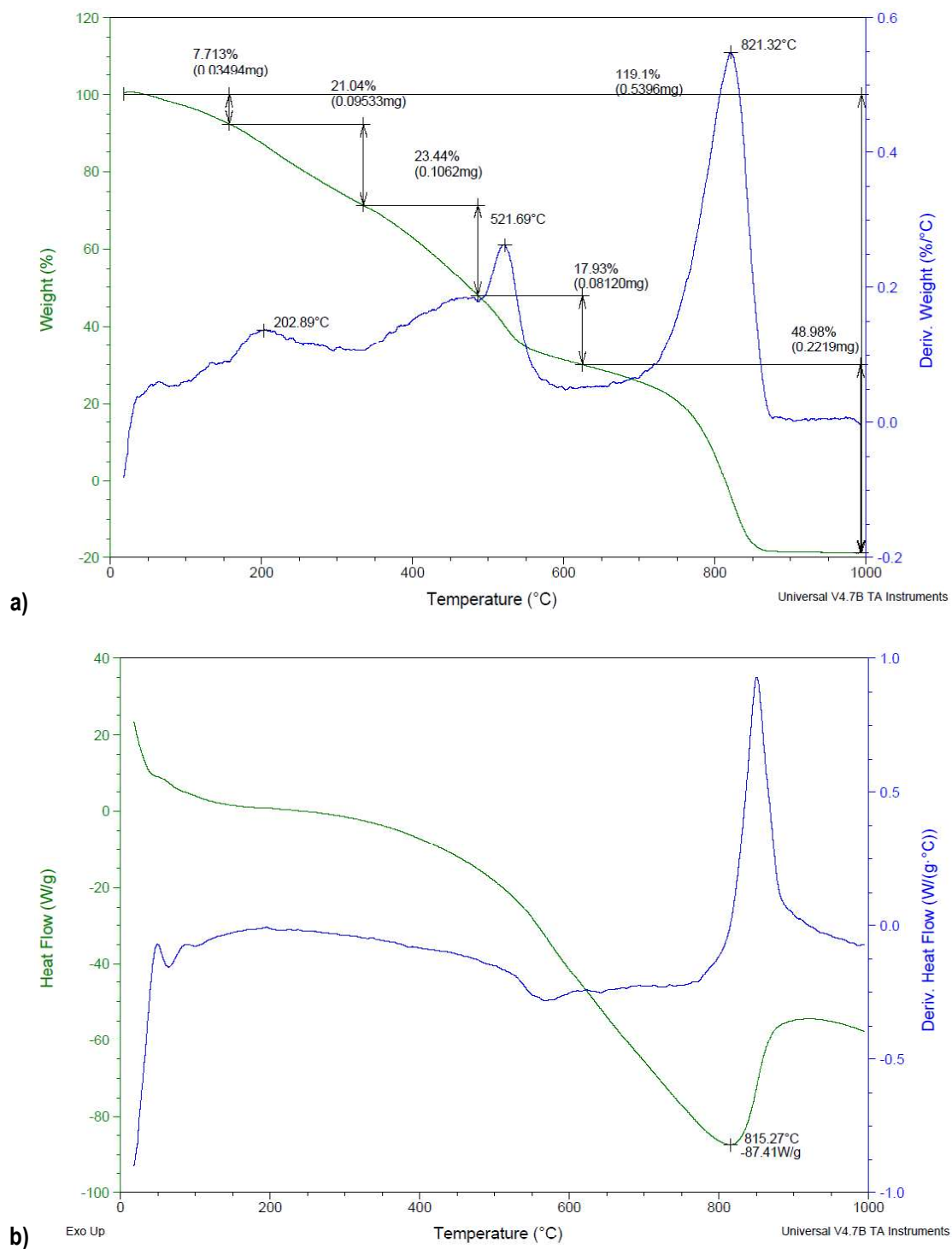


Fig. 4.27 a) Termograma (TGA), b) Comportamiento calorífico (DSC) del complejo 4 en polvo.

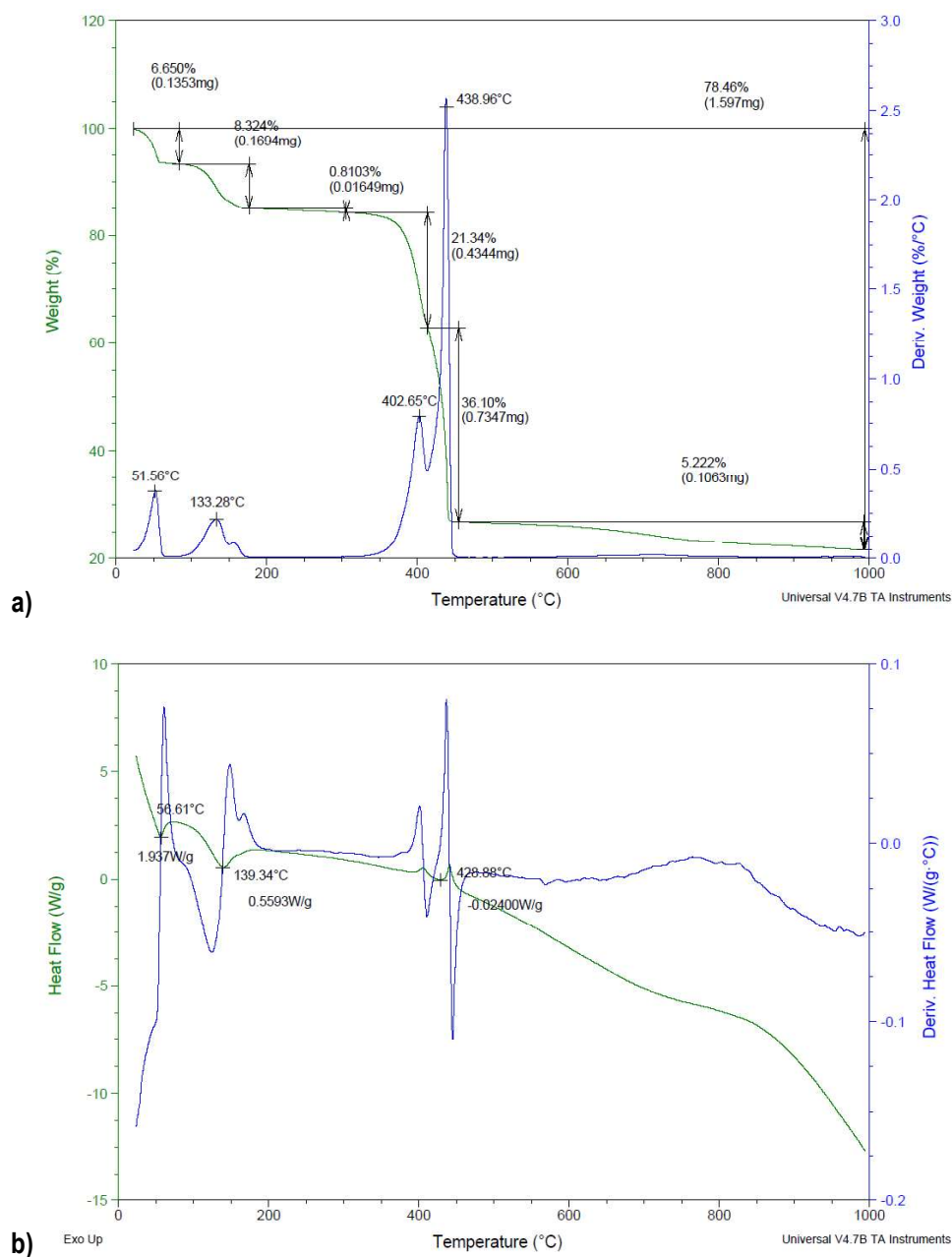


Fig. 4.28 a) Termograma (TGA), **b)** Comportamiento calorífico (DSC) de Er-triflato en polvo.

En el termograma del complejo **5** mostrado en la **Fig. 4.29a (Tabla A1.12)** se observan múltiples pérdidas en peso. La primera de 3.43 %, se lleva a cabo entre 50-150 °C y está relacionada con la pérdida de una molécula de agua y el grupo -CF₃ de la fracción del contraion triflato remanente en el compuesto. A partir de 150 °C y hasta 630 °C se descompone de manera paulatina el remanente de la fracción del contraion triflato (SO₃²⁻) y gran parte los grupos derivados Base de Schiff diterbutilados de dos ligantes **L2(2O(-1))** coordinados lo cual representa el 48.1% del total del compuesto. Después de esta pérdida la fracción molecular residual está

Capítulo 4: Resultados y discusión

constituida por dos grupos quinolinato, el remanente N=CH-O de un grupo derivado Base de Schiff y la fracción de un ion Na⁺. Después de 630 °C y al llegar a 1000 °C, la pérdida en peso experimental del 36.37 % corresponde a la descomposición de los ligandos orgánicos que permanecían coordinados a ~630 °C este porcentaje con respecto al calculado teórico difiere sólo en un 2%. El residuo es erbio metálico. En cuanto al comportamiento calorífico (**Fig. 4.29b**), alrededor de 100 °C se sugiere un ligero proceso exotérmico, sin embargo, la característica principal del gráfico DSC es el proceso es endotérmico de descomposición del complejo que se lleva a cabo a 873 °C.

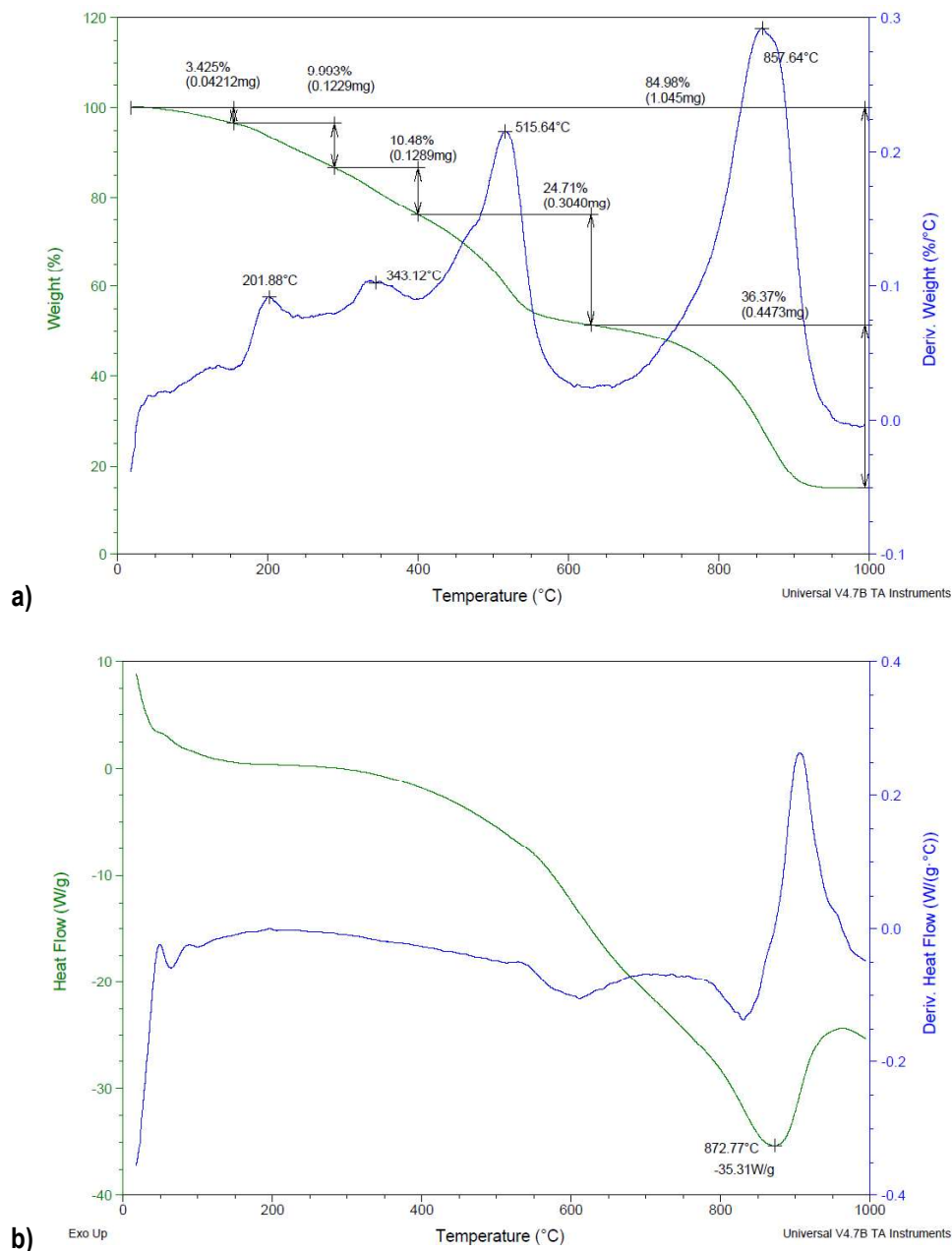


Fig. 4.29 a) Termograma (TGA), **b)** Comportamiento calorífico (DSC) del complejo **5** en polvo.

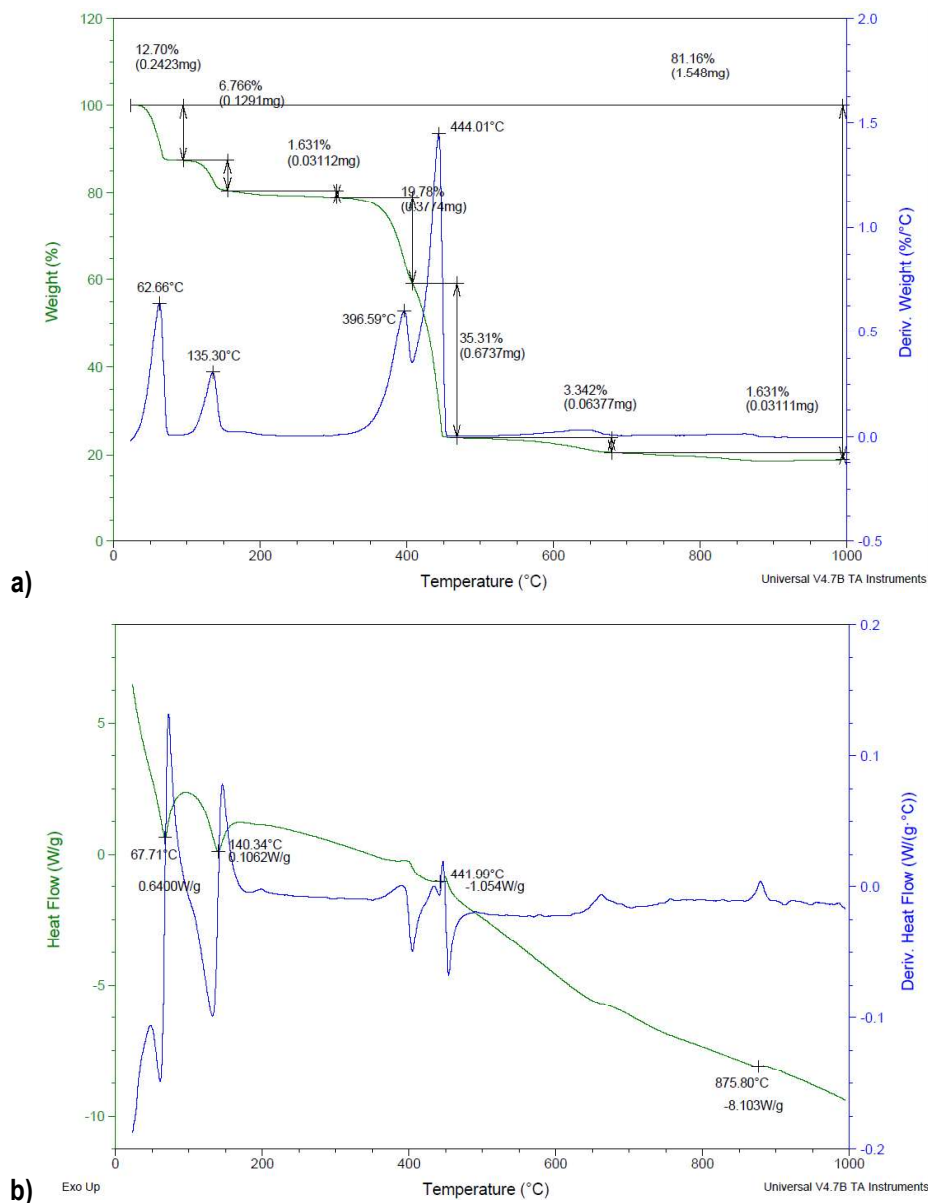


Fig. 4.30 a) Termograma (TGA), **b)** Comportamiento calorífico (DSC) de Yb-triflato en polvo.

El comportamiento de descomposición térmica del complejo **6** (Fig. 4.31a, Tabla A1.14) es similar al del complejo **5** ya que la primera caída en peso entre 50 y 160 °C del 6.35 % corresponde con la pérdida de una molécula de agua y una parte del contraion triflato, el grupo $-CF_3$. A partir de 160 °C y hasta 330 °C, se pierde la otra parte del triflato, el grupo triflato $-SO_3$ y un grupo quinolinato de uno de los ligantes **L2**(20(-1)) coordinados al iterbio. El grupo base de Schiff de este mismo ligante, se descompone paulatinamente hasta aproximadamente 600 °C, donde empieza la descomposición del segundo ligante **L2**(20(-1)) pero iniciando

Capítulo 4: Resultados y discusión

del lado de su base de Schiff con la pérdida de un grupo terbutilo. A esta temperatura la fracción molecular residual del complejo **6** es $[\text{Yb}(\text{L2}(2\text{O}(-1)\text{monoterbutilo})\text{Na})_{1.25}]$ que representa teóricamente el 50.70 % del complejo y cacha con el porcentaje experimental de 51.92. La siguiente pérdida en peso experimental del 35.74 % ocurre entre 600 y 1000 °C y corresponde al ligante **L2**(2O(-1) monoterbutilado y el sodio(33.80% teórico). El residuo es iterbio metálico. Con respecto al comportamiento calorífico, en la **Fig. 4.31b**, alrededor de 100 °C se sugiere un ligero proceso exotérmico, mientras que entre 500 y 600 °C ocurren dos procesos endotérmicos y entre 800 y 1000 °C se observa un proceso endotérmico relacionado con la descomposición de la parte orgánica del complejo **6** y la reducción del iterbio a iterbio metálico.

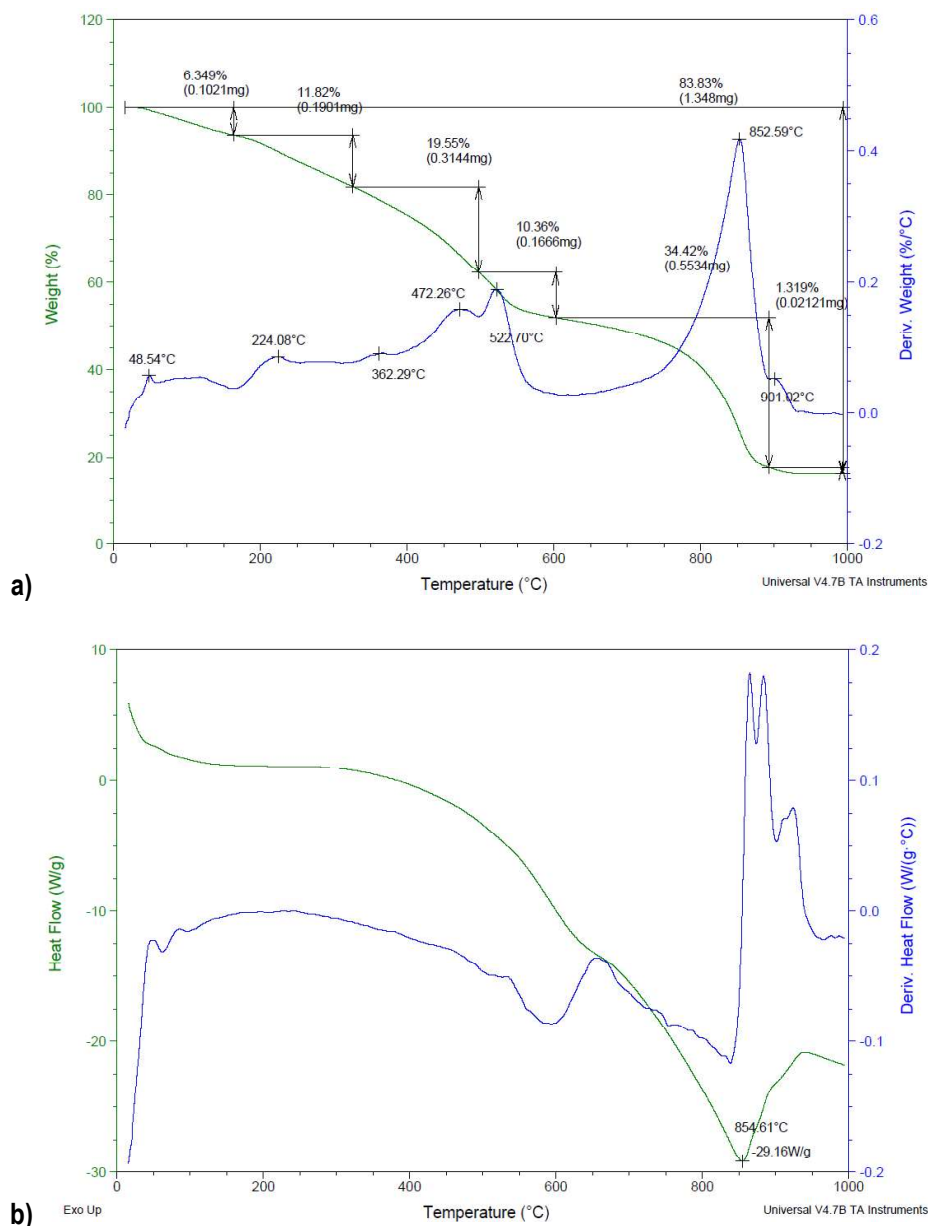
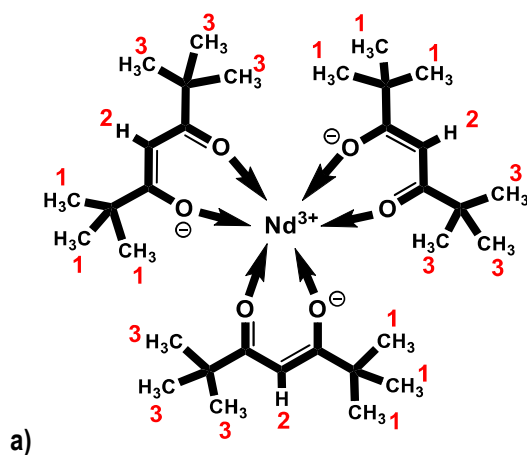


Fig. 4.31 a) Termograma (TGA), b) Comportamiento calorífico (DSC) del complejo **6** en polvo.

4.5 Análisis por Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{19}F

Los reactivos Nd-Coligante e Yb-FOD y los complejos **1-6** se caracterizaron por ^1H -RMN, también se obtuvieron los espectros de ^{19}F -RMN del Yb-FOD y del complejo **3**. Los espectros de ^1H -RMN del ligante **L2** y Er-Coligante se reportaron y discutieron en otros trabajos (Somera, 2019; Ramírez, *et. al.*, 2023). De forma breve, el espectro ^1H -RMN del **L2** integró para sus 26 hidrógenos, dos singletes a 1.5 y 1.0 ppm corresponden a 18 hidrógenos de los grupos *t*-butilo, los hidrógenos aromáticos se encuentran entre 8.5 y 7.0 ppm con diferente multiplicidad y acoplamiento según su ambiente químico y magnético, los hidrógenos de los grupos fenólicos de la parte quinolínica y Base de Schiff se observan como singletes a 8.13 y 7.76 ppm, respectivamente, mientras que el hidrógeno del grupo imina se observó a 8.90 ppm. El espectro ^1H -RMN de Er-Coligante presenta picos a campo alto (hasta -10.0 ppm) y a campo bajo (hasta 18.0 ppm), en este intervalo fue posible identificar a los hidrógenos de los grupos *t*-butilo divididos en un singlete a -7.16 ppm y un multiplete centrado a 1.44 ppm, un singlete ancho a -3.22 ppm se asocia con los protones ácidos del grupo metino -CH- y dos singletes a 17.33 ppm y -9.27 ppm que integran para 0.17 y 0.86 H, respectivamente, se propuso que corresponden al hidrógeno del grupo enol ya que el coligante **TMHD** en solución adquiere forma enólica, debido a que por su cercanía con el centro paramagnético Er^{3+} , su desplazamiento químico es grande (Somera, 2019; Ramírez, *et. al.*, 2023).

En la **Fig. 4.32**, se presenta el espectro ^1H -RMN de Nd-Coligante. Los picos entre -2 ppm y 16.5 ppm demuestran que el efecto paramagnético del ion Nd^{3+} es hacia campo bajo, principalmente (Gorbunova, *et. al.*, 2021). El singlete estructurado con máximo a 1.31 ppm integra para 45 hidrógenos y el doblete centrado a -0.99 ppm para 9 hidrógenos, por lo tanto, estos picos se asocian con los 54 hidrógenos de 6 grupos *t*-butilo en ambientes químicos diferentes. Los hidrógenos ácidos de los grupos metino de tres coligantes **TMHD** se observan a 4.15 ppm y un singlete a 15.89 ppm que integra para un hidrógeno enólico. En la **Tabla 4.13**, se enlistan el desplazamiento químico, integración y asignación de cada una de las señales.



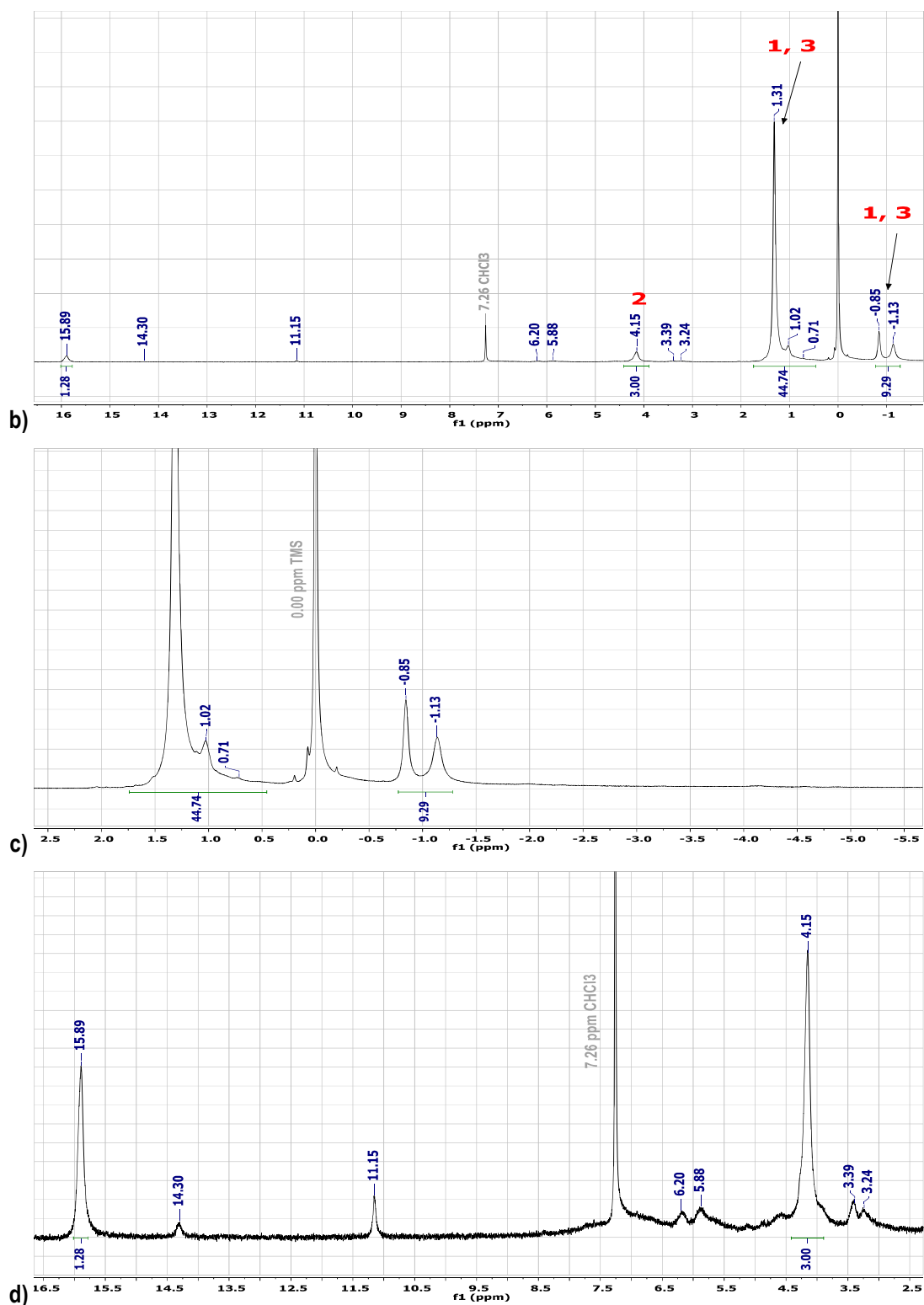


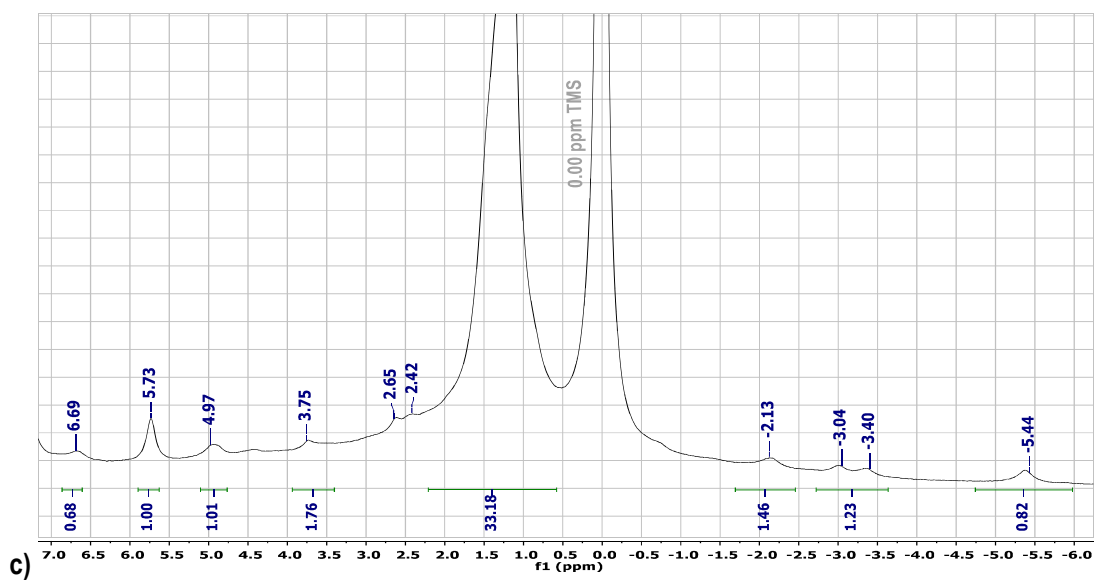
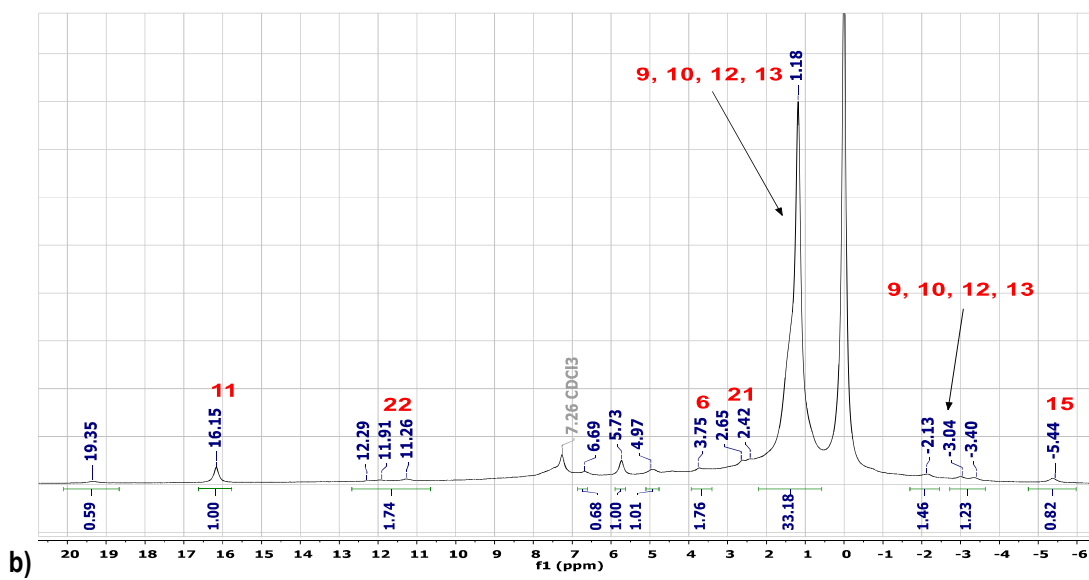
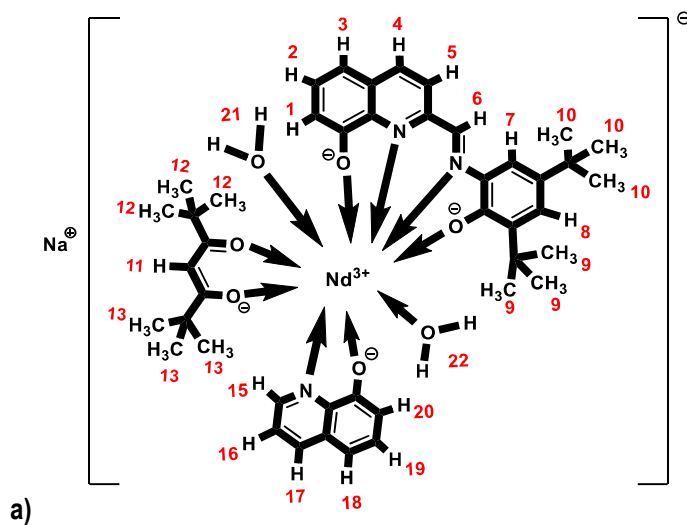
Fig. 4.32 a) Estructura molecular de $\text{Nd}(\text{2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato})_3$ construida con Chemdraw, b) Espectro de ^1H -RMN de -2.00 ppm a 16.50 ppm en CDCl_3 a 300 Hz, c) Expansión del espectro, región -5.50 ppm a 2.50 ppm, con expansión de intensidad en el eje y d) Expansión del espectro, región 2.50 a 16.50 ppm con expansión de intensidad en el eje y.

Tabla 4.13 Descripción de las señales de ^1H -RMN para Nd-Coligante, desplazamientos químicos, valores de integración y asignación.

| H-n | Señal | Desplazamiento químico (ppm) | Integración | Asignación |
|----------|---------------------------------|--------------------------------|-------------|---|
| H-1, H-3 | Singlete estructurado y doblete | 1.31, 1.02, 0.71, -0.85, -1.13 | 54.33 | Hidrógenos de grupos <i>t</i> -butilo. |
| H-2 | Singlete | 4.15 | 3.00 | Hidrógenos del grupo metino del coligante TMHD |
| H-4 | Singlete | 15.89 | 1.28 | Hidrógeno del grupo enol. |

En la **Fig. 4.33**, se presenta el espectro de RMN de hidrógeno del complejo **1** y en la **Tabla 4.14**, se enlistan las señales observadas y sus parámetros asociados. Las pruebas de solubilidad demostraron que el complejo **1** es eléctricamente neutro, esto implica que la coordinación del **L2(2O(-1))**, un grupo quinolinato Q(-1) y un coligante **TMHD(-1)** al neodimio forman con complejo aniónico que se neutraliza con un ion sodio, aunque en solución es susceptible a protonarse por los hidrógenos residuales del cloroformo deuterado.

De acuerdo con lo reportado en la literatura para compuestos de coordinación de Nd^{3+} formados con ligantes β -dicetonatos y derivados de piridina, el singlete definido a 16.15 ppm se asocia con el hidrógeno del grupo metino y el singlete ensanchado a -5.44 ppm al hidrógeno de la imina del grupo quinolinato (Iftikhar, 1995; Ahmed e Iftikhar, 2015). El hidrógeno del grupo imina del ligante **L2(2O(-1))** se asigna al singlete ensanchado a 4.97 ppm. Por AE, se encontraron 3 moléculas de agua en el complejo **1**, FT-IR indica que estas moléculas de agua están en el complejo formando parte de la red, formando enlaces de hidrógeno intramoleculares coordinados y, posiblemente, agua únicamente coordinada al centro metálico. Las señales de cada uno de los diferentes tipos de moléculas de H_2O se asignaron en el espectro ^1H -RMN a 2.65 ppm (agua de la red), 11.91 (agua formando enlaces de hidrógeno intramoleculares coordinados) y 3.75 ppm (agua únicamente coordinada), respectivamente (Ramírez, *et. al.*, 2001; Ahmed e Iftikhar, 2015; Ahmed, *et. al.*, 2017; Somera, 2019). Una de las moléculas de H_2O coordinadas al centro metálico forma un puente intramolecular que a su vez favorece la formación del complejo dimérico dinuclear de Nd^{3+} (ver **Sección 4.6**) (Somera, 2019; Ramírez, *et. al.*, 2023). El singlete intenso y asimétrico a 1.18 ppm integra para 33 hidrógenos y entre -1.5 y -3.5 ppm la señal integra para 3 hidrógenos para dar los 36 hidrógenos esperados de 4 grupos *t*-butilo, dos provenientes del coligante **TMHD** y dos del **L2(2O(-1))**. De forma similar al espectro ^1H -RMN del Nd-Coligante, los hidrógenos de grupos metilo se ubican a campo alto a -2.13, -3.04 y -3.40 ppm, estas señales integran para 2.69 hidrógenos. El efecto paramagnético del centro metálico sobre los hidrógenos de los grupos fenilo del derivado quinolínico y Base de Schiff del **L2(2O(-1))** y del grupo quinolinato ocasiona que las señales asociadas a estos hidrógenos se ensanchen y desaparezcan casi totalmente (Gorbunova, *et. al.*, 2021).



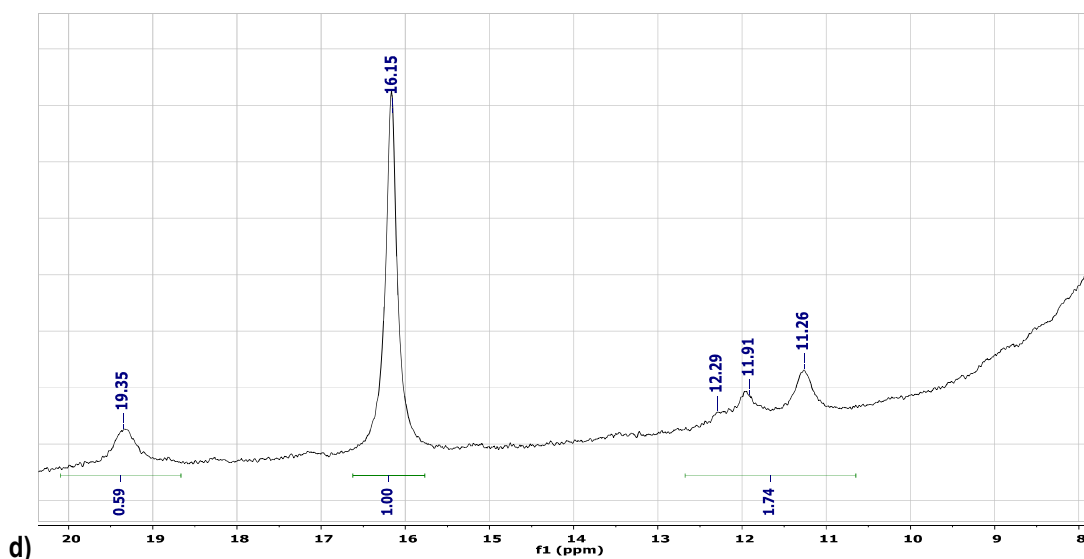
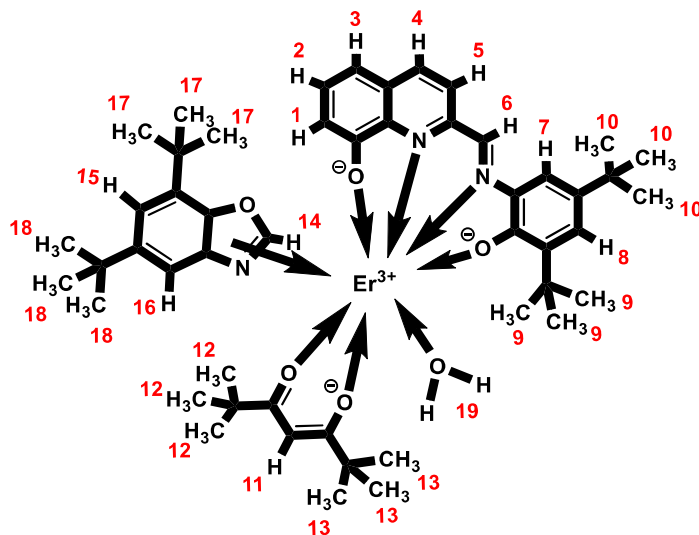


Fig. 4.33 a) Estructura molecular del complejo **1** construida con Chemdraw, b) Espectro de ^1H -RMN de -6.00 ppm a 20.00 ppm en CDCl_3 a 300 Hz, c) Expansión del espectro, región -6.00 ppm a 7.00 ppm, con expansión de intensidad en el eje y y d) Expansión del espectro, región 7.50 a 20.00 ppm, con expansión de intensidad en el eje y.

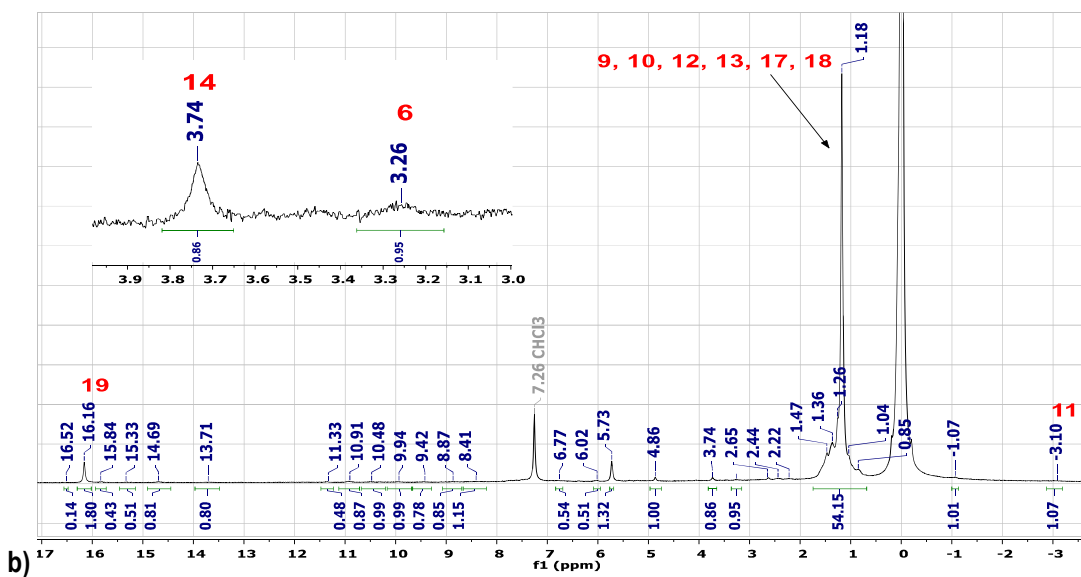
Tabla 4.14 Descripción de las señales de ^1H -RMN para complejo **1**, desplazamientos químicos, valores de integración y asignación.

| H-n | Señal | Desplazamiento químico (ppm) | Integración | Asignación |
|--------------------------|------------|------------------------------|-------------|---|
| H-9, H-10, H-12, H-13 | Singulete | 1.18 | 33.18 | Hidrógenos de 4 grupos <i>t</i> -butilo |
| | asimétrico | -2.13, -3.04, -3.40 | 2.69 | |
| H-6 | Singulete | 4.97 | 1.01 | Hidrógeno del grupo imina del derivado Base de Schiff |
| H-11 | Singulete | 16.15 | 1.00 | Hidrógeno del grupo metino del coligante TMHD |
| H-15 | Singulete | -5.44 | 0.82 | Hidrógeno del grupo imina del grupo quinolinato |
| H-21 | Singulete | 3.75 | 1.76 | H_2O coordinada |
| H22 | Multiplete | 12.29, 11.91, 11.26 | 1.74 | H_2O coordinada formando puente intramolecular en el dímero |
| | | 2.65, 2.42 | | |
| | Singuletes | 19.35, 6.69, 5.73 | 4.81 | H_2O humedad Hidrógenos aromáticos |

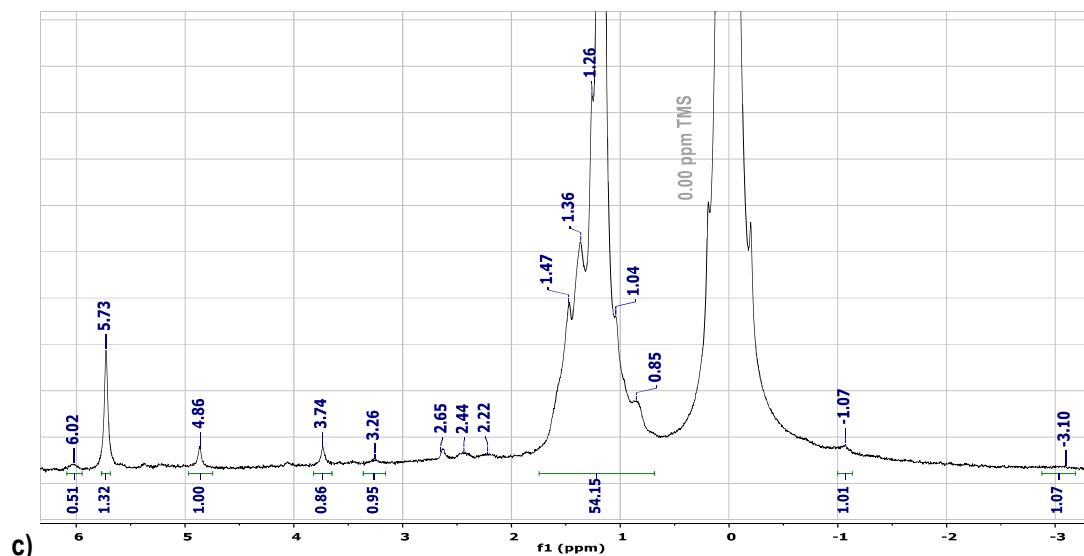
En la **Fig. 4.34**, se muestra el espectro ^1H -RMN del complejo **2**. El efecto paramagnético del Er^{3+} desplaza a campo bajo los hidrógenos de los grupos metino y a campo alto los hidrógenos del grupo imina ($-\text{CH}=\text{N}-$). Así, los singuletes ensanchados y expandidos a -3.10 y 3.26 ppm, se asocian al grupo metino del coligante **TMHD** e imina del **L2(2O(-1))**, respectivamente (Ahmed e Iftikhar, 2015).



a)



b)



c)

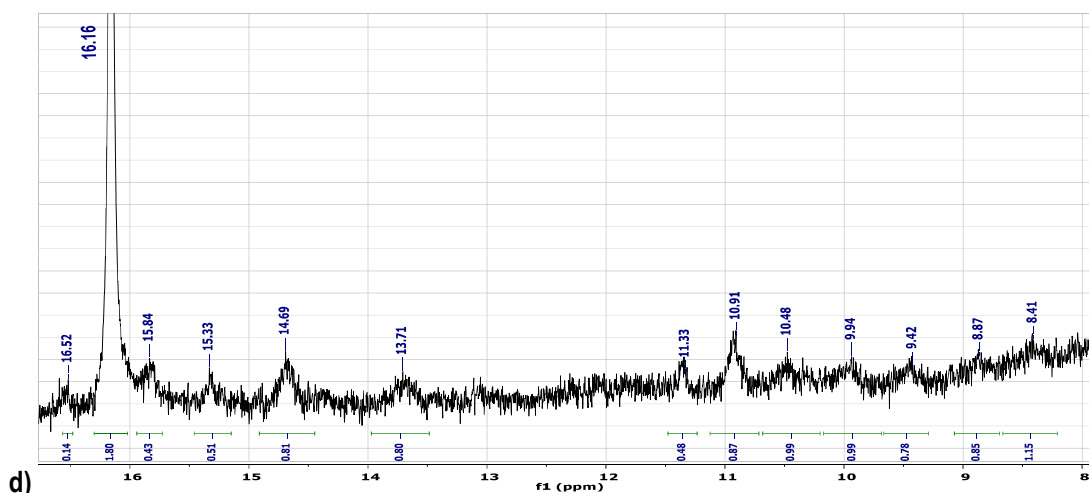


Fig. 4.34 a) Estructura molecular del complejo **2** construida con Chemdraw, b) Espectro de ^1H -RMN de -3.50 ppm a 16.50 ppm en CDCl_3 a 300 Hz, c) Expansión del espectro, región -3.50 ppm a 6.00 ppm, con expansión de intensidad en el eje y y d) Expansión del espectro, región 8.00 a 16.50 ppm, con expansión de intensidad en el eje y.

La presencia de grupo 5,7-di-ter-butilbencioxazol (TBzO) se identifica por el pico a 3.74 ppm del hidrógeno del grupo $-\text{CH}=\text{N}$ - (Vilichis, 2019) y la contribución con 18 hidrógenos al multiplete centrado a 1.18 ppm que integra para 54 hidrógenos de 6 grupos *t*-butilo, dos del **L2**(2O(-1)), dos del coligante **TMHD** y dos del grupo TBzO. La forma del pico multiplete indica que el ambiente químico y magnético de los grupos *t*-butilo es ligeramente diferente. Como demuestran los otros estudios, el complejo **2** contiene al menos 2 moléculas de agua y ^1H -RMN indica que una de ellas está coordinada formando enlaces de hidrógeno (16.16 ppm, 1.80H), mientras que la otra es de humedad (Ahmed e Iftikhar, 2015; Ahmed, *et. al.*, 2017). Entre 15.84 y 4.50 ppm se observan singuletes ensanchados cuya asignación no puede hacerse con certeza pero es claro que corresponden con hidrógenos de los grupos fenilo del **L2**(2O(-1)) y el grupo TBzO y demuestran la coordinación fuerte de erbio a sus ligantes (ver **Tabla 4.15**).

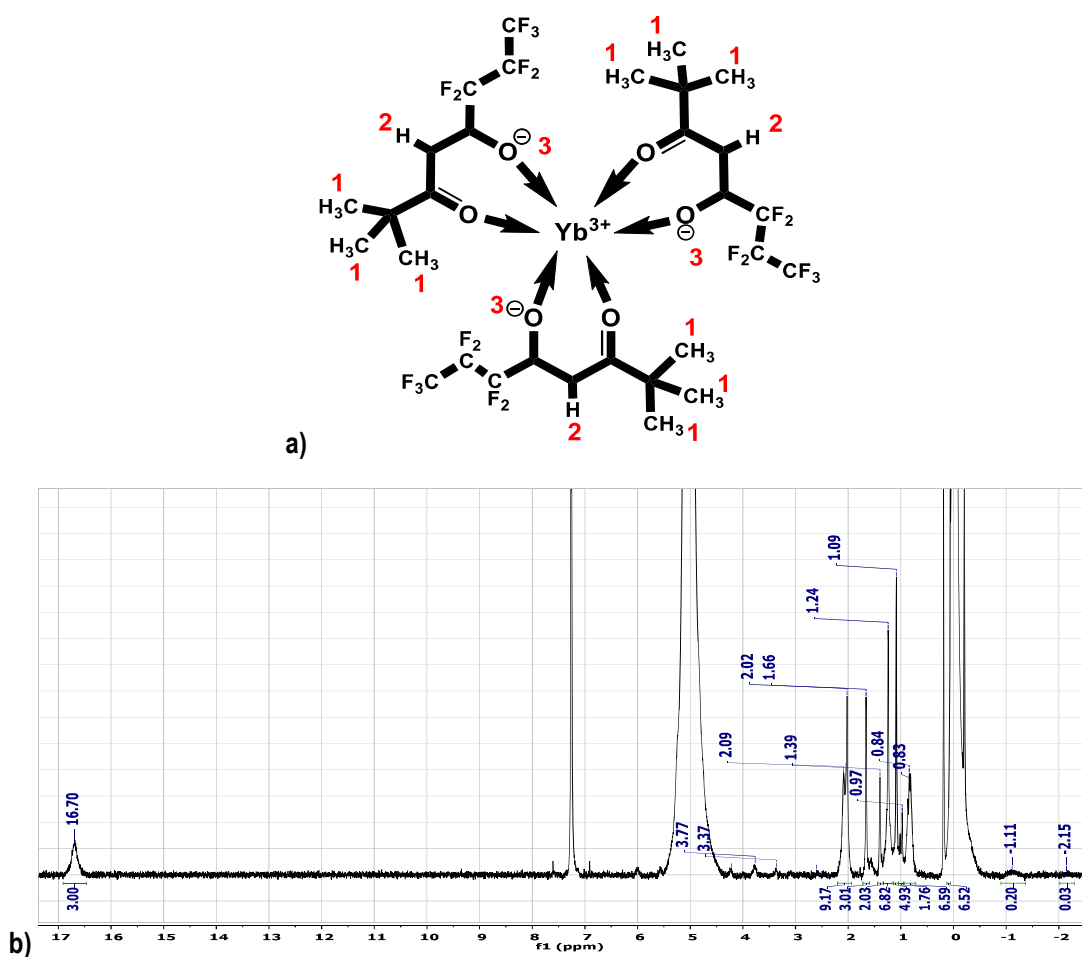
Tabla 4.15 Descripción de las señales de ^1H -RMN para complejo **2**, desplazamientos químicos, valores de integración y asignación.

| H-n | Señal | Desplazamiento químico (ppm) | Integración | Asignación |
|-----------------------------------|------------|---|-------------|--|
| H-9, H-10, H-12, H-13, H-17, H-18 | Multiplete | 1.47, 1.36, 1.26, 1.18, 1.04, 0.85, -1.07 | 54.15 | Hidrógenos de 6 grupos <i>t</i> -butilo |
| H-6 | Singulete | 3.26 | 0.86 | Hidrógeno de grupo imina de la Base de Schiff |
| H-11 | Singulete | -3.10 | 1.07 | Hidrógeno del grupo metino del coligante TMHD |
| H-14 | Singulete | 3.74 | 0.95 | Hidrógeno de grupo imina del grupo 5,7-di-ter-butilbencioxazol |
| H-19 | Singulete | 16.16 | 1.80 | H_2O coordinada |

— Continuación de la **Tabla 4.15** —

| | | | |
|------------|---|-------|--------------------------|
| | 2.65, 2.44, 2.22 | | H ₂ O humedad |
| Singuletes | 16.52, 15.84, 15.33, 14.69, 13.71, 11.33, 10.91, 10.48, 9.94, 9.42, 8.87, 8.41, 6.77, 6.02, 5.73, 4.86 | 13.18 | Hidrógenos aromáticos |

Los espectros ¹H-RMN (**Fig. 4.35b y c**) y ¹⁹F-RMN (**Fig. 4.35d**) del Yb-FOD (**Fig. 4.35a**) en CDCl₃ a temperatura ambiente (TA), se muestran en la **Fig. 4.35**. El efecto paramagnético del ion Yb³⁺, así como la influencia del flúor de la cadena -CF₂CF₂CF₃ provoca un fuerte desplazamiento y ensanchamiento de las señales hidrógeno que tienden a desaparecer. En la literatura, se reportan los picos observados en el espectro ¹H-RMN del Yb-FOD en CDCl₃ a 500 MHz (Iftikhar, 1995). Observaron un singulete a -10.71 ppm del grupo metino y alrededor de 4.73 ppm a hidrógenos de grupos metilo. En este trabajo, al aumentar la intensidad de las señales del espectro del Yb-FOD se observa un singulete a 16.17 ppm y varios picos entre 0.5 y 2.5 ppm, estos últimos asociados a hidrógenos de los grupos *t*-butilo.



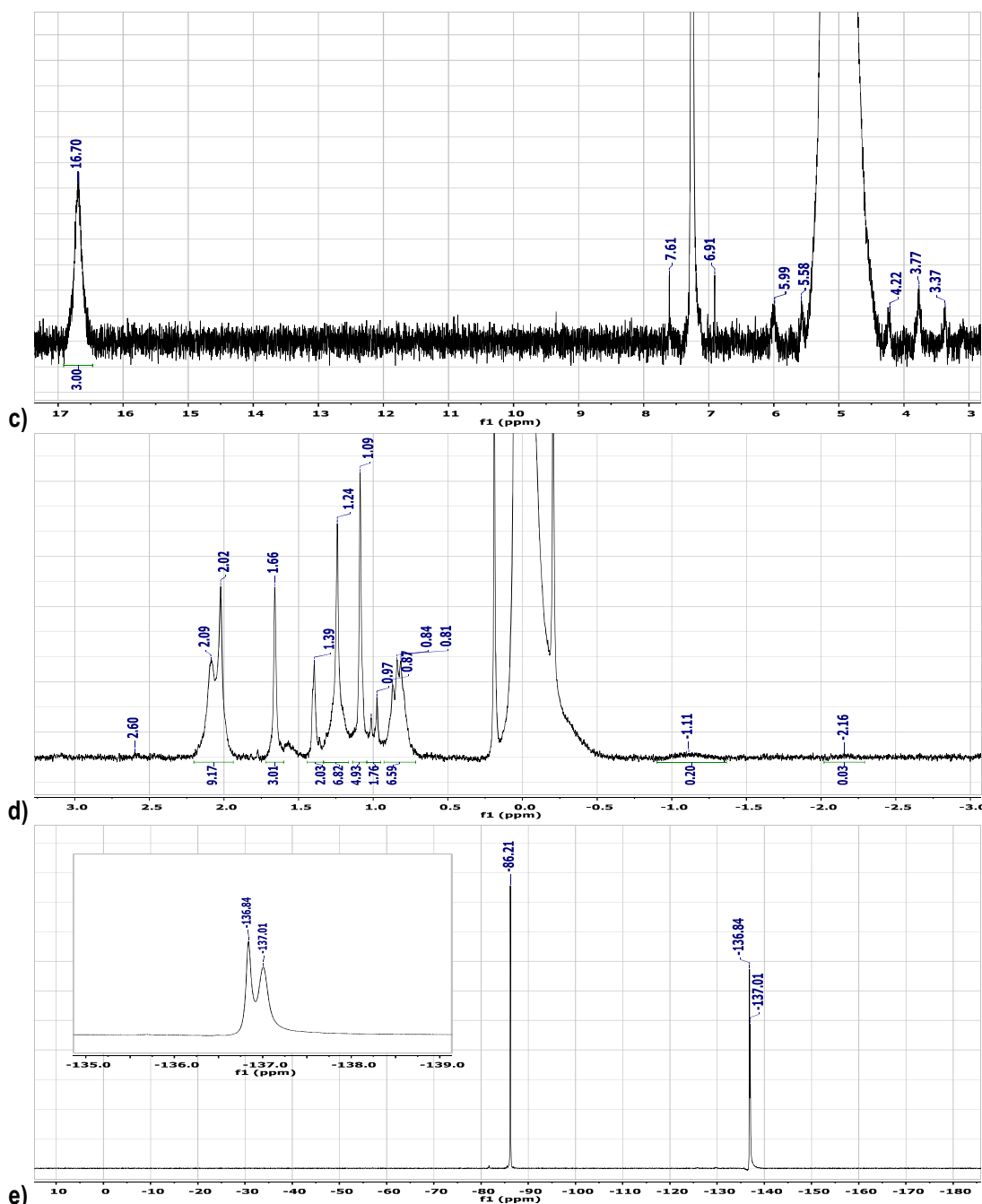


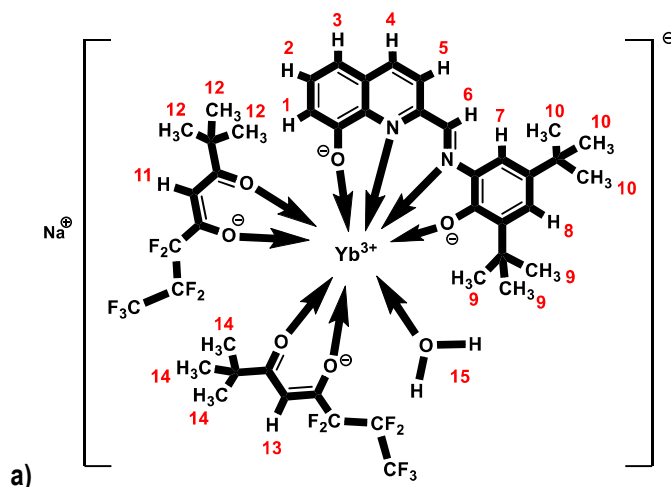
Fig. 4.35 a) Estructura molecular de Yb-FOD construida con Chemdraw, b) Espectro de ^1H -RMN de -20.00 ppm a 30.00 ppm en CDCl_3 a 300 Hz, c) Expansión del espectro, región 3.00 a 17.00 ppm d) Expansión del espectro, región -3.00 a 3.00 ppm, con expansión de intensidad en el eje y e) Espectro de ^{19}F -RMN de -180.00 a 10.00 ppm en CDCl_3 a 300 Hz, inset -139.00 a -135.00 ppm, con expansión de intensidad en el eje y.

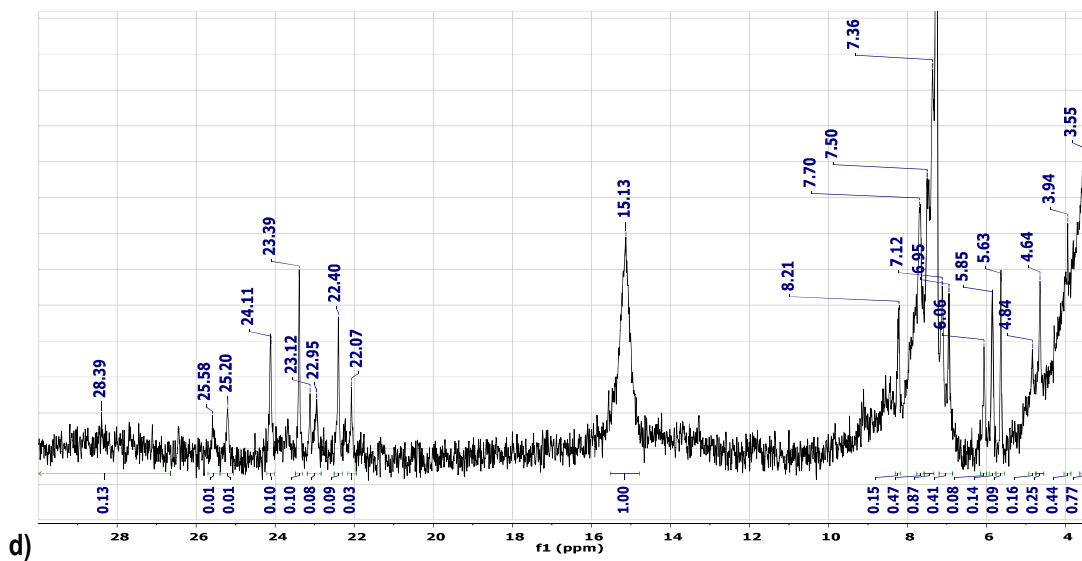
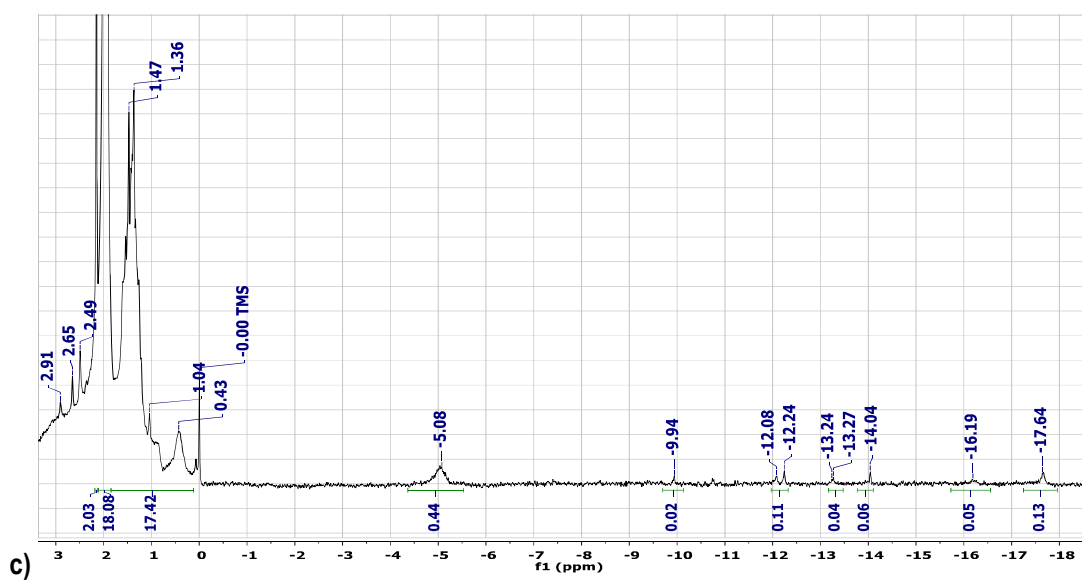
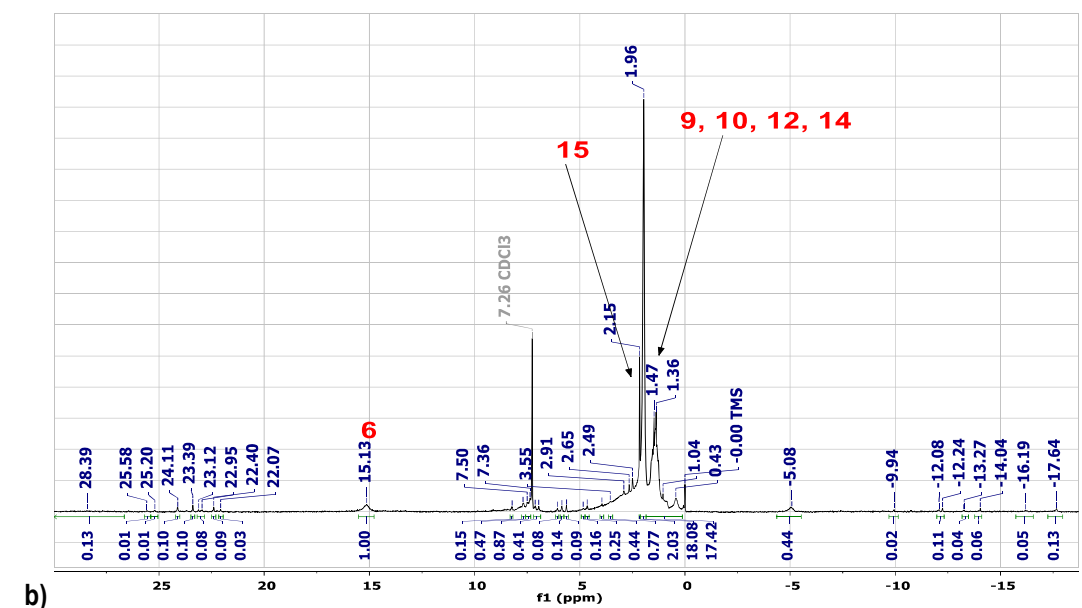
En el espectro ^{19}F -RMN (Fig. 4.35d) de Yb-FOD se localizan tres picos a -86.21, -136.84 y -137.01 ppm, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura para Eu-FOD en el cual se identifican tres señales a -81 ppm el $-\text{CF}_3$, a -127 ppm el $-\text{CF}_2$ - intermedio y a -129 ppm el $-\text{CF}_2$ - unido al carbono enólico (Singh y Blümich, 2016). El mismo comportamiento se encuentra para Yb-FOD pero con el efecto paramagnético del Yb^{3+} .

Tabla 4.16 Descripción de las señales de ^1H -RMN para Yb-FOD, desplazamientos químicos, valores de integración y asignación.

| H-n | Señal | Desplazamiento químico (ppm) | Integración | Asignación |
|-----|--------------------------|--|-------------|--|
| H-1 | Multipletes y singuletes | 2.09, 2.02, 1.39, 1.24, 1.09, 0.87, 0.84, 0.81 | 27.51 | Hidrógenos de grupos <i>t</i> -butilo |
| H-2 | Singulete | 1.66 | 3.01 | Hidrógenos del grupo metino del coligante FOD |
| H-3 | Singulete | 16.70 | 3.00 | Hidrógeno del grupo enol |
| | Doblete | 1.01, 0.97, | 1.76 | Hidrógenos de H ₂ O |

En la **Fig. 4.36**, se presenta el espectro de RMN de hidrógeno del complejo **3** y en la **Tabla 4.17** se enlistan las señales observadas y sus parámetros asociados. En el espectro ^1H -RMN del complejo **3** es posible observar a 15.13 ppm el hidrógeno del grupo imina del **L2(2O(-1))** (Ahmed e Iftikhar, 2015). Las señales de los grupos metino se esperan a campo alto, sin embargo, entre 0 y -20 ppm el efecto paramagnético del centro metálico ensancha y desvanece las señales, lo cual dificulta su integración y asignación, sin embargo, es posible identificar los grupos *t*-butilo de los 2 coligantes FOD en el complejo. Entre 2 ppm y 1.2 ppm, se observan un singulete a 1.96 ppm y un multiplete entre 1.8 y 1.2 ppm con máximos a 1.47 y 1.36 ppm que juntos integran para 36 hidrógenos, 18 de los dos grupos *t*-butilo del ligante **L2(2O(-1))** y los otros 18 de los grupos *t*-butilo de los dos coligantes FOD en el complejo. De acuerdo con el AE del complejo **3**, éste contiene una molécula de agua en su fórmula mínima y por RMN se observa que está coordinada (2.15 ppm, 2.03H) (Ramírez, *et. al.*, 2001; Ahmed e Iftikhar, 2015). A lo largo de todo el espectro (-20.00 a 30.00 ppm) se observan señales que integran para menos de un hidrógeno cada uno y se asocian con los hidrógenos aromáticos del **L2(2O(-1))** ensanchados por el efecto paramagnético del ion Yb^{3+} . El espectro ^{19}F -RMN muestra 3 señales principales e intensas a -81.60, -125.75 y -129.81 ppm asociadas con el grupo $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ del coligante **FOD** (Singh y Blümich, 2016).





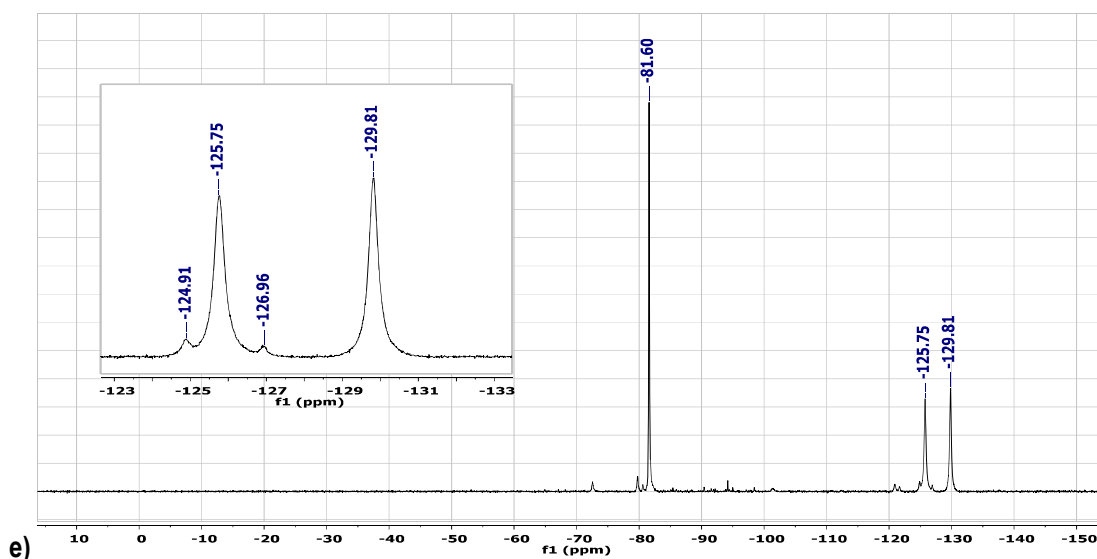


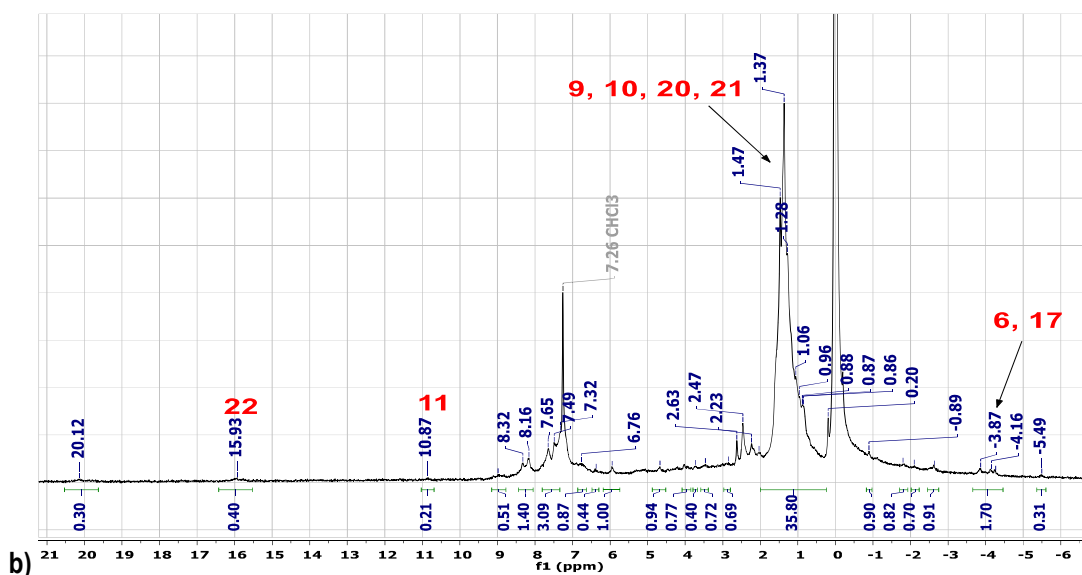
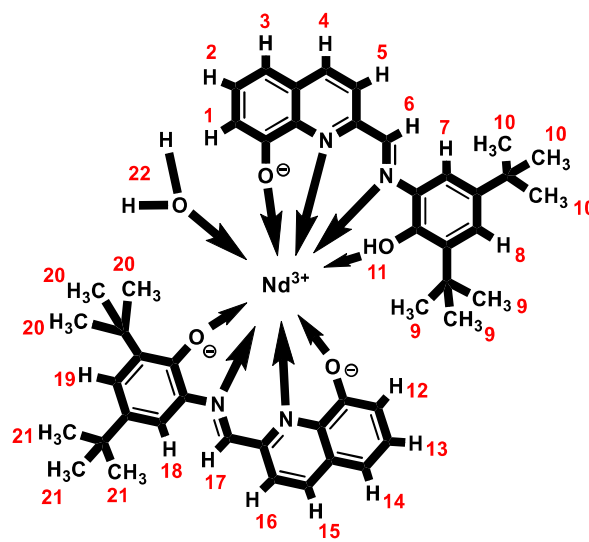
Fig. 4.36 a) Estructura molecular del complejo **3** construida con Chemdraw, b) Espectro de ^1H -RMN de -20.00 ppm a 30.00 ppm en CDCl_3 a 300 Hz, c) Expansión del espectro, región -18.00 ppm a 3.00 ppm, con expansión en la intensidad del eje y, d) Expansión del espectro, región 3.50 a 30.00 ppm, con expansión en la intensidad del eje y y e) Espectro de ^{19}F -RMN de -150.00 a 10.00 ppm en CDCl_3 a 300 Hz, inset -133.00 a -123.00 ppm.

Tabla 4.17 Descripción de las señales de ^1H -RMN para el complejo **3**, desplazamientos químicos, valores de integración y asignación.

| H-n | Señal | Desplazamiento químico (ppm) | Integración | Asignación |
|--------------------------|------------|--|----------------|---|
| H-9, H-10, H-12, H-14 | Singuletes | 1.96 1.47, 1.36, 1.04, 0.43 | 18.08 17.42 | Hidrógenos de 4 grupos t-butilo |
| H-6 | Singulete | 15.13 | 1.00 | Hidrógeno del grupo imina de la base de Schiff |
| H-15 | Singulete | 2.15 2.91, 2.65, 2.49 | 2.03 | H ₂ O coordinada H ₂ O humedad |
| | Singuletes | 28.39, 25.58, 25.20, 24.11, 23.39, 23.12, 22.95, 22.40, 22.07, 7.70, 7.50, 7.36, 7.12, 6.95, 6.06, 5.85, 5.63, 4.84, 4.64, 3.94, 3.55, -5.08, - 9.94, -12.08, -12.24, -13.27, -14.04, - 16.19, -17.64 | 5.23 | Hidrógenos aromáticos |

En la Fig. 4.37, se presenta el espectro ^1H -RMN del complejo **4** y en la Tabla 4.18 se detalla la asignación de los picos observados, así como su desplazamiento químico e integración. El triplete a campo alto entre -4.27 y -3.87 ppm integra para 1.70 protones y se asocia con los hidrógenos $-\text{CH}=\text{N}-$ de los grupos imina de dos ligandos **L2** coordinados (Iftikhar, 1995; Irfanullah e Iftikhar, 2010; Ahmed e Iftikhar, 2015). Uno de los ligandos está monoprotonado y el hidrógeno fenólico se observa a 10.87 ppm, su integración menor a 1 se debe tanto al efecto paramagnético del Nd^{3+} como la característica de los fenoles que no siempre se observan en solución

independientemente del solvente. Los 36 hidrógenos de 4 grupos *t*-butilo tienen un ambiente químico y magnético ligeramente diferente ya que esta señal se revela como un singulete ancho estructurado entre 0.30 y 2.00 ppm con picos máximos a 1.28, 1.37 y 1.47 ppm, su forma espectral se debe a que uno de los ligantes **L2** esta monoprotonado y el otro está totalmente desprotonado, lo que genera un ambiente químico ligeramente diferente. A lo largo del espectro se muestran picos asociados a hidrógenos aromáticos, éstos se ensanchan y desvaneces por el efecto paramagnético del Nd^{3+} . En los 3 complejos con estequiometría $1\text{Ln}^{3+} \cdot 2\text{L2}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}^{3+}$ (4), Er^{3+} (5) e Yb^{3+} (6)) las señales singulete a campo bajo entre 15.00 y 19.00 ppm se asocian con moléculas de H_2O coordinadas formando puentes intramoleculares. Esta interacción da lugar a las moléculas diméricas dinucleares de Ln^{3+} donde los grupos quinolinatos también pueden participar en la estabilidad de la molécula dimérica como se explica en la sección 4.6 (Ahmed e Iftikhar, 2015).



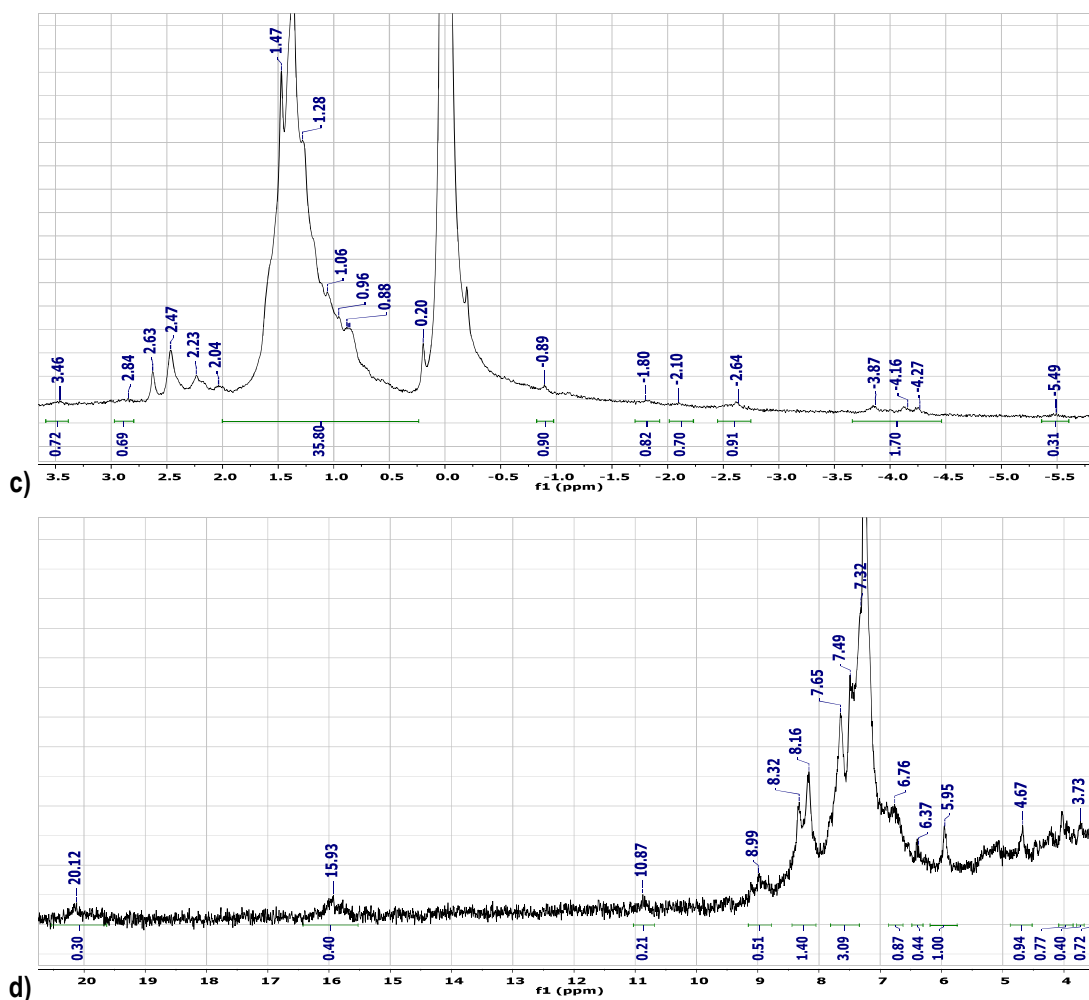
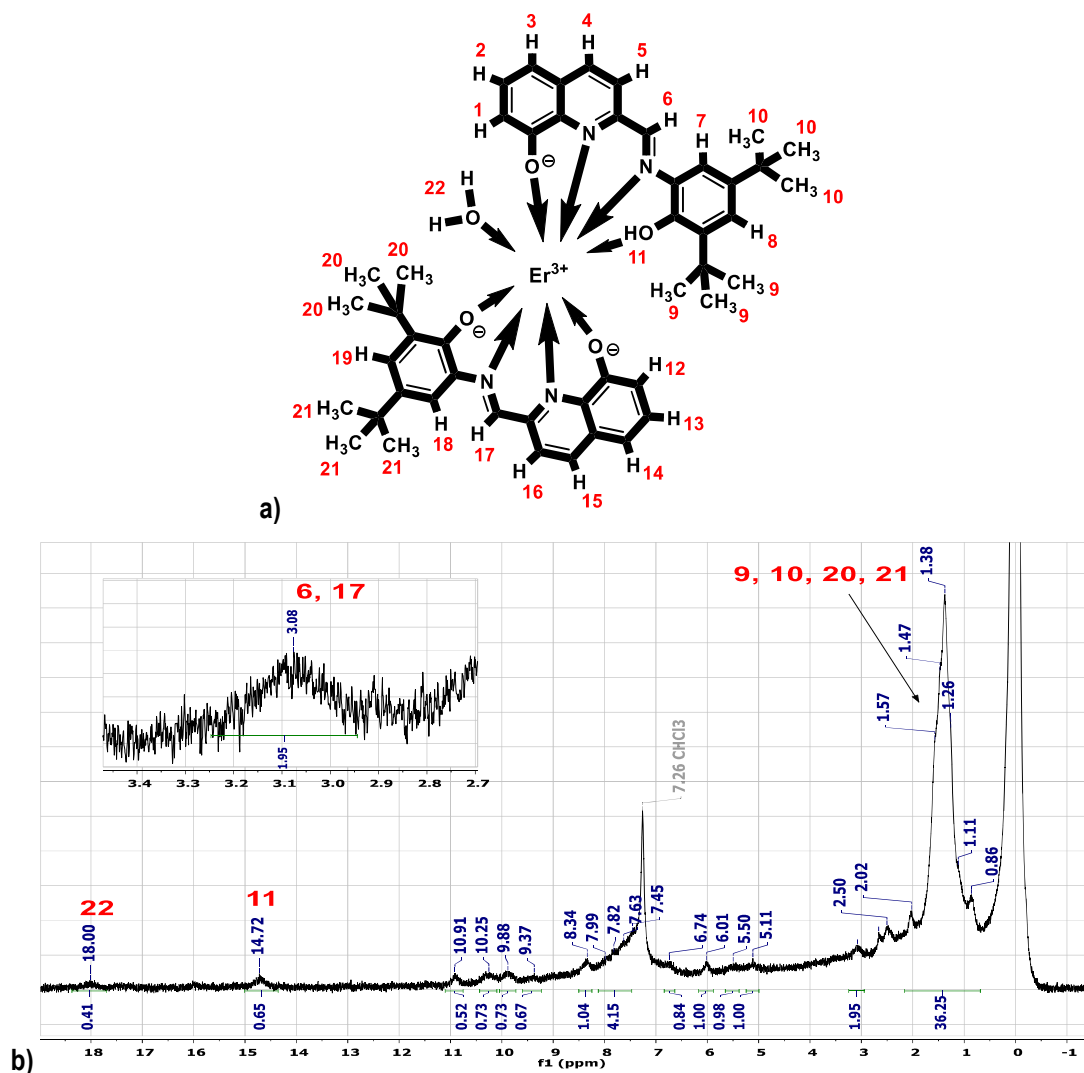


Fig. 4.37 a) Estructura molecular del complejo **4** construida con Chemdraw, b) Espectro de ¹H-RMN de -6.00 a 21.00 ppm en CDCl₃ a 300 Hz, c) Expansión del espectro, región -6.00 a 3.00 ppm, con expansión en la intensidad del eje y y d) Expansión del espectro, región 3.50 – 20.50 ppm, con expansión en la intensidad del eje y.

Tabla 4.18 Descripción de las señales de ¹H-RMN para el complejo **4**, desplazamientos químicos, valores de integración y asignación.

| H-n | Señal | Desplazamiento químico (ppm) | Integración | Asignación |
|--------------------------|------------|---|-------------|---|
| H-9, H-10, H-20, H-21 | Multiplete | 1.47, 1.37, 1.28, 1.06, 0.96, 0.88, 0.87, 0.86 | 35.80 | Hidrógenos de 4 grupos <i>t</i> -butilo |
| H-6, H-17 | Triplete | -4.27, -4.16, -3.87 | 1.70 | Hidrógeno de grupo imina de la base de Schiff |
| H-11 | Singulete | 10.87 | 0.21 | Hidrógeno del fenol del derivado Base de Schiff |
| H-22 | Singulete | 15.93 | 0.40 | H ₂ O coordinada |
| | | 2.63, 2.47, 2.23 | | H ₂ O humedad |
| | | 20.12, 8.32, 8.16, 7.65, 7.49, 7.32, 6.76, 6.37, 5.95, 4.67, 4.04, 3.73, 3.46, 2.84, -0.89, -1.80, - 2.10, -2.64, -3.87, -4.16, -4.27, - 5.49 | 14.77 | Hidrógenos aromáticos |

El espectro ^1H -RMN del complejo **5** se presenta en el Fig. 4.38. El efecto paramagnético del Er^{3+} sobre los hidrógenos de los grupos imina hace que la señal de éstos se ensanche y desplace a 3.08 ppm con respecto a la del ligante **L2** libre que se observa a 8.90 ppm e integra para dos hidrógenos en el complejo. Esto indica que el ambiente químico y magnético alrededor de los hidrógenos es similar, dicho de otra manera, el Er^{3+} se coordina fuertemente a los dos ligantes en la primera esfera de coordinación. El hidrógeno fenólico de un ligante **L2** mono-protonado y una molécula de agua coordinada formando puente intramolecular, se observan a 14.72 y 18.00 ppm, respectivamente (Iftikhar, 1995; Irfanullah e Iftikhar, 2010; Ahmed e Iftikhar, 2015). Los hidrógenos de 4 grupos *t*-butilo revelan una señal en forma de singulete ancho y estructurado entre 0.6 y 2.20 ppm similar al del complejo **4** (Fig. 4.37c) debido al ambiente químico diferente que generan los ligantes **L2** monoprotonado y totalmente desprotonado. Las señales asociadas a hidrógenos aromáticos se muestran a campo bajo entre 10.91 y 5.11 ppm como singuletes ensanchados pero definidos, esta característica se debe al efecto paramagnético del Er^{3+} . En la Tabla 4.19, se enlistan las señales observadas y sus parámetros asociados.



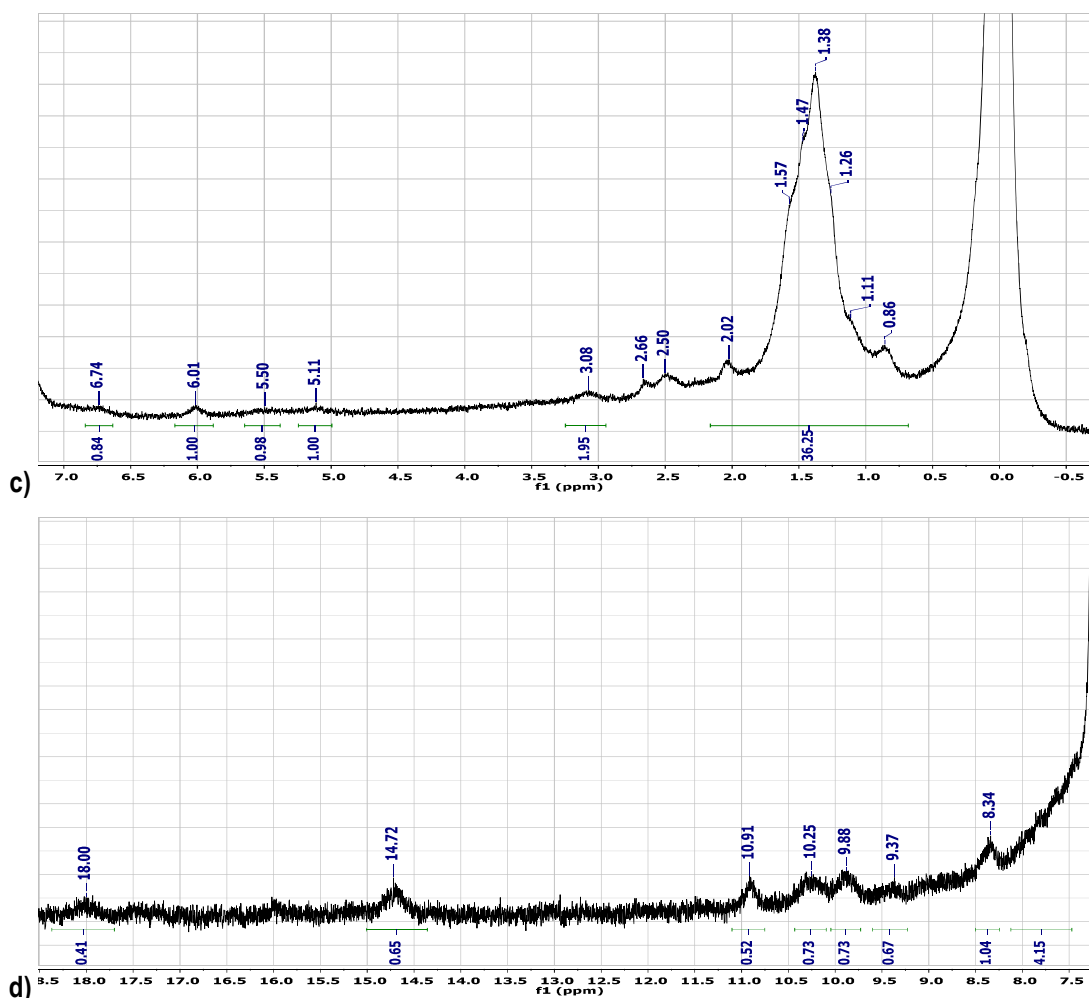


Fig. 4.38 a) Estructura molecular del complejo **5** construida con Chemdraw, b) Espectro de ^1H -RMN de -0.50 a 15.50 ppm en CDCl_3 a 300 Hz, c) Expansión del espectro, región 0.00 a 7.00 ppm, con expansión en la intensidad del eje y d) Expansión del espectro, región 7.00 a 15.50 ppm, con expansión en la intensidad del eje y.

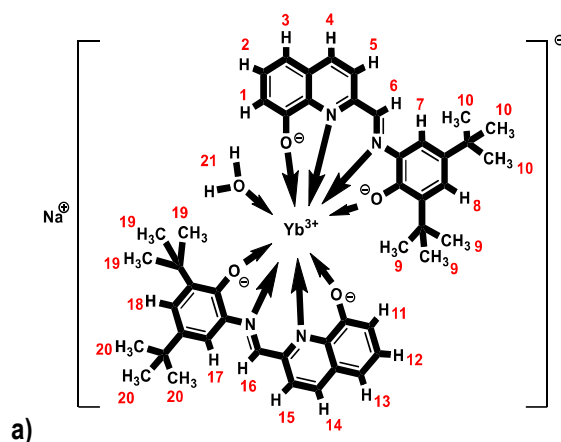
Tabla 4.19 Descripción de las señales de ^1H -RMN para el complejo **5**, desplazamientos químicos, valores de integración y asignación.

| H-n | Señal | Desplazamiento químico (ppm) | Integración | Asignación |
|-----------------------|------------|------------------------------------|-------------|---|
| H-9, H-10, H-20, H-21 | Multiplete | 1.57, 1.47, 1.38, 1.26, 1.11, 0.86 | 36.25 | Hidrógenos de 4 grupos <i>t</i> -butilo |
| H-6, H-17 | Singulete | 3.08 | 1.95 | Hidrógeno de grupo imina de la base de Schiff |
| H-11 | Singulete | 14.72 | 0.65 | Hidrógeno del fenol del derivado base de Schiff |
| H-22 | Singulete | 18.00 | 0.41 | H_2O coordinada |
| | | 2.66, 2.50 | | H_2O humedad del medio |

— Continuación de la **Tabla 4.19** —

| | | | |
|------------|--|-------|-----------------------|
| Singuletes | 10.91, 10.25, 9.88, 9.37, 8.34, 7.99, 7.82, 7.63, 7.45, 6.74, 6.01, 5.50, 5.11 | 12.72 | Hidrógenos aromáticos |
|------------|--|-------|-----------------------|

En la **Fig. 4.39**, se presenta el espectro $^1\text{H-RMN}$ del complejo **6** y en la **Tabla 4.20**, se detalla la asignación de los picos observados, así como su desplazamiento químico e integración. Entre 3.40 y 3.90 ppm, se observa una señal ensanchada que se asocia con los hidrógenos de los grupos imina, mientras su máximo a 3.66 y 3.53 ppm integran para 2.42 protones, el efecto paramagnético del Yb^{3+} influye en el aspecto espectral del pico de los grupos imina de los ligantes **L2** coordinados. El complejo **6** es un complejo aniónico neutralizado por un ion Na^+ y donde los dos ligantes **L2**(2O(-1)) están totalmente desprotonados y coordinados al ion Yb^{3+} en su primera esfera de coordinación generándose así ambientes químicos muy similares. Lo anterior, se ve reflejado en el espectro de $^1\text{H-RMN}$ ya que entre 0.20 y 2.00 ppm se observa un singulete poco estructurado, en comparación con el de los complejos **4** y **5** e integra para los 36 hidrógenos de los 4 grupos *t*-butilo en un ambiente químico similar, la señal tiene picos máximos a 1.37 y 1.48 ppm. Por otro lado, a lo largo del espectro se observan picos asociados a hidrógenos aromáticos, estos singuletes, aunque se ensanchan, se definen, posiblemente por el tipo de efecto paramagnético del Yb^{3+} en el complejo (Iftikhar, 1995; Ahmed e Iftikhar, 2015).



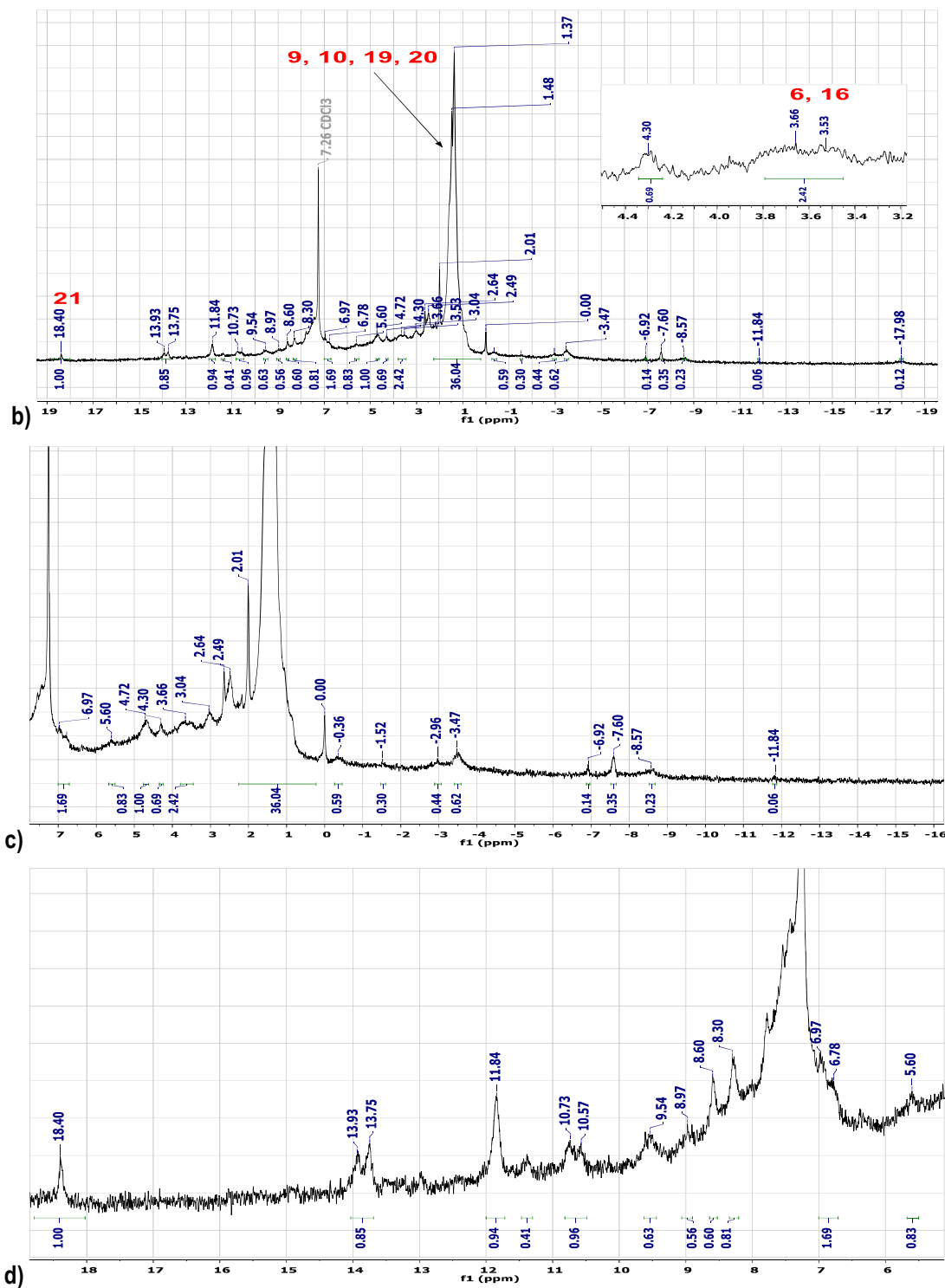


Fig. 4.39 a) Estructura molecular del complejo **6** construida con Chemdraw, b) Espectro de ^1H -RMN de -18.50 a 18.50 ppm en CDCl_3 a 300 Hz, c) Expansión del espectro, región -19.00 a 5.00 ppm, con expansión en el eje y y d) Expansión del espectro, región 5.50 a 19.00 ppm, con expansión en el eje y.

Tabla 4.20 Descripción de las señales de ^1H -RMN para el complejo **6**, desplazamientos químicos, valores de integración y asignación.

| H-n | Señal | Desplazamiento químico (ppm) | Integración | Asignación |
|-----------------------|------------|--|-------------|--|
| H-9, H-10, H-19, H-20 | Multiplete | 1.37, 1.48, 2.01 | 36.04 | Hidrógenos de 4 grupos <i>t</i> -butilo |
| H-6, H-16 | Multiplete | 3.66, 3.53 | 2.42 | Hidrógeno de grupo imina del derivado Base de Schiff |
| H-21 | Singulete | 18.40 | 1.00 | H ₂ O coordinada |
| | | 2.64, 2.49 | | H ₂ O humedad |
| | | 13.93, 13.75, 11.84, 10.73, 10.57, 9.54, 8.97, 8.60, 8.30, 6.97, 6.78, 4.30, 3.04, -0.36, -1.52, -2.96, -3.47, -6.92, -7.60, -8.57, -11.84, -17.98 | 12.82 | Hidrógenos aromáticos |

4.6 Análisis por Espectrometría de Masas (ESI-MS)

La espectrometría de masas es una técnica muy útil para la determinación de masas moleculares por lo que permite conocer si el compuesto es una molécula única o corresponde a un monómero de un dímero, trímero, cuádrimero etc. En un espectro de masas lo que se observa es una señal con una relación masa/carga (m/z) en el eje de las X y su intensidad. Trabajos previos realizados con el ligante **L2**, han indicado la formación de compuestos diméricos como fue demostrado por espectrometría de masas por ionización por rocío electrónico (ESI-MS) (Vilchis, 2019; Proyectos ININ; Somera, 2019, Ramírez, *et. al.*, 2023). Estudios de complejos de Ln^{3+} formados con ligantes similares al utilizado en este trabajo, también dimerizan (Wang W.-M., *et. al.*, 2016a, b; Wang C., *et. al.*, 2017; Wang W.-M., *et. al.*, 2017). En este trabajo, mediante el método ESI-MS, se analizaron los complejos **1-6** formados con **L2**, todos en acetonitrilo. Para visualizar sus patrones de fragmentación y entender mejor sus características, las moléculas, los iones moleculares y los fragmentos de éstos, se construyeron con el programa Chem Draw Professional 15.0. Es importante resaltar que en las moléculas diméricas las unidades monoméricas se unen a través de los grupos quinolinatos (Ramírez, *et. al.*, 2023) y/o enlaces de hidrógeno a través de moléculas de agua coordinadas (Vilchis, 2019). Las relaciones m/z , se calcularon con ayuda del software *Molecular Weight Calculator* usando la masa isotópica por lo que la masa calculada se asocia con la masa exacta del dímero, así como la de los fragmentos; por cuestiones del equipo, solo son confiables las relaciones m/z arriba de 700.

En la **Fig. 4.40**, se presenta el espectro ESI-MS del complejo **1** completo (**Fig. 4.40a**), sus fragmentos moleculares (**Fig. 4.40b-e**) y en la **Tabla 4.21**, se dan los m/z seleccionados que pudieron asociarse a fracciones de la molécula con sus masas. El ion molecular del dímero del complejo **1** está solvatado $[NaC_{44}H_{51}O_5N_3NdH_2ONdN_3O_5H_{51}C_{44}Na] \cdot 2H_2O$, $m/z = 1782.5987$ (calcd.1786.5924) y su fragmento con mayor m/z se observa a 1408.4123 (calcd. 1408.3566) después de haber perdido los iones Na^+ y Cl^- , una molécula de agua coordinada, un coligante **TMHD** y de forma parcial otro de los coligantes **TMHD**. Posteriormente, en el

fragmento identificado como **B** del ion molecular del dímero del complejo **1**, se pierde el derivado Base de Schiff de uno ligante **L2**(2O(-1) y al menos un grupo *tert*-butilo del segundo ligante **L2**(2O(-1) ($m/z= 1009.7575$; calcd., 1009.0793 (ver **Tabla A1.15, Anexos**). Además, el dímero puede fragmentarse en sus unidades monoméricas ($m/z= 815.5157$; calcd., 815.2593). Los fragmentos posteriores muestran la pérdida parcial de uno de los coligantes **TMHD** ($m/z= 771.4890$; calcd., 771.1967).

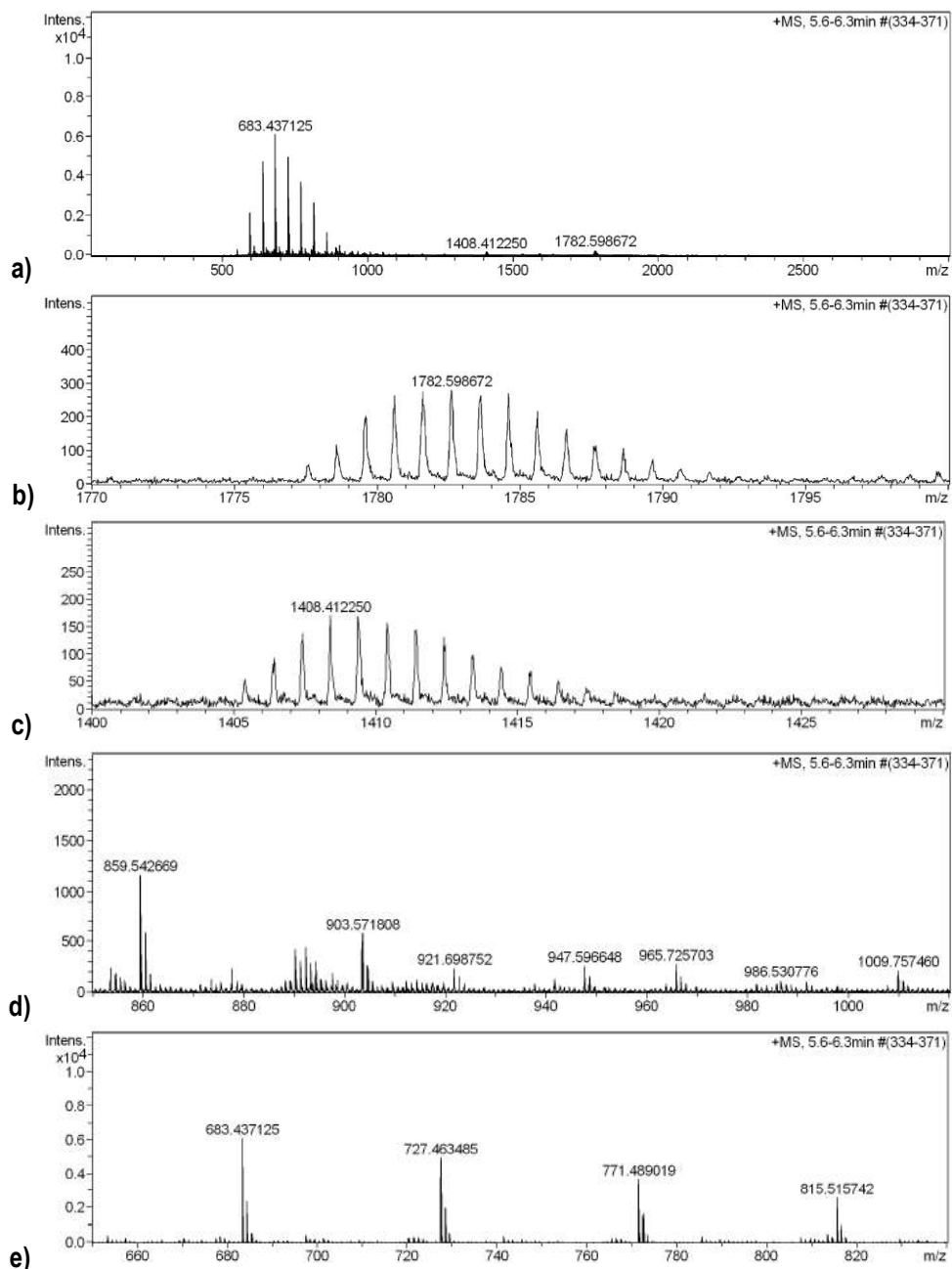
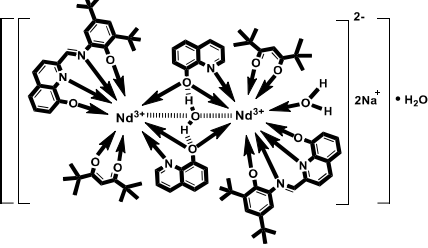
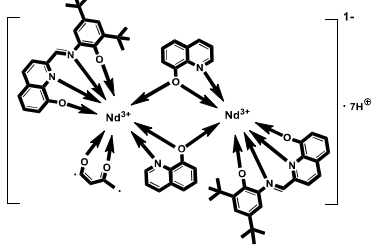
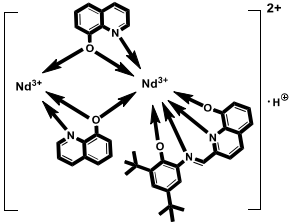
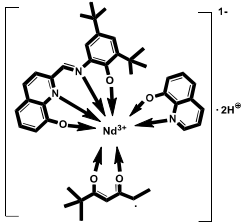
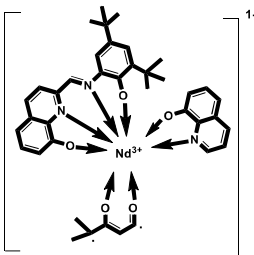
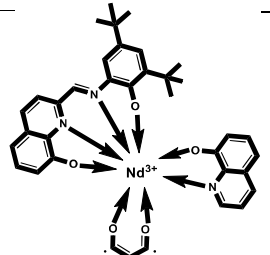


Fig. 4.40 Espectro de masas del complejo **1** en acetonitrilo obtenido por ESI-MS **a)** completo **b)-e)** expansiones del espectro.

Tabla 4.21 Iones moleculares y fragmentos principales del complejo **1** y sus masas (m/z) encontradas en su espectro ESI-MS.

| Ion molecular del dímero del complejo 1 solvatado | | Fragmento A del ion molecular del dímero del complejo 1 | |
|--|--------------|--|--------------|
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 1786.5924 | 1782.5987 | 1408.3566 | 1408.4123 |
|  | |  | |
| Fragmento E del ion molecular del dímero del complejo 1 | | Monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 1 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 947.1126 | 947.5966 | 815.2593 | 815.5157 |
|  | |  | |
| Fragmento A del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 1 | | Fragmento C del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 1 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 771.1967 | 771.4890 | 729.1497 | 727.4635 |
|  | |  | |

En la **Fig. 4.41a**, se presenta el espectro ESI-MS completo del complejo **2** en el intervalo $m/z= 0-3,000$, sin embargo, no se observan señales por encima de $m/z=1,000$ (**Fig. 4.41b**), esto indica que el complejo de Er^{3+} formado a partir del **L2** y Er-Coligante en este trabajo de investigación se estabiliza como una molécula única, es decir, no dimeriza como el complejo análogo de erbio reportado en un trabajo previo (Somera, 2019, Ramírez, *et. al.*, 2023) donde grupos quinolinato, coligante y el **L2(2O(-1))** coordinan a los centros metálicos. En el compuesto **2** el centro metálico se coordina a grupos 5,7-di-ter-butilbencioxazol, coligante y el **L2(2O(-1))**. Las condiciones experimentales y posiblemente un efecto estérico del grupo 5,7-di-ter-butilbencioxazol pueda

impedir la unión a través de puentes por medio de este grupo o por uniones fenoxo por el L2(2O(-1)) (Wang W.-M., *et. al.*, 2016a, b; Somera, 2019, Vilchis, 2019) o a través de enlaces de hidrógeno por medio de las moléculas de agua que unen los monómeros (Vilchis, 2019).

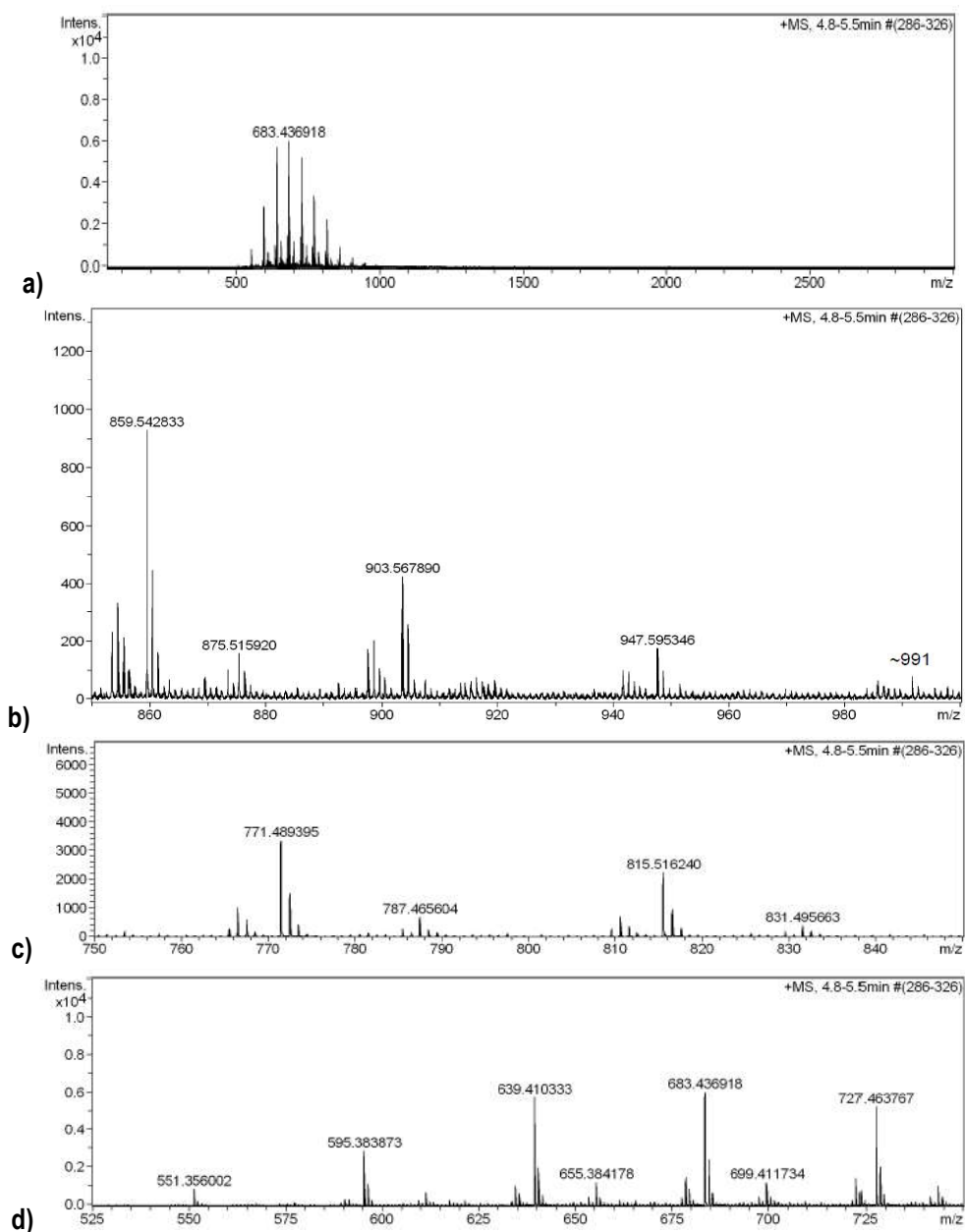
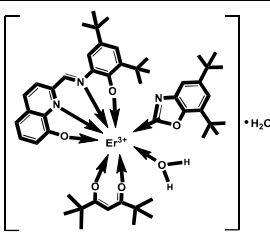
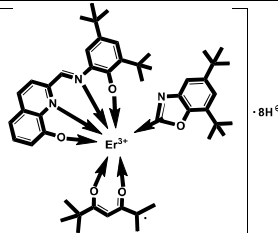
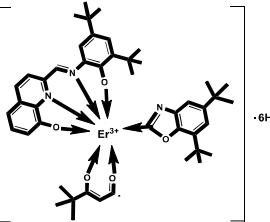
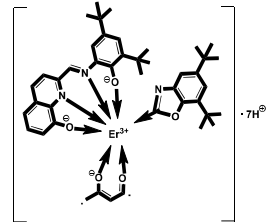
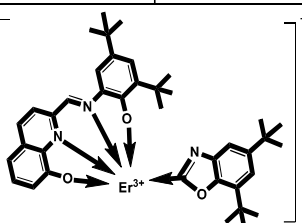
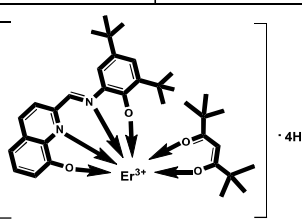


Fig. 4.41 Espectro de masas del complejo **2** en acetonitrilo obtenido por ESI-MS **a)** completo **b)-d)** expansiones del espectro.

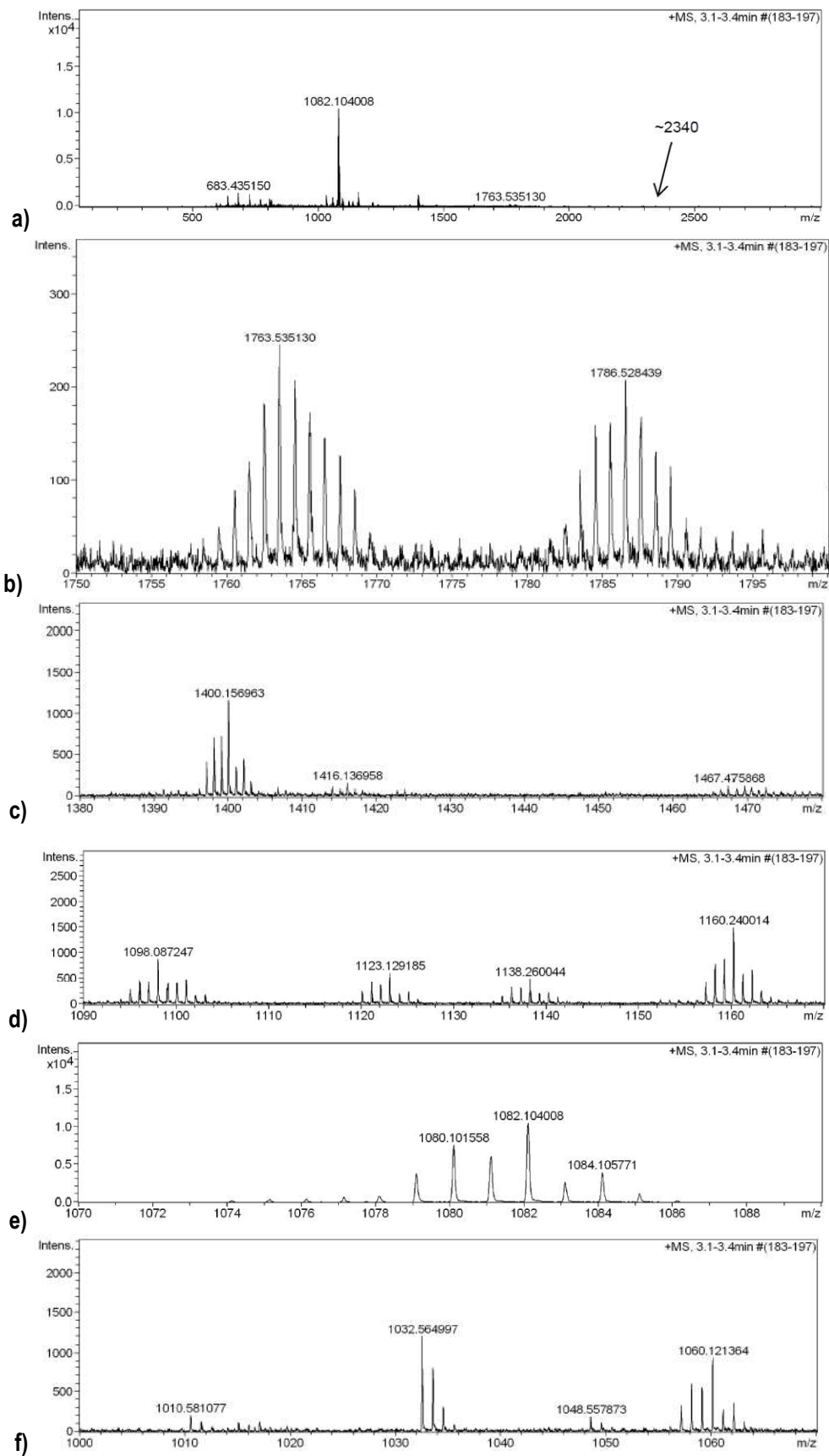
En el espectro de masas se localizó la masa del complejo **2** hidratado a $m/z = \sim 991$ (calcd. 990.4517) y, posteriormente a $m/z = 947.5953$ (calcd. 947.4333) el fragmento **A** del complejo **2** sin H₂O y sin un grupo metilo del coligante **TMHD** (Tabla 4.22). En una ruta de fragmentación, el coligante **TMHD** se fragmenta

completamente (ver **Anexo I, Tabla A1.16**) y se obtiene un fragmento molecular con $m/z= 771.4894$. En otra ruta es el grupo 5,7-di-ter-butilbencioxazol el que se fragmenta completamente y el fragmento molecular tiene un m/z de 727.4638 para $\text{Er}(\text{L2}(2\text{O}(-1)))\text{TMHD}$.

Tabla 4.22 Iones moleculares y fragmentos principales del complejo **2** y sus masas (m/z) encontradas en su espectro ESI-MS.

| Ion molecular del complejo 2 hidratado | | Fragmento A del ion molecular del complejo 2 | |
|---|--------------|--|--------------|
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 990.4517 | ~991 | 947.4333 | 947.5953 |
|  | |  | |
| Fragmento B del ion molecular del complejo 2 | | Fragmento C del ion molecular del complejo 2 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 903.4071 | 903.5679 | 859.3445 | 859.5428 |
|  | |  | |
| Fragmento E del ion molecular del complejo 2 | | Fragmento F del ion molecular del complejo 2 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 771.2920 | 771.4894 | 727.2995 | 727.4638 |
|  | |  | |

El espectro ESI-MS del complejo **3**, se muestra en la **Fig. 4.42** y en la **Tabla 4.23**, se presentan los iones y fragmentos moleculares principales que reflejan un patrón de fragmentación consistente con la molécula del complejo. Para más detalles sobre los fragmentos moleculares observados en el espectro de masas ver **Anexo I, Tabla A1.17**.



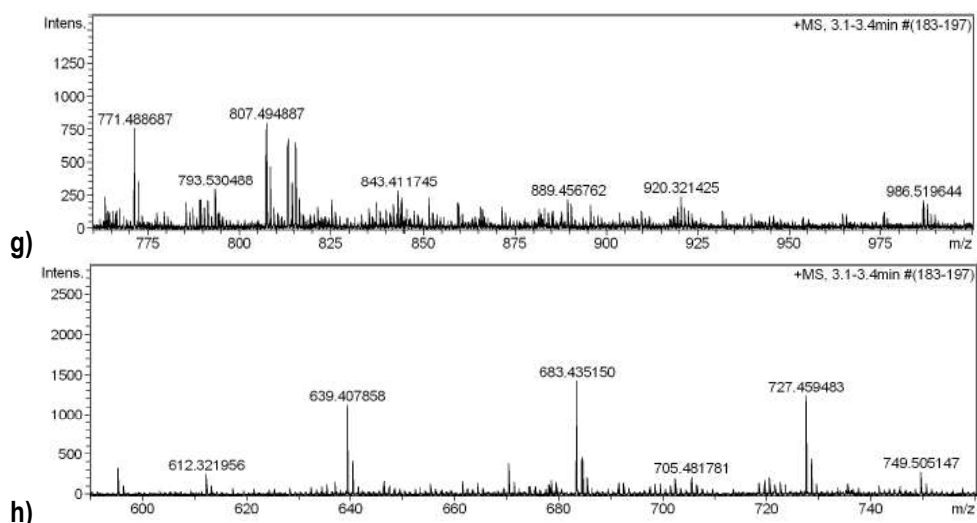
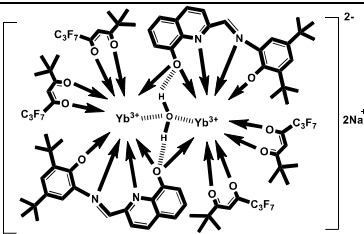
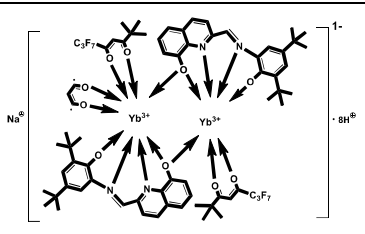
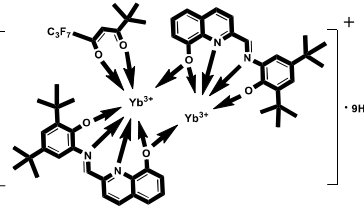
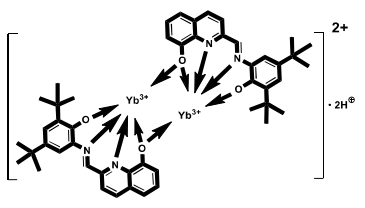
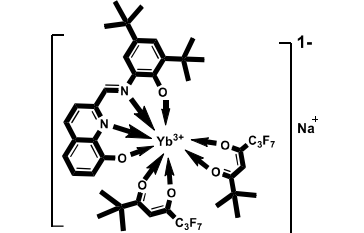
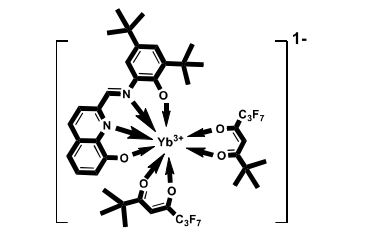
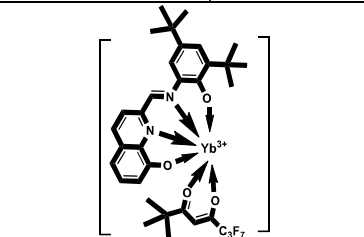


Fig. 4.42 Espectro de masas del Complejo **3** en acetonitrilo obtenido por ESI-MS **a)** completo **b)-h)** expansiones del espectro.

En la **Fig. 4.42**, se presenta el espectro de masas del complejo **3**. En el espectro completo (**Fig. 4.42a**), se observa una señal alrededor de $m/z \approx 2340$ que corresponde con el ion molecular $[\text{NaC}_{44}\text{H}_{46}\text{O}_6\text{N}_2\text{F}_{14}\text{YbH}_2\text{OYbC}_{44}\text{H}_{46}\text{O}_6\text{N}_2\text{Na}]$ con $m/z = 2340.4943$, posteriormente, el fragmento con mayor m/z se observa a 1786.5284 (Calcd. 1786.4404) y se asocia al complejo **3** después de perder dos coligantes FOD, uno por completo y otro de forma parcial (Wang W.-M., *et. al.*, 2016a, b, Vilchis 2019). Otro fragmento del dímero que se logra identificar en el espectro es aquel en el que permanecen dos **L2(2O(-1))** y un coligante FOD unido al Yb^{3+} y guarda todavía características de dímero. La relación m/z de este fragmento es 1400.1570. El monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo **3**, se observa neutralizado con un ion Na^+ a $m/z = 1160.24$ (calcd. 1161.2419) y después de perder el ion Na^+ a $m/z = 1138.26$ (calcd. 1138.2521). El pico base se ubica a una relación $m/z = 1082.1040$ y corresponde con un fragmento del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo **3** en donde un FOD pierde un terbutilo y que puede estar protonado en un FOD o bien reaccionar con el FOD radical de tal manera que se estabiliza y de ahí resulta ser una molécula estable y por eso con mucha mayor intensidad que los otros fragmentos moleculares del dímero.

Tabla 4.23 Iones moleculares y fragmentos principales del complejo **3** y sus masas (m/z) encontradas en su espectro ESI-MS.

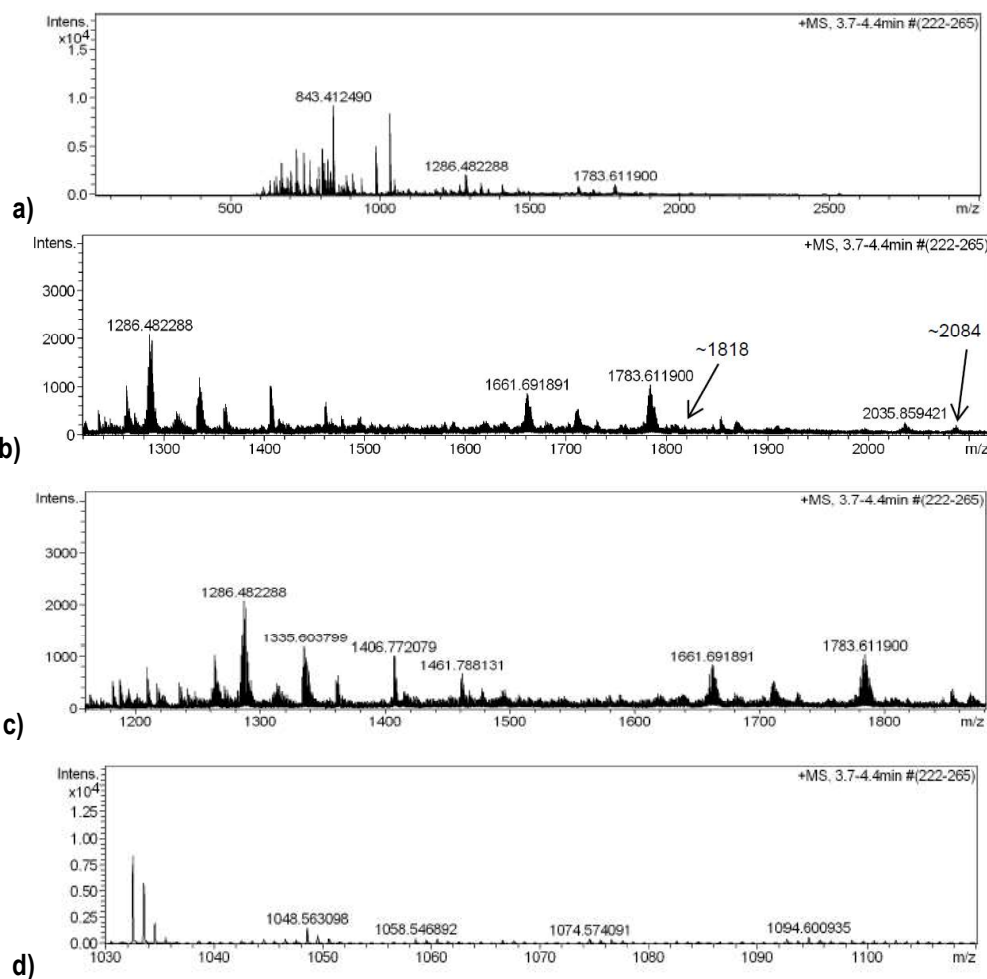
| Ion molecular del dímero del complejo 3 | | Fragmento A del ion molecular del dímero del complejo 3 | |
|--|--------------|---|--------------|
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 2340.4943 | ~2340 | 1786.4404 | 1786.5284 |

| | | | |
|---|---|-----------------------|---------------------|
|  |  | | |
| <p>Fragmento D del ion molecular del dímero del complejo 3</p> | <p>Fragmento G del ion molecular del dímero del complejo 3</p> | | |
| <p>Relación (m/z)</p> | | <p>Relación (m/z)</p> | |
| <p>Teórico</p> | <p>Experimental</p> | <p>Teórico</p> | <p>Experimental</p> |
| <p>1400.4039</p> | <p>1400.1570</p> | <p>1098.2922</p> | <p>1098.0872</p> |
|  |  | | |
| <p>Monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 3</p> | <p>Monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 3</p> | | |
| <p>Relación (m/z)</p> | | <p>Relación (m/z)</p> | |
| <p>Teórico</p> | <p>Experimental</p> | <p>Teórico</p> | <p>Experimental</p> |
| <p>1161.2419</p> | <p>1160.24</p> | <p>1138.2521</p> | <p>1138.26</p> |
|  |  | | |
| <p>Fragmento B del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 3</p> | | | |
| <p>Relación (m/z)</p> | | | |
| <p>Teórico</p> | <p>Experimental</p> | | |
| <p>1082.1895</p> | <p>1082.104</p> | | |
|  | | | |

El análisis por espectrometría de masas del complejo 4 se presenta en la Fig. 4.43 y en la Tabla 4.24 se presentan los fragmentos moleculares principales. La señal con relación m/z alrededor de 1818 (calcd. 1818.6499) corresponde con el ion molecular del complejo 4 hidratado, $[C_{48}H_{53}O_4N_4NdH_2ONdC_{48}H_{53}O_4N_4] \cdot H_2O$ posteriormente, la pérdida del agua de hidratación y de coordinación dan lugar a la señal a $m/z = 1783.6119$ (calcd. 1782.6288). Las señales arriba de $m/z = 1818$ indican solvatación del dímero y la recombinación de las fracciones remanentes de NaCl y NaCF₃SO₃ agregándose al dímero solvatado ya identificado en el estado

Capítulo 4: Resultados y discusión

sólido antes de agregarse como se puede ver en la **Tabla 4.2** donde, por ejemplo, $m/z = 2035.8594$ (calcd. 2037.5816) $[[C_{48}H_{53}O_4N_4NdH_2ONdC_{48}H_{53}O_4N_4] \cdot H_2O]_{1/2}NaCl \cdot NaCF_3SO_3 \cdot H_2O$ y $m/z = \sim 2084$ (calcd. 2084.5715) $[[C_{48}H_{53}O_4N_4NdH_2ONdC_{48}H_{53}O_4N_4] \cdot H_2O]NaCl \cdot NaCF_3SO_3 \cdot 2H_2O$. La fragmentación de uno de los ligantes **L2(2O(-1))** se observa a $m/z = 1406.7721$ (calcd. 1046.4137) (**Tabla A1.18**). La señal intensa alrededor de $m/z = 1032$ se relaciona con el fragmento $Nd_2(2L2(2O(-1)))$ ($m/z = 1032.2143$) en donde los ligantes unen a dos iones Nd^{3+} a través de puentes quinolinato. La unidad monomérica del complejo **4** se observa a 807.4860 (calcd., 807.2205), mientras que la fracción **A** del monómero se identifica después de haber perdido los grupos *tert*-butilo de un ligante **L2(2O(-1))** ($m/z = 794.4371$, calcd., 794.2127). El fragmento final del complejo contiene un **L2(2O(-1))** sin grupos *tert*butilo y un **L2(2O(-1))** monoterbutilado, ambos coordinados a un ion Nd^{3+} , $m/z = 720.3949$ (calcd. 720.1031).



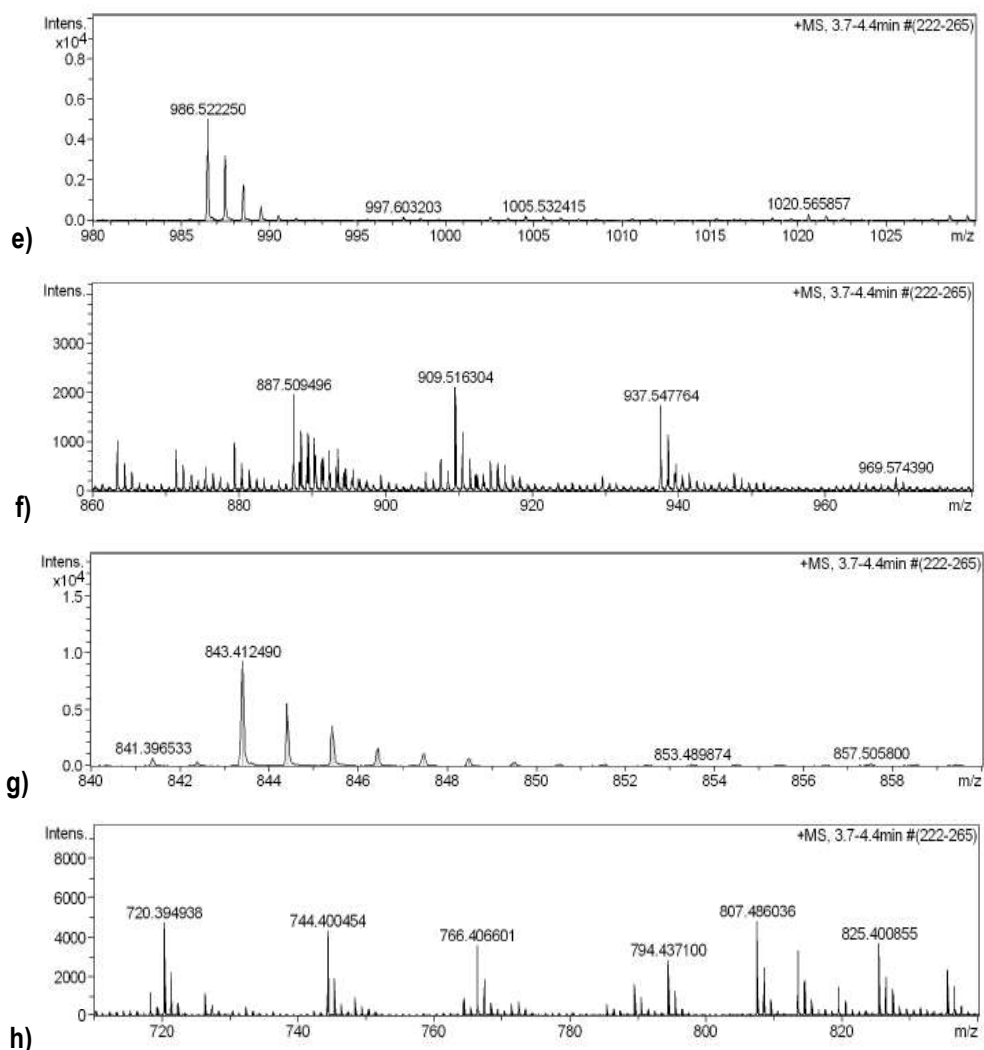
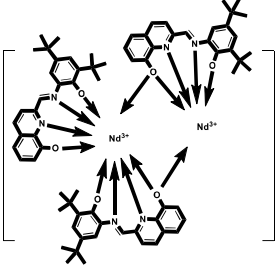
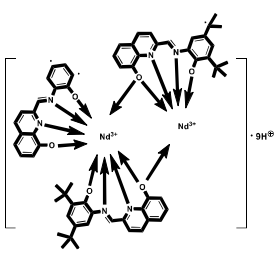
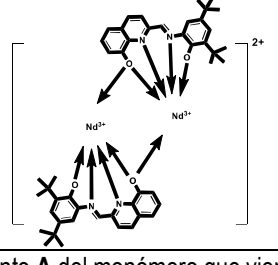
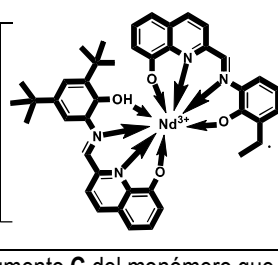
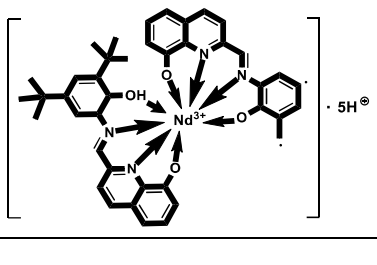
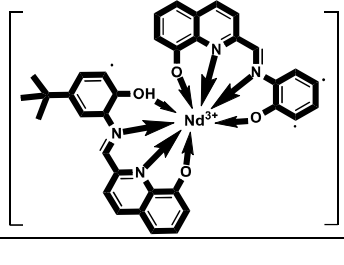


Fig. 4.43 Espectro de masas del Complejo 4 en acetonitrilo obtenido por ESI-MS a) completo b)-h) expansiones del espectro.

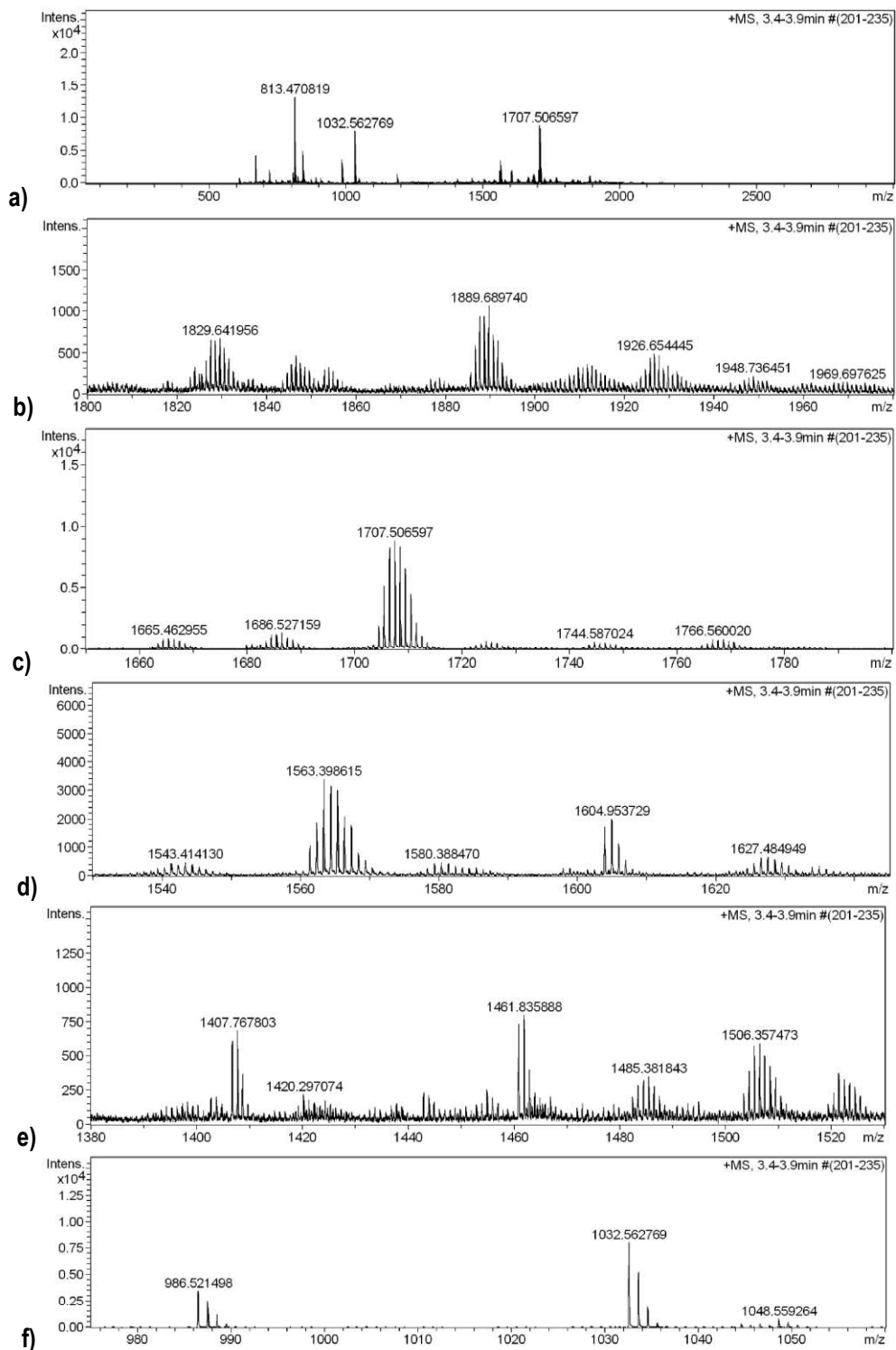
Tabla 4.24 Iones moleculares y fragmentos principales del complejo 4 y sus masas (m/z) encontradas en su espectro ESI-MS.

| Ion molecular del dímero del complejo 4 hidratado | | Fragmento A del ion molecular del dímero del complejo 4 | |
|---|--------------|---|--------------|
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 1818.6499 | ~1818 | 1782.6288 | 1783.6119 |
| | | | |
| Fragmento C del ion molecular del dímero del complejo 4 | | Fragmento E del ion molecular del dímero del complejo 4 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |

| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
|---|--------------|--|--------------|
| 1406.4137 | 1406.7721 | 1286.3198 | 1286.4823 |
|  | |  | |
| Fragmento J del ion molecular del dímero del complejo 4 | | Monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 4 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 1032.2143 | 1032 | 807.2205 | 807.4860 |
|  | |  | |
| Fragmento A del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 4 | | Fragmento C del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 4 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 794.2127 | 794.4371 | 720.1031 | 720.3949 |
|  | |  | |

En el espectro de masas del complejo **5** (Fig. 4.44) la señal con máximo m/z a 1889.69 se asocia con el ion molecular del dímero del complejo **5** solvatado y protonado, $[[C_{48}H_{53}O_4N_4ErH_2OErC_{48}H_{53}O_4N_4]+H_2O]H_2O \cdot 4H^+$ (calcd. 1888.74). Se propone que las unidades monoméricas del complejo se mantienen unidas a través de puentes del derivado quinolínico, de forma similar a un trabajo reportado previamente (Somera, 2019) (Tabla 4.25). Lo anterior otorga una alta estabilidad al dímero dinuclear de erbio y se comprueba por la fracción molecular a 1707.5066 que corresponde al dímero del complejo **5** sin 2 grupos *ter*butilo y otro parcialmente fragmentado. La señal intensa a $m/z= 1032.5628$ corresponde al fragmento $Er_2(L2(2O(-) L2(2O(-)1))monoterbutilado)$ ($m/z= 1032.2595$). El fragmento del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo **5** se identificó en el espectro de masas a $m/z= 937.54$ (calcd. 937.38). Posteriormente, el patrón de fragmentación indica la pérdida gradual de los grupos *t*-butilo en los fragmentos **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F** y **G** (ver Tabla A1.19). El hecho de que los grupos quinolínico y derivado Base de Schiff permanezcan en mayor parte

coordinados al centro metálico habla de la fuerte coordinación de los ligandos orgánicos y la estabilidad del complejo 5.



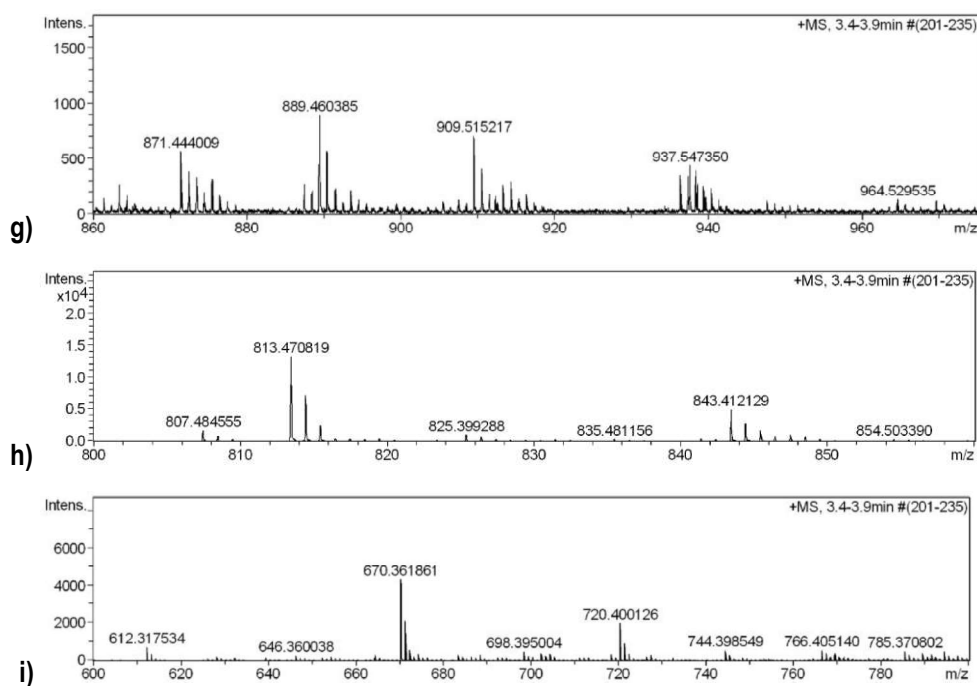
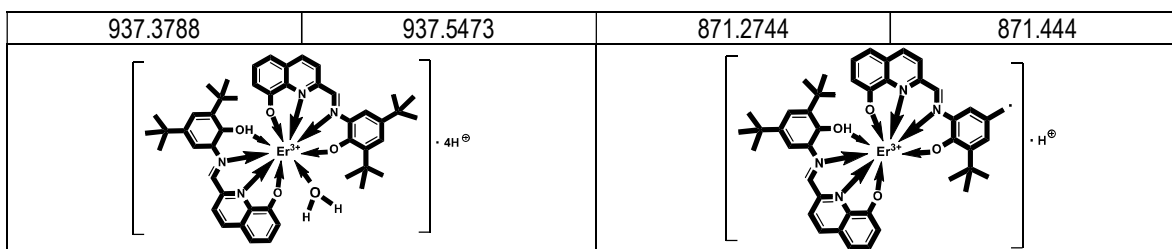


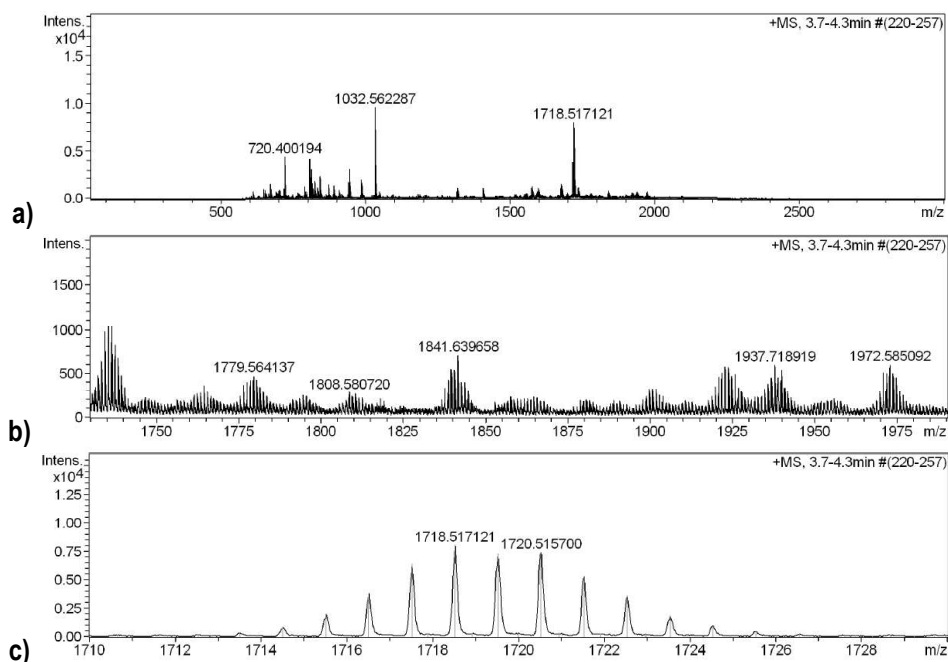
Fig. 4.44 Espectro de masas del Complejo **5** en acetonitrilo obtenido por ESI-MS a) completo b)-i) expansiones del espectro.

Tabla 4.25 Iones moleculares y fragmentos principales del complejo **5** y sus masas (m/z) encontradas en su espectro ESI-MS.

| Ion molecular del dímero del complejo 5 hidratado | | Fragmento A del ion molecular del dímero del complejo 5 | |
|---|--------------|--|--------------|
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 1888.74 | 1889.69 | 1848.6845 | 1847 |
| | | | |
| Fragmento B del ion molecular del dímero del complejo 5 | | Fragmento M del ion molecular del dímero del complejo 5 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 1707.5566 | 1707.5066 | 1032.2595 | 1032.5628 |
| | | | |
| Monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 5 | | Fragmento C del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 5 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |



El espectro ESI-MS del complejo **6**, se muestra en la **Fig. 4.45** y en la **Tabla 4.26**, se presentan los iones y fragmentos moleculares principales que reflejan un patrón de fragmentación consistente con la molécula del complejo. Para más detalles sobre los fragmentos moleculares observados en el espectro de masas ver **Anexo I, Tabla A1.20**. El ion molecular del dímero hidratado y protonado, se observa a $m/z = 1972.59$ y corresponde con $[[\text{NaC}_{48}\text{H}_{52}\text{O}_4\text{N}_4\text{YbH}_2\text{OYbC}_{48}\text{H}_{52}\text{O}_4\text{N}_4]\text{Na}^+\cdot 5\text{H}^+$ (calcd., 197.72). Después de perder las moléculas de agua y los iones Na^+ , la fragmentación del complejo comienza a través de los grupos *t*-butilo, primero con la pérdida de 3H^+ ($m/z = 1841.64$, calcd., 1841.65) y posteriormente se pierde un grupo *t*-butilo y un metilo para dar lugar al fragmento a $m/z = 1779.5641$ (calcd., 1779.6363). La señal a $m/z = 1094.6066$ corresponde con el fragmento $\text{Yb}_2(2\text{L}2(2\text{O}(-1)))$ (calcd. 1096.2766) con los iones Yb^{3+} unidos a través de puentes quinolinato. El pico base a 1032.5623 corresponde con el fragmento anterior, pero sin un grupo *t*-butilo y un metilo. La unidad monomérica que viene de la fragmentación del complejo **6**, se observa a $m/z = 944.32$ (calcd., 945.32). Además, se identifica un fragmento del monómero contiene un $\text{L}2(2\text{O}(-1))$ sin grupos *ter*butilado y un $\text{L}2(2\text{O}(-1))$ parcialmente *ter*butilado, ambos coordinados a un ion Yb^{3+} , $m/z = 720.4002$ (calcd. 721.0795).



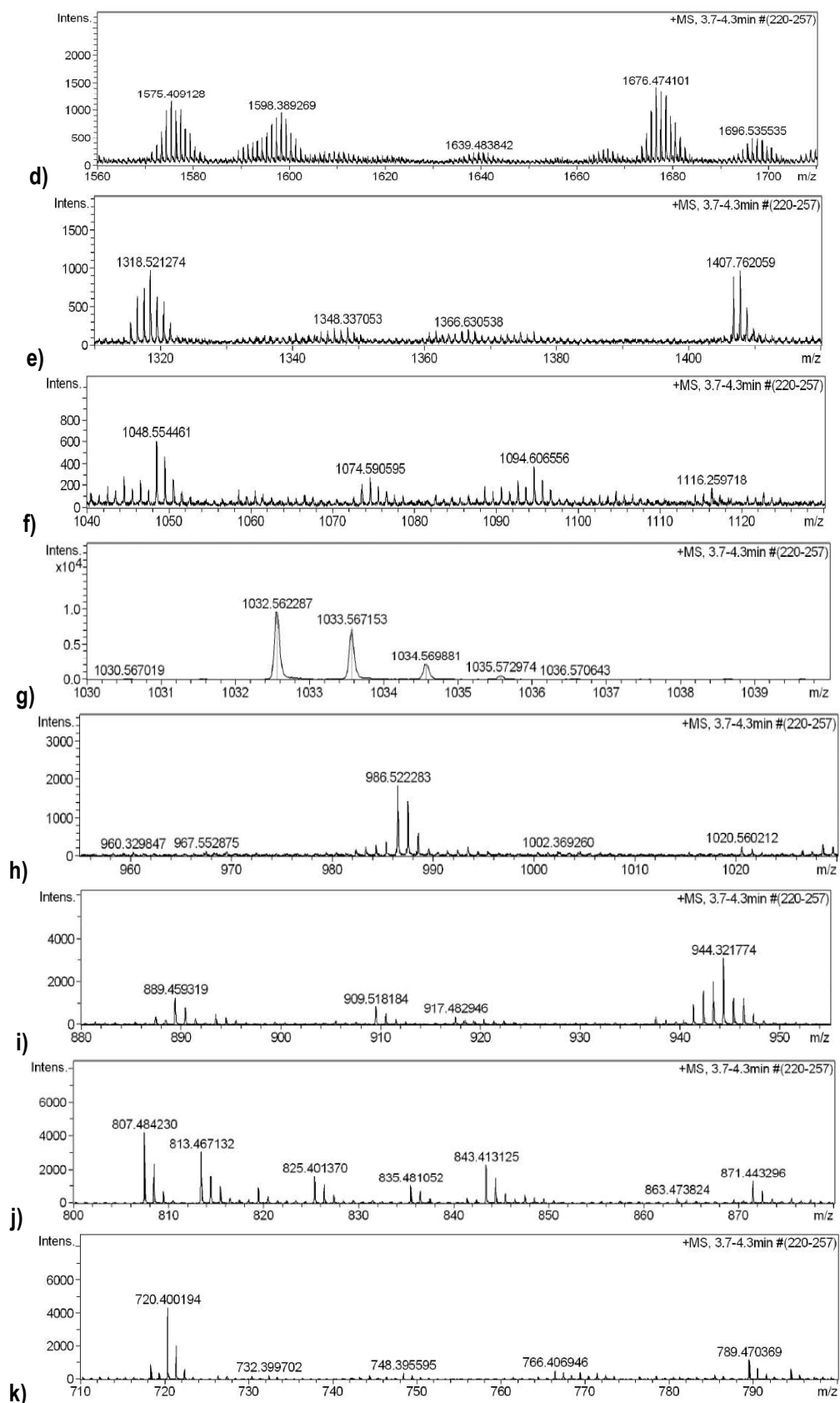
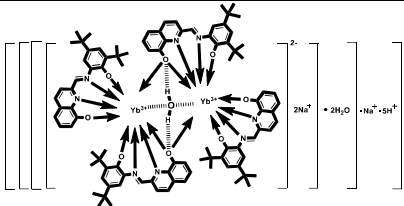
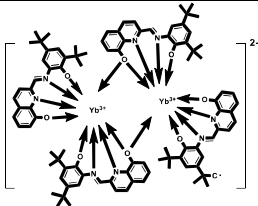
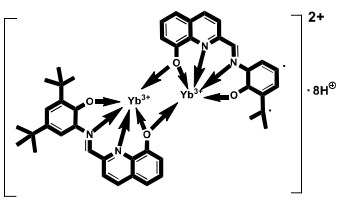
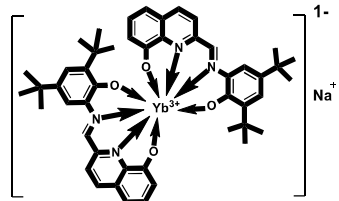
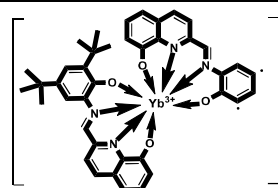
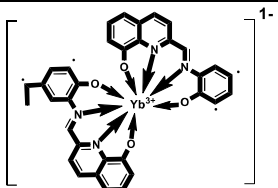


Fig. 4.45 Espectro de masas del Complejo 6 en acetonitrilo obtenido por ESI-MS a) completo b)-e) expansiones del espectro.

Tabla 4.26 Iones moleculares y fragmentos principales del complejo **6** y sus masas (m/z) encontradas en su espectro ESI-MS.

| Ion molecular del dímero del complejo 6 hidratado y protonado | | Fragmento A del ion molecular del dímero del complejo 6 | |
|--|--------------|--|--------------|
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 1972.7156 | 1972.5851 | 1841.6495 | 1841.6397 |
|  | |  | |
| Fragmento L del ion molecular del dímero del complejo 6 | | Monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 6 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Teórico |
| 1032.2453 | 1032.5623 | 945.3275 | 944.3218 |
|  | |  | |
| Fragmento E del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 6 | | Fragmento F del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 6 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Teórico | Teórico | Experimental |
| 808.1969 | 807.4842 | 721.0795 | 720.4002 |
|  | |  | |

Con excepción del complejo **2**, que es una molécula única, para el resto de los compuestos sintetizados se identifican señales con relación m/z similar o muy similar independientemente del ion Ln^{3+} . Para los complejos **1** y **3**, las señales a 947.5966 y 1400.1570 corresponden con el dímero dinuclear después de haber perdido un **L2(2O(-1))** y dos coligantes **TMHD** y 3 coligantes **FOD**, respectivamente. En los espectros ESI-MS de los complejos **4**, **5** y **6** la señal característica del dímero dinuclear de Ln^{3+} es alrededor de 1032 y corresponde con el fragmento $Ln_2(2L_2O(-1))$ ($Ln^{3+}= Nd^{3+}, Er^{3+}$ e Yb^{3+}) con los grupos *tert*butilo del **L2** completos o parcialmente fragmentados. Para los complejos **4** y **5** la señal a $m/z \approx 1032$ es la segunda más intensa, mientras que para el complejo **6** es el pico base. En todos los casos el fragmento dimérico se asocia a dos iones Ln^{3+} unidos a través de dos puentes quinolinato.

4.7 Análisis por Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

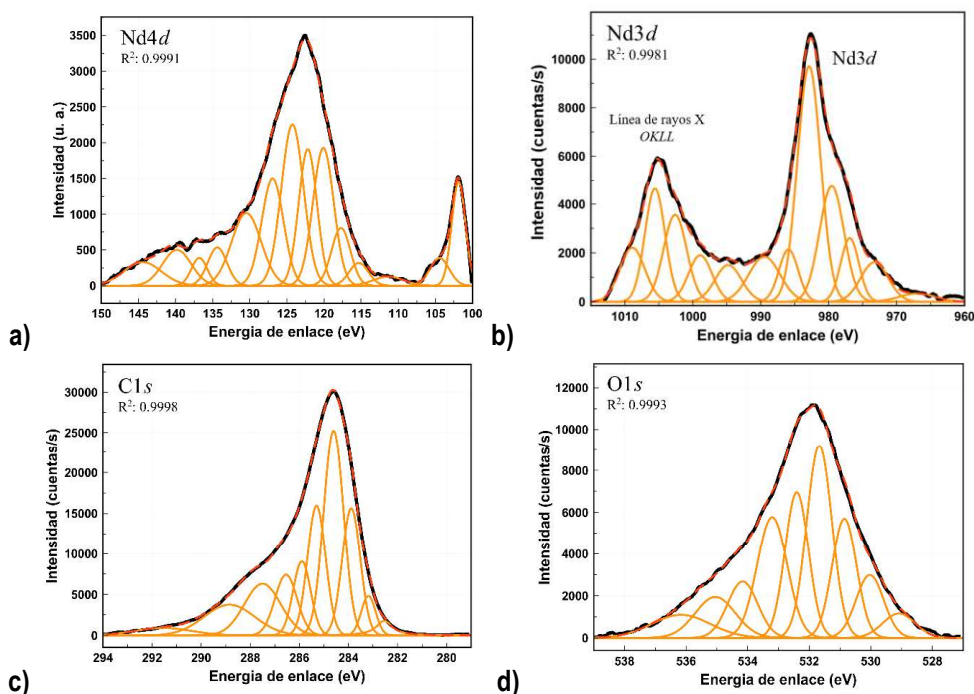
Los reactivos y complejos **1-6** sintetizados se caracterizaron por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), con la finalidad principal de corroborar la composición elemental de cada compuesto a través de las energías de enlace de sus orbitales más intensos en el espectro fuente en la región de 1320 a 0 eV usando la línea $K\alpha$ de la fuente de rayos X de Al (1486.68 eV, sección experimental). Una vez identificados los orbitales de los elementos, se selecciona cada orbital de cada elemento y se acumula su espectro correspondiente, estos son los que se conocen como espectros de alta resolución. Estos son usualmente los de los orbitales más internos (core). Sin embargo, se pueden obtener espectros de alta resolución de los orbitales de valencia más internos y/o los orbitales de valencia más externos siempre y cuando sus energías de enlace se localicen en el espectro fuente (Teterin y Gagarin, 1996; Teterin y Teterin, 2002). A lo largo de esta sección se ha mostrado que los compuestos de coordinación sintetizados **1-6** muestran heterogeneidad en su estructura lo que de entrada presupone espectros orbitales múltiples y que además con excepción del Complejo **2** todos ellos dimerizan haciendo aún más anchos, estructurados y asimétricos los espectros de alta resolución, en particular los del core. Para discutir con un buen grado de confianza las características espectrales de cada orbital, estos se deconvolucionaron con un modelo múltiplos Gaussiano-Lorentziano utilizando el programa MagicPlot Student 2.5.1 y así asignar las energías asociadas a ese orbital afectado por diferentes entornos químicos ya sea los del ion metálico central, por los ligantes o el efecto en los grupos funcionales por la coordinación al centro metálico y de sus entornos químicos. Los espectros fuente y de alta resolución de XPS de los reactivos, con excepción del ligante **L2** y los espectros fuente de los complejos sintetizados, se reúnen en el **Anexo I (Figs. A1.6-A1.21)**, el espectro XPS del Er-coligante se obtuvo nuevamente el cual junto con **L2** ya se reportaron en trabajos previos (Somera, 2019; Ramírez, *et. al.*, 2023).

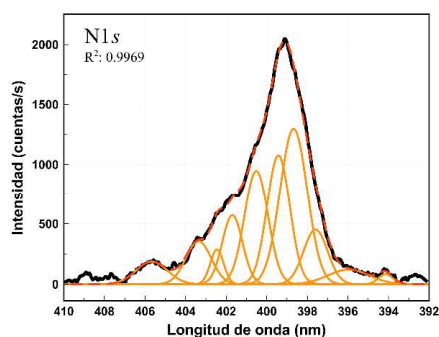
En las secciones anteriores, se mostraron las estructuras moleculares de los 6 complejos con composición y arreglo de los ligantes alrededor del ion lantánido, así como de los reactivos las cuales fueron soportadas por todas las técnicas espectroscópicas ya discutidas.

En adelante para todos los espectros de alta resolución de cada orbital de todos los compuestos es importante notar que las energías de enlace de cada espectro orbital se enlistan en las tablas de menor a mayor energía que vistos de frente en el espectro van de derecha a izquierda. En lo general en este trabajo, el factor de correlación (R^2) para los orbitales core del centro metálico, *nd* fluctúa entre 0.9975-0.9998; los O1s, entre 0.9993-0.9997; N1s, entre 0.9969-0.9992; C1s, 0.9993-0.9998; F1s, entre 0.9289-0.9992 y S2p, entre 0.9817-0.9902. (Teterin y Teterin, 2002; Watts y Wolstenholme, 2003). Independientemente del tipo de elemento y de orbital, el ajuste es bueno pues el valor de R^2 más bajo es para F1s= 0.9289.

En la **Fig. 4.46**, se muestran los espectros de alta resolución de los orbitales core (más interno) de los elementos del complejo **1**: Nd4d, 3d, C1s, O1s, N1s y en la **Tabla 4.27** se reúnen sus energías de enlace; los correspondientes del Nd-coligante (excepto N1s) se muestran en la **Fig. A1.17** y la **Tabla A1.21 del Anexo I**.

La deconvolución del orbital Nd4d ajustó para 14 picos (**Fig. 4.46a**, **Tabla 4.27**) con una separación entre ellos mayor a 2 eV, que revela el efecto de ambientes químicos diferentes en la energía de enlace de este orbital. Comparativamente, el espectro 4d del Nd-Coligante reveló 7 picos que indican el efecto de los 3 ligantes **TMHD** en el orbital Nd4d donde cada uno aporta un ambiente químico ligeramente diferente que sugiere un arreglo estructural distinto en torno al centro metálico; la sustitución de 2 de estos ligantes por un grupo quinolinato (Q) y el Ligante **L2(2O(-1))** modifica sustancialmente el aspecto y número de picos debajo del espectro, entre 150 y 113 eV los picos se asocian al efecto de los diferentes ambientes químicos que rodean al oxígeno coordinado al Nd sobre sus orbitales 4d (Teterin y Gagarin, 1996; Teterin y Teterin, 2002). Es importante notar que entre 113 y 100 eV, hay una zona espectral constituida por tres picos que no se observan en el de Nd-coligante, lo que indudablemente se asocia al efecto de la coordinación de los nitrógenos de **L2** y Q sobre los orbitales 4d del Nd.





e)

Fig. 4.46 Espectros XPS de alta resolución de los orbitales más internos (core) del complejo 1 para los elementos a) Nd4d, b) Nd3d c) C1s, d) O1s y e) N1s

Tabla 4.27 Energías de enlace (eV) del complejo 1 identificadas en los espectros XPS de alta resolución de los orbitales más internos (core) de los elementos analizados después de su tratamiento estadístico.

| Pico | Orbital | Energía (eV)* | Orbital | Energía (eV)* | Orbital | Energía (eV)* | Orbital | Energía (eV)* | Orbital | Energía (eV)* |
|------|-------------|---------------|-------------|---------------|------------|---------------|------------|---------------|------------|---------------|
| 1 | | 101.86 | | 966.96 | | 282.54 | | 529.08 | | 394.13 |
| 2 | | 104.42 | | 973.26 | | 283.18 | | 530.03 | | 395.96 |
| 3 | | 111.30 | | 976.89 | | 283.88 | | 530.85 | | 397.59 |
| 4 | | 115.31 | | 979.54 | | 284.60 | | 531.67 | | 398.67 |
| 5 | | 117.71 | | 982.88 | | 285.30 | | 532.40 | | 399.42 |
| 6 | | 120.08 | | 985.90 | | 285.89 | | 533.20 | | 400.51 |
| 7 | | 122.18 | | 989.46 | | 286.54 | | 534.16 | | 401.69 |
| 8 | Nd4d | 124.24 | Nd3d | 994.78 | C1s | 287.50 | O1s | 535.04 | N1s | 402.45 |
| 9 | | 126.92 | | | | 288.85 | | 536.16 | | 403.36 |
| 10 | | 130.45 | | | | 291.54 | | | | 405.67 |
| 11 | | 134.37 | | | | | | | | |
| 12 | | 136.79 | | | | | | | | |
| 13 | | 139.82 | | | | | | | | |
| 14 | | 144.44 | | | | | | | | |

* Los valores de energía de enlace resaltados en negritas corresponden a las de mayor intensidad.

El efecto del Nd³⁺ sobre los orbitales core de los átomos O y N de los grupos funcionales coordinados al Nd se manifiesta en sus orbitales core. El espectro asimétrico del orbital core C1s (Fig. 4.46c, Tabla 4.27) mostró picos desplazados a menores energías con respecto a los del L2 y Nd-Coligante (Tabla A1.21). El pico nuevo a 282.54 eV ancho y de poca intensidad fue asociado al quinolinato (ININ, Proy. CB-605, 2016-2018; Somera, 2019; Ramírez, *et. al.*, 2023).

El espectro de O1s de 527 a 539 eV presenta cierta asimetría (Fig. 4.46d, Tabla 4.27) y muestra picos desplazados o nuevos con respecto a los del O1s del L2 (Somera, 2019) y del Nd-coligante. El del oxígeno del agua no se logró distinguir (Tabla A1.21), tampoco se pudo establecer con exactitud si lo nuevos pertenecen a Nd-colig o L2 o al grupo Q. Los orbitales core N1s que provienen de L2, se observan en el espectro asimétrico (Fig. 4.46e, Tabla 4.27) del complejo entre 392 y 410 eV y con picos entre 394 y 406 eV, muestra mayor número de picos con respecto al de L2 y se observan desplazados a mayores energías de enlace como resultado de la

coordinación de dos tipos de imina con entornos químicos diferentes, la imina de la base de Schiff -C-N-C=H- (401.69 a 405.67 eV) y del quinolínico =C-N=C- (398.67 a 400.51 eV) del ligante **L2** y un tercer tipo de imina la del grupo quinolinato -HC-N-C=C (394.53 a 397.75 eV), todos fuertemente coordinados al Nd. La asimetría de los espectros core de C, O, N tiene que ver con la naturaleza dinuclear del complejo **1**.

En la **Fig. 4.47**, se muestran los espectros de alta resolución del complejo **2** para los elementos Er4d, C1s, O1s, N1s (core) y en la **Tabla 4.28** se reúnen las energías de enlace correspondientes. La caracterización XPS de Er-Coligante, se realizó en un trabajo previo (Somera, 2019). Para el complejo **2** la medida del orbital core Er4d se delimitó al intervalo de 162 a 178 eV, mientras que en el del Er-Coligante se llegó hasta 200 eV y sólo se encontraron 4 picos entre 169 y 198 eV, dos de estas energías se localizaron en el espectro Er4d del complejo **2** y se encontraron 6 picos más por el efecto de los grupos coordinantes de **L2** (O, N), agua (O) y del grupo 5,7-di-ter-butilbencioxazol (TBzO) (O, N) en los orbitales 4d del erbio (Andreeva, *et. al.*, 2018); se observa el desplazamiento a menores energías del coligante TMHD por el nuevo arreglo estructural en el complejo. Se determinó este intervalo porque las líneas Auger MNN del erbio que van de 50 a 700 eV se traslapan con los orbitales de otros elementos, los que dificulta la interpretación del espectro Er4d; por esta misma razón, es muy difícil localizar la banda satélite del Er4d la cual es además muy sensible al entorno químico, ésta se localiza del lado izquierdo del pico principal separada entre 3 y 6 eV, visto el espectro de frente.

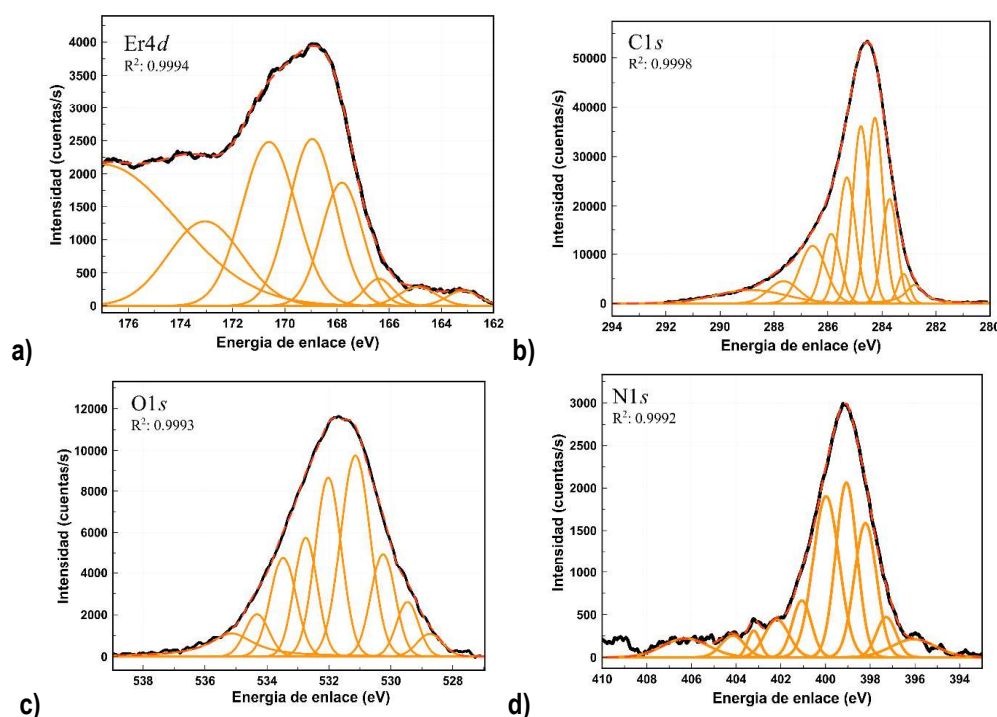


Fig. 4.47 Espectros XPS de alta resolución de los orbitales más internos (core) del complejo **2** para los elementos a) Er4d, b) C1s, c) O1s y d) N1s.

Tabla 4.28 Energías de enlace (eV) del complejo **2** identificadas en los espectros XPS de alta resolución de los orbitales más internos (core) de los elementos analizados después de su tratamiento estadístico.

| Pico | Orbital | Energía (eV)* | Orbital | Energía (eV)* | Orbital | Energía (eV)* | Orbital | Energía (eV)* |
|------|-------------|---------------|------------|---------------|------------|---------------|------------|---------------|
| 1 | | 163.16 | | 282.79 | | 528.74 | | 396.05 |
| 2 | | 164.90 | | 283.19 | | 529.46 | | 397.28 |
| 3 | Er4d | 166.39 | C1s | 283.71 | O1s | 530.25 | N1s | 398.21 |
| 4 | | 168.94 | | 284.25 | | 531.14 | | 399.06 |
| 5 | | 167.81 | | 284.77 | | 532.02 | | 399.97 |
| 6 | | 170.60 | | 285.29 | | 532.74 | | 401.06 |
| 7 | | 173.05 | | 285.87 | | 533.47 | | 402.18** |
| 8 | | 177.02 | | 286.56 | | 534.32 | | 403.21 |
| 9 | | | | 287.64 | | 535.13 | | 404.14 |
| 10 | | | | 288.85 | | | | 406.26 |

* Los valores de energía de enlace resaltados en negritas corresponden a las de mayor intensidad.

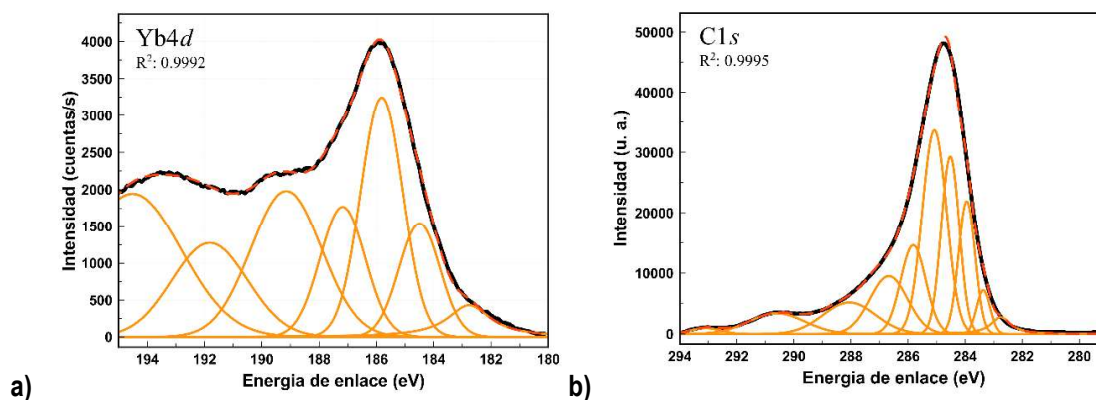
Sin embargo, y a diferencia del complejo **1**, los orbitales core C1s, O1s y N1s de los ligantes coordinados son menos asimétricos y se encuentran 10 picos para los espectros de orbitales C1s y N1s y 9 para los O1s, estos últimos picos se desplazan a menor energía de enlace en el complejo con respecto a los de **L2** y Er-Colig con excepción del pico centrado a 535.13 eV que parece pertenecer al oxígeno del ligante TBzO. En el caso de los orbitales N1s del **L2**, sus 7 picos se desplazan, los de la imina quinolinica entre 398 y 401 eV y los de mayor energía de enlace asociados a su imina de la Base de Schiff arriba de 401 eV se desdoblaron y se desplazan. Los dos picos de menor energía de 396.05 y 397.28 eV podrían corresponder a la imina del grupo TBzO (Vilchis, 2019) ya discutido por las otras técnicas espectroscópicas. Estos desplazamientos de las energías de enlace se deben a la fuerte coordinación **Er-O** y **Er-N** en el compuesto de coordinación. Esto es, los ambientes electrónicos ligeramente diferentes alrededor del orbital 4d del erbio se originan por la coordinación **Er-O** y **Er-N** (Andreeva, *et. al.*, 2018).

Lo anterior se propone con base en la afinidad que tienen los iones Ln³⁺ electropositivos a la coordinación con átomos donadores de pares de electrones como el oxígeno (Cotton, 2006; Bünzli, 2013). Debido a la variedad de carbonos primarios, secundarios, terciarios y cuaternarios unidos a C, O y N en los ligantes coordinados al erbio, la deconvolución del espectro C1s (**Tabla 4.28**) mostró 10 picos asociados al efecto sutil del ambiente químico heterogéneo alrededor del orbital core C1s en el intervalo normal del C1s reportado en la literatura (Watts y Wolstenholme, 2003; Bisti, *et. al.*, 2012; Bisti, *et. al.*, 2014).

En la **Fig. 4.48a**, se muestran los espectros de alta resolución de los elementos Yb4d, C1s, O1s, N1s y F1s (core) del complejo **3** y en la **Tabla 4.29** se reúnen las energías de enlace. Los espectros XPS de los orbitales Yb4d, C1s, O1s y F1s de Yb-FOD se presenta en el **Anexo I**. El orbital 4d (4d_{3/2} y 4d_{5/2}) es ancho y la deconvolución del espectro rinde 8 picos, lo cual concuerda con la literatura (Watts y Wolstenholme, 2003). Los de mayor energía corresponden al orbital 4d_{3/2}, mientras que los de menor energía se deben al orbital 4d_{5/2}

(Ogasawara y Kotani, 1994; Watts y Wolstenholme, 2003) siendo este último el de mayor intensidad. La comparación de los orbitales 4*d* del complejo **3**, donde hay 2 ligantes **FOD**, agua y el ligante **L2**, con los de Yb-FOD revela un incremento en intensidad notable principalmente en la región de 188 a 195 eV lo que muestra el efecto en el orbital core 4*d* de los grupos donadores de **L2** y el agua coordinados fuertemente al centro metálico. En la **Fig. 4.48c**, se presenta el espectro XPS de alta resolución del orbital O1s. El espectro revela 9 picos de los dos grupos **FOD** (Beamson y Briggs, 1992) y otros provenientes del **L2**, todos desplazados por su coordinación al Yb³⁺, así las energías de enlace se localizan de 529.12 a 536.09 eV.

El espectro de alta resolución del orbital N1s, se presenta en la **Fig. 4.48d** (**Tabla 4.29**), éste revela la presencia de menos picos en un intervalo de energía de enlace menor que el encontrado en los espectros N1s de los complejos **1** y **2**. En realidad, el espectro N1s del complejo **3** es similar al del **L2**, pero son las energías de enlace desplazadas a mayores energías y desdobladas las que indican la fuerte interacción del nitrógeno con el iterbio al coordinarse, sin olvidar que este ligante desprotonado satisface la neutralidad de carga (**L2(2O(-1))**) en el complejo. El espectro de alta resolución de los orbitales C1s muestra 10 picos que revelan varios ambientes químicos, aquellos de los dos grupos FOD con el efecto en los carbonos unidos directamente al flúor del grupo sustituyente y los de **L2**. El espectro de alta resolución del orbital core F1s se observa entre 680 y 700 eV (**Fig. 4.48e**) y, si bien la literatura indica que este orbital en compuestos orgánicos como el coligante FOD es normalmente una señal simétrica (Thermo Fisher Scientific, Base de datos XPS, NIST), en su sal orgánica Yb-FOD (**Fig. A 1.18d**) y en el complejo **3**, se desdobra por la interacción con el centro metálico, observándose una señal asimétrica con 2 máximos alrededor de 684.7 y 688.3 eV.



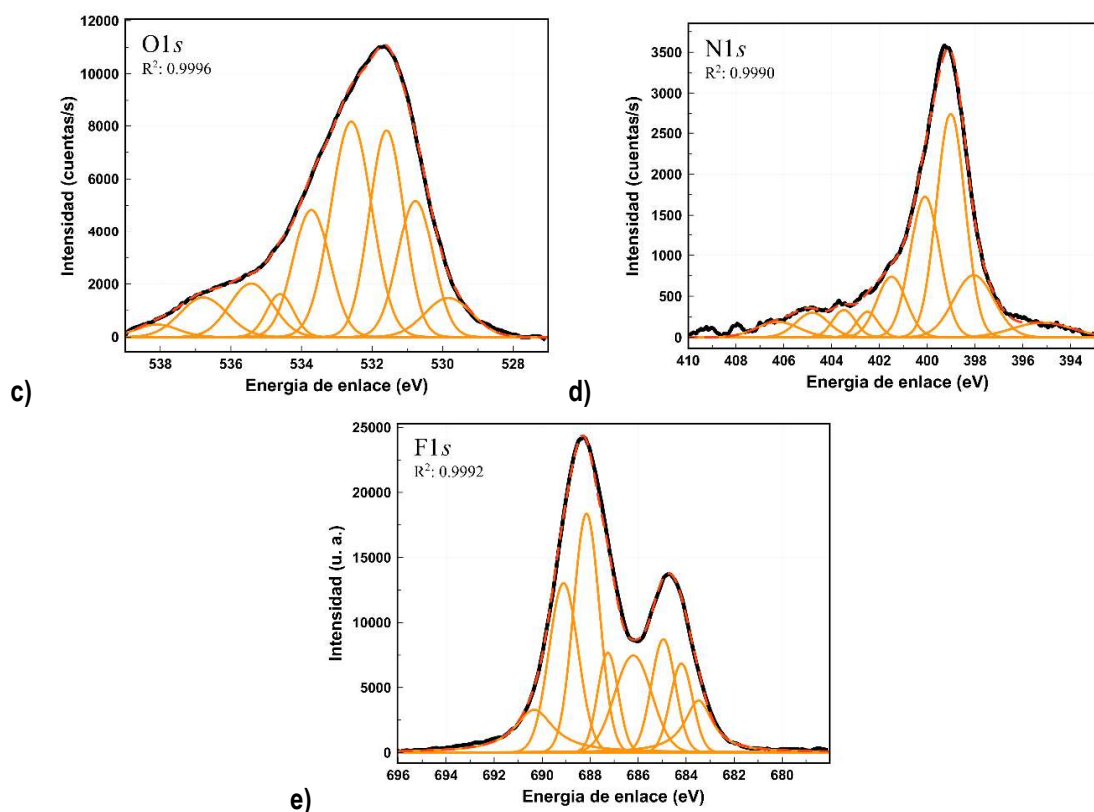


Fig. 4.48 Espectros XPS de alta resolución de los orbitales más internos (core) del complejo **3** para los elementos **a) Yb4d**, **b) C1s**, **c) O1s**, **d) N1s** y **e) F1s**.

Tabla 4.29 Energías de enlace (eV) del complejo **3** identificadas en los espectros XPS de alta resolución de los orbitales más internos (core) de los elementos analizados después de su tratamiento estadístico

| Pico | Orbital | Energía (eV)* | Orbital | Energía (eV)* | Orbital | Energía (eV)* | Orbital | Energía (eV)* | Orbital | Energía (eV)* |
|------|---------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|
| 1 | | 182.76 | | 282.75 | | 529.83 | | 395.17 | | 683.48 |
| 2 | | 184.49 | | 283.36 | | 530.76 | | 398.04 | | 684.19 |
| 3 | | 185.81 | | 283.94 | | 531.58 | | 399.01 | | 684.94 |
| 4 | | 187.17 | | 284.52 | | 532.58 | | 400.09 | | 686.20 |
| 5 | Yb4d | 189.14 | C1s | 285.07 | O1s | 533.71 | N1s | 401.49 | F1s | 687.26 |
| 6 | | 191.81 | | 285.82 | | 534.60 | | 402.50 | | 688.15 |
| 7 | | 194.51 | | 286.67 | | 535.42 | | 403.48 | | 689.10 |
| 8 | | | | 288.06 | | 536.77 | | 404.80 | | 690.33 |
| 9 | | | | 290.60 | | 538.09 | | 406.25 | | |
| 10 | | | | 293.10 | | | | | | |

* Los valores de energía de enlace resaltados en negritas corresponden a las de mayor intensidad.

Los espectros XPS de alta resolución decapados de los complejos **4**, **5** y **6** para los orbitales Ln4d (Ln= Nd, Er e Yb), Ln3d (para el complejo **4**), C1s, O1s, N1s, F1s y S2p (core) se muestran en las Figs. 4.49, 4.50 y 4.51, y las energías de enlace de cada orbital core de cada elemento, se reúnen en las Tablas 4.30, 4.31 y 4.32, respectivamente. Todos estos compuestos tienen dos L2 coordinados al Ln³⁺ y de 1 a 2 moléculas de agua

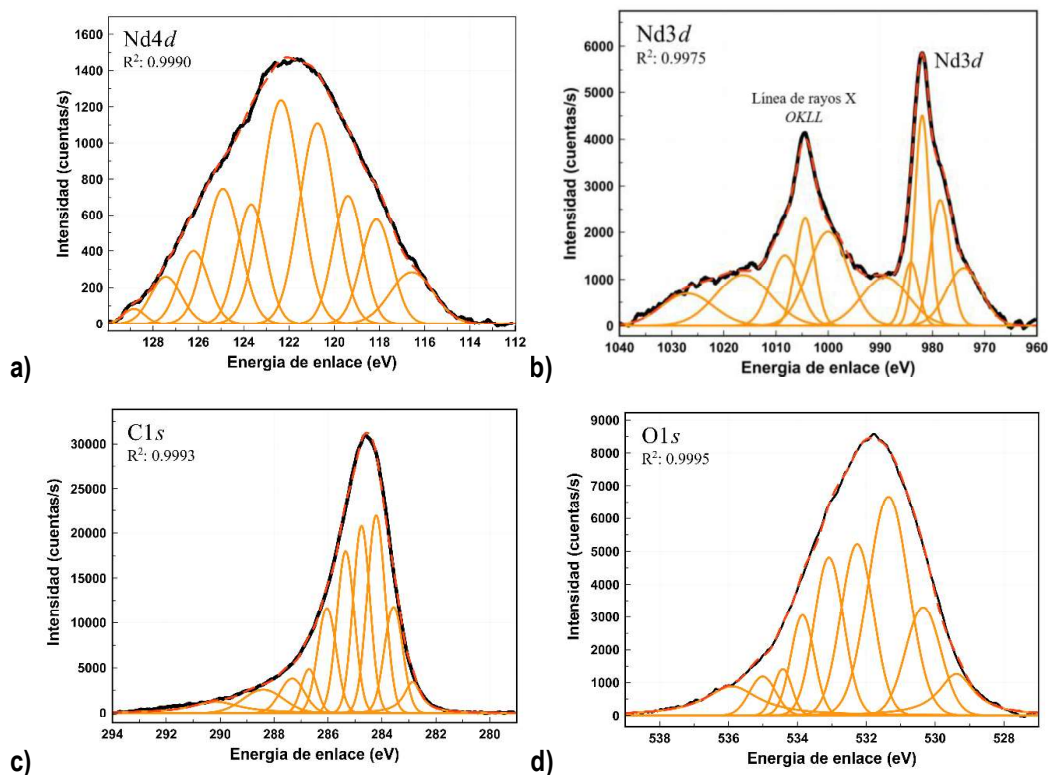
coordinadas, son isoestructurales de acuerdo con la caracterización ya discutida en secciones anteriores. Los espectros de los orbitales core de los reactivos Nd-triflato (**Fig. A1.19, Tabla A1.23**), Er-triflato (**Fig. A1.20, Tabla A1.24**) e Yb-triflato (**Fig. A1.21, Tabla A1.25**) se encuentran en el **Anexo I**. Por su naturaleza isoestructural para la discusión de estos complejos, se seleccionaron los espectros de los orbitales core del complejo **5** y cualquier diferencia con los complejos **4** y **6** se señalará. En el espectro del orbital Er4d de alta resolución se observan 8 picos (**Fig. 4.50a, Tabla 4.31**) que se asocian con el efecto que tienen sobre este orbital los dos ligantes **L2** coordinados y la molécula de agua coordinada, Er[L2(2O(-1) y L2(1O(-1) H₂O)] (Watts y Wolstenholme, 2003; Bisti, *et. al.*, 2012; Bisti, *et. al.*, 2014), en el caso del complejo **4** (**Fig. 4.49a, Tabla 4.30**) su orbital core se ve más afectado por el entorno químico, posiblemente por su esfera de coordinación más grande, mientras que el ambiente electrónico que rodea al orbital Yb4d (**Fig. 4.51a, Tabla 4.32**) es similar al del orbital 4d del erbio en el complejo **5**, con 8 picos distribuidos en el intervalo de 180-195 eV. El espectro del orbital O1s muestra 8 picos para el complejo **5** (**Fig.4.50c y Tabla 4.31**) y 9 picos para el **4** (**Fig.4.49c, Tabla 4.30**) y **6** (**Fig.4.51c, Tabla 4.32**) e indican la interacción del centro metálico con sitios de coordinación de los oxígenos de ligantes iguales ya que los picos de mayor magnitud se encuentran entre 530.50 y 534.00 eV, **Fig.4.50c y Tabla 4.31** con separación entre los picos menor del 0.75 eV; la magnitud de la energía de enlace de debajo de 530 y arriba de 535 eV se asocian con la presencia de moléculas de agua. Es importante notar en los espectros de los orbitales core O1s que la multiplicidad de los picos en los espectros de los complejos con dos ligantes iguales tiene mucho que ver, no tan sólo con que en el ligante un centro de coordinación de oxígeno provenga del grupo quinolínico y el otro de la base de Schiff del ligante **L2** y que tenga otro igual en la unidad monomérica, sino también con la naturaleza dimérica de estos compuestos, donde el entorno químico de una unidad monomérica no es exactamente igual a la otra por las moléculas de agua coordinadas y/o formando puente entre una unidad monomérica y la otra. En los espectros de los complejos **4** y **5**, se observan picos a 533.08 y 533.27 eV, respectivamente que se asocia al grupo =C-OH fenol en uno de los ligantes monodesprotonado (ver las estructuras en las **Fig. 4.37a y 4.38a**) y que es cercano al reportado para orbitales core O1s de =C-OH aromáticos libres, con un valor de energía de enlace de 533.6 eV (Beamson y Briggs, 1992). En el espectro del complejo **6** (**Fig. 4.51, Tabla 4.32**) no se observó ningún pico asociado a esta energía de enlace porque en este caso los 2 ligantes están completamente desprotonado (ver la estructura en la **Fig. 4.39a**).

Otros sitios de coordinación son los nitrógenos de las iminas de los grupos quinolínicos y de la base de Schiff del **L2** por lo cual su naturaleza química no es exactamente la misma y a esto contribuye que sean dos ligantes, uno monodesprotonado y que el compuesto es dimérico, además del impacto de las moléculas de agua en sus propiedades estructurales de algún modo afecta las propiedades electrónicas de enlace de los nitrógenos imínicos. En la **Fig. 4.50d**, se muestra el espectro del orbital core N1s del complejo **5**, donde se observan 9 picos al igual que en los espectros de los complejos **4** y **6**. En el correspondiente al complejo **6** los picos están menos separados en energía y es donde los dos ligantes **L2** están completamente desprotonados, mientras

que en los complejos **4** y **5** la separación es mayor y uno de sus ligantes está parcialmente desprotonado como ya se ha mencionado. Estas características influyen en las propiedades electrónicas y, por lo tanto, en las energías de enlace. Así con sus propios entornos químicos hay cuatro nitrógenos en la unidad monomérica y 8 en el dímero, el pico noveno a mayor energía de enlace es un pico adicional de baja intensidad que refleja el efecto el arreglo estructural dimérico en el entorno químico de los grupos iminas.

Los espectros core C1s (**Fig. 4.50b**) revelan el efecto puntual de la naturaleza del entorno químico alrededor de los carbonos del ligante, aunque no estén directamente coordinados al centro metálico (Nd^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+}) (Ramírez, *et. al.*, 2023), ya que los espectros de los 3 complejos ajustan para 10 picos con 0.81 eV de separación en energía y que manifiesta que el enlace C=C del ligante bajo la influencia de O y N (coordinados) le generan ambientes electrónicos diferentes que se reflejan en sus espectros core (Somera, 2019).

A través del análisis por XPS de los complejos **4**, **5** y **6** fue posible identificar la presencia de fluor (F1s) y azufre (S2p) provenientes del contraion triflato (CF_3SO_3^-). La determinación de las fórmulas mínimas de estos compuestos de coordinación indicó que fracciones de CF_3SO_3^- quedaban en los compuestos, neutralizados por fracciones de Na^+ .



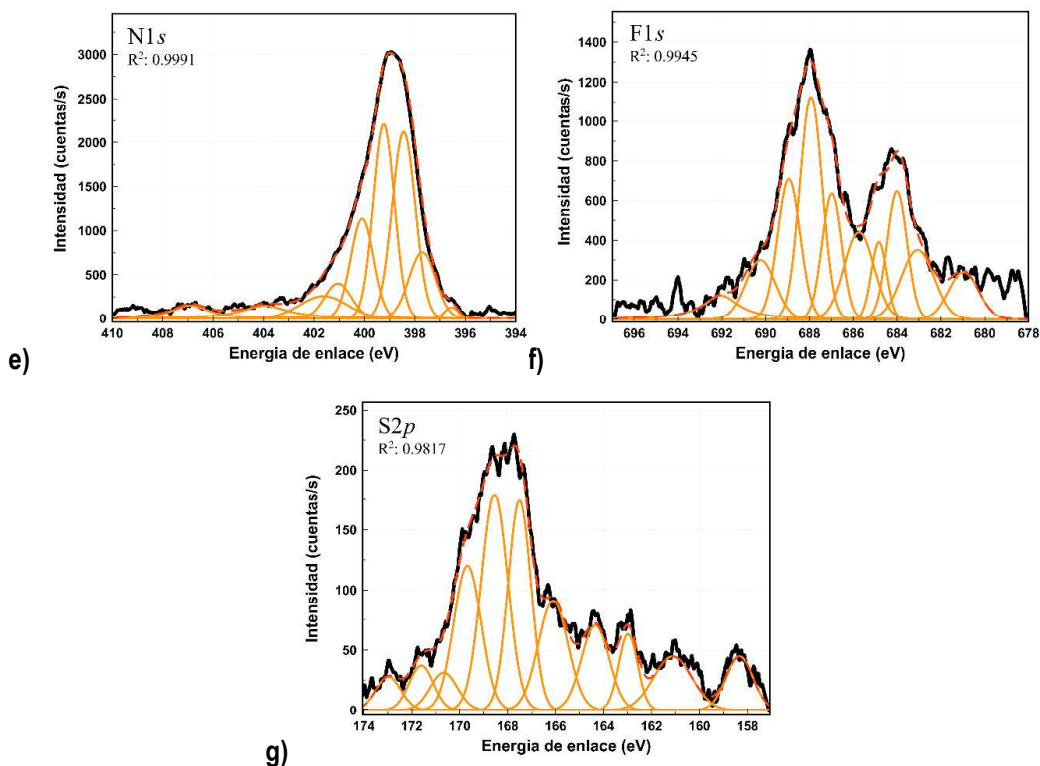
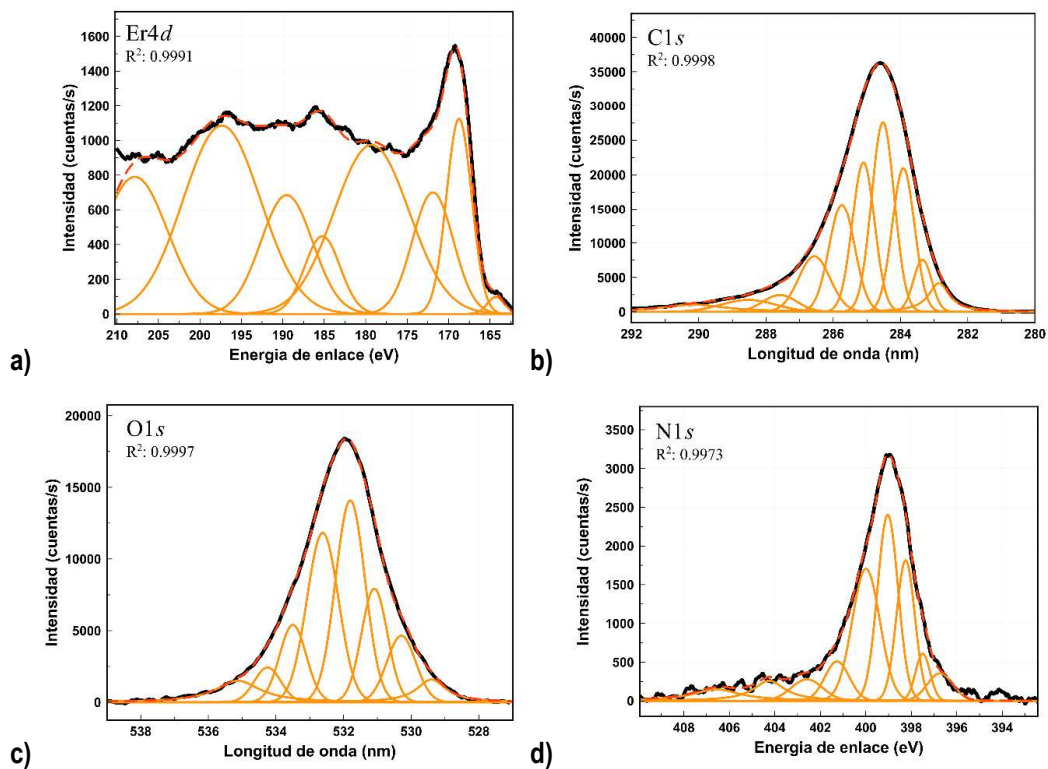


Fig. 4.49 Espectros XPS de alta resolución de los orbitales más internos (core) del complejo **4** para los elementos a) Nd4*d*, b) Nd3*d* c) C1*s*, d) O1*s*, e) N1*s* f) F1*s* y g) S2*p*.



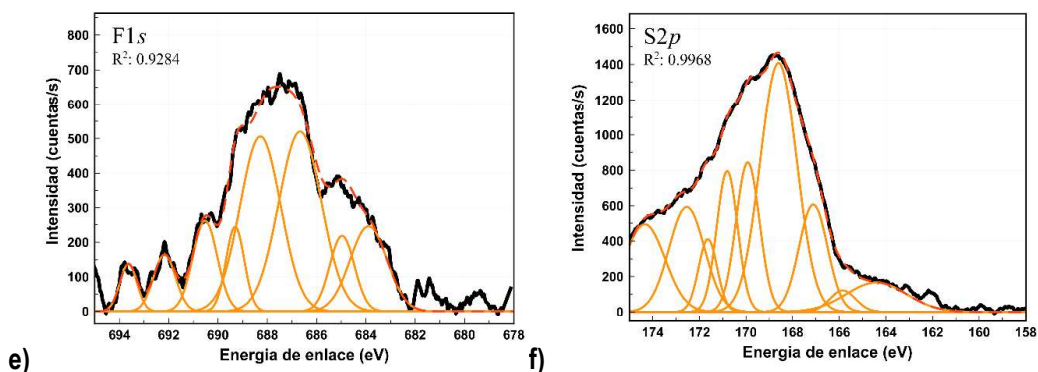


Fig. 4.50 Espectros XPS de alta resolución de los orbitales más internos (core) del complejo 5 para los elementos a) Er4d, b) C1s, c) O1s, d) N1s, e) F1s y f) S2p.

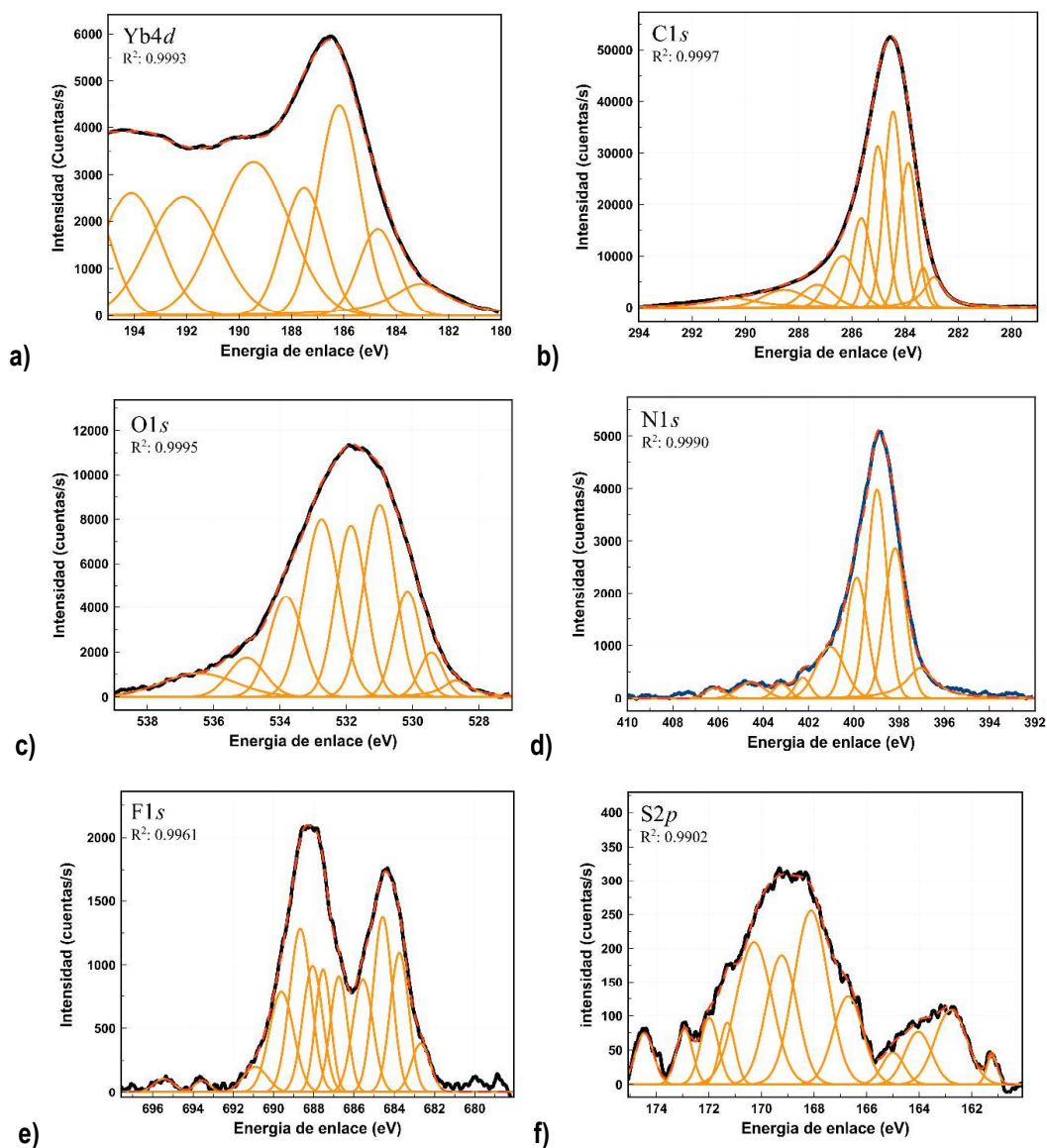


Fig. 4.51 Espectros XPS de alta resolución de los orbitales más internos (core) del complejo 6 para los elementos a) Yb4d, b) C1s, c) O1s, d) N1s, e) F1s y f) S2p.

Tabla 4.30 Energías de enlace (eV) del complejo **4** identificadas en los espectros XPS de alta resolución de los orbitales más internos (core) de los elementos analizados después de su tratamiento estadístico.

| Pico | Orbital | Energía (eV)* | Orbital | Energía (eV)* | Orbital | Energía (eV)* | Orbital | Energía (eV)* | Orbital | Energía (eV)* | Orbital | Energía (eV)* | Orbital | Energía (eV)* |
|------|---------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|
| 1 | Nd4d | 116.56 | Nd3d | 974.00 | C1s | 282.86 | O1s | 529.38 | N1s | 396.53 | F1s | 680.96 | S2p | 158.32 |
| 2 | | 118.12 | | 978.53 | | 283.56 | | 530.34 | | 397.70 | | 683.06 | | 161.11 |
| 3 | | 119.38 | | 981.98 | | 284.21 | | 531.35 | | 398.44 | | 684.00 | | 162.97 |
| 4 | | 120.73 | | 984.15 | | 284.75 | | 532.26 | | 399.23 | | 684.83 | | 164.34 |
| 5 | | 122.34 | | 989.09 | | 285.34 | | 533.08 | | 400.09 | | 685.73 | | 166.10 |
| 6 | | 123.66 | | | | 286.03 | | 533.85 | | 401.04 | | 686.97 | | 167.50 |
| 7 | | 124.91 | | | | 286.70 | | 534.42 | | 401.62 | | 687.92 | | 168.54 |
| 8 | | 126.21 | | | | 287.32 | | 535.00 | | 403.94 | | 688.93 | | 169.67 |
| 9 | | 127.43 | | | | 288.39 | | 535.90 | | 406.90 | | 690.23 | | 170.66 |
| 10 | | 128.84 | | | | 290.16 | | | | | | 692.04 | | 171.60 |
| 11 | | | | | | | | | | | | | | 172.97 |

* Los valores de energía de enlace resaltados en negritas corresponden a las de mayor intensidad.

Tabla 4.31 Energías de enlace (eV) del complejo **5** identificadas en los espectros XPS de alta resolución de los orbitales más internos (core) de los elementos analizados después de su tratamiento estadístico

| Pico | Orbital | Energía (eV)* | Orbital | Energía (eV)* | Orbital | Energía (eV)* | Orbital | Energía (eV)* | Orbital | Energía (eV)* | Orbital | Energía (eV)* |
|------|---------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|
| 1 | Er4d | 164.31 | C1s | 282.85 | O1s | 529.47 | N1s | 396.74 | F1s | 683.89 | S2p | 164.40 |
| 2 | | 168.74 | | 283.34 | | 530.36 | | 397.49 | | 684.96 | | 165.85 |
| 3 | | 171.89 | | 283.91 | | 531.09 | | 398.24 | | 686.66 | | 167.11 |
| 4 | | 179.28 | | 284.52 | | 531.78 | | 399.03 | | 688.28 | | 168.60 |
| 5 | | 185.22 | | 285.10 | | 532.56 | | 399.99 | | 689.30 | | 169.92 |
| 6 | | 189.52 | | 285.74 | | 533.27 | | 401.26 | | 690.52 | | 170.80 |
| 7 | | 197.35 | | 286.56 | | 533.87 | | 402.58 | | 692.16 | | 171.63 |
| 8 | | 207.83 | | 287.58 | | 534.66 | | 404.25 | | 693.63 | | 172.53 |
| 9 | | | | 288.52 | | 535.47 | | 406.56 | | | | 174.33 |
| 10 | | | | 290.15 | | | | | | | | |

* Los valores de energía de enlace resaltados en negritas corresponden a las de mayor intensidad.

Tabla 4.32 Energías de enlace (eV) del complejo **6** identificadas en los espectros XPS de alta resolución de los orbitales más internos (core) de los elementos analizados después de su tratamiento estadístico

| Pico | Orbital | Energía (eV)* | Orbital | Energía (eV)* | Orbital | Energía (eV)* | Orbital | Energía (eV)* | Orbital | Energía (eV)* | Orbital | Energía (eV)* |
|------|---------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|
| 1 | Yb4d | 183.08 | C1s | 282.91 | O1s | 528.68 | N1s | 397.05 | F1s | 682.68 | S2p | 161.22 |
| 2 | | 184.70 | | 283.32 | | 529.43 | | 398.17 | | 683.74 | | 162.78 |
| 3 | | 186.18 | | 283.87 | | 530.15 | | 398.97 | | 684.57 | | 164.03 |
| 4 | | 187.52 | | 284.45 | | 530.99 | | 399.87 | | 685.56 | | 164.99 |
| 5 | | 189.45 | | 285.01 | | 531.85 | | 401.04 | | 686.75 | | 166.69 |
| 6 | | 192.12 | | 285.64 | | 532.74 | | 402.26 | | 687.54 | | 168.11 |
| 7 | | 194.12 | | 286.34 | | 533.81 | | 403.19 | | 688.05 | | 169.23 |
| 8 | | 195.75 | | 287.28 | | 535.00 | | 404.55 | | 688.66 | | 170.28 |
| 9 | | | | 288.53 | | 536.45 | | 406.14 | | 689.60 | | 171.29 |
| 10 | | | | 290.44 | | | | | | 690.90 | | 171.98 |
| 11 | | | | | | | | | | 693.53 | | 172.93 |
| 12 | | | | | | | | | | 695.44 | | 174.45 |

* Los valores de energía de enlace resaltados en negritas corresponden a las de mayor intensidad.

4.8 Análisis por Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)

En las **Figs. 4.52, 4.53 y 4.54**, se presentan los espectros RPE de los complejos **1, 2 y 3** con estequiometría 1Ln:1L2 mientras que en las En las **Figs. 4.55, 4.56 y 4.57**, se presentan los espectros RPE de los complejos **4, 5 y 6** con estequiometría 1Ln:2L2; todos se obtuvieron a temperatura ambiente (TA, 298 K) y a 77 K. Las sales orgánicas de Ln³⁺ con las que se prepararon los correspondientes complejos también se estudiaron por RPE a estas temperaturas, los espectros de estos reactivos se presentan en el **Anexo I**. El análisis por RPE del ligante **L2** se reportó en un trabajo previo y los resultados obtenidos comprobaron el carácter diamagnético del compuesto (Somera, 2019, Ramírez et al., 2023).

Con excepción del gadolinio, la naturaleza paramagnética de los lantánidos difícilmente se observa a temperatura del ambiente esto tiene que ver con los tiempos de relajación cortos ($\leq 1 \times 10^{-6}$ s a ≤ 10 K en soluciones acuosas) de los lantánidos (Ln³⁺), sin embargo, se pueden observar a 77 K, pero es a temperatura del helio líquido (4.2 K) que realmente se obtienen sus espectros paramagnéticos característicos excepto el de europio ya que su tiempo de relajación es de 1×10^{-13} s por lo que no es posible medir su RPE (McPeak, *et. al.*, 2021). En el caso que nos ocupa ninguno de los complejos muestran rasgos espectrales paramagnéticos asociados al ion lantánido, pero sí espectros asociados a la presencia de radicales libres o de spin electrónico. Estos se observan usualmente a TA y se resuelven mejor a 77 K. Para todos los compuestos a 77 K, se obtuvieron los espectros de alta resolución con un campo aplicado de 302 a 332 mT pues en esta región se observan los singuletes del radical libre.

En el espectro RPE del complejo **1** se distingue un singulete débil y poco simétrico a TA (**Fig. 4.52a**), a 77 K de 58.70 a 576.07 mT se logra identificar el singulete (**Fig. 4.52b**) y en el de 77 K de alta resolución de 302.06 a 332.28 mT (**Fig. 4.52c**) se comprueba el singulete asociado al radical libre en el complejo. En los complejos **2 y 3** sólo se observan señales en el de alta resolución, un singulete de baja intensidad en el del primero (**Fig. 4.53c**) y un singulete de radical libre en el del segundo (**Fig. 4.54c**). En la **Tabla 4.33** se reúnen los valores extraídos del espectro, así como sus factores *g*. El factor *g* de una muestra determina la posición en el campo magnético a la que ocurrirá la transición EPR a una frecuencia dada, $g= hv/\mu_B B_0$, donde: *h*= Constante de Planck ($6.62607015 \times 10^{-34}$ Js), *v*= frecuencia, μ_B = Magnetón de Bohr ($9.27400915 \times 10^{-24}$ J/T) y B_0 = Campo magnético externo. Conociendo el valor del factor *g* se identificar la especie paramagnética (electrón libre, radical orgánico o ion metálico), su estado de oxidación e inclusive su ambiente químico (Weil y Bolton, 2007). El valor de la anchura de pico a pico del singulete es de 1.16 mT para complejo **1**, 1.21 mT para complejo **2** y de 1.41 mT para complejo **3**, singuletes que podrían ser de un electrón en la banda de transferencia de carga ligante a centro metálico (TCLM o LMCT, por sus siglas en inglés) identificada en los espectros UV-Vis de los complejos (Sección **4.2**). Los valores *g* a campo cero para los complejos **1, 2 y 3** son 2.003013, 2.003807 y 2.005686, respectivamente, estos están ligeramente por encima del valor reportado para un electrón libre (*g*=

2.0023193, Drago, 1992; $g = 2.0026-2.0028$, Trubetskaya, *et. al.*, 2016). Sin embargo, por las características de los singuletes es también importante reportar su anchura de 2.9 mT (TA) y 5.79 mT (77 K) para el **1**, 5.85 mT (77 K) para el **2** y 5.62 mT (77 K) para el **3**. El espectro del Nd-Coligante fue el único reactivo que presentó un singulete débil a 77 K con una anchura de 0.58 mT y un valor g a campo cero de 2.003114 que pudiera ser una impureza.

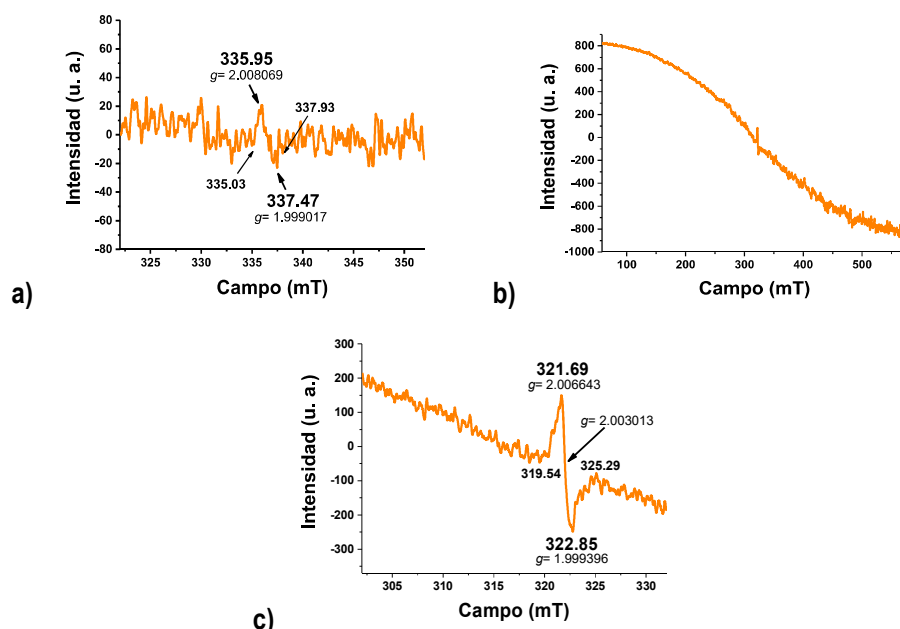


Fig. 4.52 Espectros de RPE del complejo **1** en acetonitrilo. **a)** Temperatura del ambiente, **b)** 77 K de 58.70 a 576.07 mT y **c)** alta resolución a 77 K de 302 a 332 mT.

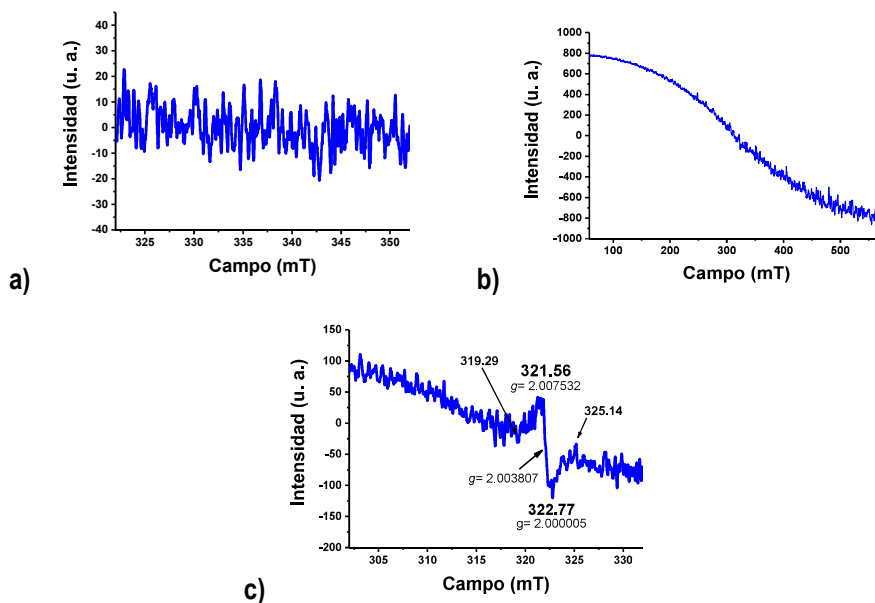


Fig. 4.53 Espectros de RPE del complejo **2** en acetonitrilo. **a)** Temperatura del ambiente, **b)** 77 K de 58.70 a 576.07 mT y **c)** 77 K de 302 a 332 mT.

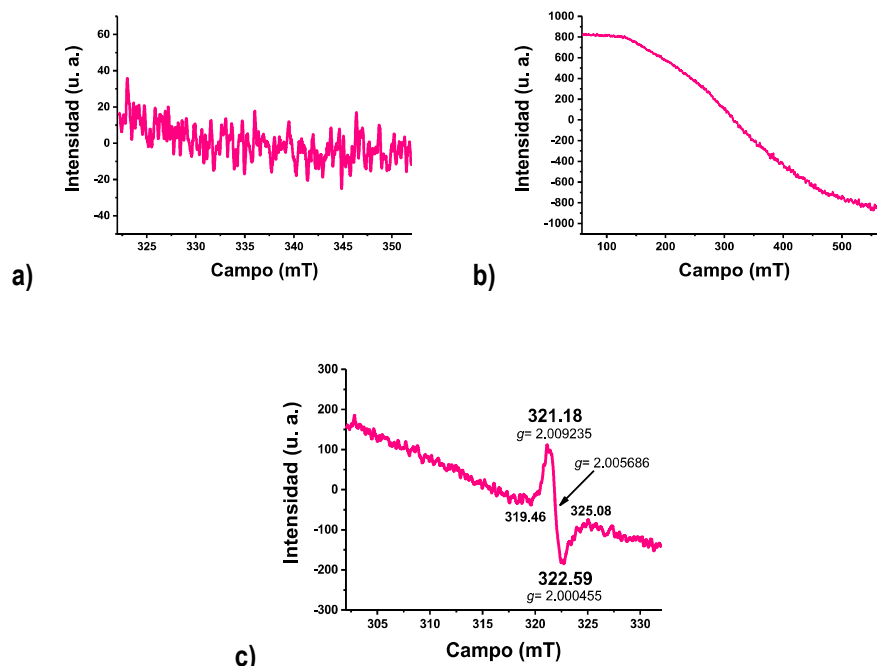


Fig. 4.54 Espectros de RPE del complejo **3** en acetonitrilo. **a)** Temperatura del ambiente, **b)** 77 K de 58.70 a 576.07 mT y **c)** alta resolución a 77 K de 302 a 332 mT.

Tabla 4.33 Parámetros de los espectros RPE de los complejos **1**, **2** y **3** a 77 K.

| Complejo | | Máximo | Campo cero | Mínimo |
|---------------------|----------------|----------|------------|----------|
| 1 5.79 † | Campo (mT) | 321.69 | | 322.85 |
| | Valor <i>g</i> | 2.006643 | 2.003013 | 1.999396 |
| 1* 2.90 † | Campo (mT) | 335.95 | | 337.47 |
| | Valor <i>g</i> | 2.008069 | 2.003532 | 1.999017 |
| 2 5.85 † | Campo (mT) | 321.56 | | 322.77 |
| | Valor <i>g</i> | 2.007532 | 2.003807 | 2.00005 |
| 3 5.62 † | Campo (mT) | 321.18 | | 322.59 |
| | Valor <i>g</i> | 2.009235 | 2.005686 | 2.000455 |

*Valores del espectro RPE del complejo **1** a temperatura ambiente, **Fig. 4.52a**.

† Anchura del pico mT.

‡ Anchura a campo cero mT.

Los espectros RPE de los complejos con estequiometría $1\text{Ln}^{3+}:2\text{L2}$, **4** (**Fig. 4.55**), **5** (**Fig. 4.56**) y **6** (**Fig. 4.57**), respectivamente, mostraron señal singulete a TA y a 77 K. Sólo en el complejo **4**, no se observa de manera definida en el espectro de 58.70 a 576.07 mT a 77 K. Como se demostró en los espectros UV-Vis (Sección **4.2**) de estos complejos, existe un electrón asociado a la banda LMCT, mismo que se observa en los espectros RPE por la anchura pico a pico de 1.17 mT, 1.4 mT y 1.45 mT para los complejos **4**, **5** y **6**, respectivamente, a 77 K. Además, es importante mencionar que para estos compuestos fue posible determinar la anchura pico a pico a

TA (1.04 mT (4), 1.17 mT (5) y 0.97 mT (6)), lo cual revela que el tiempo de relajación spin-red (Drago, 1992) de los complejos con estequiometría $1\text{Ln}^{3+}:2\text{L2}$ es mayor, es decir más lento el proceso, posiblemente por la estabilidad que aportan los dos ligantes $\text{L2}(2\text{O}(-1))$ tetradentados coordinados en sus monómeros o cuatro en sus dímeros En la **Tabla 4.34**, se reúnen los valores extraídos de los espectros RPE así como de su valores g .

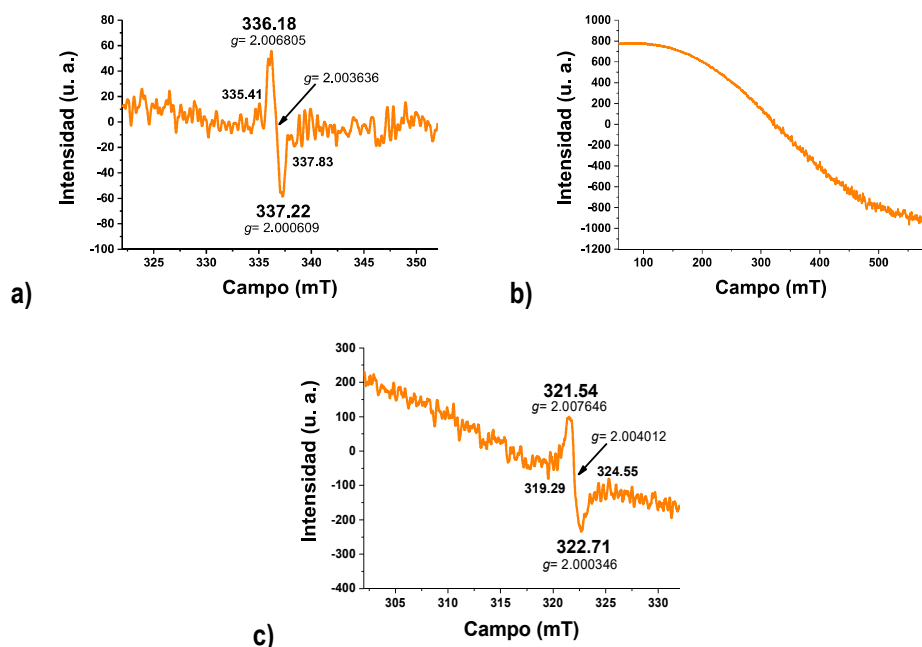


Fig. 4.55 Espectros de RPE del complejo 4 en acetonitrilo. **a)** Temperatura del ambiente, **b)** 77 K de 58.70 a 576.07 mT y **c)** 77 K de 302 a 332 mT.

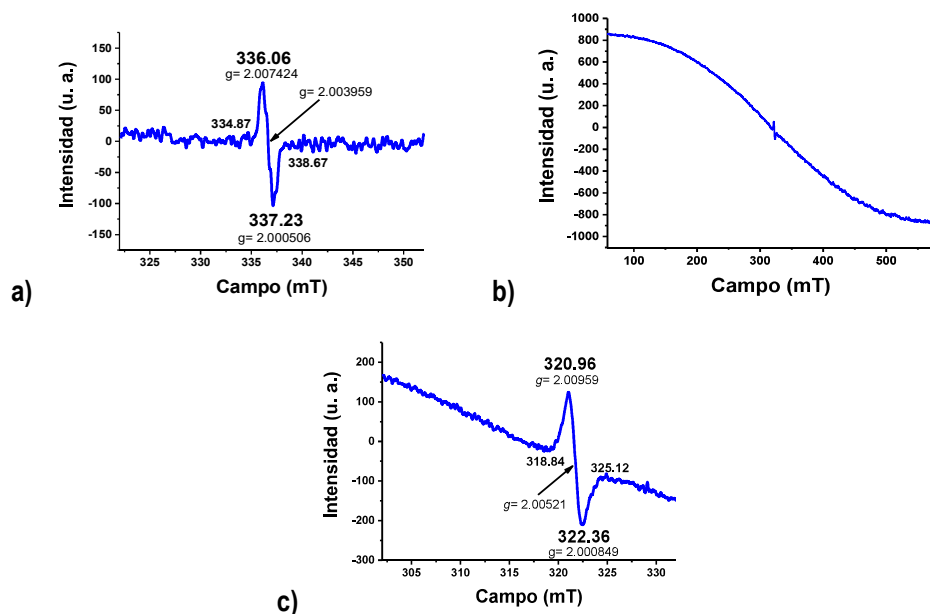


Fig. 4.56 Espectros de RPE del complejo 5 en acetonitrilo. **a)** Temperatura del ambiente, **b)** 77 K de 58.70 a 576.07 mT y **c)** 77 K de 302 a 332 mT.

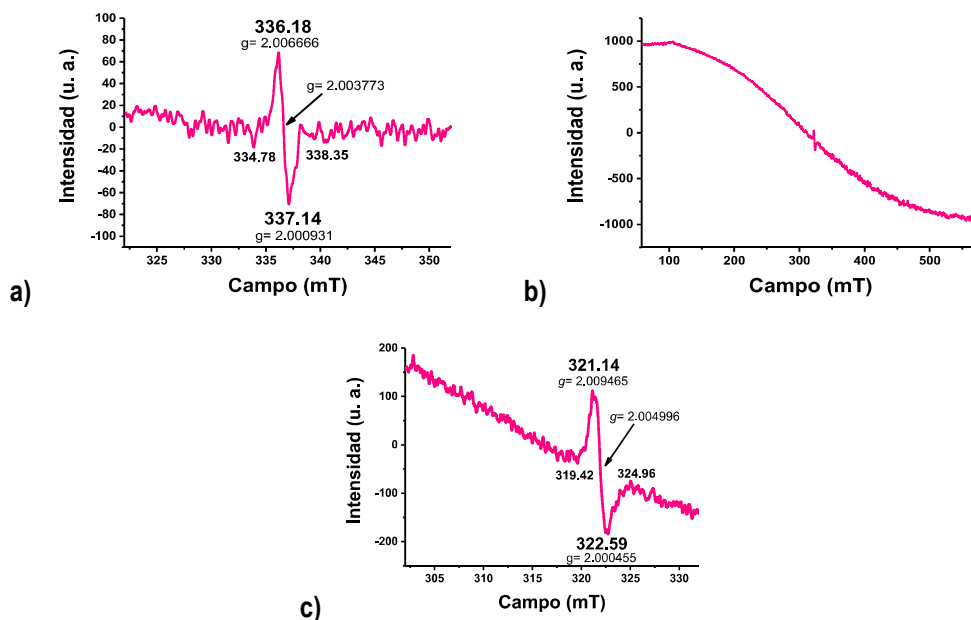


Fig. 4.57 Espectros de RPE del complejo **6** en acetonitrilo. **a)** Temperatura del ambiente, **b)** 77 K de 58.70 a 576.07 mT y **c)** 77 K de 302 a 332 mT.

Tabla 4.34 Parámetros de los espectros RPE de los complejos **4**, **5** y **6** a temperatura ambiente (TA) y 77 K.

| Complejo | | Máximo | | Campo cero | | Mínimo | |
|---------------------------|----------------|----------|----------|------------|----------|----------|----------|
| | | TA | 77 K | TA | 77 K | TA | 77 K |
| 4 2.42*, 5.26 † | Campo (mT) | | | | | | |
| | | 336.18 | 321.54 | | | 321.54 | 322.71 |
| | Valor <i>g</i> | 2.006805 | 2.007646 | 2.003636 | 2.004012 | 2.000609 | 2.000346 |
| 5 3.80*, 6.28 † | Campo (mT) | | | | | | |
| | | 336.06 | 320.96 | | | 337.23 | 322.36 |
| | Valor <i>g</i> | 2.007424 | 2.00959 | 2.003959 | 2.00521 | 2.000506 | 2.000849 |
| 6 3.32*, 5.54 † | Campo (mT) | | | | | | |
| | | 336.18 | 321.14 | | | 337.14 | 322.59 |
| | Valor <i>g</i> | 2.006666 | 2.009465 | 2.003773 | 2.004996 | 2.000931 | 2.000455 |

* Anchura del pico a TA en mT.

‡ Anchura a campo cero a TA en mT.

† Anchura del pico a 77 K en mT.

▲ Anchura a campo cero a 77 K en mT.

Los espectros de complejos formados sólo con dos ligantes **L2**, son muy definidos y se puede identificar su anchura incluso a TA. Esto demuestra, por un lado, que las bandas LMCT encontradas en los espectros UV-Vis de los complejos **4**, **5** y **6** se deben a estos ligantes desprotonados y coordinados donde un electrón o electrones libres pudieran dar origen al singulete definido en los tres casos. La sal triflato de iterbio fue la única que mostró un singulete débil y no típico a 77 K con anchura pico a pico de 1.04 mT y $g=2.004752$.

Independientemente de la estequiometría del complejo, los seis compuestos sintetizados presentaron espectros RPE característicos que sugieren que el origen del singulete es de un electrón deslocalizado en el ligante orgánico **L2** reflejándose como “un radical o radicales orgánicos” detectados en la escala de tiempo de medición

de los complejos inclusive a TA (Clemente-León M., *et. al.*, 2011; Trubetskaya A., *et. al.*, 2016; Mills M. B., *et. al.*, 2018).

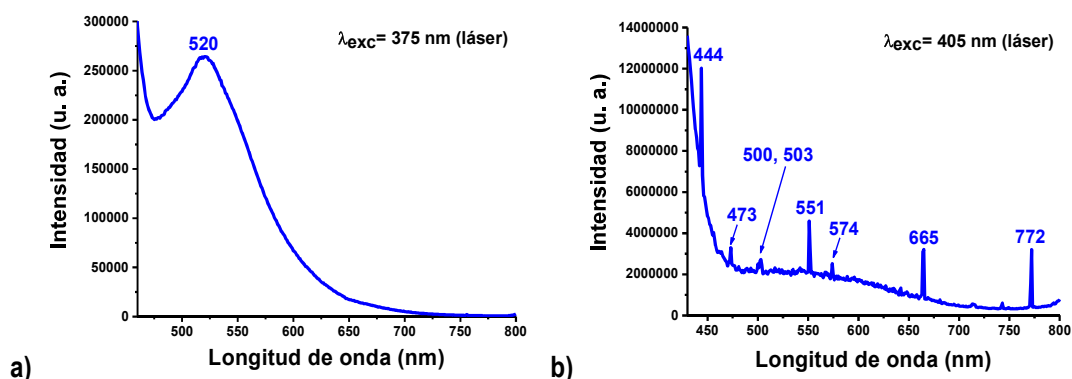
4.9 Análisis por Espectroscopía de Luminiscencia

Las Figs. 4.58 a 4.71 muestran los espectros de fluorescencia de emisión de los complejos 1-6 a temperatura ambiente (TA), tanto en solución concentrada de acetonitrilo como en polvo en las regiones visible (~450-800 nm) y NIR (800-1600 nm), se usó como fuente de excitación, una lámpara de Xe y láseres. Los espectros de emisión en las regiones Visible y NIR de los reactivos Nd-Coligante, Yb-FOD, Nd-triflato, Er-triflato e Yb-triflato en polvo a temperatura ambiente se presentan en el **Anexo I**. En la descripción de cada número de figura se especifican las condiciones de medición que ya fueron descritas en la sección 3.4.8 de Metodología.

Los espectros de fluorescencia de emisión y excitación del ligante L2 en polvo a TA ya han sido reportados (Ramírez, *et. al.*, 2023; Vilchis, 2019). Se observan en los de emisión las transiciones singulete excitado ($1\pi\pi^*$) entre 320-430 nm (Fluorescencia) y triplete excitado ($3\pi\pi^*$) entre 433-638 nm (Fosforescencia). Los espectros de fluorescencia de emisión de la sal orgánica Er-Coligante revelaron bandas en la región de fluorescencia del grupo ceto-enol con longitud de onda máxima a 321 y 346 nm, mientras que en la región visible se observaron los picos de emisión debidos a las transiciones del Er^{3+} desde los estados excitados $4F_{7/2}$ (496 nm), $2H_{11/2}$ (525 nm), $4S_{3/2}$ (539 nm) y $4F_{9/2}$ (662 nm) del erbio $3+$ hasta su estado fundamental $4I_{15/2}$ (Somera, 2019; Ramírez, *et. al.*, 2023).

4.9.1 Espectros de fluorescencia de emisión en la región visible (~450-800 nm) en solución concentrada de CH_3CN a temperatura ambiente

Debido a que los iones Nd^{3+} e Yb^{3+} no emiten luz en la región visible sólo se discutirán aquí los espectros de emisión de los complejos del erbio, 2 (Fig. 4.58) y 5 (Fig.4.59). Sin embargo, se obtuvieron sus espectros para observar, si fuera el caso, algún tipo de emisión de los ligantes orgánicos (**Anexo I**).



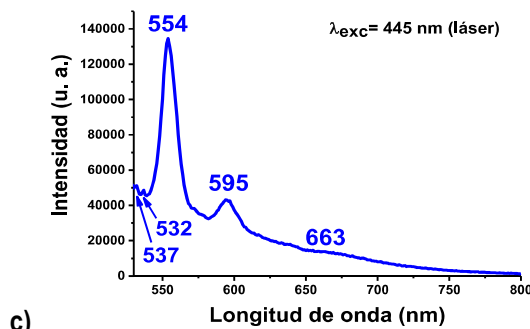


Fig. 4.58 Espectros de fluorescencia de emisión del complejo **2** en la región visible (~450-800 nm) en solución concentrada de acetonitrilo a TA usando láseres como fuente de excitación. **a)** λ_{exc} = 375 nm (Filtro: 420 nm), **b)** λ_{exc} = 405 nm (Filtro: 420 nm) y **c)** λ_{exc} = 445 nm (Filtro: 530 nm). Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm.

Los espectros de emisión en modo fluorescencia del complejo **2**, se presentan en la **Fig. 4.58**, con λ_{exc} = 375 nm (**Fig. 4.58a**), en éste y todos los espectros de los complejos **1-6** (**Anexo I, Fig. A1.28a-A1.31a**), se observa una señal ancha en la región visible con máximo alrededor de 518 nm. Esta banda de emisión es característica del ligante **L2** y se asocia con el estado triplete excitado $^3\pi\pi^*$, en trabajos previos este tipo de transición se localiza en el intervalo de 490 a 570 nm en complejos de Er^{3+} formados con el **L2** y contraiones orgánicos en solución de CH_3CN y λ_{exc} = 260 nm (Somera, 2019) o inorgánicos en sólido con λ_{exc} = 259, 301, 367 y 544 nm (Vilchis, 2019) así como para complejos con otros iones Ln^{3+} y el ligante **L2** (Ramírez, *et. al.*, 2023) sugiriendo que la transferencia de energía luminosa del **L2** al Ln^{3+} no era completa.

En la **Fig. 4.58b**, se presenta el espectro de emisión obtenido con una λ_{exc} = 405 nm, en éste, se observan casi como líneas bien definidas las transiciones características del erbio en las regiones verde $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (551 nm) y roja $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (665 nm). Otras transiciones del ion erbio identificadas en el espectro son: $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (444 nm) y $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (500 y 503 nm) (Bünzli, 2013; Golesorkhi, *et. al.*, 2018). Para todas ellas, su posición, intensidad y estructura reflejan el efecto de los ligandos **L2**(2O(-1)), TMHD y TBzO (di-ter-butylbencioxazol) coordinados al centro metálico sobre sus propiedades fotofísicas (Somera, 2019; Vilchis, 2019). Las transiciones desde los estados excitados $^2H_{11/2}$ (532 y 537 nm) y $^4S_{3/2}$ (554 nm) hacia el estado fundamental $^4I_{15/2}$, en la región del verde, se definen cuando se utiliza la λ_{exc} a 445 nm (**Fig. 4.58c**).

Es importante mencionar que entre las λ_{exc} utilizadas en los espectros de las **Figs. 4.58b** y **4.58c** existe una diferencia de 40 nm, sin embargo, la energía a la cual se observa la transición $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ varía tan solo 3 nm, por lo tanto, se trata de emisiones características del erbio en compuestos estables en solución (Somera, 2019). En la **Tabla 4.35**, se reúnen las transiciones electrónicas identificadas en la región visible del complejo **2** (**Fig. 4.58**) en solución concentrada y en el Er-Coligante (**Fig. A1.27**) y complejo **2** (**Fig. 4.65**) en polvo, todos a temperatura del ambiente. Los resultados obtenidos en polvo se discutirán más adelante en la sección **4.9.3**.

Tabla 4.35 Transiciones electrónicas de luminiscencia en la región visible para Er-Coligante y el complejo **2**. En solución de acetonitrilo y en polvo a TA, usando láseres como fuente de excitación a λ_{exc} = 375, 405 y 445 nm.

| Transición electrónica | Banda teórica* (λ, nm) | Er-Coligante | | | Complejo 2 | | | | | |
|---|------------------------|--|--|--|---|--|--|--|--|--|
| | | Bandas experimentales en polvo (λ, nm) | | | Bandas experimentales en solución (λ, nm) | | | Bandas experimentales en polvo (λ, nm) | | |
| | | λ _{exc} = 375 nm | λ _{exc} = 405 nm | λ _{exc} = 445 nm | λ _{exc} = 375 nm | λ _{exc} = 405 nm | λ _{exc} = 445 nm | λ _{exc} = 375 nm | λ _{exc} = 405 nm | λ _{exc} = 445 nm |
| ⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{15/2} | 448 | 441 | 444 | s/f | n/d | 444† | s/f | n/d | n/d | s/f |
| ⁴ F _{5/2} → ⁴ I _{15/2} | 455 | 466 | n/d | n/d | n/d | n/d | n/d | n/d | 459† | n/d |
| | | | 473 | | n/d | 473 | | n/d | | 484, 487† |
| ⁴ F _{7/2} → ⁴ I _{15/2} | 493 | 499 | 500, 503 | | n/d | 500, 503 | n/d | n/d | n/d | 510 |
| ² H _{11/2} → ⁴ I _{15/2} | 522 | 514 | | | n/d | n/d | 532, 537 | n/d | n/d | 519 |
| ⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2} | 545 | n/d | 552 | 549, 551 | n/d | 551 | 554† | n/d | n/d | 549, (551)† |
| | | | | | n/d | | 595 | n/d | | 605 |
| ⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2} | 660 | 668 | 665 | n/d | n/d | 665 | n/d | n/d | 665 | (665) |

* Valores tomados de la literatura para una matriz de YAlO₃ dopada con iones Er³⁺, Golesorkhi, *et. al.*, 2018.

† Señal más intensa.

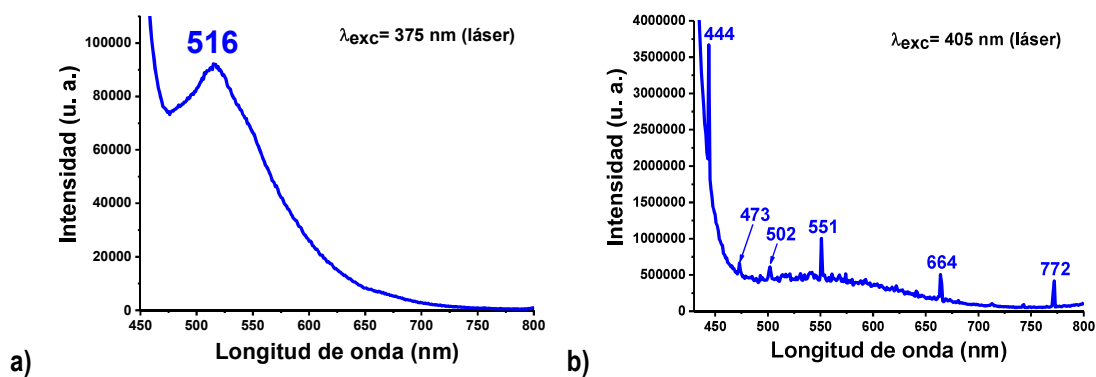
n/d, señal no detectada.

s/f, señal fuera del intervalo de medida.

Para los valores resaltados en **negritas**, se utilizó un Filtro de emisión de 530 nm y para el resto uno de 420 nm, para λ_{exc}=445 nm.

Los espectros de emisión del complejo **5**, se presentan en la **Fig. 4.59** en solución concentrada de CH₃CN a TA. La **Tabla 4.36** reúne los picos de emisión observados en los espectros de acuerdo con la λ_{exc} utilizada.

Excitando el complejo **5** con el láser de 405 nm, se obtiene el espectro de la **Fig. 4.59b** que es similar al del complejo **2** aunque menos estructurado por estar coordinado el erbio a dos ligantes iguales; se logran identificar las transiciones ⁴F_{3/2}→⁴I_{15/2} (444 nm), ⁴F_{7/2}→⁴I_{15/2} (502 nm), ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} (551 nm) y ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} (664 nm) del erbio (Bünzli, 2013; Golesorkhi, *et. al.*, 2018). Sin embargo, en el complejo **5**, la relación de la intensidad (551/664 nm= 1.99) que existe entre las transiciones a 551 y 664 nm es mayor que la del complejo **2** (551/665 nm = 1.44), es decir, se ve favorecida la transición ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} en la región del verde, debido a que los dos ligantes L2(2O(-1) son relativamente equivalentes y la simetría molecular es más alta. La misma tendencia se observa con las λ_{exc}= 445 y 375 nm, pero los espectros del complejo **5** son más anchos.



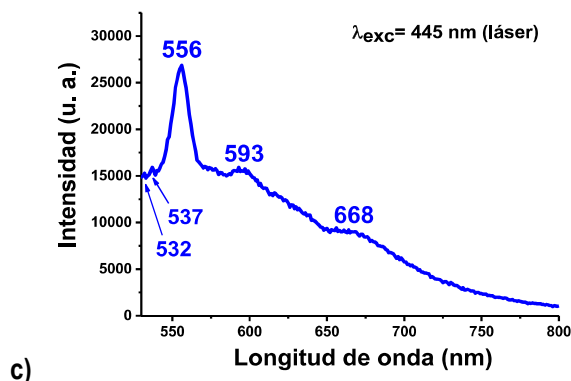


Fig. 4.59 Espectros de fluorescencia de emisión del complejo **5** en la región visible (~450-800 nm) en solución concentrada de acetonitrilo a TA usando láseres como fuente de excitación. **a)** $\lambda_{exc} = 375$ nm (Filtro: 420 nm), **b)** $\lambda_{exc} = 405$ nm (Filtro: 420 nm) y **c)** $\lambda_{exc} = 445$ nm (Filtro: 530 nm). Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm.

Tabla 4.36 Transiciones electrónicas de luminiscencia en la región visible para Er-Triflato y el complejo **5**. En solución de acetonitrilo y en polvo a TA, usando láseres como fuente de excitación a $\lambda_{exc} = 375, 405$ y 445 nm.

| Transición electrónica | Banda teórica* (λ , nm) | Er-Triflato | | | Complejo 5 | | | Complejo 5 | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-----------------------------|-----------------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|--|-----------------------------|-----------------------------|
| | | Bandas experimentales en polvo (λ , nm) | | | Bandas experimentales en solución (λ , nm) | | | Bandas experimentales en polvo (λ , nm) | | |
| | | $\lambda_{exc} = 375$ nm | $\lambda_{exc} = 405$ nm | $\lambda_{exc} = 445$ nm | $\lambda_{exc} = 375$ nm | $\lambda_{exc} = 405$ nm | $\lambda_{exc} = 445$ nm | $\lambda_{exc} = 375$ nm | $\lambda_{exc} = 405$ nm | $\lambda_{exc} = 445$ nm |
| $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ | 448 | 441 | 444 | n/d | 444† | s/f | | 444 | | |
| $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ | 455 | 467 | 473 | n/d | n/d | s/f | | 459† | | |
| $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ | 493 | | 502 | n/d | 502 | s/f | | 500 | 482, | 487† |
| $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ | 522 | 514 | | n/d | n/d | 532, 537 | | | | 510 |
| $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ | 545 | | 550 | n/d | 551 | 556† | 541, 545 | 551 | | 519 |
| | | | | | | 593 | | | | 548 |
| | | 619 | 604†, 622 | | | | | 611 | 606 | (541†, 545†) |
| $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ | 660 | 666 | 665† | 677 | n/d | 664 | 668 | 668 | 665 | 605 |
| | | | | | | | | | | (603, 610) |
| | | | | | | | | | | 680 |
| | | | | | | | | | | (663) |

* Valores tomados de la literatura para una matriz de $YAlO_3$ dopada con iones Er^{3+} , Golesorkhi, *et. al.*, 2018.

† Señal más intensa.

n/d, señal no detectada.

s/f, señal fuera del intervalo de medida.

Para los valores resaltados en **negritas**, se utilizó un Filtro de emisión de 530 nm y para el resto uno de 420 nm, para $\lambda_{exc} = 445$ nm.

4.9.2 Espectros de fluorescencia de emisión en la región del infrarrojo cercano (NIR, 800-1600 nm) de compuestos de coordinación de Nd^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} en solución concentrada de CH_3CN a temperatura ambiente

En la **Fig. 4.60**, se presentan los espectros de emisión del complejo **1** en la región NIR en solución concentrada de CH₃CN, excitando con un láser de 375 nm, se obtuvo el espectro de la **Fig. 4.60a** en el intervalo de 800 a 1200 nm y se observaron las transiciones ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (948 nm) y ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1065 nm) características del Nd³⁺. Sin embargo, la relación que existe entre las bandas de emisión 948/1065 es mayor a 1, es decir, la banda de emisión a 948 nm es la más intensa y se favorece en este sistema, mientras que en la literatura se reportan complejos de neodimio con el ligante 8-quinolinato cuya relación ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2} / {}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, excitando a 305, 355, 425 y 585 nm es menor a 1, es decir, la emisión ~1060 nm es la más intensa (Iwamuro, *et. al.*, 1999; Artizzu, *et. al.*, 2015b; Ahmed, *et. al.*, 2022). En el caso del complejo **1**, el ligante **L2**, como ya se ha descrito, es un derivado quinolínico de una Base de Schiff por lo que su efecto en el centro metálico aunado al del mismo quinolinato, se reflejan en sus propiedades luminiscentes y en la relación de intensidad de sus picos. La línea de emisión alrededor de 1060 nm tiene potenciales aplicaciones en el desarrollo de láseres (Ahmed, *et. al.*, 2022).

En el espectro de la **Fig. 4.60b**, se utilizó una λ_{exc} de 405 nm y el intervalo de medida se amplió hasta a 1400 nm con la finalidad de observar la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ que generalmente se reporta entre 1300 y 1400 nm (Wu, *et. al.*, 2019). En el complejo **1**, esta transición se presentó como una banda de emisión débil a 1337 nm y a ésta se atribuye el desarrollo de amplificadores ópticos que operan en la región de 1.3 μ m (Hernández y Gillin, 2015). Es importante mencionar que a pesar de que el complejo **1** presenta moléculas de agua de coordinación e hidratación y que el análisis de luminiscencia se realizó en solución, se lograron identificar las tres bandas de emisión características del ion Nd³⁺, esto debido a su característica dimérica, principalmente (Sección 4.6) (Hou, *et. al.*, 2013).

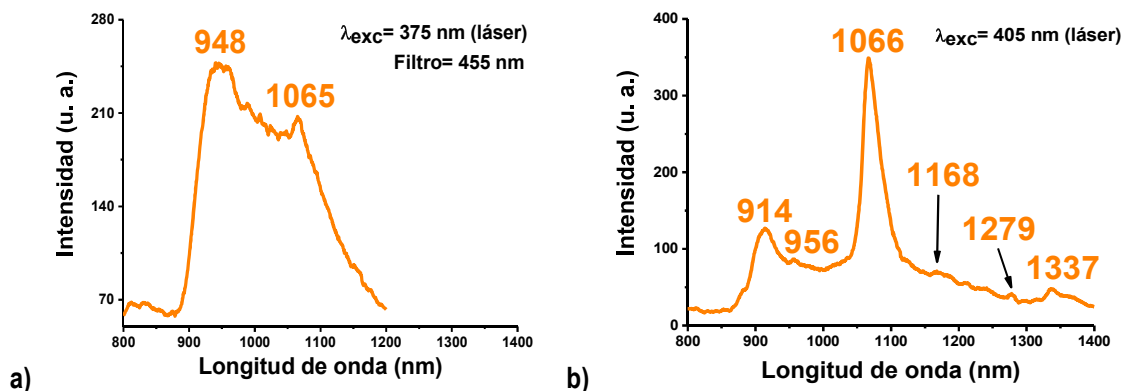


Fig. 4.60 Espectros de fluorescencia de emisión del complejo **1** en el NIR (800-1400 nm) en solución concentrada de acetonitrilo a TA y excitando con láseres a **a)** $\lambda_{exc} = 375$ nm (800-1200 nm) y **b)** $\lambda_{exc} = 405$ nm (800-1400 nm). Slit de excitación, 10 nm. Slit de emisión, 10 nm. Filtro de emisión 455 nm.

En la **Tabla 4.37**, se presentan las transiciones electrónicas identificadas en la región NIR en el espectro del complejo **1** (**Fig. 4.60**) en solución concentrada y en el de Nd-Coligante (**Fig. A1.35**) y del complejo **1** en polvo (**Fig. 4.67**). Los resultados obtenidos en polvo se discutirán más adelante en la sección **4.9.4**.

Tabla 4.37 Transiciones electrónicas de luminiscencia en la región NIR para Nd-Coligante y el complejo **1**. En solución de acetonitrilo y en polvo a TA, usando láseres como fuente de excitación de $\lambda_{exc}= 375$ y 405 nm.

| Transición electrónica | Banda teórica* (λ , nm) | Nd-Coligante | | Complejo 1 | | | |
|------------------------------------|----------------------------------|--|-------------------------|---|-------------------------|--|-------------------------|
| | | Bandas experimentales en polvo (λ , nm) | | Bandas experimentales en solución (λ , nm) | | Bandas experimentales en polvo (λ , nm) | |
| | | $\lambda_{exc}= 375$ nm | $\lambda_{exc}= 405$ nm | $\lambda_{exc}= 375$ nm ‡ | $\lambda_{exc}= 405$ nm | $\lambda_{exc}= 375$ nm | $\lambda_{exc}= 405$ nm |
| $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ | 900 | n/d | n/d | 948 † | 914 | 920 † | 922 |
| $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ | 1060 | n/d | n/d | 1065 | 1066 † | 1062 | 1060 † |
| $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ | 1350 | n/d | n/d | | 1337 | n/d | 1331 |
| | | | | | | 1377 | |

* Valores tomados de la literatura para iones acuosos, Bünzli, 2013.

† Señales más intensa.

‡ Intervalo de medida en el NIR, 800-1200 nm.

n/d, señal no detectada.

El estudio de luminiscencia en solución del complejo **2** en la región NIR se realizó bajo las mismas condiciones que el de los complejos **1** y **3-6**, excitando con láseres de 375, 405 y 445 nm. Sin embargo, en ninguno de los espectros se observó la banda de emisión $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ alrededor de 1530 nm característica del Er^{3+} (Golesorkhi, *et. al.*, 2018). Lo anterior está relacionado con la característica de molécula única que presentó este compuesto y el ambiente químico que rodea al centro metálico por la coordinación del grupo orgánico TBzO el cual no resulta ser buena antena para mejorar la luminiscencia del ion Er^{3+} aun en sus compuestos diméricos (Vilchis, 2019) Los espectros de emisión se presentan en el **Anexo I, Fig. 1A.32**.

De acuerdo con la literatura, el ion Yb^{3+} tiene un único estado excitado, $^2F_{5/2}$ (~980 nm). Esta transición generalmente es intensa ya que está permitida por la regla del spin ($\Delta S=0$) (Bünzli y Eliseeva, 2013). Sin embargo, su banda de emisión en el NIR es ancha, puede cubrir el intervalo desde 900 hasta 1100 nm, y es estructurada por el desdoblamiento del campo cristalino del estado luminiscente que se origina por el efecto del campo ligante alrededor del ion Yb^{3+} . La forma de la banda de emisión es característica de cada compuesto y se puede relacionar con la geometría de los complejos de Yb^{3+} (Bhat e Ifikhar, 2019b).

En la **Fig. 4.61**, se presentan los espectros de emisión del complejo **3**. Usando la λ_{exc} de 375 nm (**Fig. 4.61a**), se obtiene un espectro ancho y estructurado con máximos a 916, 981 y 1024 nm, siendo la banda de emisión a mayor energía la más intensa y la única que se define cuando se excita a 405 nm (**Fig. 4.61b, Tabla 4.38**). En ambos casos las bandas de emisión se observan dentro del intervalo 900-1100 y pertenecen a la transición $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ del Yb^{3+} bajo la influencia del campo ligante del ligante **L2**(2O(-1)), dos coligantes FOD y la molécula de agua coordinados al Yb^{3+} .

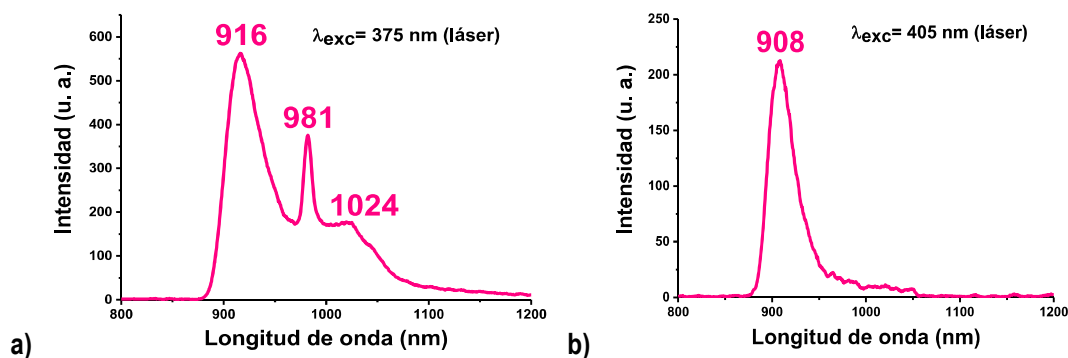


Fig. 4.61 Espectros de fluorescencia de emisión del complejo **3** en el NIR (800-1200 nm) en solución concentrada de acetonitrilo a TA y excitando con láseres a **a)** $\lambda_{exc}=375$ nm y **b)** $\lambda_{exc}=405$ nm. Slit de excitación, 10 nm. Slit de emisión, 10 nm. Filtro de emisión 455 nm.

Tabla 4.38 Transiciones electrónicas de luminiscencia en la región NIR para Yb-FOD y el complejo **3**. En solución de acetonitrilo y en polvo a TA, usando láseres como fuente de excitación de $\lambda_{exc}=375$ y 405 nm.

| Transición electrónica | Banda teórica* (λ , nm) | Yb-FOD | | Complejo 3 | | | |
|-----------------------------------|----------------------------------|--|------------------------|---|------------------------|--|------------------------|
| | | Bandas experimentales en polvo (λ , nm) | | Bandas experimentales en solución (λ , nm) | | Bandas experimentales en polvo (λ , nm) | |
| | | $\lambda_{exc}=375$ nm | $\lambda_{exc}=405$ nm | $\lambda_{exc}=375$ nm | $\lambda_{exc}=405$ nm | $\lambda_{exc}=375$ nm | $\lambda_{exc}=405$ nm |
| | | 920 | 914 † | 916 † | 908 † | n/d | n/d |
| $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ | 980 | 977 † | 977 | 981 | n/d | 978 † | 976 † |
| | | 1017, 1086 | 1020 | 1024 | n/d | 1012, 1040 | 1012 |

* Valores tomados de la literatura para iones acuosos, Bünzli, 2013.

† Señal más intensa.

n/d, señal no detectada.

En la **Fig. 4.62**, se presentan los espectros de emisión del complejo **4**. De forma análoga al estudio de luminiscencia del complejo **1**, se utilizaron las λ_{exc} a 375 y 405 nm y el intervalo de medida en ambos casos fue de 800 a 1400 nm por la importancia que tiene identificar la transición $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ alrededor de 1350 nm (Hernández y Gillin, 2015). La **Tabla 4.39** reúne las bandas de emisión localizadas en los espectros y la transición electrónica del Nd^{3+} con la que se asocian. En este caso, los espectros de emisión son más estructurados que los obtenidos para el complejo **1**. Esta característica espectral del complejo **4** puede relacionarse con la estequiometría $1Nd^{3+} \cdot 2L2(2O(-1))$ del complejo (Vilchis, 2019) y la presencia del segundo sobretono de los enlaces O-H del agua y donde los dos **L2** coordinados al Nd^{3+} no son completamente equivalentes ya que uno de los ligantes está monodesprotonado por lo que el sobretono del fenil-OH también contribuye en la disminución de la emisión luminiscente de este complejo (Ning, *et. al.*, 2019). En este espectro (**Fig. 4.62a**), el pico a 1383 nm puede corresponder con el sobretono de los O-H del agua o del fenil-OH, además, se define una banda de emisión a 1173 nm. En los dos espectros de la **Fig. 4.62**, se identificaron las tres transiciones características del ion Nd^{3+} en la región NIR: $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ y $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, siendo la más intensa la de ~ 1067 nm independientemente de la λ_{exc} usada (Artizzu, *et. al.*, 2015b; Ahmed, *et. al.*, 2022).

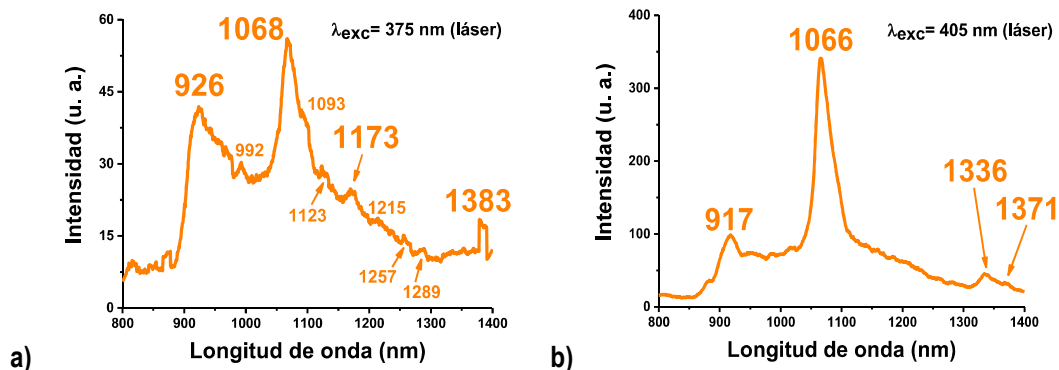


Fig. 4.62 Espectros de fluorescencia de emisión del complejo **4** en el NIR (800-1400 nm) en solución concentrada de acetonitrilo a TA y excitando con láseres a **a)** $\lambda_{exc} = 375$ nm y **b)** $\lambda_{exc} = 405$ nm. Slit de excitación, 10 nm. Slit de emisión, 10 nm. Filtro de emisión 455 nm.

Tabla 4.39 Transiciones electrónicas de luminiscencia en la región NIR para Nd-Triflato y el complejo **4**. En solución de acetonitrilo y en polvo a TA, usando láseres como fuente de excitación a $\lambda_{exc} = 375$ y 405 nm.

| Transición electrónica | Banda teórica* (λ , nm) | Nd-Triflato | | Complejo 4 | | | |
|----------------------------------|----------------------------------|--|--------------------------|---|--------------------------|--|--------------------------|
| | | Bandas experimentales en polvo (λ , nm) | | Bandas experimentales en solución (λ , nm) | | Bandas experimentales en polvo (λ , nm) | |
| | | $\lambda_{exc} = 375$ nm | $\lambda_{exc} = 405$ nm | $\lambda_{exc} = 375$ nm | $\lambda_{exc} = 405$ nm | $\lambda_{exc} = 375$ nm | $\lambda_{exc} = 405$ nm |
| $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}$ | 900 | n/d | n/d | 926 | 917 | 919 | 919 |
| $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ | 1060 | n/d | n/d | 1068 | 1066 | 1063 | 1060 |
| $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{13/2}$ | 1350 | n/d | n/d | n/d | 1336 | 1333 | 1329 |
| | | | | 1383 | | | |

* Valores tomados de la literatura para iones acuosos, Bünzli, 2013. † Señal más intensa. n/d, señal no detectada.

El espectro del complejo **5** (**Fig. 4.63**) reveló la banda de emisión característica del Er^{3+} , $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ alrededor de 1530 nm (Golesorkhi, *et. al.*, 2018), la cual es importante en el desarrollo de fibras ópticas, ya que su longitud de onda empalma con la transparencia de la tercera ventana de las telecomunicaciones (Hernández y Gillin, 2015). Es importante destacar que a diferencia de los resultados obtenidos en los estudios de luminiscencia del complejo **2**, en el complejo **5** es posible observar esta banda de emisión del Er^{3+} , independientemente de la λ_{exc} utilizada. Esto revela que la coordinación de los dos ligandos **L2** y la molécula de agua coordinada al Er^{3+} estabilizan la molécula compleja favoreciendo las propiedades luminiscentes del Er^{3+} , a pesar de la contribución vibrónica de los grupos -OH, observada a 1380-1393 nm. La característica dimérica de este complejo a través de puentes fenolatos y enlaces de hidrógenos uniendo los monómeros, contribuye a las características espectrales del complejo **5** (Wang W.-M., 2016a y b; Wang C., 2017; Wang W.-M., 2017; Somera, 2019).

En la **Tabla 4.40**, se presentan, en forma comparativa, los valores de las transiciones electrónicas identificadas en la región NIR del complejo **5** en solución concentrada de CH_3CN (**Fig. 4.63**) y en polvo (**Fig. 4.71**).

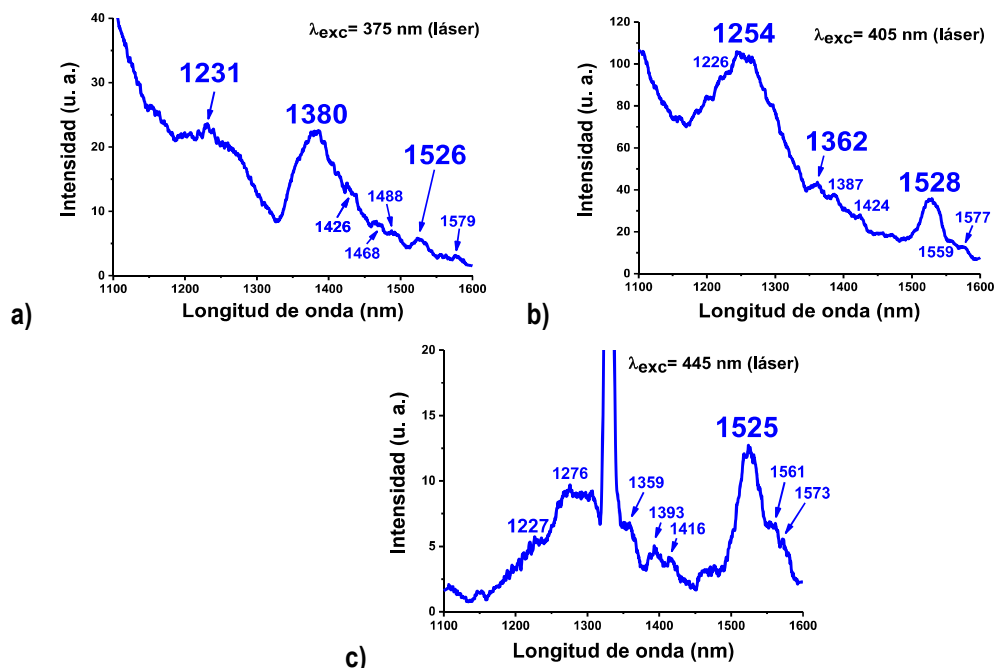


Fig. 4.63 Espectros de fluorescencia de emisión del complejo **5** en el NIR (800-1600 nm) en solución concentrada de acetonitrilo a TA y excitando con láseres a **a)** $\lambda_{exc}= 375$ nm, **b)** $\lambda_{exc}= 405$ nm y **c)** $\lambda_{exc}= 445$ nm. Slit de excitación, 10 nm. Slit de emisión, 10 nm. Filtro de emisión 455 nm.

Tabla 4.40 Transiciones electrónicas de luminiscencia en la región NIR para Er-Triflato y el complejo **5**. En solución de acetonitrilo y en polvo a TA, usando láseres como fuente de excitación de $\lambda_{exc}= 375, 405$ y 445 nm.

| Transición electrónica | Banda teórica* (λ , nm) | Er-Triflato | | | Complejo 5 | | | Complejo 5 | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|-------------------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | | Bandas experimentales en polvo (λ , nm) | | | Bandas experimentales en solución (λ , nm) | | | Bandas experimentales en polvo (λ , nm) | | |
| | | $\lambda_{exc}= 375$ nm | $\lambda_{exc}= 405$ nm | $\lambda_{exc}= 445$ nm | $\lambda_{exc}= 375$ nm [‡] | $\lambda_{exc}= 405$ nm [‡] | $\lambda_{exc}= 445$ nm [‡] | $\lambda_{exc}= 375$ nm [‡] | $\lambda_{exc}= 405$ nm [‡] | $\lambda_{exc}= 445$ nm [‡] |
| $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ | 816 | n/d | n/d | n/d | | | | | | |
| $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ | 990 | n/d | n/d | n/d | 1380 | 1362 | | | | |
| $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ | 1538 | n/d | n/d | n/d | 1526 | 1528 | 1525 | 1528 † | 1528 † | 1528 † |

* Valores tomados de la literatura para una matriz de $YAlO_3$ dopada con iones Er^{3+} , Golesorkhi, *et. al.*, 2018.

† Señal más intensa.

n/d, señal no detectada.

‡ Intervalo de medida 1,100 a 1,600 nm

En la **Fig. 4.64**, se presentan los espectros de emisión del complejo **6**, cuando éste se excita con una longitud de onda de 375 nm (**Fig. 4.64a**), se obtiene un espectro ancho desde aproximadamente 880 nm hasta 1200 nm. La banda de emisión más intensa se ubica a 907 y 914 nm, seguida de dos señales a 987 y 1070 nm, sin embargo, cuando se utiliza la $\lambda_{exc}= 405$ nm (**Fig. 4.64b**) la transición $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ se define a 981 nm y el efecto del campo ligante sobre el estado luminiscente del Yb^{3+} , se manifiesta por la presencia de los hombros a 912 y 1015 nm (Bhat e Iftikhar, 2019b; Ahmed, *et. al.*, 2022). En la **Tabla 4.41**, se presentan, en forma comparativa, los valores de las transiciones electrónicas identificadas en la región NIR del complejo **6** en solución concentrada de CH_3CN (**Fig. 4.64**) y en polvo (**Fig. 4.71**).

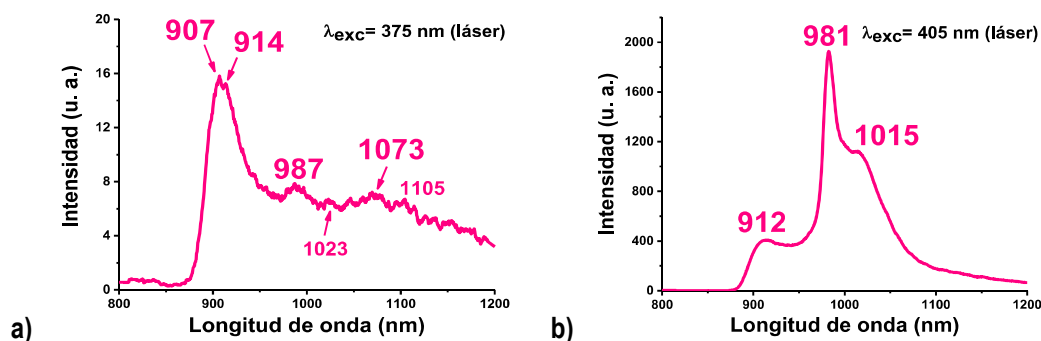


Fig. 4.64 Espectros de fluorescencia de emisión del complejo **6** en el NIR (800-1200 nm) en solución concentrada de acetonitrilo a TA y excitando con láseres a **a)** $\lambda_{exc}= 375$ nm y **b)** $\lambda_{exc}= 405$ nm. Slit de excitación, 10 nm. Slit de emisión, 10 nm. Filtro de emisión 455 nm.

Tabla 4.41 Transiciones electrónicas de luminiscencia en la región NIR para Yb-Triflato y el complejo **6**. En solución de acetonitrilo y en polvo a TA, usando láseres como fuente de excitación de $\lambda_{exc}= 375$ y 405 nm.

| Transición electrónica | Banda teórica* (λ , nm) | Yb-Triflato | | Complejo 6 | | | |
|-----------------------------------|----------------------------------|--|-------------------------|---|-------------------------|--|-------------------------|
| | | Bandas experimentales en polvo (λ , nm) | | Bandas experimentales en solución (λ , nm) | | Bandas experimentales en polvo (λ , nm) | |
| | | $\lambda_{exc}= 375$ nm | $\lambda_{exc}= 405$ nm | $\lambda_{exc}= 375$ nm | $\lambda_{exc}= 405$ nm | $\lambda_{exc}= 375$ nm | $\lambda_{exc}= 405$ nm |
| $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ | 980 | n/d | n/d | 907, 914 † | 912 | 974 † | 975 † |
| | | | | 987 | 981 † | 1014 | 1013 |
| | | | | 1070 | 1015 | | |

* Valores tomados de la literatura para iones acuosos, Bünzli, 2013.

† Señal más intensa.

n/d, señal no detectada.

4.9.3 Espectros de fluorescencia de emisión en la región visible (~450-800 nm) en polvo a temperatura ambiente

En las **Figs. A1.47** y **4.65**, se presentan los espectros de fluorescencia de emisión en polvo a temperatura ambiente de los complejos **2** y **5**, respectivamente, excitando con láseres a 375, 405 y 445 nm, mientras que los espectros de fluorescencia de emisión excitando con una lámpara de Xe a 294 nm, se presentan en la **Fig. 4.66**. La finalidad de realizar los estudios de luminiscencia en polvo es disminuir los movimientos vibrónicos por contribución del solvente CH₃CN (sección **4.9.1**), ya que éstos pueden afectar la luminiscencia del erbio a TA. En las **Tablas 4.35** y **4.36**, se reúnen las transiciones electrónicas identificadas en la región visible en el complejo **2** (**Fig. A1.47**), Er-Coligante (**Fig. A1.36**), complejo **5** (**Fig. 4.65**) y Er-triflato (**Fig. A1.39**) en polvo, respectivamente.

Cuando el complejo **2**, se excita a $\lambda_{exc}= 375$ nm no es posible observar señales entre 400 y 800 nm (**Fig. A1.47a**), sin embargo, usando esta energía de excitación, el complejo **5** sí presenta bandas de emisión en la región del verde a 541 y 545 nm y en la región del rojo a 611 y 668 nm (**Fig. 4.65a**) que se asocian a las transiciones $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ y $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, respectivamente.

En el espectro de emisión del complejo **2** (Fig. A1.47a) se identifican las transiciones $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (459 nm) y $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (665 nm) del erbio, mientras que el espectro de emisión del complejo **5** (Fig. 4.65b) utilizando la misma λ_{exc} es más estructurado debido al efecto de dos ligantes L2(2O(-1) coordinados al centro metálico y a la naturaleza dimérica del mismo, las transiciones observadas son: $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (444 nm), $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (459 nm), $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (500 nm), $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (551 nm) y $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (606, 665 nm) (Bünzli, 2013; Golesorkhi, *et. al.*, 2018). Para obtener los espectros de emisión de los complejos **2** y **5** usando la λ_{exc} de 445 nm, se utilizaron dos filtros diferentes, uno de 420 nm (Figs. A1.47b y 4.65c) y otro de 530 nm (Figs. A1.47c y 4.65d), con el filtro de 420 nm, la forma espectral es similar en ambos complejos, para ambos la transición $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ es la más intensa a ~483 y 487 nm. En las Fig. A1.47c y 4.65d, se presentan los espectros de emisión de los complejos con el filtro de 530 nm. En estos espectros es posible localizar las transiciones $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (551 nm para **2** y 541 y 545 nm para **5**) en la región del verde y $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (665 nm para **2** y 663 nm para **5**) en la del rojo. Por lo ya dicho era de esperarse que **5** mostrara más picos y desdoblamiento de las señales que **2**.

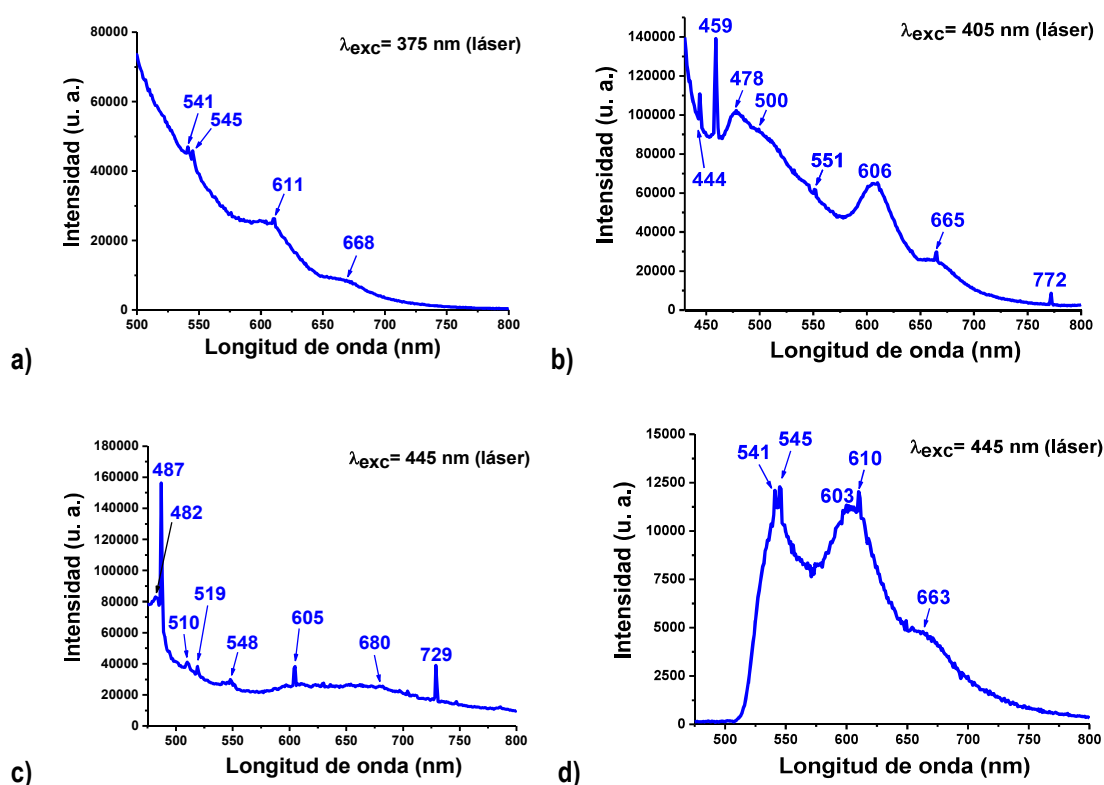


Fig. 4.65 Espectros de fluorescencia de emisión del complejo **5** en el visible (~450-800 nm) en polvo a TA y excitando con láseres a a) λ_{exc} = 375 nm, b) λ_{exc} = 405 nm, c) λ_{exc} = 445 nm, Filtro 420 nm, d) λ_{exc} = 445 nm, Filtro 530 nm. Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm.

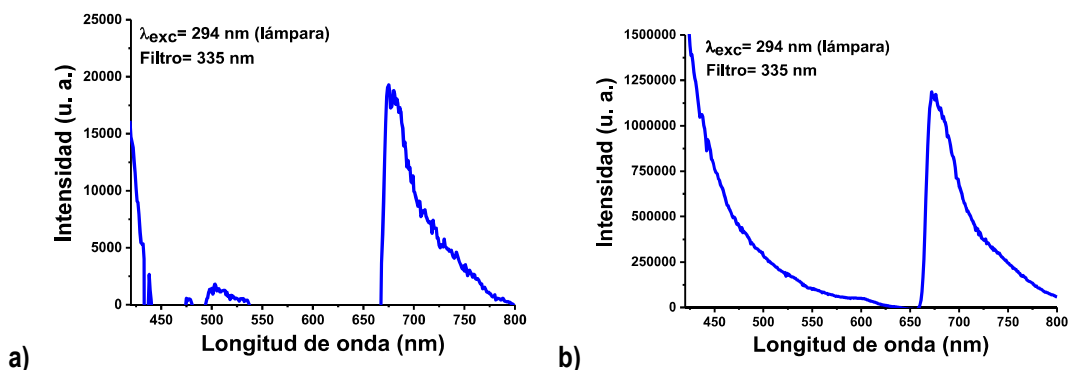


Fig. 4.66 Espectros de fluorescencia de emisión de los complejos a) **2** y b) **5** en el visible (~450-800 nm) en polvo a TA y excitando con lámpara de Xe a $\lambda_{exc}=294$ nm. Filtro 335 nm. Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm.

Esta diferencia en la estructura espectral entre ambos complejos se debe, por un lado, a que su composición y estructura molecular son diferentes y por el otro a que el compuesto **2** es una molécula única pues no dimeriza como en el caso del complejo **5** (Sección 3.4.5). Entre mayor simetría molecular presente una molécula, más transiciones electrónicas del centro metálico han de observarse, por eso los espectros del complejo **5** presentan más picos de emisión con respecto al complejo **2**. Lo anterior resalta el papel importante que juegan los grupos quinolínicos unidos a bases de Schiff (Somera, 2019) o derivados de quinolinas (Wang W.-M., 2016a y b; Wang C., 2017; Wang W.-M., 2017) en las propiedades luminiscentes de los lantánidos.

4.9.4 Espectros de fluorescencia de emisión en la región del infrarrojo cercano (NIR, 800-1600 nm) de compuestos de coordinación de Nd^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} en polvo a temperatura ambiente

En las **Figs. 4.67 a 4.72**, se presentan los espectros de los complejos **1** al **6** en polvo, en la región NIR a TA y en el **Anexo I**, los espectros de sus reactivos (**Figs. A1.35 a A1.40** y **Tablas 4.37 a 4.41**). Ninguno de los reactivos emite en la región NIR.

El complejo **1** en polvo muestra las transiciones ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ del Nd^{3+} ya observadas en sus espectros en el estudio en solución concentrada (sección 4.9.2). En la **Tabla 4.37**, se presentan en forma comparativa las líneas de emisión observadas en solución y en polvo. En la **Fig. 4.67a** del complejo **1**, la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (920 nm) es la más intensa y su relación ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2} / {}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ es de 3.98 mayor a la observada en solución (1.19), mientras que las bandas a 1062 y 1377 nm son de intensidad baja, está última corresponde al segundo sobretono de enlaces -OH del agua. El espectro de emisión en el NIR del complejo **1** que se presenta en la **Fig. 4.67b**, revela las transiciones desde el estado excitado ${}^4F_{3/2}$ hasta los estados de menor energía: ${}^4I_{9/2}$ (920 nm) y ${}^4I_{11/2}$ (1062 nm) (**Tabla 4.37**) (Iwamuro, *et. al.*, 1999; Artizzu, *et. al.*, 2015b; Ahmed, *et. al.*, 2022).

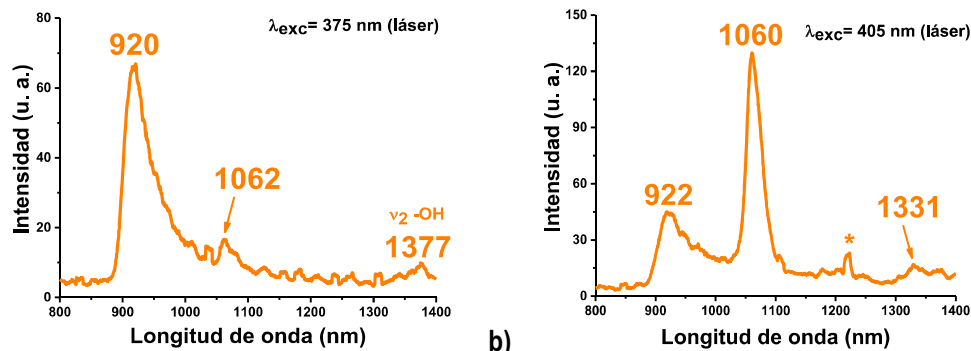


Fig. 4.67 Espectros de fluorescencia de emisión del complejo **1** en el NIR (800-1400 nm) en polvo a TA y excitando con láseres a **a)** λ_{exc} = 375 nm y **b)** λ_{exc} = 405 nm. Slit de excitación, 10 nm. Slit de emisión, 10 nm. Filtro de emisión 455 nm. * tercera dispersión de la λ_{exc} = 405 nm.

Los estudios de luminiscencia en solución concentrada del complejo **2** no revelaron la presencia de la transición $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ alrededor de 1530 nm debido a la contribución vibrónica de los grupos -OH y C-H que tienden a apagar la luminiscencia del Er^{3+} pues están cercanos en energía a los niveles de emisión del Er^{3+} en la región NIR (**Fig. 4.68**). En polvo, se localizan unas bandas muy débiles a 1517 nm con láser de 405 nm y a 1537 nm con el de 445 nm. Excitando con el láser de 375 nm sólo se observó la asociada a los grupos -OH del agua coordinada a 1367 nm.

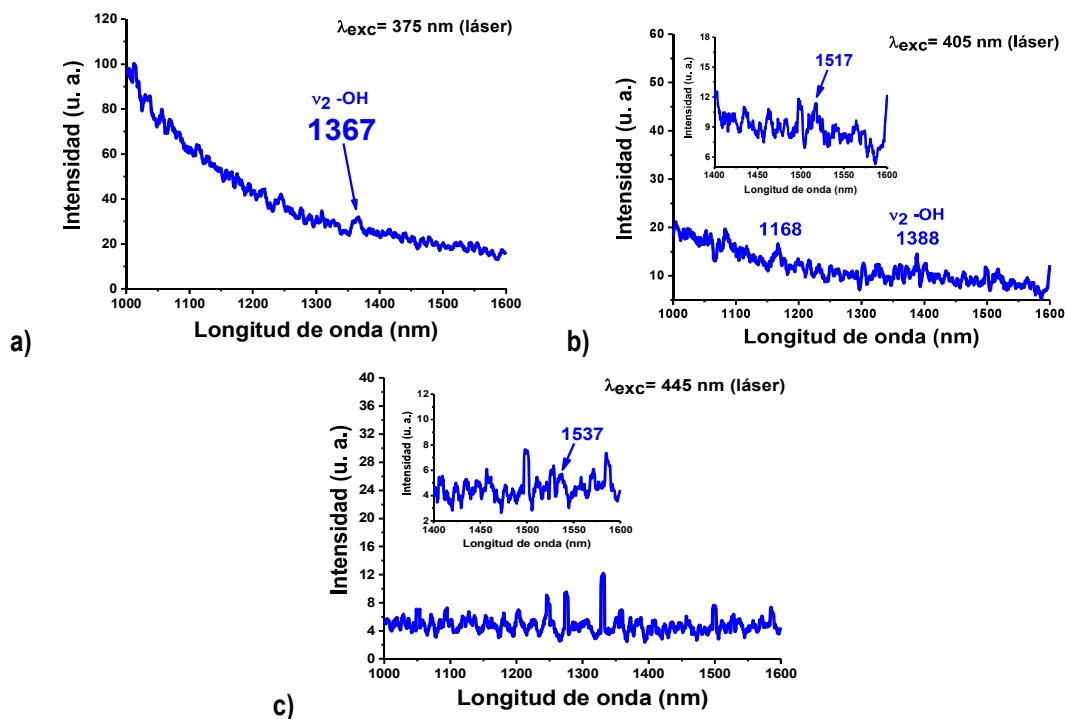


Fig. 4.68 Espectros de fluorescencia de emisión del complejo **2** en el NIR (800-1600 nm) en polvo a TA y excitando con láseres a **a)** λ_{exc} = 375 nm, **b)** λ_{exc} = 405 nm y filtro de emisión de 455 nm y **c)** λ_{exc} = 445 nm y filtro de emisión de 530 nm. Slit de excitación, 10 nm. Slit de emisión, 10 nm.

La forma de los espectros de emisión en polvo del complejo **3** (Fig. 4.69) es muy similar independientemente de la longitud de onda de excitación que se utilice. En ambos casos, la λ_{emi} más intensa se observa a 978 ± 2 nm y hombros menos intensos a menor energía (Tabla 4.38). De acuerdo con la literatura, el desdoblamiento de la transición ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ del Yb^{3+} , se relaciona con la geometría molecular del compuesto de coordinación (Bhat e Iftikhar, 2019b), por lo cual los estudios en el estado sólido rinden mejor información sobre las propiedades luminiscentes del complejo.

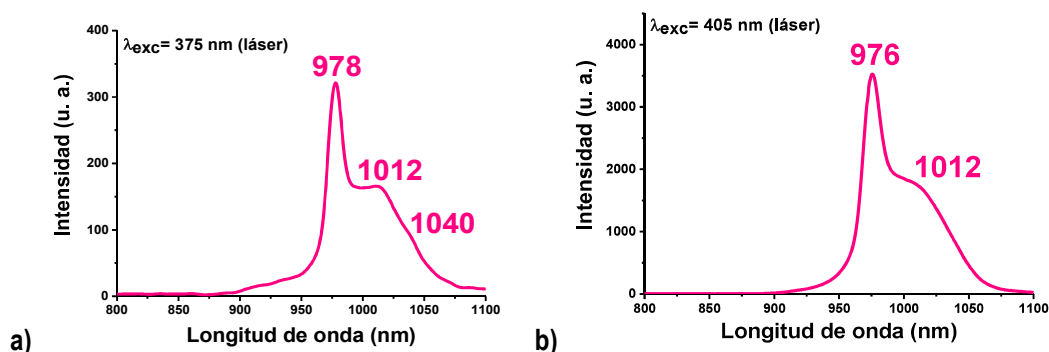


Fig. 4.69 Espectros de fluorescencia de emisión del complejo **3** en el NIR (800-1600 nm) en polvo a TA y excitando con láseres a **a)** $\lambda_{exc} = 375$ nm y **b)** $\lambda_{exc} = 405$ nm. Slit de excitación, 10 nm. Slit de emisión, 10 nm. Filtro de emisión 455 nm.

En la Fig. 4.70, se presentan los espectros de emisión del complejo **4** (Tabla 4.39). En este complejo, los dos ligandos coordinados al Nd^{3+} son equivalentes y la contribución al apagado de su luminiscencia por los movimientos vibrónicos de los -OH del agua coordinada, es baja. La contribución vibrónica de los grupos C-H del ligante a la estructura del espectro también es baja. Es notable el incremento en la luminiscencia NIR de este compuesto con estequiometría $1Nd^{3+} : 2L2(3O^-)$ con respecto al del complejo **1** con estequiometría $1Nd^{3+} : 1L2(2O^-)$.

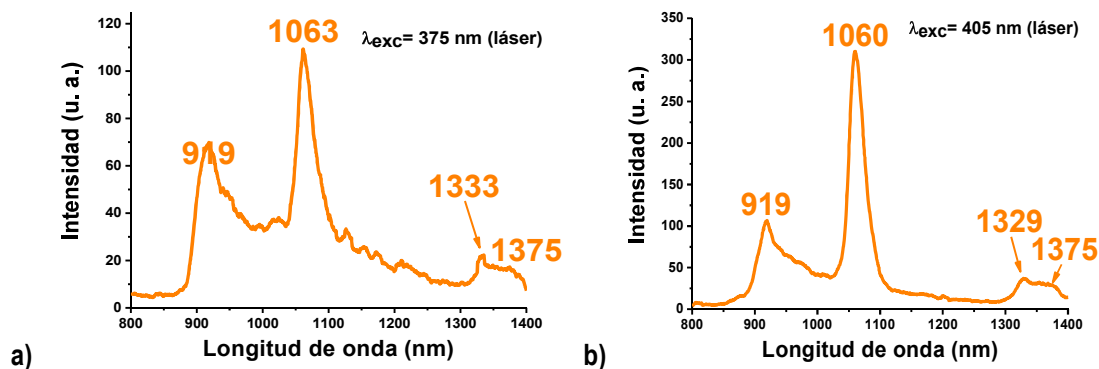


Fig. 4.70 Espectros de fluorescencia de emisión del complejo **4** en el NIR (800-1400 nm) en polvo a TA y excitando con láseres a **a)** $\lambda_{exc} = 375$ nm y **b)** $\lambda_{exc} = 405$ nm. Slit de excitación, 10 nm. Slit de emisión, 10 nm. Filtro de emisión 455 nm.

Con el estudio de luminiscencia en polvo del complejo **5** (Fig. 4.71, Tabla 4.40), se descarta que las bandas de emisión alrededor de 1230 y 1360 nm, identificadas en los espectros en solución, correspondan a transiciones de emisión del erbio, éstas se asocian con bandas del segundo sobretono de los grupos -OH del fenol no desprotonado de uno de los ligantes **L2** y del -OH del agua coordinada. Además, la transición $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, se magnifica y se define su estructura.

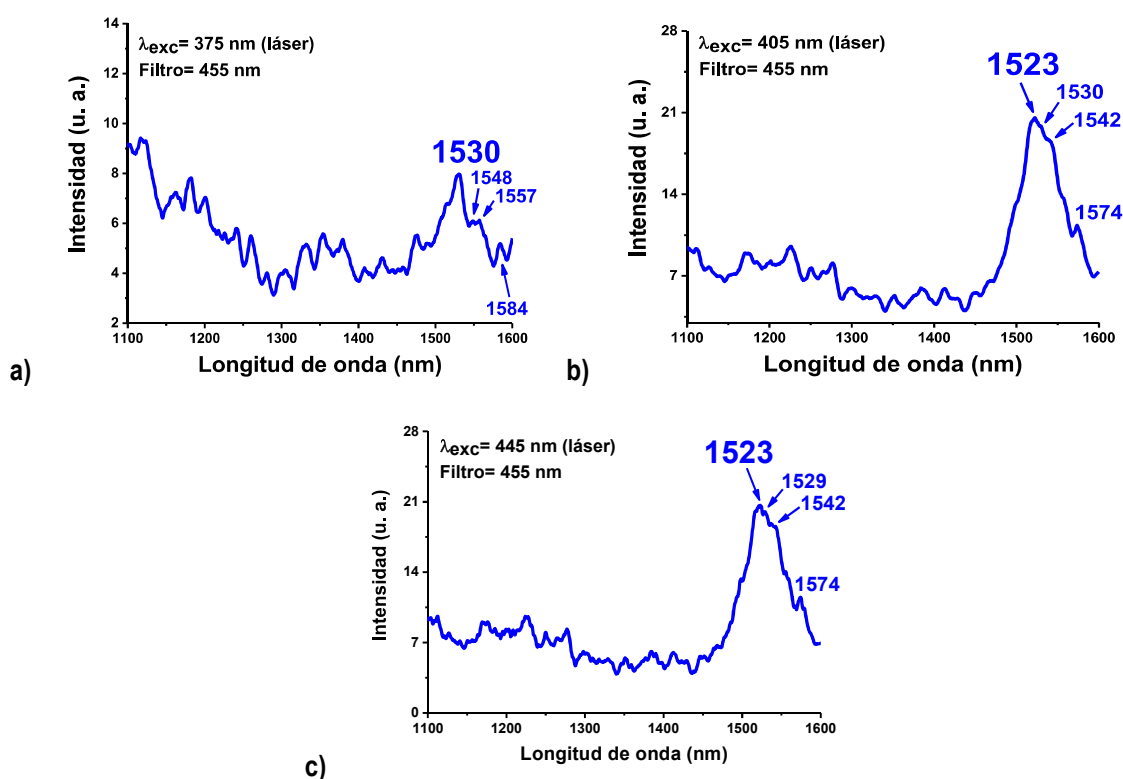


Fig. 4.71 Espectros de fluorescencia de emisión del complejo **5** en el NIR (800-1600 nm) en polvo a TA y excitando con láseres a **a)** $\lambda_{exc} = 375$ nm, **b)** $\lambda_{exc} = 405$ nm y **c)** $\lambda_{exc} = 445$ nm. Slit de excitación, 10 nm. Slit de emisión, 10 nm. Filtro de emisión 455 nm.

Los espectros de emisión del complejo **6** en polvo a TA excitando con láseres de **a)** $\lambda_{exc} = 375$ nm y **b)** $\lambda_{exc} = 405$ nm, se muestran en la Fig. 4.72 (Tabla 4.41). Las características de los espectros son prácticamente iguales. Se observa una banda ancha entre 900 y 1100 nm con un pico a 975-977 nm típico del Yb^{3+} y un hombro definido alrededor de 1012-1013 nm observado y explicado en la literatura para compuestos de Yb^{3+} (Bünzli y Eliseeva, 2013; Bhat e Iftikhar, 2019b; Ahmed, *et al.*, 2022) y ya encontrado en el espectro NIR del complejo **3** pero más definido en el complejo **4**.

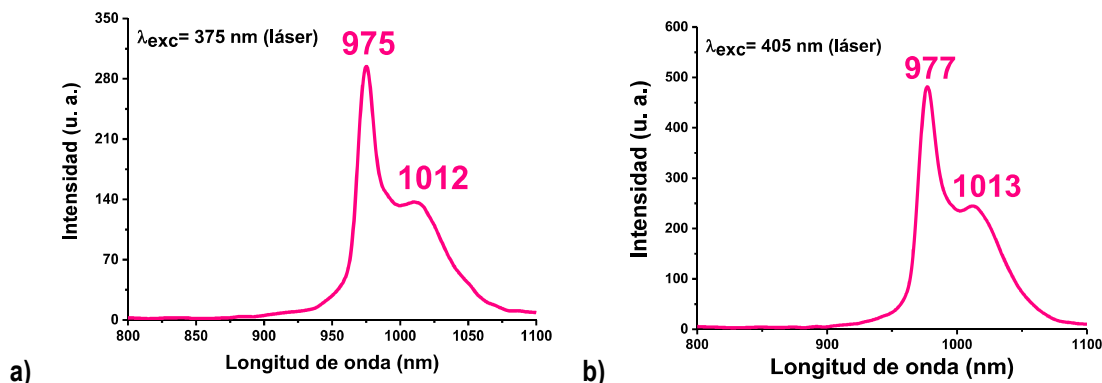


Fig. 4.72 Espectros de fluorescencia de emisión del complejo **6** en el NIR (800-1600 nm) en polvo a TA y excitando con láseres a **a)** $\lambda_{exc} = 375$ nm y **b)** $\lambda_{exc} = 405$ nm. Slit de excitación, 10 nm. Slit de emisión, 10 nm. Filtro de emisión 455 nm.

4.9.5 Medidas del tiempo de vida de luminiscencia de compuestos de Er^{3+} en polvo a temperatura ambiente

En estudios fotofísicos de compuestos de coordinación nuevos que se diseñan con el objetivo de mejorar la luminiscencia del ion metálico, por ejemplo, varios de los iones lantánidos (Pushkarev, *et. al.*, 2013; George, *et. al.*, 2016; Martín-Ramos, *et. al.*, 2020), es de suma importancia determinar el tiempo de vida de su luminiscencia pues es un parámetro fotofísico útil por su asociación directa con el grado de luminiscencia o rendimiento cuántico del compuesto luminiscente.

En este trabajo solo fue posible determinar el tiempo de vida de los complejos de erbio (complejos **2** y **5**) en polvo a temperatura del ambiente y bajo las condiciones indicadas en metodología. Los resultados se reúnen en la **Tabla 4.42**.

De todos los complejos sintetizados en este trabajo, el complejo **2** es el único que no dimeriza y su estructura molecular, como ya ha sido ampliamente discutida en secciones anteriores, está compuesta por un ligante **L2**-bidesprotonado, un di-terbutil-bencioxazol, un coligante **TMHD** y una molécula de agua, todos coordinados al erbio. Su estudio de luminiscencia reveló ser un compuesto con luminiscencia pobre tanto en la región visible como en la del infrarrojo cercano (NIR) en tanto que el dímero complejo **5** con una estructura molecular monomérica compuesta por dos Ligantes **L2**, uno bi-desprotonado y el otro mono-desprotonado, y una molécula de agua, todos coordinados al erbio, reveló buena luminiscencia tanto en la región visible como en la del infrarrojo cercano (NIR).

Los tiempos de vida para los complejos de erbio, se determinaron excitando con tres longitudes de onda provenientes de fuentes NanoLED (**Tabla 4.42**) y la emisión luminosa a 540 nm ($^4S_{3/2}$) como emisión principal en el verde. Los tiempos de vida del complejo **2** no son aceptables porque la desviación estándar del promedio

del tiempo de vida estaba arriba del promedio o igual al promedio y concuerdan con la luminiscencia baja observada en sus espectros, sin descartar la posibilidad de que su tiempo de vida sea tan corto como para ser medido dentro de los límites de tiempos de detección del equipo.

En el mismo sentido, los tiempos de vida determinados para el complejo **5**, son confiables y están en concordancia con la buena luminiscencia observada en sus espectros tanto en solución como en polvo. Sin embargo, por la magnitud de los tiempos de vida encontrados, no puede descartarse que su luminiscencia sí sufre un cierto apagado parcial por la molécula de agua coordinada y el fenil-OH coordinado de uno de los ligantes mono-desprotonado. Excitando con las λ_{exc} de 339 y 465 nm los tiempos de vida de 90.81 μ s y 0.31 μ s, respectivamente, están por debajo de lo reportado para los tiempos de vida radiativos calculados para varios compuestos de erbio aun considerando que estos son más largos que los experimentales (Bünzli, 2013; Golesorkhi, *et. al.*, 2018). Es importante puntualizar que hasta donde sabemos, no se han reportado tiempos de vida determinados experimentalmente en la región visible para complejos de erbio; los tiempos de vida de 90.81 μ s y 0.31 μ s, corresponderían a los estados excitados $^4F_{7/2}$ y $^2H_{11/2}$, respectivamente. El tiempo de vida más largo de 232.55 μ s (λ_{exc} de 269 nm) y se asoció al estado $^4S_{3/2}$ seleccionado para las mediciones de tiempo de vida como el estado emisor principal (540 nm) con base en lo observado en los estudios de luminiscencia y en que es el estado excitado del erbio en la región visible con tiempo de vida más largo.

Tabla 4.42 Tabla de tiempos de vida de luminiscencia los complejos **2** y **5** en polvo a temperatura ambiente.

| NanoLED | Tiempo de vida promedio, μ s (τ_{prom}) | |
|---------------------------------------|--|---------------------------------------|
| | Complejo 2 | Complejo 5 |
| N265 $\lambda_{exc}=269$ nm | 11.25 | N265 $\lambda_{exc}=269$ nm |
| N340 $\lambda_{exc}=339$ nm | 85.44 | N340 $\lambda_{exc}=339$ nm |
| N460 $\lambda_{exc}=465$ nm | 0.4099 | N460 $\lambda_{exc}=465$ nm |

4.9.6 Estudios de procesos de up-conversion en muestras binarias y ternarias de complejos de coordinación de Yb³⁺, Nd³⁺ y Er³⁺. Efecto de concentración en las mezclas e impacto en su luminiscencia en la región NIR.

Para el estudio de la influencia de los compuestos de coordinación de Yb³⁺ en las propiedades luminiscentes de los compuestos de coordinación de Nd³⁺ y Er³⁺ en la región UV-Vis (proceso up-conversion) y sus emisiones en el infrarrojo cercano (NIR) se prepararon muestras binarias de los complejos **1-3** y **2-3** con concentración porcentual de Yb³⁺ del 2 y 6 %, y usando las mismas concentraciones porcentuales de Yb³⁺ de los complejos **4-6** y **5-6** para cada mezcla binaria y las muestras ternarias **1-2-3** y **4-5-6** con concentración del 6 y 10 % como

se indica en la sección 3.5 de metodología. En un sistema luminiscente, donde el que transfiere energía luminosa a otro ion metálico, es un ion metálico, éste se conoce como sensibilizador y el centro metálico que recibe la energía luminosa y se excita para emitir energía luminosa magnificada se conoce como activador. En este trabajo el sensibilizador es el Yb^{3+} y/o Nd^{3+} y el activador es el Er^{3+} , principalmente.

Se presentan en las **Figs. 4.72 a 4.78**, los espectros de las muestras binarias y en las **Figs. 4.79 a 4.82**, los espectros de las muestras ternarias seleccionados. Así, los espectros que se muestran son aquellos que indicaron la transferencia de energía del sensibilizador Yb^{3+} al activador Er^{3+} . Es importante resaltar que como el Nd^{3+} muestra 3 tipos de transiciones en el NIR a mayor y menor energía que la del Yb^{3+} , por lo que Nd^{3+} , puede funcionar como sensibilizador del Yb^{3+} (activador) y el Yb^{3+} a su vez como sensibilizador del Nd^{3+} (activador) esto dependerá del tipo de complejos en las mezclas y la concentración de sensibilizador y activador.

En este estudio, las energías de excitación fueron las misma utilizadas para el estudio de luminiscencia de los complejos **1-6** puros en polvo a temperatura ambiente, para conocer de manera cualitativa a través del análisis de su estructura espectral y la intensidad de los picos. si hay verdadera transferencia de energía por el proceso de up-conversion. Como se discute posteriormente, no todas las mezclas binarias ($\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}\text{-Nd}^{3+}$) y no todas las mezclas ternarias ($\text{Yb}^{3+}\text{-Nd}^{3+}\text{-Er}^{3+}$) reflejaron en la región visible el proceso de up-conversion del Er^{3+} y como se verá también, mayor concentración del sensibilizador no implica mayor luminiscencia por proceso up-conversion ni menor o mayor luminiscencia en la región infrarroja cercana.

4.9.6.1 Espectros de fluorescencia de emisión en la región visible (~300-800 nm) e infrarrojo cercano (NIR, 800-1600 nm) de mezclas binarias de los compuestos de coordinación de Nd^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} en polvo a temperatura ambiente

En las mezclas binarias del complejo **1** con un 2% del complejo **3** (sensibilizador), no se observó en sus espectros NIR (**Fig. 4.72**) emisiones debidas a Nd^{3+} y/o Yb^{3+} , sin embargo, con un 6% de sensibilizador sí se identifican picos de los iones Nd^{3+} e Yb^{3+} desplazados a pesar de su baja intensidad.

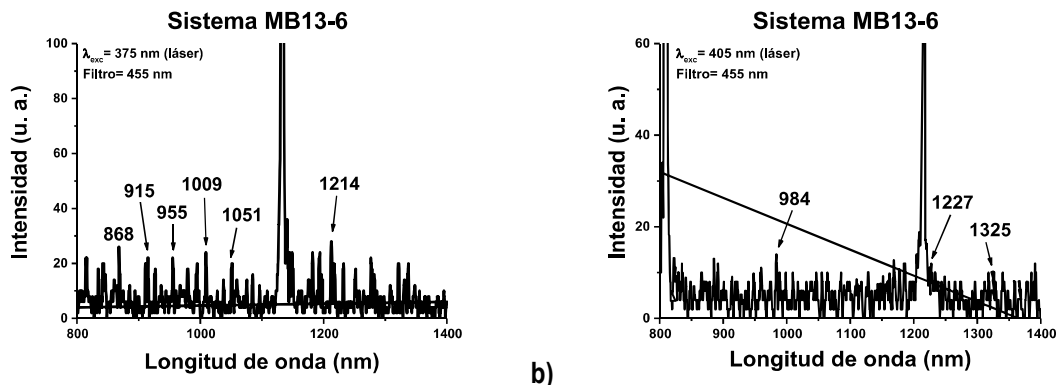
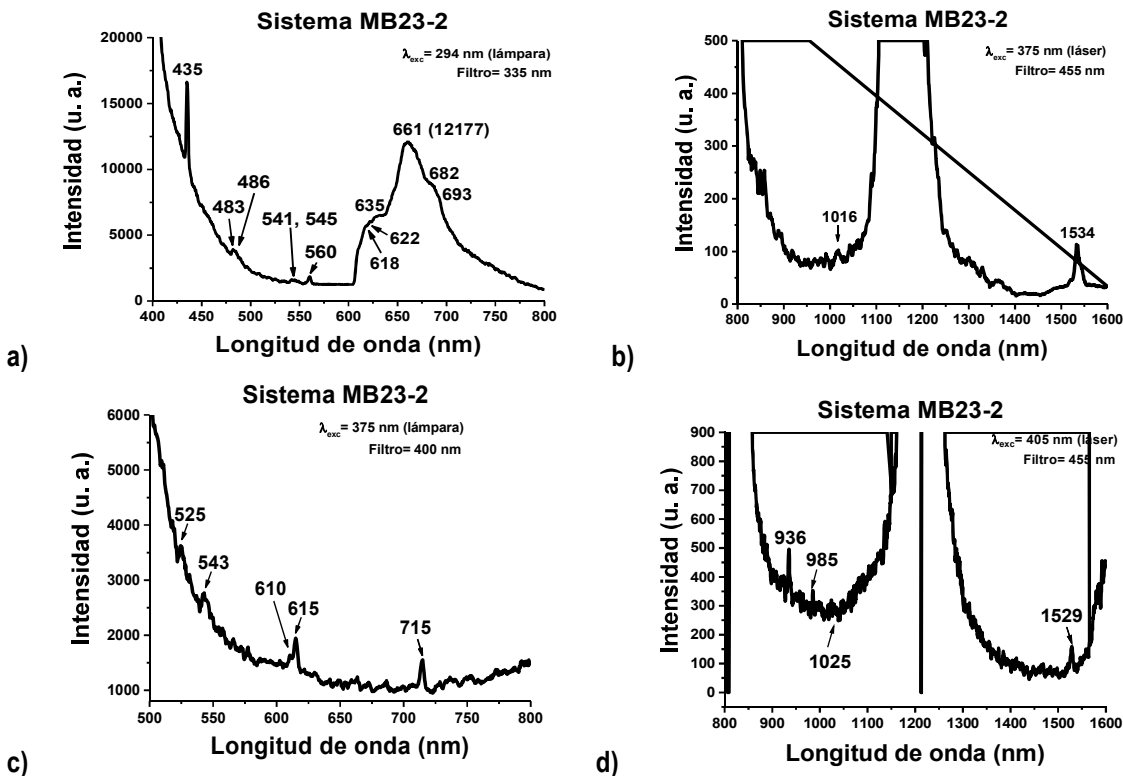
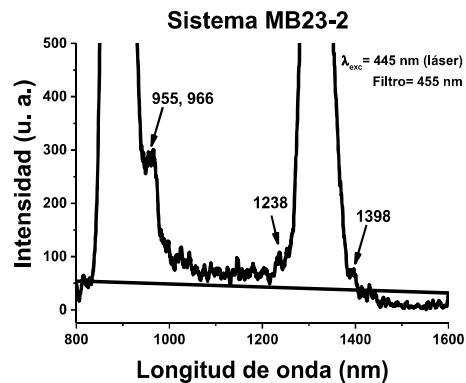
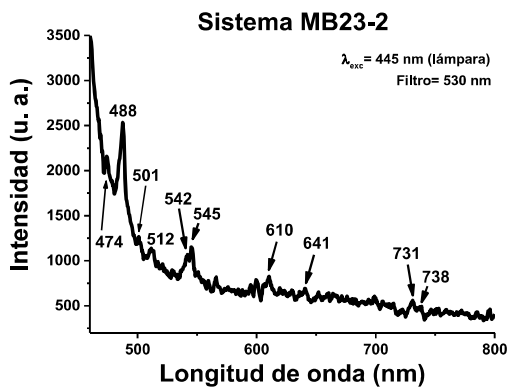


Fig. 4.73 Espectros de fluorescencia de emisión de la mezcla **MB13-6** con composición: Complejo 1 (90%) y Complejo 3 (6%), en la región NIR (800-1600 nm) excitando con láser a **a)** 375 nm y **b)** 405 nm, en polvo a TA Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm.

En las mezclas binarias de complejo 2 con 2% del complejo 3, sus espectros en el visible y en NIR (**Fig. 4.73**) revelan con claridad la transferencia de energía por up-conversión en el rojo (dentro de la banda estructurada de 600 a 800 nm) y el enriquecimiento en energía luminosa del nivel emisor en la región NIR del Er^{3+} a 1534 nm apenas perceptible o no observada en el complejo 2 puro (**Fig. 4.68**). Al aumentar la concentración del sensibilizador a 6%, se magnifica el proceso up-conversion (**Fig. 4.74**) y en la región NIR el estado del Er^{3+} a 1511 nm.

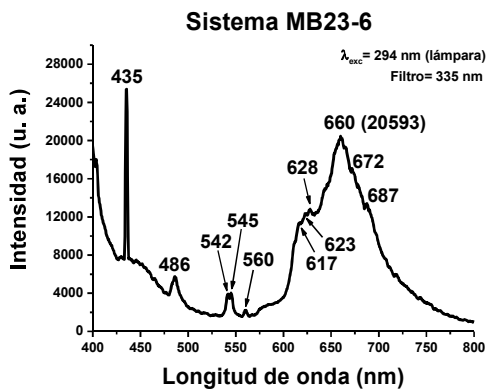




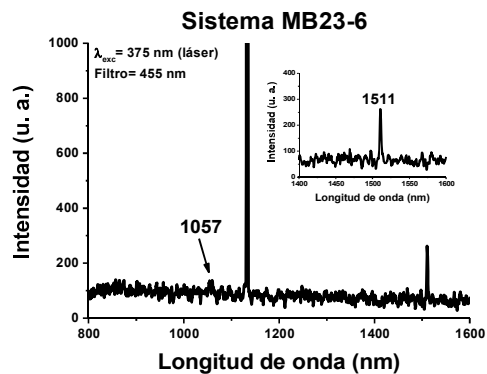
e)

f)

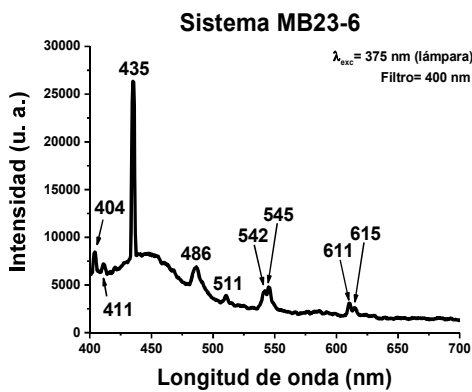
Fig. 4.74 Espectros de fluorescencia de emisión de la mezcla **MB23-2** con composición: Complejo **2** (90%) y Complejo **3** (2%), en las regiones visible (~300-800 nm) excitando con lámpara de Xe a a) 294 nm, c) 375 nm y e) 445 nm, y NIR (800-1600 nm) excitando con láser a b) 375 nm, d) 405 nm y f) 445 nm, en polvo a temperatura ambiente. Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm.



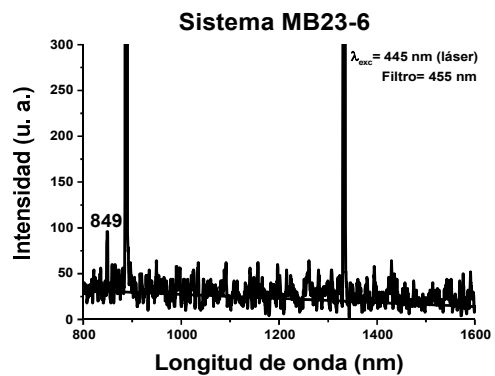
a)



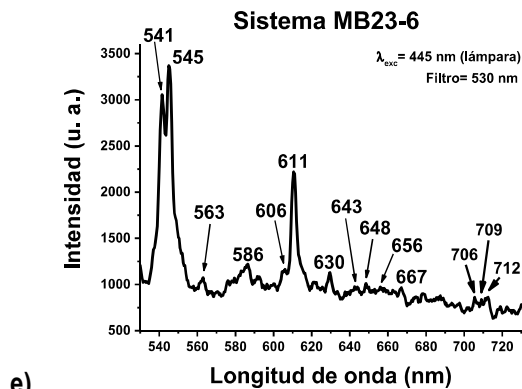
b)



c)



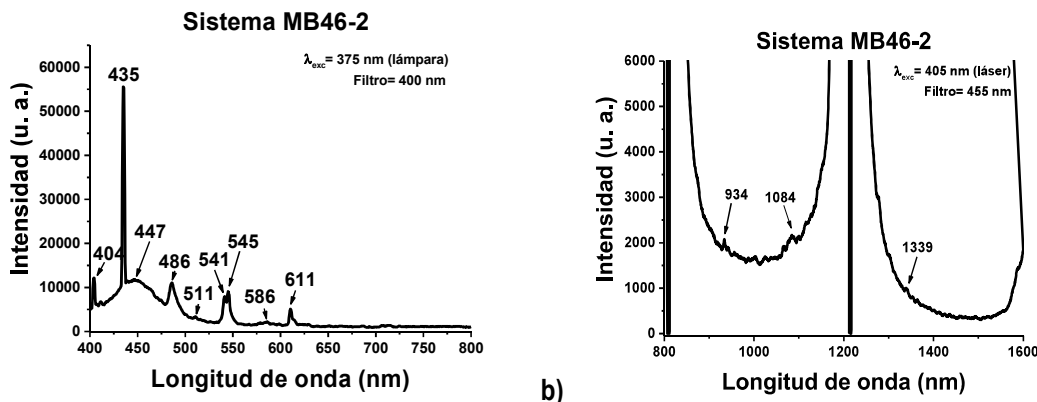
d)



e)

Fig. 4.75 Espectros de fluorescencia de emisión de la mezcla **MB23-6** con composición: Complejo **2** (90%) y Complejo **3** (6%), en las regiones visible (~300-800 nm), excitando con lámpara de Xe a **a)** 294 nm, **c)** 375 nm y **e)** 445 nm, y NIR (800-1600 nm) excitando con láser a **b)** 375 nm y **d)** 445 nm, en polvo a temperatura ambiente. Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm.

En los espectros de las mezclas binarias del complejo **4** con 2% del complejo **6**, apenas si se identifican las emisiones del complejo **6** desplazadas a mayor energía (934 nm) con respecto al compuesto puro (**Fig. 4.72**) y las debidas al complejo **4** a 1084 y 1339 nm desplazadas a menor energía con respecto a la del compuesto puro (**Fig. 4.70**) bajo condiciones iguales de medición. Esto sugiere que el sensibilizador aquí es el Yb^{3+} y el activador es el Nd^{3+} .



a)

b)

Fig. 4.76 Espectros de fluorescencia de emisión de la mezcla **MB46-2** con composición: Complejo **4** (90%) y Complejo **6** (2%), en las regiones visible (~300-800 nm) excitando con lámpara de Xe a **a)** 375 nm y NIR (800-1600 nm) excitando con láser a **b)** 405 nm, en polvo a temperatura ambiente Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm.

En los espectros de las mezclas binarias del complejo **4** con 6 % del complejo **6**, excitando con un láser de 375 nm no hay una manifestación clara sobre el proceso de transferencia de energía entre Yb^{3+} y Nd^{3+} ya que se observan picos de ambos (**Fig. 4.76b**). Al excitar con 405 nm, se nota un ligero incremento en las líneas de emisión del Nd^{3+} con respecto a las del Yb^{3+} y desplazamiento a 1089 y 1325 nm (**Fig. 4.76c**).

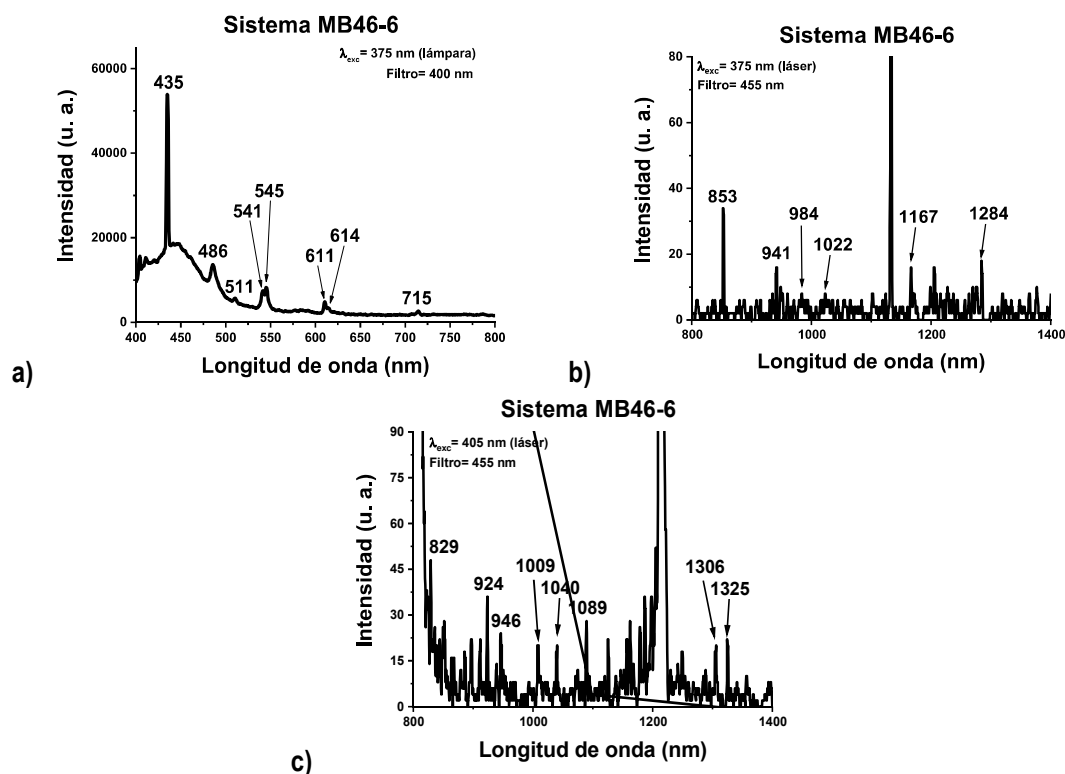


Fig. 4.77 Espectros de fluorescencia de emisión de la mezcla **MB46-6** con composición: Complejo **4** (90%) y Complejo **6** (6%), en las regiones visible (~300-800 nm) excitando con lámpara de Xe a **a)** 375 nm y NIR (800-1600 nm) excitando con láser a **b)** 375 nm y **c)** 405 nm, en polvo a temperatura ambiente Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm.

En los espectros de las mezclas binarias del complejo **5** con 2% del complejo **6** (**Fig. 4.77**), no es claro el proceso de up-conversion; sin embargo, con 6% del complejo **6**, éste se manifiesta en el rojo y se observa el estado del Er^{3+} a 1511 nm (**Fig. 4.78**) con intensidades mayores que la mezcla del Complejo **2** con 6% del sensibilizador.

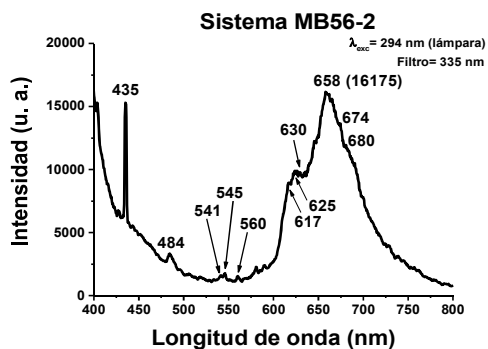


Fig. 4.78 Espectros de fluorescencia de emisión de la mezcla **MB56-2** con composición: Complejo **5** (90%) y Complejo **6** (2%), en las regiones visible (~300-800 nm) excitando con lámpara de Xe a 294 nm, en polvo a temperatura ambiente. Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm.

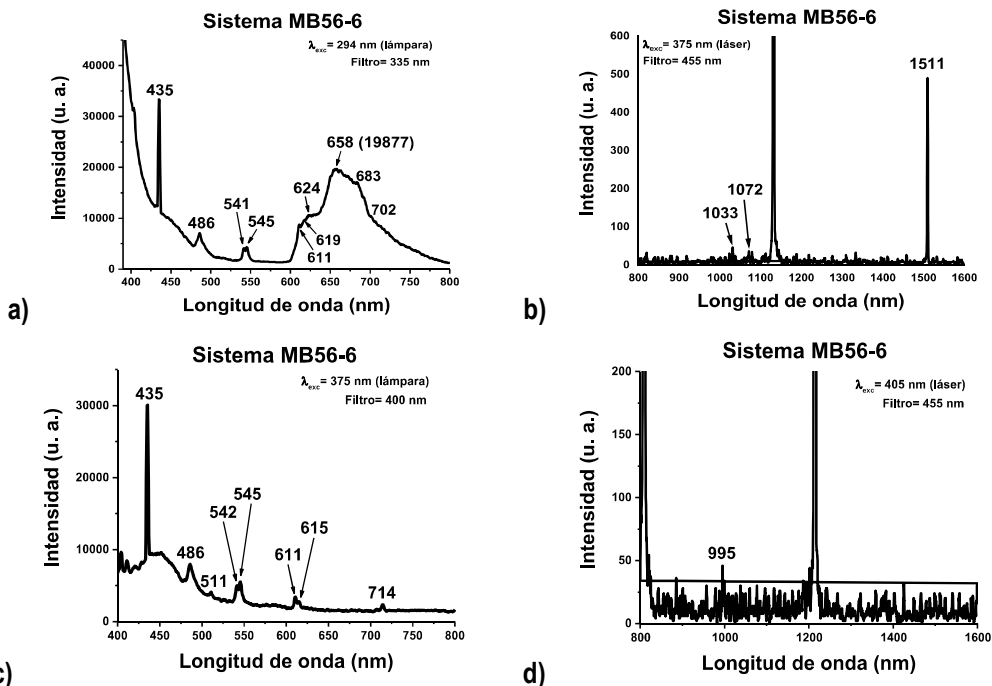


Fig. 4.79 Espectros de fluorescencia de emisión de la mezcla **MB56-6** con composición: Complejo **5** (90%) y Complejo **6** (6%), en las regiones visible (~300-800 nm) excitando con lámpara de Xe a **a)** 294 nm y **c)** 375 nm y NIR (800-1600 nm) excitando con láser a **b)** 375 nm y **d)** 405 nm, en polvo a temperatura ambiente. Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm.

4.9.6.2 Espectros de fluorescencia de emisión en la región visible (300-800 nm) e infrarrojo cercano (NIR, 800-1600 nm) de mezclas ternarias de los compuestos de coordinación de Nd^{3+} , Er^{3+} y Yb^{3+} en polvo a temperatura ambiente

En las mezclas ternarias del complejo **1**, **2** y **3** con un 6% del complejo **3** (sensibilizador), se observó el proceso de up-conversion y en sus espectros NIR, emisiones debidas a Nd^{3+} (1332,) Er^{3+} e Yb^{3+} (968, 1002, 1022) la primera de muy baja intensidad (Nd) y la tercera (Yb) de baja intensidad y la emisión predominante es la del Er^{3+} que se observa como un hombro muy estructurado entre 1530 y 1570 nm (**Fig. 4.79c**). Todo esto sugiere que el proceso de transferencia de energía en el NIR es $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$.

En las mezclas ternarias del Complejo **1**, **2** y **3** con un 10 % del complejo **3** (sensibilizador), su espectro en la región visible revela en el rojo el proceso up-conversion y la significativa transferencia de energía en la región del NIR donde por sus características sugiere que el proceso de transferencia de energía en el NIR es $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ y la emisión de Er^{3+} entre 1535 y 1580 nm (**Fig. 4.80**).

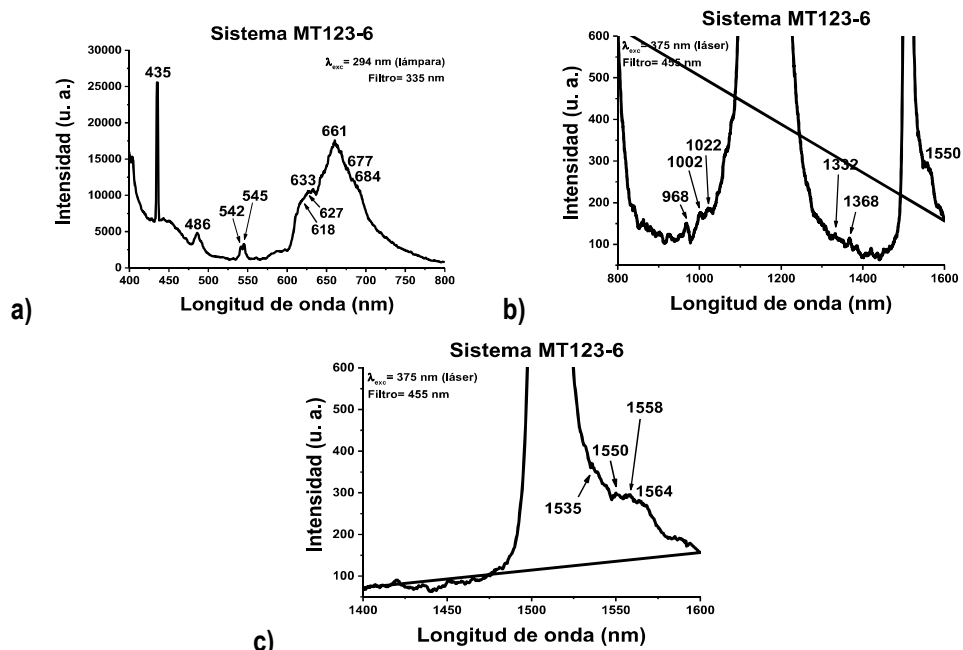


Fig. 4.80 Espectros de fluorescencia de emisión de la mezcla **MT123-6** con composición: Complejo 1 (20%), Complejo 2 (20%) y Complejo 3 (6%), en las regiones visible (~300-800 nm) excitando con lámpara de Xe a **a)** 294 nm y NIR (800-1600 nm) excitando con láser a **b)** 375 nm y **c)** 375nm con expansión de 1400 a 1600 nm, en polvo a temperatura ambiente. Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm.

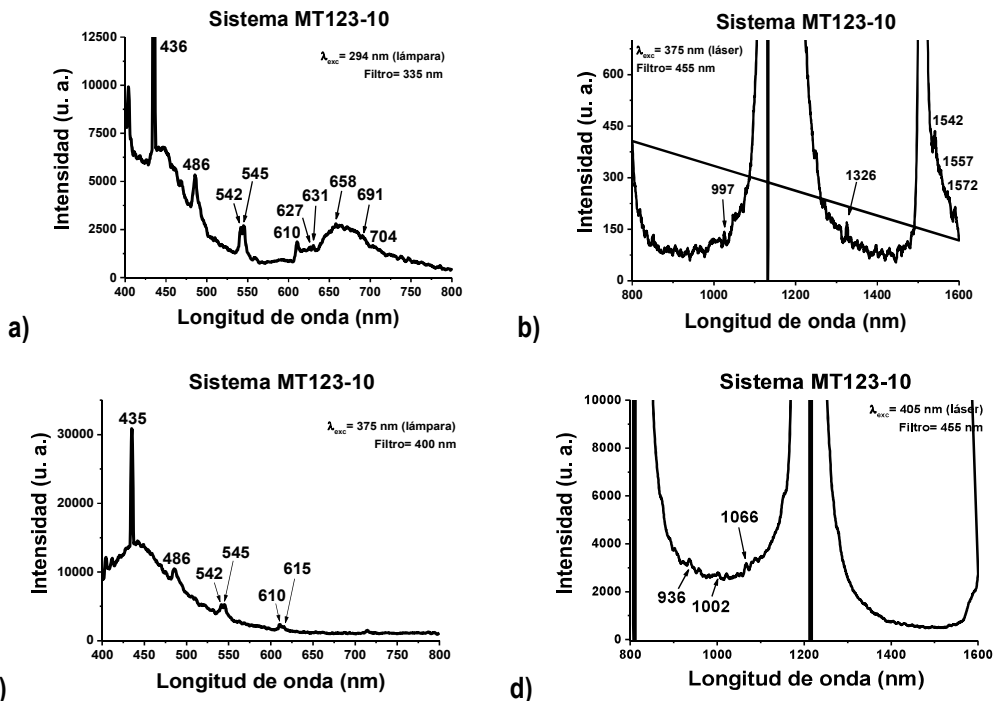


Fig. 4.81 Espectros de fluorescencia de emisión de la mezcla **MT123-10** con composición: Complejo 1 (20%), Complejo 2 (20%) y Complejo 3 (10%), en las regiones visible (~300-800 nm) excitando con lámpara de Xe a **a)** 294 nm y **c)** 375 nm y NIR (800-1600 nm) excitando con láser a **b)** 375 nm y **d)** 405 nm, en polvo a temperatura ambiente. Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm.

En las mezclas ternarias del Complejo **4**, **5** y **6** con un 6 % del complejo **6** (sensibilizador), su espectro en la región visible revela en el rojo el proceso up-conversion y prácticamente la ausencia en el NIR de emisiones debida a Yb^{3+} y Nd^{3+} la única observada y con buena intensidad es la de Er^{3+} a 1511 nm (**Fig. 4.81**). Aumentando a un 10% el sensibilizador se observa un comportamiento similar al de 6% de sensibilizador y en la región NIR, también sólo se observa la emisión del Er^{3+} a 1511 nm, pero con menor intensidad, y con indicios de emisiones debida al Nd^{3+} (**Fig. 4.82**). Esto indica que en esta mezcla ternaria hay que usar porcentajes de sensibilizador menores al 6%.

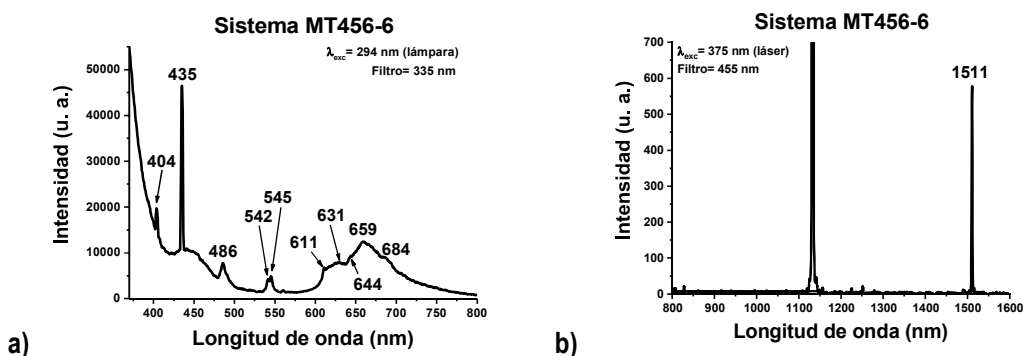


Fig. 4.82 Espectros de fluorescencia de emisión de la mezcla **MT456-6** con composición: Complejo **4** (20%), Complejo **5** (20%) y Complejo **6** (6%), en las regiones visible (~300-800 nm) excitando con lámpara de Xe a **a)** 294 nm y NIR (800-1600 nm) excitando con láser a **b)** 375 nm, en polvo a temperatura ambiente. Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm.

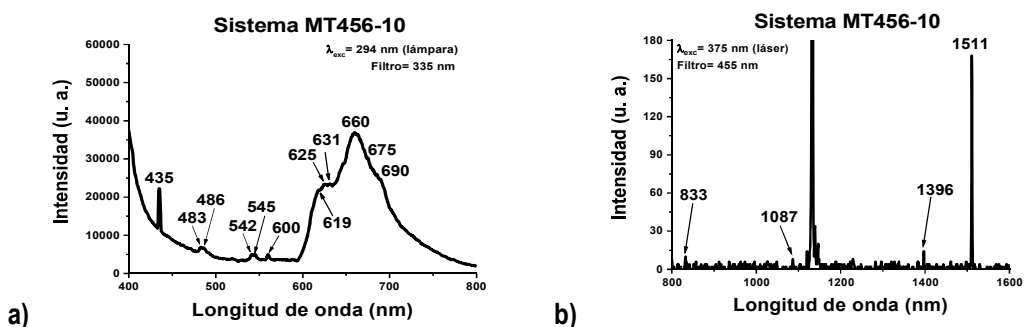


Fig. 4.83 Espectros de fluorescencia de emisión de la mezcla **MT456-10** con composición: Complejo **4** (20%), Complejo **5** (20%) y Complejo **6** (10%), en las regiones visible (~300-800 nm) excitando con lámpara de Xe a **a)** 294 nm y NIR (800-1600 nm) excitando con láser a **b)** 375 nm, en polvo a temperatura ambiente. Slit de excitación, 1 nm. Slit de emisión, 1 nm.

4.10 Número de coordinación de los complejos 1-6

Los iones lantánidos presentan números de coordinación (NC) usualmente mayores de 7 y hasta 12 por tener esferas de coordinación grandes en particular con ligantes multifuncionales con grupos donadores de N, O afines a ellos. En este trabajo, los 6 complejos de lantánidos fueron polvos amorfos por lo que ningún método

de cristalización funcionó así que una determinación directa de NC no fue posible. Sin embargo, el análisis minucioso de los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización complementarias de espectroscopia y convencional de los complejos **1-6** permitió proponer el NC de cada uno de los complejos sintetizados sustentados también por trabajos reportados en la literatura científica.

En el complejo **1**, su monómero contiene un ligante **L2(2O(-1))**, un grupo quinolinato (**Q(-1)**) un coligante TMHD(-1) y dos moléculas de agua coordinados todos al Nd^{3+} resultando así un complejo aniónico neutralizado con un ion Na y un NC =10 (Somera, 2019; Ramírez, *et. al.*, 2023). En la segunda esfera de coordinación se encuentra una molécula de agua de hidratación. El complejo resultó dimérico.

El complejo **2**, es una molécula única y contiene un ligante **L2(2O(-1))**, un coligante TMHD(-1), un grupo bencioxazol-biterbutilado (TBzO) y una molécula de agua coordinados todos al Er^{3+} , resultando así un complejo neutro con un NC= 8 (Vilchis, 2019, Ramírez, *et. al.*, 2023). En la segunda esfera de coordinación se encuentra una molécula de agua de hidratación.

En el complejo **3**, su monómero contiene un ligante **L2(2O(-1))**, dos coligantes FOD (2-) y una molécula de agua coordinados todos al Yb^{3+} resultando así un complejo aniónico neutralizado con un ion Na y un NC =9 ((Wang C., 2017; Wang W.-M., 2017). El complejo resultó dimérico.

En los complejos **4** y **5** sus monómeros contienen un ligante **L2(2O(-1))** bi-desprotonado, un ligante **L2(1O(-1))** mono-desprotonado y una molécula de agua coordinados todos al Nd^{3+} y al Er^{3+} , respectivamente, resultando así complejos neutros con un NC= 9. El complejo **4** contiene una molécula de agua de hidratación en la segunda esfera de coordinación. Los complejos resultaron diméricos.

En el complejo **6**, su monómero contiene dos ligantes **L2(2O(-1))** bi-desprotonados y una molécula de agua coordinados todos al Yb^{3+} , resultando así un complejo aniónico neutralizado con un ion Na y un NC= 9 , ((Wang C., 2017; Wang W.-M., 2017). En la segunda esfera de coordinación se encuentra una molécula de agua de hidratación. El complejo resultó dimérico.

Capítulo 5

Conclusiones

- Se sintetizaron, purificaron, caracterizaron y estudiaron 6 compuestos de coordinación de lantánidos nuevos formados con el ligante **L2**. Con estequiometría 1Ln: **1L2**, los complejos **1** (Nd, rend. < 50%) y **2** (Er, rend. < 50%) a partir de sales con contraion orgánico TMHD y **3** (Yb, rend. 64%) con FOD; con estequiometría 1Ln:**2L2**, los complejos **4** (Nd, rend. 94%), **5** (Er, rend. 83%) y **6** (Yb, rend. 87%) a partir de sales inorgánicas con contraion triflato. Los sólidos obtenidos fueron polvos amorfos. Todos los complejos fueron solubles tanto en solventes polares como poco polares. Su solubilidad en solventes de baja polaridad indicó que eran complejos neutros o complejos aniónicos con contraion sodio. Los resultados de AE se complementaron con los de XPS para rendir las fórmulas mínimas de los complejos sintetizados, en su mayoría. La espectrometría de masas reveló el peso molecular de los 6 complejos y se demostró la naturaleza dimérica dinuclear de los complejos excepto el complejo **2**.

- Los complejos **1**, **2** y **4**, fueron de color café rojizo mientras que los **3**, **5** y **6** de color morado intenso en concordancia con la longitud de onda máxima de la banda de transferencia de carga ligante a metal (LMCT) nueva observada en sus espectros UV-Vis en acetonitrilo. A menor color, menor definición de la banda LMCT y a mayor color mejor definición de la banda, característica espectral principalmente asociada al tipo de ion lantánido y su entorno más que a la estequiometría misma del complejo.

- Los complejos con estequiometría 1Ln:**1L2**, rindieron NC= 10 (Comp. **1**), NC= 8 (Comp. **2**) y NC = 9 (Comp. **3**) mientras que los complejos **4**, **5** y **6** con estequiometría 1Ln:**2L2**, presentaron un NC= 9.

- La espectroscopía IR, demostró la formación de los complejos **1-6** por la ausencia de las bandas asociadas a la vibración =CO-H del **L2** libre, así como el desplazamiento y desdoblamiento hacia el rojo de las bandas de los grupos funcionales imina -CH=N- del **L2**(2O(-1)), Q(-1) o TBOz y -C=C-O- (enol) o C-C=O (ceto) de los β-dicetonatos del TMHD o FOD debido a la fuerte interacción de los ligantes orgánicos con los Ln³⁺ indicativo de la coordinación fuerte de estos ligantes al Ln³⁺

- El análisis térmico (TGA-DSC) en sólido reveló la estabilidad térmica de los complejos **1-6** en atmósfera de N₂ hasta 1000 °C indicando que los complejos **1** y **2** son muy estables, los **3** y **4** descomponen a 1000 °C y los complejos **5** y **6** se descomponen hasta erbio e iterbio metálicos, respectivamente.

- En los espectros de ¹H-RMN de los complejos **1-6** en CDCl₃, se observa el efecto paramagnético de los iones Nd³⁺, Er³⁺ e Yb³⁺ por el desplazamiento químico hacia campos muy altos (-20 ppm) y/o a campos muy bajos (30 ppm) y la pérdida de la multiplicidad por el ensanchamiento de los picos asociados a los hidrógenos de sus ligantes coordinados, principalmente los de sus fenóxidos aromáticos. En estos complejos el ion Nd³⁺ desplaza

a campo alto los hidrógenos de los grupos imina y a campo bajo los hidrógenos de grupos metino. Por el contrario, los iones Er^{3+} e Yb^{3+} desplazan a campo bajo los hidrógenos de los grupos imina y a campo alto los hidrógenos de grupos metino.

- Los espectros de alta resolución de RPE y sus parámetros magnéticos, demostraron la presencia de radicales libres en los complejos **1-6** a 77 K. Sin embargo, a temperatura ambiente son los complejos con estequiometría $1\text{Ln}:\mathbf{2L2}$ y el $\text{Nd}:\mathbf{1L2}$ los que revelan su presencia. El color del compuesto, la simplicidad o complejidad y posición de la banda LMCT y la estequiometría del complejo, no influyeron en la intensidad y anchura del singulete observado. Aun cuando en la literatura la banda LMCT observada en algunos compuestos los asocian con un electrón libre, en este trabajo, es el ligante **L2** desprotonado y coordinado al ion lantánido el que da origen a la LMCT; se requerirían estudios adicionales para confirmar la naturaleza y origen del singulete.

- Los estudios de luminiscencia en la región visible en polvo y solución concentrada de CH_3CN a temperatura ambiente de los complejos **2** y **5** revelaron las líneas de emisión del erbio en el verde y rojo y sus espectros reflejaron la composición de sus estructuras moleculares.

- Los estudios de luminiscencia en la región NIR, tanto en solución concentrada de CH_3CN como en polvo a temperatura ambiente, con excepción del complejo **2** en solución, revelaron las bandas de emisión entre 800 nm y 1600 nm características de los iones Nd^{3+} (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$), Er^{3+} (${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) e Yb^{3+} (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$) pero con la influencia característica de sus entornos químicos.

- El complejo **5** en polvo reveló tiempos de vida de luminiscencia promedio confiables a temperatura ambiente usando tres longitudes de onda de excitación provenientes de fuentes NanoLED y longitud de onda de emisión a 540 nm (${}^4\text{S}_{3/2}$) esto es, en el verde. El tiempo de vida promedio más largo fue de 232.55 μs excitando con λ_{exc} de 269 nm y es de los pocos datos experimentales informados hasta el momento en polvo a TA.

- El estudio de procesos de upconversion en polvo a TA en mezclas binarias preparadas de los compuestos de coordinación **1-3**, **2-3**, **4-6** y **5-6** (2, 6 % de sensibilizador) y las ternarias **1-2-3** y **4-5-6** (6, 10 % de sensibilizador) demostró que las concentraciones usadas de iterbio (sensibilizador) sí sensibilizan la luminiscencia del erbio(activador) en el rojo y magnifican la luminiscencia en el NIR de los complejos, excepto la de mezcla **2-3**.

- Sí bien estos estudios mostraron que el ion Yb^{3+} sensibiliza sustancialmente la luminiscencia del Er^{3+} el efecto de su concentración en el proceso upconversion no siempre depende de la magnitud de la misma, es decir, la magnitud porcentual de la concentración del sensibilizador, no siempre se refleja en mayor emisión del activador. Los resultados indicaron que el Yb^{3+} puede funcionar como activador en sistemas donde el Nd^{3+} actúa como sensibilizador.

Capítulo 6

Referencias

Aboshyan-Sorgho L., Besnard C., Pattison P., Kittilstved K. R., Aebischer A., Bünzli J.-C. G., Hauser A., Piguet C., 2011, "Near-infrared→visible light upconversion in a molecular trinuclear d-f-d complex", *Angewandte Chemie*, 50, 4108–4112.

Ahmed Z., Iftikhar K., 2015, "Variant coordination sphere, for efficient photo- and electroluminescence of 0.4–1.8 μm , of lanthanide(III) complexes containing a β -diketone ligand with low vibrational frequency C–F bonds and a flexible 2,2'-bipyridine ligand, *Polyhedron* 85, 570-592.

Ahmed Z., Aderne R. E., Kai J., Resende J. A. L. C., Padilla-Chavarría H. I., Cremona M., 2017, "Near infrared organic light emitting devices based on a new erbium(III) β -diketonate complex: synthesis and optoelectronic investigations", *RSC Advances*, 7, 18239-18251.

Andreeva A. Y., Sukhikh T. S., Kozlova S. G., Konchenko S. N., 2018, "Exchange interactions and XPS O1s spectra in polynuclear lanthanide complexes with dibenzoylmethane and 4-hydroxy-2,1,3-benzothiadiazole", *Journal of Molecular Structure*, 1166, 190-194.

Ansari A.A., Irfanullah M., Iftikhar K., 2007, "Optical absorption and NMR spectroscopic studies on paramagnetic neodymium(III) complexes with β -diketone and heterocyclic amines The environment effect on 4f–4f hypersensitive transitions", *Spectrochimica Acta Part A* 67, 1178–1188.

Artizzu F., Mercuri M. L., Serpe A., Deplano P., 2011, "NIR-emissive erbium-quinolinato complexes", *Coordination Chemistry Reviews*, 255, 2514–2529.

Artizzu Flavia, 2013, "Light Conversion Processes in Lanthanide-Based Molecular Materials", Tesis de doctorado, Universidad de Cagliari, Cagliari, Italia.

Artizzu F., Quochi F., Marchio L., Sessini E., Saba M., Serpe A., Mura A., Mercuri M. L., Bongiovanni G., Deplano P., 2013, "Fully Efficient Direct Yb-to-Er Energy Transfer at Molecular Level in a Near-Infrared Emitting Heterometallic Trinuclear Quinolinolato Complex", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4, 3062–3066.

a) Artizzu F., Quochi F., Marchiò L., Figus C., Loche D., Atzori M., Sarritzu V., Kaczmarek A. M., Van Deun R., Saba M., Serpe A., Mura A., Mercuri M. L., Bongiovanni G., Deplano P., 2015, "Light Conversion Control in NIR-Emissive Optical Materials Based on Heterolanthanide $\text{Er}_x\text{Yb}_{3-x}$ Quinolinolato Molecular Components", *Chemistry of Materials*, 27, 11, 4082–4092. **b)** Artizzu F., Serpe A., Marchio L., Saba M., Mura A., Mercuri M.

- L., Bongiovanni G., Deplano P., Quochi F., 2015, "Controlling Nd-to-Yb Energy Transfer through a Molecular Approach", *Journal of Materials Chemistry C*, 3, 11524–11530.
- Artizzu F., Quochi F., Marchiò L., Saba M., Serpe A., Mura A., Mercuri M. L., Bongiovanni G., Deplano P., 2016, "Multi-NIR-emissive materials based on heterolanthanide molecular assemblies", *Materials Research Society Advances*, 38, 2683–2688.
- Atzori M., Artizzu F., 2018, "Functional molecular materials: An introductory textbook", Pan Stanford Publishing, Singapur.
- Artizzu F., Atzori M., Liu J., Mara D., Van Hecke K., Van Deun R., 2019, "Solution-processable Yb/Er 2D-layered metallorganic frameworks with high NIR-emission quantum yields", *Journal of Materials Chemistry C*, 7, 36, 11207–11214.
- Auzel F., 2004, "Upconversion and Anti-Stokes processes with f and d ions in solids" *Chemical Reviews*, 104: 139–173.
- Baek, N. S.; Kim, Y. H.; Roh, S. G.; Kwak, B. K.; Kim, H. K., 2006, "The first inert and photostable encapsulated lanthanide(III) complexes based on dendritic 9,10-diphenylanthracene ligands: Synthesis, strong near-infrared emission enhancement, and photophysical studies", *Advanced Functional Materials*, 16, 1873–1882.
- Baek N. S., Kim Y. H., Eom Y. K. Oh J. H. Kim H. K. Aebischer A., Gumy F., Chauvin A-S, Bünzli J-C., 2010, "Sensitized near-IR luminescence of lanthanide complexes based on push-pull diketone derivatives" *Dalton Transactions*, 39, 1532–1538
- Balashova T. V., Pushkarev A. P., Yablonskiy A. N., Andreev B. A., Grishin I. D., Rumyantsev R. V., Fukin G. K., Bochkarev M. N., 2011, "Organic Er-Yb complexes as potential upconversion materials", *Journal of Luminescence*, 192, 208-210
- Baranov E. V, Fukin G. K., Balashova T. V., Pushkarev A. P., Grishin I. D., Bochkarev M. N., 2016, "8-Quinolinolate complexes of yttrium and ytterbium: molecular arrangement and fragmentation under laser impact", *Dalton Transactions*, 42, 15699–15705.
- Bao G., Wen S., Lin G., Yuan J., Lin J., Wong K.-L., Bünzli J.-C. G., Jin D., 2020, "Learning from lanthanide complexes: The development of dye-lanthanide nanoparticles and their biomedical applications", *Coordination Chemistry Reviews*, 3, 213642–213671.
- Basurto Uribe Eduardo, 1996, "Simulación de espectros EPR de compuestos lantánidos", Tesis de Maestría en Ciencia Químicas con especialidad en Física, Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Física y Matemáticas, México.

Beamson G., Briggs D., High Resolution XPS of Organic Polymers - The Scienta ESCA300 Database, Wiley Interscience, 1992, Apendices 3.1 y 3.2.

a) Bhat S. A., Iftikhar K., 2019, "Synthesis, characterization, photoluminescence and intensity parameters of high quantum efficiency pure-red emitting Eu(III) fluorinated β -diketone complexes", *New Journal of Chemistry*, 43, 33, 13162–13172. **b)** Bhat S. A., Iftikhar K., 2019, "Synthesis and NIR photoluminescence studies of novel Yb(III) complexes of asymmetric perfluoryl β -diketone", *Journal of Luminescence*, 208, 334-341.

Binnemans K., 2005, "Rare-Earth Beta-Diketonates", *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 35, 225, 1-166.

Bisti F., Stroppa A., Donarelli M., Anemone G., Perrozzi F., Picozzi S., Ottaviano L., 2012, "Unravelling the Role of the Central Metal Ion in the Electronic Structure of Tris(8-hydroxyquinoline) Metal Chelates: Photoemission Spectroscopy and Hybrid Functional Calculations", *The Journal of Physical Chemistry A*, 116, 11548–11552.

Bisti F., Anemone G., Donarelli M., Penna S., Reale A., Ottaviano L., 2014, "Tetrakis erbium quinolate complexes, electronic structure investigation" *Organic Electronics*, 15(8), 1810–1814.

Bozoklu G., Marchal C., Pécaut J., Imbert D., Mazzanti M., 2010, "Structural and photophysical properties of trianionic nine-coordinated near-IR emitting 8-hydroxyquinoline-based complexes", *Dalton Transactions*, 39, 9112–9122.

Brito-Santos G., Gil-Hernández B., Martín I. R., Guerrero-Lemus R., Sanchiz J., 2020, "Visible and NIR emitting Yb(III) and Er(III) complexes sensitized by β -diketonates and phenanthroline derivatives", *Royal Society of Chemistry Advances*, 10, 27815–27823.

Buch C. D., Hansen S. H., Tram C. M., Mitcov D., Piligkos S., 2020, "Functionalized Trigonal Lanthanide Complexes: A New Family of 4f Single-Ion Magnets", *Inorganic Chemistry*, 59, 22, 16328–16340.

Bünzli J.-C. G. y Choppin G.R., 1989, "Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences, Theory and Practice", Elsevier, 7, 229-293.

Bünzli J.-C. G., Piguet C., 2005, "Taking advantage of luminescent lanthanide ions" *Chemical Society Reviews*, 34, 1048–1077.

Bünzli J.-C. G., Comby S., Chauvin A.-S., Vandevyver C. D. B., 2007, "New Opportunities for Lanthanide Luminescence" *Journal of Rare Earths*, 25, 3, 257–274.

Bünzli J.-C. G., 2009, "Lanthanide Luminescent Bioprobes (LLBs)", *Chemistry Letters* 38, 2, 104–109.

Bünzli J.-C. G., Eliseeva S. V., 2010, "Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion", *Journal of Rare Earths*, 28, 6, 824–843.

Bünzli J.-C. G. y Eliseeva S. V., 2011, "Basics of lanthanide photophysics", en: Lanthanide Luminescence: Photophysical, analytical and biological aspects, Eds: Hännien P. y Härmä H., Vol. 7, Springer Verlag, Berlín, Alemania.

Bünzli J.-C. G., 2013 "Lanthanides" Kirk-Othmer, Enciclopedia de Tecnología Química, John Wiley & Sons, 1–43.

Bünzli J.-C. G. y Eliseeva S. V., 2013, "Photophysics of Lanthanoid Coordination Compounds", en Comprehensive Inorganic Chemistry II (Segunda edición): From elements to applications, Elsevier, 8, 339–398.

Bünzli J.-C. G., Chauvin A.-S., 2014, "Lanthanides in Solar Energy Conversion", Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 44, Capítulo 261, 169–281.

Bünzli J.-C. G., 2014, "Review: Lanthanide coordination chemistry: from old concepts to coordination polymers", Journal of Coordination Chemistry, 67, 3706–3733.

Bünzli J.-C. G., 2015, "On the design of highly luminescent lanthanide complexes", Coordination Chemistry Reviews, 293–294, 19–47.

a) Bünzli J.-C. G., 2016 "Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications", Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Eds. Bünzli J.-C. G. and Pecharsky V. K, Amsterdam: Elsevier, 50, Capítulo 287, 141–176. **b)** Bünzli J.-C. G., 2016, "Lanthanide light for biology and medical diagnosis", Journal of Luminescence, 170, 866–878.

Bünzli J.-C. G., McGill I., 2018, "Rare Earth Elements", en: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, pp. 1–53.

Bünzli J.-C. G., 2019, "Lanthanide Photonics: Shaping the Nanoworld", Trends in Chemistry, 1, 8, 1–13.

Camacho Camacho C. y Garza Ortiz. A., 2012, Proyecto: Ligantes polidentados con potenciales aplicaciones Biológicas. Bases de Schiff Quinolínicas, Departamento de Sistemas Biológicos. UAM Xochimilco.

Camacho C., Ortiz N., Garza A. y Rojas I., 2016, "Crystal structure of bis{[l-(E)-2-[(2-oxidophenylimino)methyl]quinolin-8-olato- λ O,N,N',O'}-bis[dibutyltin(IV)]}", Acta Crystallographica. 2017. E73, 4–7.

Camps Carvajal E., Cruz Cruz G., Escobar Alarcón L., Fernández García M., Ferro Flores G., Gutiérrez Wing C., López Callejas R., Mendoza Anaya D., Mondragón Galicia G., Olayo González M., Olguín Gutiérrez M., Pacheco Pacheco M., Pacheco Sotelo J., Peña Equiluz R., Pérez Hernández R., 2017, "Instituto Nacional de

Investigaciones Nucleares”, Mundo Nano, Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología, 9, 17, 159-174.

Chang Y.-X., Wang W.-M., Zhang R.-X., Shen H.-Y., Zhou X.-P., Wang N.-N., Cui J.-Z., Gao H.-L., 2017, “Dinuclear Ln(III) complexes constructed from an 8-hydroxyquinoline Schiff base derivative with different terminal groups show differing slow magnetic relaxation”, New Journal of Chemistry, 41, 6251-6261.

Chen H. H., Wu D. F., Duan Y. Y., Li L., Wang Y. J., Zhang X. M., Cui J. Z., Gao H. L., 2020, “The near-infrared luminescence and magnetism of dinuclear complexes with different local symmetries constructed from a β -diketonate co-ligand and bis-Schiff base ligand”, New Journal of Chemistry, 44, 2561–2570.

Chohan Z. H., Shad H. A., 2008, “Structural elucidation and biological significance of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde derived sulfonamides and their first row d-transition metal chelates”, 23, 369–379.

Chu X.-Y., Zhang H.-X., Chang Y.-X., Nie Y.-Y., Cui J.-Z., Gao H.-L., 2018, “A series of Ln₂ complexes based on 8-hydroxyquinoline derivative: slow magnetization relaxation and photo-luminescent properties”, New Journal of Chemistry, 42, 5688-5697.

Clemente-León M., Coronado E., Martí-Gastaldo C., Romero F. M., 2011, “Multifunctionality in hybrid magnetic materials based on bimetallic oxalate complexes”, Chemical Society Reviews, 40, 473-497.

Comby S., Bünzli J.-C. G., 2007, Lanthanide near-infrared luminescence in molecular probes and devices”, en: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Eds. Gschneidner K.A., Jr., Bünzli J.-C. G. and Pecharsky V. K., Amsterdam: Elsevier, 37, Capítulo 235, 217–470.

Cotton F. A. y Wilkinson G., 1969, “Química Inorgánica Avanzada”, 2° edición, editorial Limusa-Wiley S.A, México.

Cotton S., 1991, “Lanthanides and actinides”, primera edición, MacMillan Education, Inglaterra.

Cotton S., 2006, “Lanthanide and Actinide Chemistry”, 2° edición, John Wiley & Sons, Inglaterra.

Ding Y.-S., Chilton N. F., Winpenny R. E. P., Zheng Y.-Z., 2016, “On Approaching the Limit of Molecular Magnetic Anisotropy: A Near-Perfect Pentagonal Bipyramidal Dysprosium(III) Single-Molecule Magnet”, Angewandte Chemie, 55, 16071-16074.

Drago R.S, 1992, “Physical methods for chemists”, 2° edición, editorial, W B Saunders Co Ltd, Nueva York.

Eaton G. R., Eaton S. S., 2019, “Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy”, en Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Elsevier Reference Collection, Universidad de Denver, Estados Unidos de América.

- Eckert H., Pöttgen R., 2020, "Solid-state NMR and Mößbauer spectroscopy", Rare Earth Chemistry, Eds. Pöttgen R., Jüstel T., Strassert C. A., De Gruyter, Berlin, Alemania, Capítulo 3, 299-322.
- Eisentraut K. J., Sievers R. E., 1967, "Thermogravimetric studies of metal β -diketonates", J. Inorganic Nuclear Chemistry, 29, 1931-1936.
- Eliseeva S. V., Bünzli J.-C. G., 2010, "Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences." Chemical Society Reviews, 39, 189–227.
- Fang M., Li J.-J., Shi P.-F., Zhao B., Cheng P., 2013, "Structures, luminescence, and slow magnetic relaxation of eight 3D lanthanide–organic frameworks, Dalton Transactions, 42, 6553–6563.
- Forsberg J. H., 1996, "NMR studies of paramagnetic lanthanide complexes and shift reagents", Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Eds. Gschneidner K. A. Jr., Eyring L., Amsterdam: Elsevier, 23, Capítulo 153, 1–68.
- Ganjali M. R., Gupta V., Faridbod F., Norouzi P., 2016, "Lanthanides Series Determination by Various Analytical Methods", Amsterdam, Elsevier.
- García González Anayeli, 2015, "Síntesis en medio acuoso y orgánico de complejos de praseodimio con ligantes derivados de base de Schiff quinólicos. Caracterización y estudio fisicoquímico." Tesis profesional (Licenciatura), ININ-Tecnológico de Estudios Superiores San Felipe del Progreso, Edo. de México.
- Ge J. Y. Cui L., Li J., Yu F., Song Y, Zhang Y.-Q., Zuo J.-L. y Kurmoo. M., 2017, "Modulating Single-Molecule Magnetic Behavior of a Dinuclear Erbium(III) Complex by Solvent Exchange", Inorganic Chemistry, 56, 1, 336-343.
- Gonzalez D. F., Arrúe R. F., Matamala-Cea E. J., Arancibia R. S., Hamon P., Cador O., Roisnel T., Hamon J.-R., Nova Serrano N. A., 2018, "Homoleptic Coll, Nill, Cull, and ZnII Complexes Based on 8-Hydroxyquinoline Schiff Base Derivative: a Combined Synthetic, Spectral, Structural, and Magnetic Study", European Journal of Inorganic Chemistry, 43, 4720-4730.
- Gorbunova Y. G., Martynov A. G., Birin K. P. y Tsvadze A. Y., 2021, "NMR Spectroscopy-A versatile tool for studying the structure and magnetic properties of paramagnetic lanthanide complexes in solution (Review)" Russian Journal of Inorganic Chemistry, 66, 202-216.
- Guo y Tang, 2018, "Six-Coordinate Ln(III) Complexes with Various Coordination Geometries Showing Distinct Magnetic Properties", Inorganics, 6, 16, 1-12.

- Hasegawa Y., Wada Y., Yanagida S., 2004, "Strategies for the design of luminescent lanthanide(III) complexes and their photonic applications", *Journal of Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Reviews*, 5, 183–202.
- Hernández I., Gillin W. P., 2015, "Organic Chromophores-Based Sensitization of NIR-Emitting Lanthanides: Toward Highly Efficient Halogenated Environments", en: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Eds. Bünzli J.-C. G. and Pecharsky V. K., Amsterdam: Elsevier, 47, Capítulo 269, 1–100.
- Henderson P., 1984, "General geochemical properties and abundances of the rare earth elements" en: *Developments in Geochemistry 2, Rare Earth Element Geochemistry*, Ed. Henderson P., 1° edición, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam.
- Hoffmann E., Stroobant V., 2007, "Mass Spectrometry", 3° edición, editorial John Wiley & Sons, Wst Sussex, England.
- Hou Y., Shi J., Chu W., Sun Z., 2013, "Synthesis, crystal structure and near-IR luminescent properties of lanthanide bis(β -diketonate) complexes", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 17, 3063-3069.
- Huang C., Bian Z., 2010, "Introduction", en: *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*, Ed.: Huang C., John Wiley & Sons, Singapur, Asia.
- Huheey J. E., Keiter E.A., Keiter R. L., 1993, "Inorganic Chemistry. Principles of structure and reactivity", 4° edición, HarperCollins College Publishers, México.
- Iftikhar K., 1995, "Mixed-ligand lanthanide complexes-IX* NMR spectral study of the adducts of $\text{Ln}(\text{FOD})_3$ with 2,2'-bipyridyl and 1, 10-phenanthroline, *Polyhedron*, 15, 7, 1113-1120.
- 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.
- Iwamuro M., Tomoko A., Yuji W., Takayuki K., Shozo Y., 1999, "Remarkable photosensitized luminescence of neodymium (III) complexes with halogenated 8-quinolinol derivatives", *Chemistry Letters*, 28, 539-540.
- Kaczmarek M. T., Zabiszak M., Nowak M., Jastrzab R., 2018, "Lanthanides: Schiff base complexes, applications in cancer diagnosis, therapy, and antibacterial activity" *Coordination Chemistry Reviews* 370, 42–54.
- Kleinerman M., 1969, "Energy Migration in Lanthanide Chelates", *Journal of Chemical Physics*, 51, 2370–2381.

Kumar P., Singh S., Kumar Gupta B., 2016, "Future prospects of luminescent nanomaterials based security ink: from synthesis to anti-counterfeiting applications", *Nanoscale*, **8**, 14297–14340.

Kumar D., Verma K., Verma S., Chaudhary B., Som S., Sharma V., Kumar V., Swart H. C., 2018, "Recent advances in enhanced luminescence upconversion of lanthanidedoped NaYF₄ phosphors", *Physica B: Condensed Matter*, **535**, Pages 278–286.

Lakowicz J. R., 1999, "Principles of Fluorescence Spectroscopy", 3^o edición, editorial Springer, Baltimore, Estados Unidos de América.

Lee M., 2016, "X ray diffraction for Materials Research", editorial Apple Academic Press, Taylor and Francis Group, Oakville, Canadá.

Lekha L., Raja K. K., Rajagopal G., Easwaramoorthy D., 2014, "Synthesis, spectroscopic characterization and antibacterial studies of lanthanide (III) Schiff Base complexes containing N , O donor atoms", *Journal of Molecular Structure*, 1056–1057, 307–313.

Le Pevele D., 2010, "Small Molecule X-Ray Crystallography, Theory and Workflow", *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 2^o edición, Adademic Press, 2559-2576.

Leal J. P., Otis M., Casimiro M. H., Ferreira L. M., Fernandes F., Monteiro B., Laia C. A. L., Pereira C. C. L., 2017, "A case of self-organization in highly emissive Eu(III) ionic liquids", *European Journal of Inorganic Chemistry*, **28**, 3429-3434.

Li L., Gou J., Wu D. F., Wang Y. J., Duan Y. Y., Chen H. H., Gao H. L., Cui J. Z., 2020, "Near-infrared luminescence and magnetic properties of dinuclear rare earth complexes modulated by β -diketone co-ligands", *New Journal of Chemistry*, **44**, 3912–3921.

Li Z., Ding X., Cong H., Wang S., Yu B., Shen Y., 2020, "Recent advances on inorganic lanthanide-doped NIR-II fluorescence nanoprobe for bioapplication", *Journal of Luminescence* **228**, 117627, 1–29.

Liang C. Y., Schimitschek E. J., Trias J. A., 1970, "I.R. and Ramana Spectra of Europium(III) β -diketonates", *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, **32**, 811-831.

Liu Y., Aia K., Lu L., 2011, "Designing lanthanide-doped nanocrystals with both up- and down-conversion luminescence for anti-counterfeiting", *Nanoscale*, **2011**, **3**, 4804–4810.

Luan F., Liu T., Yan P., Zou X., Li Y., Li G., 2015, "Single-molecule magnet of a tetranuclear dysprosium complex disturbed by a salen-type ligand and chloride counterions", *Inorganic Chemistry*, **54**, **7**, 3485–3490

- Lucas Hernández Josué, 2016, "Síntesis de complejos de samario con el ligante derivado de base de Schiff Quinolínica. Caracterización y estudio fotofísico" Tesis Profesional (Licenciatura), ININ-UAEMéx, Facultad de Química, Edo. de México.
- Lv. S, Zhu Z., Wang Y., You Z., Li J., Feng J., Tu C., 2013, "Spectroscopic investigations of $\text{Pr}^{3+}/\text{Er}^{3+}:\text{CaYAlO}_4$ crystal for 2.7 μm emission", *Optical Materials*, 35, 1623–1626.
- Mara D., Artizzu F., Laforce B., Vincze L., Van Hecke K., Van Deun R., Kaczmarek A. M., 2019, "Novel tetrakis lanthanide β -diketonate complexes: Structural study, luminescence properties and temperature sensing", *Journal of Luminescence*, 213, 343–355.
- Martín-Ramos P., Ramos Silva M., Lahoz F., Martín I.R., Chamorro-Posada P., Eusebio M. E. S., Lavín V., Martín-Gil J., 2014, "Highly fluorinated erbium(III) complexes for emission in the C-band", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 292, 16–25.
- McPeak J. E., Eaton S. S., Eaton G. R, 2021, "Electron paramagnetic resonance of lanthanides", Capítulo 3, *Methods in Enzymology*, 651, 63-101.
- Mills M. B., Wohlhauser T., Stein B., Verduyn W. R., Song E., Dechambenoit P., Rouzières M., Clérac R., Preuss K. E., 2018, Magnetic bistability in crystalline organic radicals: the interplay of H-bonding, pancake bonding and Electrostatics in 4-(2'-Benzimidazolyl)-1, 2, 3, 5-dithiadiazolyl", *Journal of the American Chemical Society*, 140, 16904-16908.
- Mishra N., Kumar K., Pandey H., Anand S. R., Yadav R., S. P. Srivastava, Pandey R., 2020, "Synthesis, characterization, optical and antibacterial properties of benzothiazole Schiff bases and their lanthanide (III) complexes", *Journal of Saudi Chemical Society*, 24, 925–933.
- Misumi S., Iwasaki N., 1967, "The infrared spectra and some properties of tris-(acetylacetonato) lanthanide(III) complexes", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 40, 550–554.
- Mofokeng S.J., Noto L.L., Kroon R.E., Ntwaeaborwa O.M., Dhlamini M.S., 2020, "Up-conversion luminescence and energy transfer mechanism in $\text{ZnTiO}_3:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ phosphor", *Journal of Luminescence*, 223, 117192.
- Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E., Bomben, 1995, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Physical Electronics, Inc. Minnesota, Estados Unidos de América.
- Mu J., Sun W., Li F., Guan Y., Zhou X., Li J., Chen L., 2019, "Upconversion luminescent perovskite $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanocubes" *Journal of Alloys and Compounds*, 797, 1002-1006.
- Murthy A.S.N, Balasubramanian A y Rao C.N.R, 1962, "Spectroscopic studies of keto-enol equilibria: part 1. Solvent effects", *Canadian Journal of Chemistry*, 40, 2267-2271.

- Naczynski D. J., Tan M. C., Zevon M., Wall B., Kohl J., Kulesa A., Chen S., Roth C.M., Riman R.E., Moghe P.V., 2013, "Rare-earth-doped biological composites as in vivo shortwave infrared reporters, *Nature Communications*, 4, 2199, 1–10.
- Nakamoto K., 1986, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 4° edición, editorial John Wiley & Sons, Toronto, Canadá.
- Nathan P. J. Díaz E., 1970, "Introducción a la resonancia magnética nuclear", editorial Limusa-Wiley, México.
- National Institute of Standards and Technology (NIST), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Database, Mayo, 2023, disponible en https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx.
- Noboa T. S., 2013, "Utilización de la Radiación de Microondas para la Síntesis de 4 compuestos Quinolínicos", Tesis de Ingeniería en Ingeniería Química. Escuela Politécnica Nacional de Ecuador, Ecuador.
- Nonat A., Chan C. F., Liu T., Platas-Iglesias C., Liu Z., Wong W.-T., Wong W.-K., Wong K.-L., Charbonnière L. J., 2016, "Room temperature molecular up conversion in solution", *Nature Communications*, 7, 11978, 1–8.
- Nonat A., Bahamyrou S., Lecointre A., Przybilla F., Mély Y., Platas-Iglesias C., Camerel F., Jeannin O., Charbonnière L. J., 2019, "Molecular Upconversion in Water in Heteropolynuclear Supramolecular Tb/Yb Assemblies", *Journal of American Chemical Society*, 141, 1568–1576.
- Ogasawara H., Kotani A., 1994, "Lifetime effect on the multiplet structure of 4d x-ray-photoemission spectra in heavy rare-earth elements", *Physical Review B*, 50, 17, 12332–12341.
- Paswan S., Jaiswal N., Kumar V., Kumar M., Krishna R., Singh P., 2020, "An experimental and theoretical investigation of lanthanide complexes [Ln= Nd, Yb, Eu, Dy and Tb] with 4-((2-hydroxy-naphthalen-1-yl) methylene amino)benzenesulfonamide ligand", *Inorganica Chimica Acta*, 513, 119955.
- Pavia D. L., Lampman G. M., Kriz G. S., 2001, "Introduction to spectroscopy: A guide for students of organic chemistry", 3° edición, Editorial Thomson Learning, México.
- Pearson R.G., 1990, "Hard and soft acids and bases-the evolution of a chemical concept", *Coordination Chemistry Reviews*, 1990, 100, 403–425.
- Piguet C., 2019, "Set Aside when Building the Periodic Table 150 Years ago, are Rare Earths any better considered by Chemists in the 21st Century?", *Chimia*, 73, 165–172.
- Pinchas S., Silver B. L., Laulicht I., 1967, "Infrared Absorption Spectra of the ¹⁸⁰-Labeled Acetylacetonates of Cr(III) and Mn(III)", *The Journal of Chemical Physics*, 40, 4, 1506-1510.

Ramírez De La Cruz Flor de María, 1988, "Síntesis y Caracterización de Criptatos de Nd³⁺ y Er³⁺", Tesis de Maestría en Química Inorgánica. Universidad Autónoma Metropolitana. México.

Ramírez De La Cruz Flor de María, 1996, "Compuestos noveles de lantánidos formados con ligantes tetraazamacrocíclicos", Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México.

Ramírez F. de M., Sosa-Torres M. E., Escudero R., Padilla J., Ascencio J. A., 2000, "New mononuclear lanthanide (III) macrocyclic polymeric complexes with 1, 5, 9, 13-tetraazacyclohexadecane ligand: their magnetic studies and semiempirical calculations", *Journal of Coordination Chemistry*, 50, 1–28

Ramírez F. de M., Charbonnière L., Muller G., Scopelliti R., Bünzli J.-C. G., 2001, "A *p-tert*-butylcalix[4]arene functionalised at its lower rim with ether-amide pendant arms acts as inorganic-organic receptor: structural and photophysical properties of its lanthanide complexes", *Dalton Transactions*, 3205-3213.

a) Ramírez F. de M., Vilchis M., Garza A., Sánchez V., y Camacho C., 2017, "Síntesis y estudio fisicoquímico de complejos de erbio formados con el ligante derivado quinolínico base de Schiff biterbutilado". XXVII Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN. **b)** Ramírez F. de M., Palomares-Castillo K., Ocampo-García B., Morales-Avila E., Varbanov S., 2017, "Physicochemical behaviour of a dinuclear uranyl complex formed with an octaphosphinoylated para-*tert*-butylcalix[8]arene. Spectroscopic studies in solution and in the solid state", *Polyhedron*, 123, 75–89.

Ramírez F. de M., Serrano-Valero E., Varbanov S., 2020, "Octaphosphinoylated para-*tert*-butylcalix[8]arene as an extracting agent for uranyl ions in an acidic nitrate medium: study of the extracted uranyl calixarene compound", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 323, 651–662.

Ramírez F. de M., *et. al.*, 2022, resultados no publicados.

Ramírez F. de M., Somera-Palacios I. M., *et. al.*, 2023, resultados no publicados.

Ronda C. R., 2008, "Luminescence: From theory to applications", editorial Wiley-VCH Verlag, Reino Unido.

Sáez R. y Caro P., 1998, "Rare Earths", 1° edición, editorial Complutense, Madrid, España.

Sainz-Gonzalo, F. J., Casimiro, M., Popovici, C., Rodríguez-Diéguez, A., Fernández-Sánchez, J. F., Fernández, I., López-Ortiz, F., Fernández-Gutiérrez, A., 2012, "Development of polymeric sensing films based on a tridentate bis(phosphinic amide)-phosphine oxide for detecting europium(III) in water" *Dalton Transactions*, 41(22), 6735–6748.

Seminara A., Rizzarelli E., 1980, "Trifluoromethanesulfonate as Noncoordinating Anion in Lanthanide Complexes", *Inorganica Chimica Acta*, 40, 249–256.

Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A., Novak M.A., 1993, "Magnetic bistability in a metal-ion cluster", *Nature* 365, 141.

Shahbazi S., Oldham C. J., Mullen A. D., Auxier II J. D. y Hall H. J., 2019, "Synthesis, thermogravimetric analysis and enthalpy determination of lanthanide β -diketonates", *Radiochimica Acta*, 0(0), 1-12.

Shavaleev N. M., Scopelliti R., Frédéric G., Bünzli J.-C.G., 2008, "Near-Infrared Luminescence of Nine-Coordinate Neodymium Complexes with Benzimidazole-Substituted 8-Hydroxyquinolines", *Inorganic Chemistry*. 47, 9055–9068.

Sievers R. E., Eisentraut K. J. y Springer, JR C. S., 1967, "Volatile Rare Earth Chelates of β -Diketones", *Lanthanide/Actinide Chemistry; Advances in Chemistry; American Chemical Society: Washington, DC*, 11, 141-154.

Silverstein R. M., Webster F. X., Kiemle D. J., 2005, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 7° edición, editorial John Wiley & Sons. Inc, Estados Unidos de América.

Singh K., Blümich B., 2016, "Compact NMR Spectroscopy with Shift Reagents", *Applied Magnetic Resonance*, 47, 10, 1135-1149.

Singh D., Nishal V., Bhagwan S., Saini K. R., Singh I., 2018, "Electroluminescent materials: Metal complexes of 8-hydroxyquinoline- A review", *Materials & design*, 156, 215–228.

Singh D., Bhagwan S., Dalal A., Nehra K., Saini R. K., Singh K., Kumar S., Singh I., 2020, "Synthesis and investigation of enhanced luminescence of Ln(III)-complexes containing fluorinated β -diketone and oxygen donor ancillary ligands for efficient advanced displays", *Journal of Luminescence*, 223, 117255.

Socrates G., 2001, "Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies", 3° edición, editorial Wiley & Sons, Sussex del Oeste, Inglaterra.

Skoog D. A., Holler F. J. y Crouch A. R., 2008, "Principios de análisis instrumental" sexta edición, editorial Cengage Learning, México.

Somera-Palacios I. M., Ramírez F. de M., Garza-Ortiz A., Camacho-Camacho C., Mondragón-Solórzano G. I., Moya-Cabrera M.-M., 2018, "Efecto del coligante 2,2,6,6-tetrametilheptanodionato en las propiedades fisicoquímicas de un complejo de erbio preparado *in situ* con el ligante quinolínico Base de Schiff biterbutilado", XXVIII Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN.

Somera Palacios Irery Michelle, 2019, "Efecto del coligante 2,2,6,6-tetrametilheptanodionato en las propiedades fisicoquímicas de un complejo de erbio preparado *in situ* con el ligante quinolinico Base de Schiff biterbutilado". Tesis profesional (Licenciatura). UAEMéx-ININ, Edo. de Méx.

Stuart B., 2004, "Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, Inc., Chichester.

Taha Z. A., Ajlouni A. M., Al-Hassan K. A., Hijazi A. K., Faiq A. B., 2011, "Syntheses, characterization, biological activity and fluorescence properties of bis-(salicylaldehyde)-1,3-propylenediimine Schiff base ligand and its lanthanide complexes", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 81, 317–323.

Tamboura F. B., Diouf O., Barry A. H., Gaye M., Sall A. S., 2012, "Dinuclear lanthanide(III) complexes with large-bite Schiff bases derived from 2,6-diformyl-4-chlorophenol and hydrazides: Synthesis, structural characterization and spectroscopic studies", *Polyhedron*, 43, 97–103

Tang J. y Zhang P., 2015, "Lanthanide single molecule magnets", editorial Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.

Teterin Y. A., Gagarin S. G., 1996, Inner valence molecular orbitals and the structure of X-ray photoelectron spectra, *Russian Chemical Reviews*, 65, 10, 825-847.

Teterin Y. A y Teterin A. Y., 2002, Structure of X-ray photoelectron spectra of lanthanide compounds, *Russian Chemical Reviews*, 71, 5, 347–381.

Thermo Fisher Scientific, Base de datos XPS, Tabla periódica. Revisado en línea 17/03/2023, <https://www.thermofisher.com/mx/es/home/materials-science/learning-center/periodic-table/halogen/fluorine.html>

Trubetskaya A., Jensen P. A., Jensen A. D., Glarborg P., Larsen F. H., Andersen M L., 2016, "Characterization of free radicals by electron spin resonance spectroscopy in biochars from pyrolysis at high heating rates and at high temperatures", *Biomass and Bioenergy*, 94, 117-129.

Utochnikova V. V., 2019, "The use of luminescent spectroscopy to obtain information about the composition and the structure of lanthanide coordination compounds", *Coordination Chemistry Reviews*, 398, 113006.

Van Deun R., Fias P., Nockemann P., Schepers A., Parac-Vogt T. N., Van Hecke K., Van Meervelt L., Binnemans K., 2004, "Rare-Earth Quinolinates: Infrared emitting molecular materials with a rich structural chemistry", *Inorganic Chemistry*, 43, 8461-8469.

Vicinelli V., Ceroni P., Maestri M., Balzani V., Gorka M., Vögtle F., 2002, Luminescent Lanthanide Ions Hosted in a Fluorescent Polylysine Dendrimer. Antenna-Like Sensitization of Visible and Near-Infrared Emission. *Journal of the American Chemical Society*, 124, 22, 6461–6468.

Vilchis Peralta Maribel, 2019, "Síntesis y estudio fisicoquímico de complejos de erbio formados con el ligante derivado quinolínico base de Schiff biterbutilado", Tesis Profesional (Licenciatura), ININ-UAEMéx, Facultad de Química, Edo. de México.

Wagner C. D., Riggs W. M., Davis L. E., Moulder J. F., Muilenberg G. E., 1979, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Minnesota, Estados Unidos de América.

a) Wang W.-M., Wang S.-Y., Zhang H.-X., Zhao B., Zou J.-Y., Gao H. L., Cui J.-Z., 2016, "Single-molecule magnet behavior of a dinuclear dysprosium compounds constructed by 8-hydroxyquinoline Schiff base and b-diketonate ligands", *Inorganica Chimica Acta*, 439, 106–110. **b)** Wang W.-M., Qiao W.-Z., Zhang H.-X., Wang S.-Y., Nie Y.-Y., Chen H.-M., Liu Z., Gao H.-L., Cui J.-Z., Zhao B., 2016, "Structures and magnetic properties of several phenoxo-O bridged dinuclear lanthanide complexes: Dy derivatives displaying substituent dependent magnetic relaxation behavior", *Dalton Transactions* 45, 8182-8191.

Wang C., Wang S., Bo L., Zhu T., Yang X., Zhang L., Jiang D., Chen H., Huang S., 2017, "Synthesis, crystal structures and NIR luminescence properties of binuclear lanthanide Schiff Base complexes", *Inorganic Chemistry Communications*, 85, 52–55

Wang W.-M., Liu H.-H., He L.-T., Han X.-R., Wu Z.-L., Ran Y.-G., Zou J.-Y., Fang M., 2017, "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.

Wang Z, Meijerink A., 2018, "Dye–Sensitized Downconversion", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9, 7, 1522–1526

Watts J. F., Wolstenholme J., 2003, "An Introduction of Surface Analysis by XPS and AES", Editorial John Wiley & Sons, Inglaterra.

Wei C., Sun B., Zhao Z., Cai Z., Liu J., Tan Y., Wei H., Liu Z., Bian Z., Huang C., 2020, "A Family of Highly Emissive Lanthanide Complexes Constructed with 6-(Diphenylphosphoryl)picolinate", *Inorganic Chemistry*, 59, 13, 8800–8808.

Weil J. A., Bolton J. R., 2007, "Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications", 2 edición, editorial John Wiley and Sons Inc., Hoboken, New Jersey.

Weisman, S. I., 1942, "Intramolecular Energy Transfer: The Fluorescence of Complexes of Europium", *Journal of Chemical Physics*, 10, 214–217.

- Williams D. H., Fleming I., 1980, "Spectroscopic methods in organic chemistry", 3° edición, editorial McGraw-Hill.
- Wong K.-L., Bünzli J.-C. G., Tanner P. A., 2020, "Quantum yield and brightness", *Journal of Luminescence*, 224, 117256, 1–26.
- Worsfold P.J., 2005, "Spectrophotometry | Overview", *Encyclopedia of Analytical Science*, segunda edición, 318–321.
- Wu D.-F., Liu Z., Ren P., Liu X.-H., Wang N., Cui J.-Z., Gao H. L., 2019, "A new family of dinuclear lanthanide complexes constructed from an 8-hydroxyquinoline Schiff base and β -diketone: magnetic properties and near-infrared luminescence", *Dalton Transactions*, 48, 1392–1403.
- Yuan B., Tao J., Wang F., Zhu C., Li M., Yang X., 2020, "Construction of NIR luminescent nanoscale lanthanide complexes with new flexible Schiff base ligands" *Journal of Rare Earths*, 38, 143–147.
- Yousif E., Majeed A., Al-Sammarrae K., Salih N., Salimon J., Abdullah B. 2013, "Metal complexes of Schiff base: Preparation, characterization and antibacterial activity" *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 1639–1644.
- Zhang L.; Hu H. F., 2002, "The effect of OH⁻ on IR emission of Nd³⁺, Yb³⁺ and Er³⁺ doped tetraphosphate glasses", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63, 575–579
- Zhang Q., Yang X., Deng R., Zhou L., Yu Y. and Li Y., 2019, "Synthesis and near infrared luminescence properties of a series of lanthanide complexes with POSS modified ligands", *Molecules*, 24,1253, 1—10.
- Zhong Y., Si L., He H., Sykes, A. G., 2011, "BODIPY chromophores as efficient green light sensitizers for lanthanide-induced near-infrared emission", *Dalton Transactions*, 40, 11389–11395.
- Zhou J., Liu Q., Feng W., Sun Y., Li F., 2015, "Upconversion Luminescent Materials: Advances and Applications", *Chemical Reviews*, 115, 395–465.
- Zhong Y., Dai H., 2020, "A mini-review on rare-earth down-conversion nanoparticles for NIR-II imaging of biological systems", *Nano Research*, 13, 1281–1294.

Anexo I

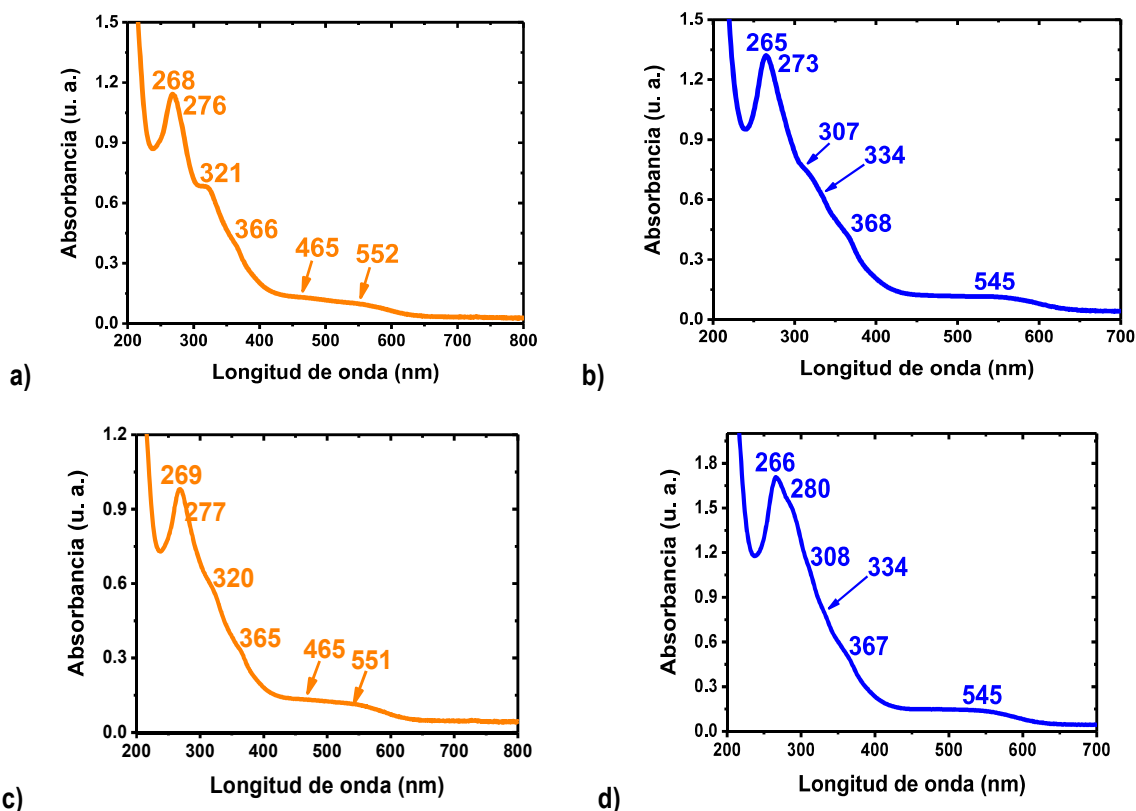
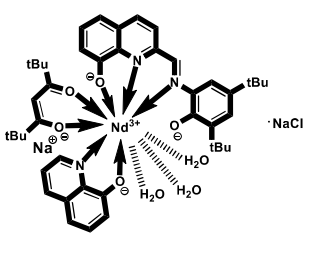
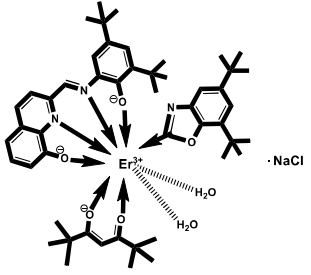


Fig. A1.1 Espectros de absorción UV-Vis a temperatura ambiente en acetonitrilo de los compuestos de coordinación puros por extracción **a) 1a** (1.64×10^{-4} M) y **b) 2a** (1.63×10^{-4} M) y por lavados **c) 1b** (1.53×10^{-4} M) y **d) 2b** (1.87×10^{-4} M).

Tabla A1.1 Longitudes de onda máxima de absorción, absorbancias y coeficientes de absorción molar de los complejos **1b** (1.53×10^{-4} M) y **2b** (1.87×10^{-4} M) en acetonitrilo.

| Molécula | Longitud de onda (nm) | Absorbancia | Coefficiente de absorción molar (ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$) |
|--|-----------------------|-------------|--|
|  1b C ₄₄ H ₅₁ O ₅ N ₃ NdNa·NaCl·3H ₂ O | 269 | 0.9746 | 6370 |
| | 277 ^h | 0.8786 | 5742 |
| | 320 ^h | 0.5798 | 3790 |
| | 365 ^h | 0.3243 | 2120 |
| | 465 ^h | 0.1324 | 865 |
| | 551 | 0.1121 | 733 |

| | | | |
|--|------------------|--------|------|
|  <p>2b C₅₀H₆₆O₅N₃Er·NaCl·2H₂O</p> | 266 | 1.7004 | 9093 |
| | 280 ^h | 1.5655 | 8372 |
| | 308 ^h | 1.1310 | 6048 |
| | 334 ^h | 0.7765 | 4152 |
| | 367 ^h | 0.4730 | 2529 |
| | 545 | 0.1426 | 763 |

^h señal que se manifiesta como hombro

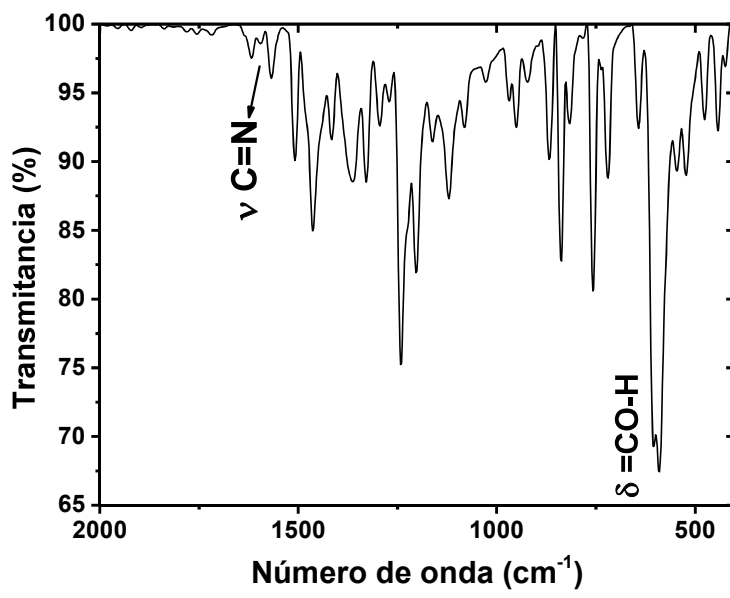
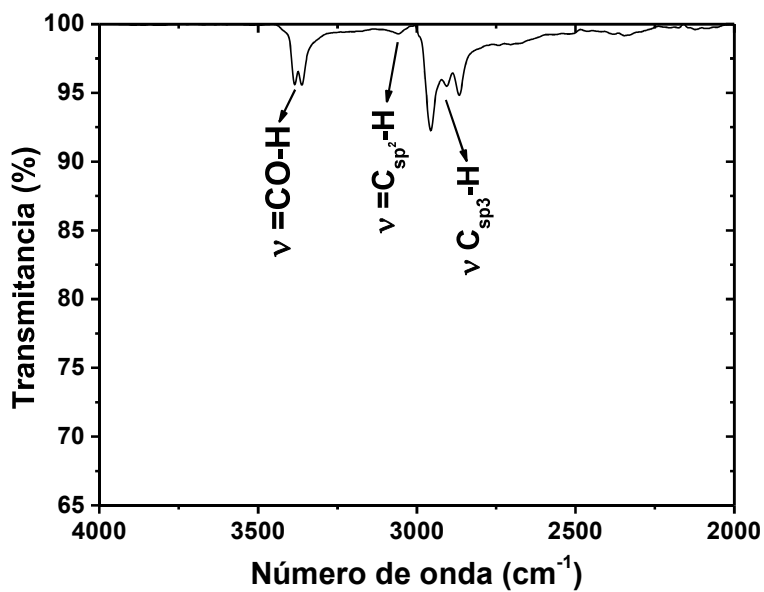


Fig. A1.2 Espectros IR del ligante L2 en las regiones parciales a) 4000-2000 cm^{-1} y b) 2000-400 cm^{-1} ,

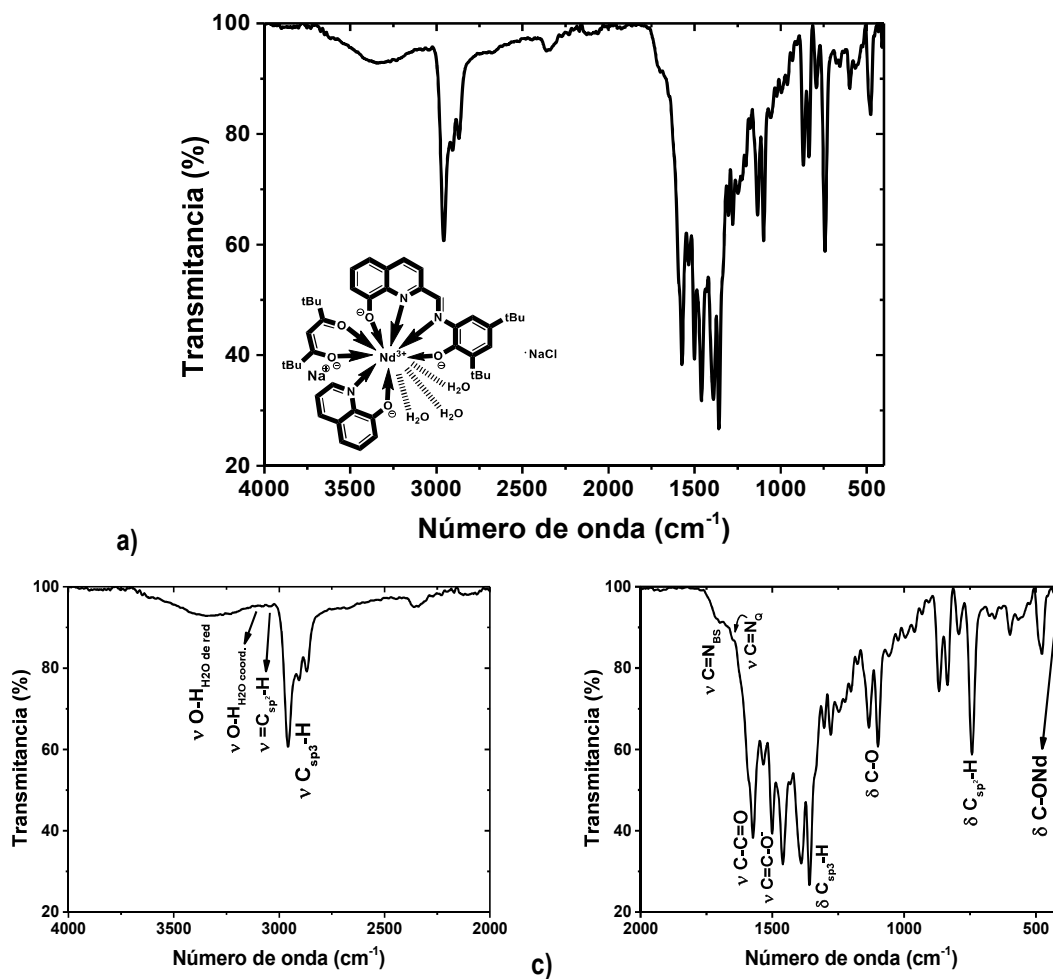
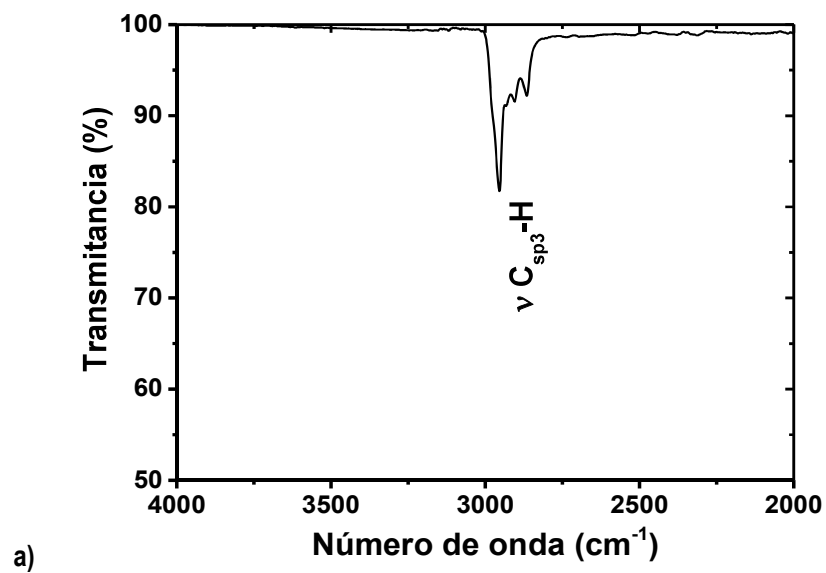


Fig. A1.3 Espectro IR del complejo **1b** en las regiones a) 4000-400 cm^{-1} , b) 4000-2000 cm^{-1} y c) 2000-400 cm^{-1} .



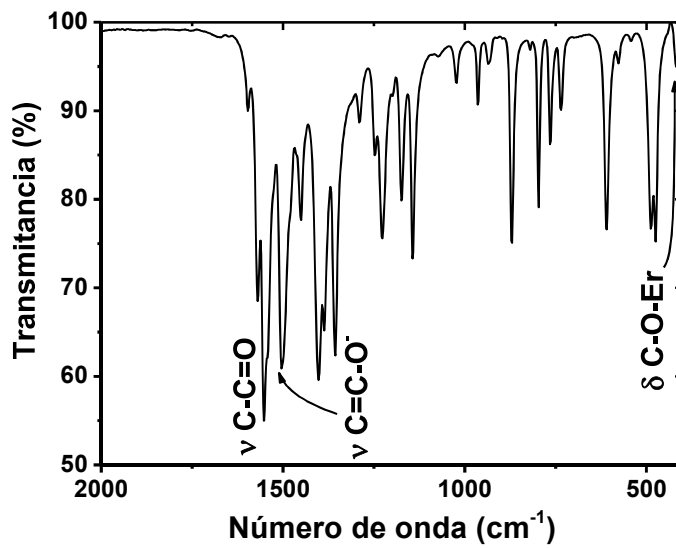


Fig. A1.4 Espectros IR del Er-Coligante en las regiones parciales a) 4000-2000 cm^{-1} y b) 2000-400 cm^{-1} ,

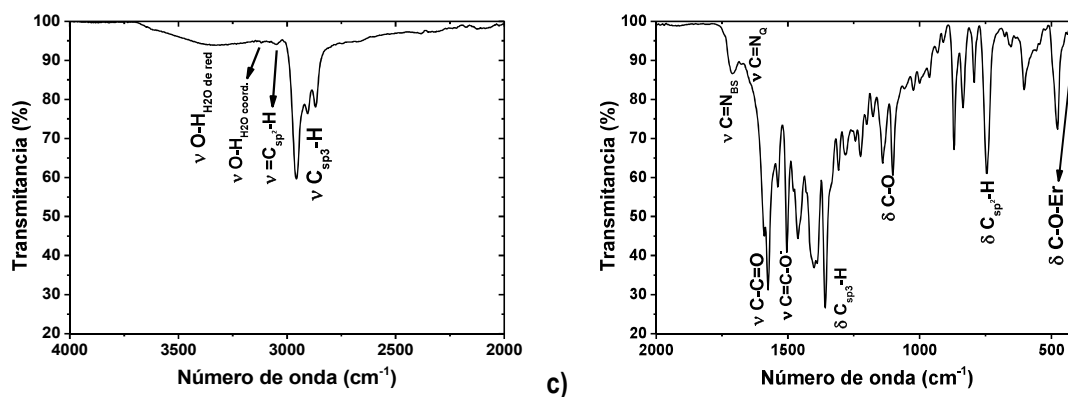
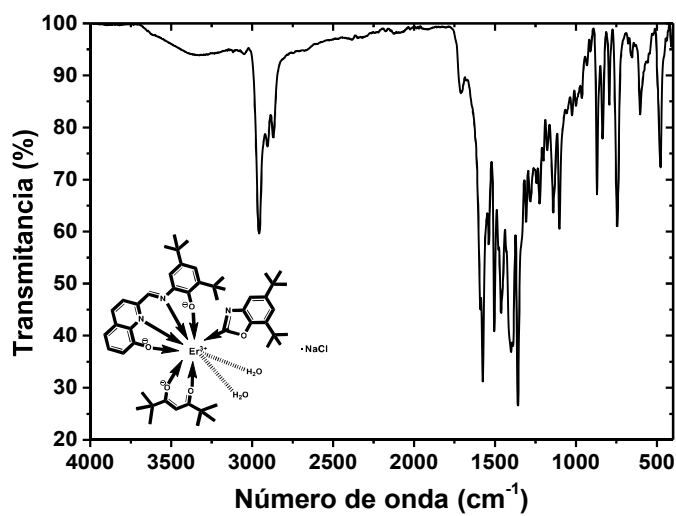


Fig. A1.5 Espectro IR del complejo **2b** en las regiones a) 4000-400 cm^{-1} , b) 4000-2000 cm^{-1} y c) 2000-400 cm^{-1} .

Tabla A1.2 Principales datos del análisis TGA y DSC del Nd-Coligante.

| TGA | | | | | | DSC | | |
|--|-----------------------------|--------|------------------------------------|------------------------------|-------|---------|-----------------------------------|--|
| Molécula | Peso porcentual perdido (%) | | Fracción molecular perdida (g/mol) | Peso porcentual residual (%) | | T (°C) | T (°C) | Proceso |
| | Teór. | Exp. | | Teór. | Exp. | | | |
| Molécula inicial PM= 694.04 g/mol C₃₃H₅₇NdO₆ | | | | 100 | 100 | | | |
| Pérdida de molécula de agua H₂O de la molécula inicial | 2.60 | 2.075 | 18.0153 | | | 183.16 | 49.99 63.61 212.42 221.0 | Exotérmico Endotérmico Endotérmico Exotérmico |
| Fracción molecular residual C₃₃H₅₅NdO₅ 676.03g/mol | | | | 97.41 | 97.93 | 277.49 | 286.57 | Endotérmico |
| Fracción molecular perdida C₃₃H₅₅NdO₅ | 97.41 | 107.30 | 676.03 | | | 183-329 | | |
| Ganancia en pérdida COCl | 9.14 | 11.5 | 63.46 | | | 183-480 | | |
| Pérdida total C₃₃H₅₇NdO₆·COCl | 109.14 | 111.5 | 757.5 | | | 75-480 | | |

Tabla A1.3 Principales datos del análisis TGA y DSC del complejo 1a.

| TGA | | | | | | DSC | | |
|--|-----------------------------|-------|------------------------------------|------------------------------|-------|----------|--------|-----------------------------|
| Molécula | Peso porcentual perdido (%) | | Fracción molecular perdida (g/mol) | Peso porcentual residual (%) | | T (°C) | T (°C) | Proceso |
| | Teór. | Exp. | | Teór. | Exp. | | | |
| Molécula inicial PM= 981.61 g/mol C₄₄H₅₁O₅N₃NdNa·NaCl·3H₂O | | | | 100 | 100 | | | |
| Fracción molecular perdida C₁₅H₂₈O₂·3H₂O | 29.99 | 29.52 | 294.43 | | | 50-682 | | Sugiere proceso endotérmico |
| Fracción molecular residual C₂₉H₂₃O₃N₃NdNa·NaCl 687.18 g/mol | | | | 70.00 | 70.48 | | | |
| Fracción molecular perdida Na | 2.35 | 1.492 | 22.99 | | | 725-1000 | | Sugiere proceso endotérmico |

| | | | | | | | |
|--|-------|-------|--------|-------|--------|--|--|
| Fración molecular residual C₂₉H₂₃O₃N₃NdNa·Cl | | | 67.66 | 68.99 | | | |
| Pérdida total C₁₅H₂₈O₂Na·3H₂O | 32.34 | 31.01 | 317.42 | | 50-970 | | |

Tabla A1.4 Principales datos del análisis TGA y DSC del complejo 1b.

| TGA | | | | | DSC | | | |
|--|-----------------------------|-------|-----------------------------------|------------------------------|-------|----------|--------|-----------------------------|
| Molécula | Peso porcentual perdido (%) | | Fración molecular perdida (g/mol) | Peso porcentual residual (%) | | T (°C) | T (°C) | Proceso |
| | Teór. | Exp. | | Teór. | Exp. | | | |
| Molécula inicial PM= 981.61 g/mol C₄₄H₅₁O₅N₃NdNa·NaCl·3H₂O | | | | 100 | 100 | | | |
| Fración molecular perdida C₄H₉·3H₂O | 11.32 | 9.865 | 111.16 | | | 50-352 | <100 | Sugiere proceso endotérmico |
| Fración molecular residual C₄₀H₄₂O₅N₃NdNa·NaCl 870.45 g/mol | | | | 88.68 | 90.14 | | | |
| Fración molecular perdida C₇H₁₀O₂ | 12.85 | 13.15 | 126.15 | | | 352-563 | | |
| Fración molecular residual C₃₃H₃₂O₃N₃NdNa·NaCl 744.30 g/mol | | | | 67.66 | 68.99 | | | |
| Fración molecular perdida C₄H₉ | 5.82 | 2.193 | 57.11 | | | 563-771 | | |
| Fración molecular residual C₂₉H₂₃O₃N₃NdNa·NaCl 687.18 g/mol | | | | 70.00 | 74.79 | | | |
| Fración molecular perdida Na | 2.34 | 4.624 | 22.99 | | | 771-1000 | | |
| Fración molecular residual C₂₉H₂₃O₃N₃Nd·NaCl 664.19 g/mol | | | | 67.66 | 70.17 | | | |
| Pérdida total C₁₅H₂₈O₂Na·3H₂O | 32.34 | 29.84 | 317.42 | | | 50-1000 | | |

Tabla A1.5 Principales datos del análisis TGA y DSC del complejo 2a.

| TGA | | | | | DSC | | | |
|---|-----------------------------|--------|------------------------------------|------------------------------|--------|---------|--------|-----------------------------|
| Molécula | Peso porcentual perdido (%) | | Fracción molecular perdida (g/mol) | Peso porcentual residual (%) | | T (°C) | T (°C) | Proceso |
| | Teór. | Exp. | | Teór. | Exp. | | | |
| Molécula inicial PM= 1050.81 g/mol C₅₀H₆₆ErN₃O₅·2H₂O·NaCl | | | | 100 | 100 | | | |
| Fracción molecular perdida C₁₉H₃₇O₂·2H₂O | 31.74 | 29.27 | 333.53 | | | 50-700 | ~100 | Sugiere proceso endotérmico |
| Fracción molecular residual C₃₁H₂₉ErN₃O₃ NaCl 717.28 g/mol | | | | 68.26 | 70.73 | | | |
| Fracción molecular perdida C₆H₂ | 7.05 | 5.905 | 74.08 | | | 730-970 | | |
| Fracción molecular residual C₂₅H₂₇ErN₃O₃·NaCl 643.20 g/mol | | | | 61.21 | 64.825 | | | |
| Pérdida total C₂₅H₃₉O₂·2H₂O | 38.78 | 35.175 | 407.61 | | | 50-970 | | |

Tabla A1.6 Principales datos del análisis TGA y DSC del complejo 2b.

| TGA | | | | | DSC | | | |
|---|-----------------------------|--------|------------------------------------|------------------------------|-------|---------|--------|-----------------------------|
| Molécula | Peso porcentual perdido (%) | | Fracción molecular perdida (g/mol) | Peso porcentual residual (%) | | T (°C) | T (°C) | Proceso |
| | Teór. | Exp. | | Teór. | Exp. | | | |
| Molécula inicial PM= 1050.81 g/mol C₅₀H₆₆ErN₃O₅·2H₂O·NaCl | | | | 100 | 100 | | | |
| Fracción molecular perdida C₈H₁₈·2H₂O | 14.30 | 12.57 | 150.26 | | | 50-315 | ~100 | Sugiere proceso endotérmico |
| Fracción molecular residual C₄₂H₄₈ErN₃O₅ NaCl 900.55 g/mol | | | | 85.70 | 87.43 | | | |
| Fracción molecular perdida C₁₈H₂₂O₃N | 28.58 | 25.148 | 300.37 | | | 315-572 | | |

| | | | | | | | | |
|---|-------|-------|--------|-------|-------|----------|--|--|
| Fracción molecular residual C₂₄H₂₆ErN₂O₂·NaCl 726.33 g/mol | | | | 57.12 | 62.28 | | | |
| Pérdida total C₂₆H₄₀O₃N·2H₂O | 42.88 | 37.73 | 450.63 | | | 572-1000 | | |

Tabla A1.7 Principales datos del análisis TGA y DSC de Yb-FOD

| Molécula | TGA | | | | | DSC | | |
|--|-----------------------------|--------|------------------------------------|------------------------------|-------|---------|--------------------|---|
| | Peso porcentual perdido (%) | | Fracción molecular perdida (g/mol) | Peso porcentual residual (%) | | T (°C) | T (°C) | Proceso |
| | Teór. | Exp. | | Teór. | Exp. | | | |
| Molécula inicial PM= 1076.58 g/mol C₃₀H₃₀O₆YbF₂₁·H₂O | | | | 100 | 100 | | | |
| Pérdida de una molécula de agua H₂O | 1.67 | 1.11 | 18.0153 | | | <100 | ~60 ~95 ~105 | Endotérmico Endotérmico Endotérmico |
| Fracción molecular residual C₃₀H₃₀O₆YbF₂₁ 1058.56 g/mol | | | | 98.33 | 98.89 | | | |
| Fracción molecular perdida C₃₀H₃₀O₆YbF₂₁ | 98.33 | 102.9 | 1058.56 | | | 178.68 | ~160 182.72 | Endotérmico Exotérmico |
| Ganancia en pérdida COF₂ COF | 10.50 | 8.19 | 113.015 | | | | | |
| Pérdida total C₃₀H₃₀O₆YbF₂₁·H₂O·COF₂COF | 110.50 | 108.19 | 1189.60 | | | 70-1000 | | |

Tabla A1.8 Principales datos del análisis TGA y DSC del complejo 3.

| Molécula | TGA | | | | | DSC | | |
|---|-----------------------------|-------|------------------------------------|------------------------------|------|--------|--------|-------------|
| | Peso porcentual perdido (%) | | Fracción molecular perdida (g/mol) | Peso porcentual residual (%) | | T (°C) | T (°C) | Proceso |
| | Teór. | Exp. | | Teór. | Exp. | | | |
| Molécula inicial PM= 1208.71 g/mol C₄₄H₄₆YbN₂F₁₄O₆Na·H₂O·1/4CHCl₃ | | | | | | | | |
| Fracción molecular perdida H₂O + 1/4CHCl₃ | 3.96 | 8.061 | 47.86 | | | 50-150 | <100 | Endotérmico |

| | | | | | | | | |
|---|--------|--------|---------|-------|-------|----------|------|-------------|
| Molécula residual C₄₄H₄₆YbN₂F₁₄O₆Na 1160.85 g/mol | | | | 96.04 | 91.94 | | | |
| Fracción molecular perdida C₂₀H₂₀O₄F₁₄ | 48.84 | 49.48 | 590.35 | | | 150-330 | | |
| Fracción molecular residual C₂₄H₂₆YbN₂O₂Na 570.51 g/mol | | | | 47.20 | 42.46 | | | |
| Fracción molecular perdida C₉H₅ON | 11.93 | 12.10 | 144.15 | | | 330-400 | | |
| Fracción molecular residual C₁₅H₂₁YbNONa 427.36 g/mol | | | | 35.27 | 30.36 | | | |
| Fracción molecular perdida C₈H₁₈ | 9.45 | 11.54 | 114.23 | | | 400-555 | ~580 | Endotérmico |
| Fracción molecular residual C₇H₃YbNONa 313.13 g/mol | | | | 25.82 | 18.82 | | | |
| Fracción molecular perdida C₇H₃N | 8.37 | 5.695 | 101.11 | | | 555-750 | | |
| Fracción molecular residual YbONa 212.03 g/mol | | | | 17.46 | 13.12 | | | |
| Fracción molecular perdida YbONa | 17.54 | 15.53 | 212.03 | | | 750-1000 | ~880 | Endotérmico |
| Ganancia en pérdida COCl | 5.25 | 2.4 | 63.46 | | | | | |
| Pérdida total C₄₄H₄₆YbN₂F₁₄O₆Na· H₂O·1/4CHCl₃+COCl | 105.25 | 102.40 | 1272.17 | | | 50-1000 | | |

Tabla A1.9 Principales datos del análisis TGA y DSC de Nd-triflato.

| Molécula | TGA | | | | T (°C) | DSC | | |
|----------|-----------------------------|------|------------------------------------|------------------------------|--------|--------|---------|------|
| | Peso porcentual perdido (%) | | Fracción molecular perdida (g/mol) | Peso porcentual residual (%) | | T (°C) | Proceso | |
| | Teór. | Exp. | | Teór. | | | | Exp. |
| | | | | | | | | |

| | | | | | | | |
|---|-------|-------|--------|-------|-------|--------------------|--------------------|
| Molécula inicial PM= 681.53 g/mol C₃O₉F₉NdS₃·5H₂O | | | | 100 | 100 | | |
| Fracción molecular pérdida 5H₂O + CF₃ | 23.34 | 19.40 | 159.08 | | | 50-170 | 83.85 Endotérmico |
| Fracción molecular residual C₂O₉F₆NdS₃ 522.44 g/mol | | | | 76.66 | 80.60 | | |
| Fracción molecular pérdida C₂F₇S₃O₆ | 50.80 | 48.53 | 346.21 | | | 330 463 1000 | 440.98 Endotérmico |
| Residuo NdO₂ 176.24g/mol | | | | 25.86 | 32.07 | | |
| Pérdida total C₃O₇F₉S₃·5H₂O | 74.14 | 67.93 | 505.29 | | | | |

Tabla A1.10 Principales datos del análisis TGA y DSC del complejo 4.

| Molécula | TGA | | | | T (°C) | DSC | | |
|--|-----------------------------|-------|------------------------------------|------------------------------|--------|---------|---------|------|
| | Peso porcentual perdido (%) | | Fracción molecular pérdida (g/mol) | Peso porcentual residual (%) | | T (°C) | Proceso | |
| | Teór. | Exp. | | Teór. | | | | Exp. |
| Molécula inicial PM= 1045.48 C₄₈H₅₃O₄N₄Nd·2H₂O· 1/2NaCF₃SO₃·1/2 NaCl | | | | 100 | 100 | | | |
| Fracción molecular pérdida 2H₂O·1/2CF₃ | 6.75 | 7.713 | 70.54 | | | 50-160 | | |
| Fracción molecular residual C₄₈H₅₃O₄N₄Nd· 1/2NaSO₃·1/2 NaCl 974.95 g/mol | | | | 93.25 | 92.29 | | | |
| Fracción molecular pérdida C₁₅H₂₂ON | 22.22 | 21.04 | 232.34 | | | 160-340 | | |
| Fracción molecular residual C₃₃H₃₁O₃N₃Nd· 1/2NaSO₃·1/2 NaCl 742.61 g/mol | | | | 71.03 | 71.25 | | | |

| | | | | | | | | |
|---|--------|-------|---------|-------|-------|----------|------|-------------|
| Fracción molecular perdida C₁₅H₂₁ON·1/2SO₃ | 25.96 | 23.44 | 271.37 | | | 340-480 | ~560 | Endotérmico |
| Fracción molecular residual C₁₈H₁₀O₂N₂Nd·1/2Na·1/2 NaCl 471.24 g/mol | | | | 45.07 | 47.81 | | | |
| Fracción molecular perdida C₉H₅ON·NaCl | 19.28 | 17.93 | 201.59 | | | 480-620 | ~640 | Endotérmico |
| Fracción molecular residual C₉H₅ONNd 287.38 g/mol | | | | 25.79 | 29.88 | | | |
| Fracción molecular perdida C₉H₅ON | 27.49 | 48.98 | 287.38 | | | 620-1000 | ~815 | Endotérmico |
| Ganancia en pérdida COCl₂ COCl | 15.53 | 19.1 | 162.38 | | | | | |
| Pérdida total C₄₈H₅₃O₄N₄Nd·2H₂O·1/2NaCF₃SO₃·1/2 NaCl·COCl₂ COCl | 115.53 | 119.1 | 1207.86 | | | 50-1000 | | |

Tabla A1.11 Principales datos del análisis TGA y DSC de Er-triflato.

| Molécula | TGA | | | | | DSC | | |
|---|-----------------------------|--------|------------------------------------|------------------------------|-------|-----------------|-----------------|--------------------------|
| | Peso porcentual perdido (%) | | Fracción molecular perdida (g/mol) | Peso porcentual residual (%) | | T (°C) | T (°C) | Proceso |
| | Teór. | Exp. | | Teór. | Exp. | | | |
| Molécula inicial PM= 704.55 g/mol C₃O₉F₉ErS₃·5H₂O | | | | | | | | |
| Fracción molecular perdida 5H₂O | 12.79 | 14.974 | 90.08 | | | 50-80 80-175 | 56.61 139.34 | Exotérmico Exotérmico |
| Fracción molecular residual C₃O₉F₉ErS₃ 614.47 g/mol | | | | 87.21 | 85.03 | | | |
| Fracción molecular perdida C₂O₇F₉S₃ | 57.23 | 58.25 | 403.20 | | | 200-450 | 428.88 | Exotérmico |
| Fracción molecular residual ErO CO 211.27 g/mol | | | | 29.99 | 26.78 | | | |

| | | | | | | | | |
|--|-------|-------|--------|-------|--------|----------|--|--|
| Fracción molecular pérdida CO | 3.98 | 5.222 | 28.01 | | | 500-1000 | | |
| Residuo ErO | | | | 26.01 | 21.554 | | | |
| Pérdida total C₃O₈F₉S₃·5H₂O | 75.11 | 78.45 | 529.21 | | | 50-1000 | | |

Tabla A1.12 Principales datos del análisis TGA y DSC del complejo 5.

| Molécula | TGA | | | | T (°C) | DSC | | |
|--|-----------------------------|--------|------------------------------------|------------------------------|--------|----------|-------------------------------------|------|
| | Peso porcentual perdido (%) | | Fracción molecular perdida (g/mol) | Peso porcentual residual (%) | | T (°C) | Proceso | |
| | Teór. | Exp. | | Teór. | | | | Exp. |
| Molécula inicial PM=996.26 g/mol C₄₈O₄H₅₃N₄Er·2H₂O·1/4NaCF₃SO₃ | | | | 100 | 100 | | | |
| Fracción molecular perdida H₂O·1/4 CF₃ | 3.61 | 3.425 | 35.27 | | | 50-150 | ~100 Sugiere proceso endotérmico | |
| Fracción molecular residual C₄₈O₄H₅₃N₄Er·1/4 Na·1/4SO₃ 942.98 g/mol | | | | 96.39 | 96.58 | | | |
| Fracción molecular perdida C₁₁H₁₃ON | 17.91 | 20.473 | 175.23 | | | 150-400 | | |
| Fracción molecular residual C₃₃O₃H₃₁N₃Er·1/4 Na·1/4SO₃·C₄H₉ 767.76 g/mol | | | | 78.48 | 76.10 | | | |
| Fracción molecular perdida C₁₄H₂₀·1/4SO₃·C₄H₉ | 27.13 | 24.71 | 265.44 | | | 400-630 | ~600 Endotérmico | |
| Fracción molecular residual C₁₉O₃H₁₁N₃Er·1/4 Na | | | | 51.35 | 51.39 | | | |
| Fracción molecular perdida C₁₉O₃H₁₁N₃·1/4Na | 34.25 | 36.37 | 335.06 | | | 630-1000 | 800-1000 Endotérmico | |
| Residuo Er | | | | 17.10 | 15.022 | | | |

| | | | | | | | |
|--|-------|-------|--------|--|-------------|--|--|
| Pérdida total C₄₈O₄H₅₃N₄·H₂O· 1/4NaCF₃SO₃ | 82.90 | 84.98 | 810.99 | | 50- 1000 | | |
|--|-------|-------|--------|--|-------------|--|--|

Tabla A1.13 Principales datos del análisis TGA y DSC de Yb-triflato.

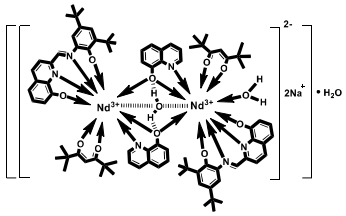
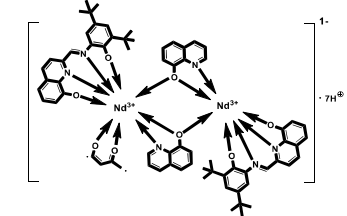
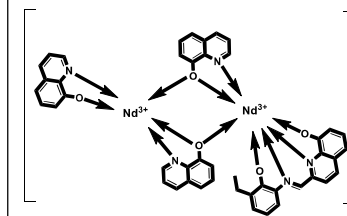
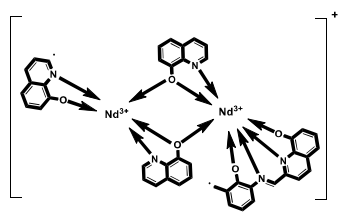
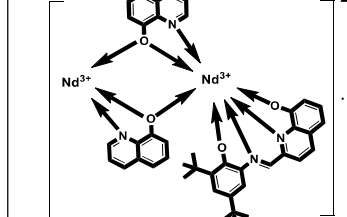
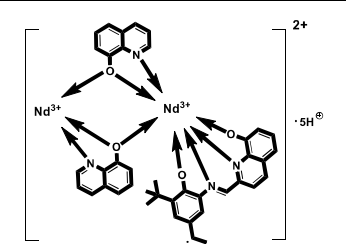
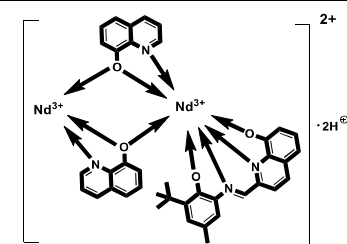
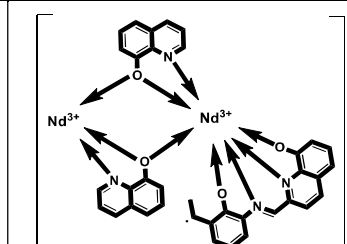
| Molécula | TGA | | | | | DSC | | |
|---|-----------------------------|-------|------------------------------------|------------------------------|--------------|--------|--------------------------|---------|
| | Peso porcentual perdido (%) | | Fracción molecular perdida (g/mol) | Peso porcentual residual (%) | | T (°C) | T (°C) | Proceso |
| | Teór. | Exp. | | Teór. | Exp. | | | |
| Molécula inicial PM= 710.33 g/mol C₃O₉F₉YbS₃·5H₂O | | | | | | | | |
| Fracción molecular perdida 5H₂O | 12.68 | 12.70 | 90.08 | | 50-95 | 67.71 | Exotérmico Exotérmico | |
| Fracción molecular residual C₃O₉F₉YbS₃ 620.25 g/mol | | | | 87.32 | 87.30 | | | |
| Fracción molecular perdida SO | 6.77 | 6.77 | 48.07 | | 95- 150 | 140.34 | Exotérmico | |
| Fracción molecular residual C₃O₈F₉YbS₂ 572.18 g/mol | | | | 80.55 | 80.53 | | | |
| Fracción molecular perdida C₃O₈F₆S₂ | 56.19 | 61.69 | 399.15 | | 300 -1000 | 441.99 | Exotérmico | |
| Residuo Yb 173.04 g/mol | | | | 24.36 | 18.84 | | | |
| Pérdida total C₃O₉F₉S₃·5H₂O | 75.64 | 81.16 | 537.29 | | 50- 1000 | | | |

Tabla A1.14 Principales datos del análisis TGA y DSC del complejo 6.

| Molécula | TGA | | | | | DSC | | |
|---|-----------------------------|------|------------------------------------|------------------------------|------|--------|--------|---------|
| | Peso porcentual perdido (%) | | Fracción molecular perdida (g/mol) | Peso porcentual residual (%) | | T (°C) | T (°C) | Proceso |
| | Teór. | Exp. | | Teór. | Exp. | | | |
| Molécula inicial C₄₈H₅₂YbN₄O₄Na·2 H₂O·1/4NaCF₃SO₃ PM= 1024.03 g/mol | | | | 100 | 100 | | | |

| | | | | | | | |
|---|-------|-------|--------|-------|----------|----------|-----------------------------|
| Fracción molecular perdida 2H₂O·1/4CF₃ | 5.20 | 6.35 | 53.28 | | 50-160 | ~100 | Sugiere proceso endotérmico |
| Fracción molecular residual C₄₈H₅₂YbN₄O₄Na·1/4Na·1/4SO₃ 970.74 g/mol | | | | 94.80 | 93.65 | | |
| Fracción molecular perdida C₉H₅ON·1/4SO | 15.93 | 11.82 | 163.16 | | 160-330 | | |
| Fracción molecular residual C₃₉H₄₇YbN₃O₃Na·1/4Na 807.59 g/mol | | | | 78.86 | 81.83 | | |
| Fracción molecular perdida C₁₅H₂₁ON | 17.01 | 19.55 | 174.22 | | 330-500 | ~500 | Endotérmico |
| Fracción molecular residual C₂₈H₂₆YbN₂O₂Na·1/4Na·C₄H₉ 633.37 g/mol | | | | 61.85 | 62.28 | | |
| Fracción molecular perdida C₈H₁₈ | 11.15 | 10.36 | 114.23 | | 500-600 | ~600 | Endotérmico |
| Fracción molecular residual C₂₀H₁₇YbN₂O₂Na·1/4Na 519.14 g/mol | | | | 50.70 | 51.92 | | |
| Fracción molecular perdida C₂₀H₁₇N₂O₂Na·1/4Na | 33.80 | 35.74 | 346.10 | | 600-1000 | 800-1000 | Endotérmico |
| Residuo Yb 173.04 g/mol | | | | 16.90 | 16.18 | | |
| Pérdida total C₄₈H₅₂N₄O₄Na·2H₂O·1/4NaCF₃SO₃ | 83.10 | 83.83 | 850.99 | | 50-1000 | | |

Tabla A1.15 Iones y fragmentos moleculares del complejo 1 y sus masas (m/z) encontradas en su espectro ESI-MS.

| | | | | | |
|---|--------------|---|--------------|--|--------------|
| Ion molecular del dímero del complejo 1 solvatado | | Fragmento A del ion molecular del dímero del complejo 1 | | Fragmento B del ion molecular del dímero del complejo 1 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 1786.5924 | 1782.5987 | 1408.3566 | 1408.4123 | 1009.0793 | 1009.7575 |
|  | |  | |  | |
| Fragmento C del ion molecular del dímero del complejo 1 | | Fragmento D del ion molecular del dímero del complejo 1 | | Fragmento E del ion molecular del dímero del complejo 1 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 987.0010 | 986.5308 | 965.0167 | 965.7257 | 947.1126 | 947.5966 |
|  | |  | |  | |
| Fragmento F del ion molecular del dímero del complejo 1 | | Fragmento G del ion molecular del dímero del complejo 1 | | Fragmento H del ion molecular del dímero del complejo 1 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 921.0969 | 921.6988 | 903.0500 | 903.5718 | 859.9952 | 859.5427 |
|  | |  | |  | |
| Monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 1 | | Fragmento A del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 1 | | Fragmento B del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 1 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 815.2593 | 815.5157 | 771.1967 | 771.4890 | 729.1497 | 727.4635 |

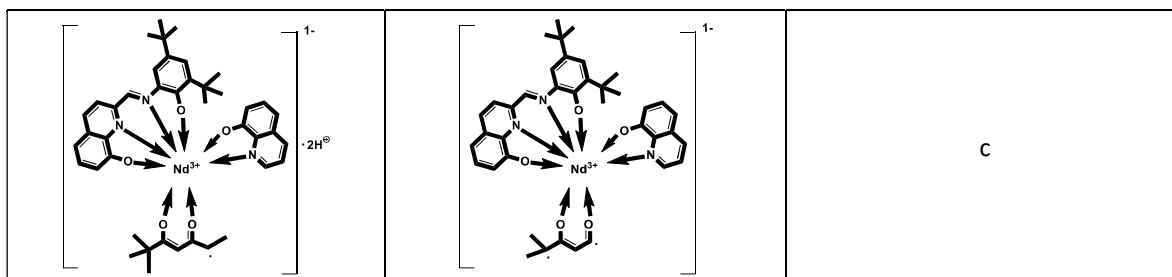
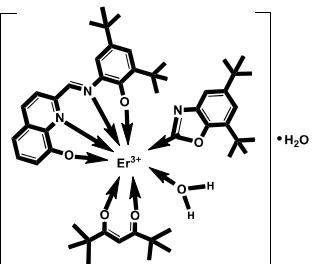
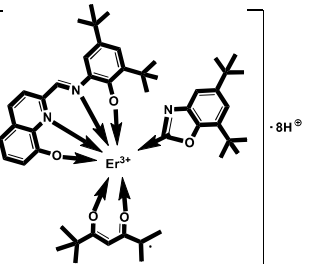
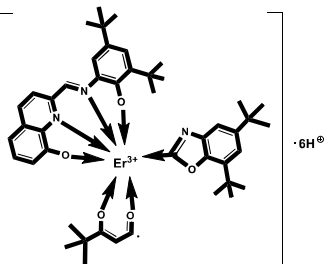
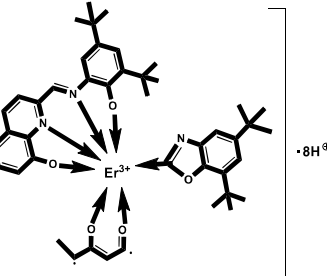
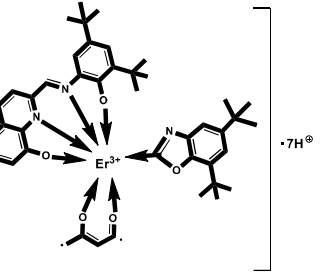
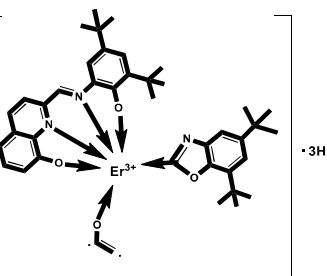


Tabla A1.16 Iones y fragmentos moleculares del complejo **2** y sus masas (*m/z*) encontradas en su espectro ESI-MS.

| Complejo 2 hidratado | | Fragmento A del ion molecular del complejo 2 | | Fragmento B del ion molecular del complejo 2 | |
|---|---|---|--------------|--|--------------|
| Relación (<i>m/z</i>) | | Relación (<i>m/z</i>) | | Relación (<i>m/z</i>) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 990.4517 | 991 | 947.4333 | 947.5953 | 903.4071 | 903.5679 |
|  |  |  | | | |
| Fragmento C del ion molecular del complejo 2 | | Fragmento D del ion molecular del complejo 2 | | Fragmento E del ion molecular del complejo 2 | |
| Relación (<i>m/z</i>) | | Relación (<i>m/z</i>) | | Relación (<i>m/z</i>) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 875.3758 | 875.5159 | 859.3445 | 859.5428 | 815.3182 | 815.5162 |
|  |  |  | | | |
| Fragmento F del ion molecular del complejo 2 | | Fragmento G del ion molecular del complejo 2 | | | |
| Relación (<i>m/z</i>) | | Relación (<i>m/z</i>) | | | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | | |
| 771.2920 | 771.4894 | 727.2995 | 727.4638 | | |

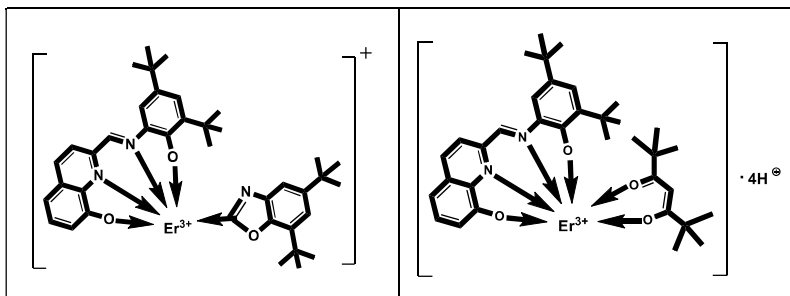


Tabla A1.17 Iones y fragmentos moleculares del complejo **3** y sus masas (m/z) encontradas en su espectro ESI-MS.

| Ion molecular del dímero del complejo 3 | | Fragmento A del ion molecular del dímero del complejo 3 | | Fragmento B del ion molecular del dímero del complejo 3 | |
|--|--------------|--|--------------|---|--------------|
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 2340.4943 | 2340 | 1786.4404 | 1786.5284 | 1763.4506 | 1763.5351 |
| | | | | | |
| Fragmento C del ion molecular del dímero del complejo 3 | | Fragmento D del ion molecular del dímero del complejo 3 | | Fragmento E del ion molecular del dímero del complejo 3 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 1622.4343 | 1622.4339 | 1400.4039 | 1400.1570 | 1367.3335 | 1367.3767 |
| | | | | | |
| Fragmento F del ion molecular del dímero del complejo 3 | | Fragmento G del ion molecular del dímero del complejo 3 | | Monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 3 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Teórico | Teórico | Experimental |
| 1218.2945 | 1218.0793 | 1098.2922 | 1098.0872 | 1161.2419 | 1160.24 |
| | | | | | |

| | | | | | |
|--|--------------|--|--------------|--|--------------|
| Monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 3 | | Fragmento A del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 3 | | Fragmento B del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 3 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 1138.2521 | 1138.26 | 1123.2286 | 1123.1292 | 1082.1895 | 1082.1040 |
| | | | | | |
| Fragmento C del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 3 | | Fragmento D del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 3 | | Fragmento E del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 3 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 1035.1762 | 1032.565 | 1012.1865 | 1010.5811 | 920.2554 | 920.3214 |
| | | | | | |
| Fragmento F del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 3 | | Fragmento G del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 3 | | Fragmento H del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 3 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 889.2371 | 889.4568 | 843.1952 | 843.4117 | 774.2000 | 771.4887 |
| | | | | | |
| Fragmento I del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 3 | | | | | |
| Relación (m/z) | | | | | |
| Teórico | Experimental | | | | |
| 727.2267 | 727.4595 | | | | |

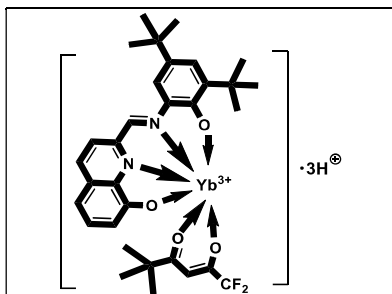


Tabla A1.18 Iones y fragmentos moleculares del complejo **4** y sus masas (m/z) encontradas en su espectro ESI-MS.

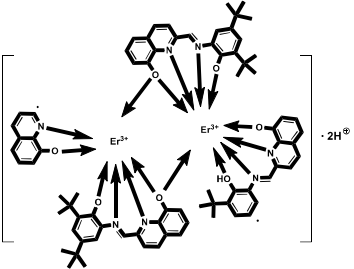
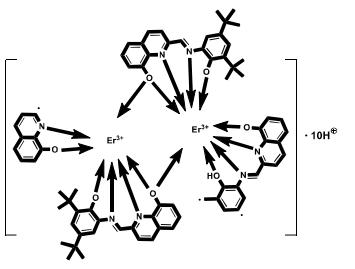
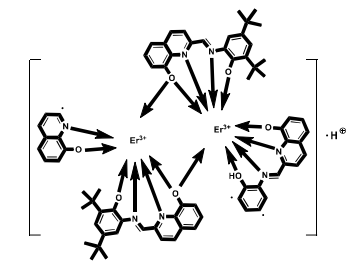
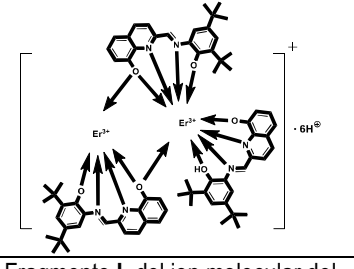
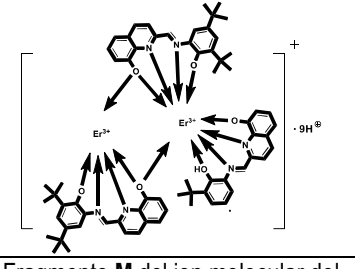
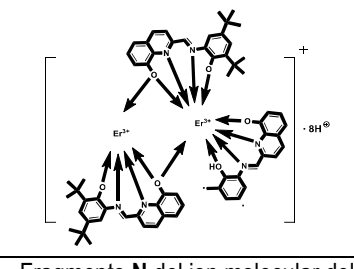
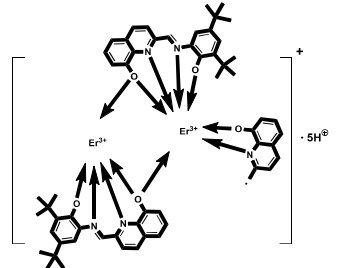
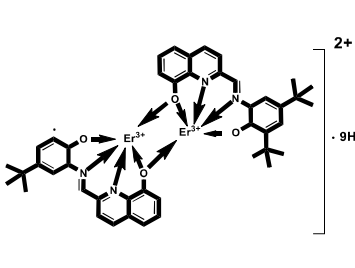
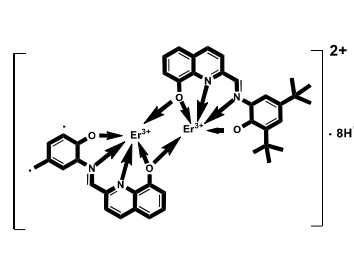
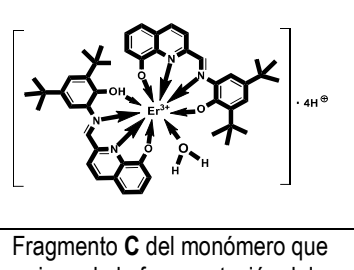
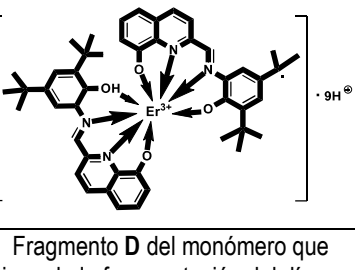
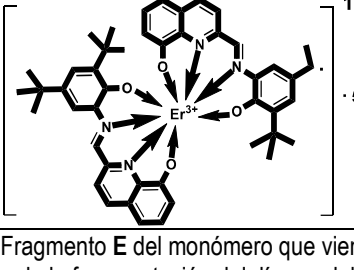
| Ion molecular del dímero del complejo 4 hidratado | | Fragmento A del ion molecular del dímero del complejo 4 | | Fragmento B del ion molecular del dímero del complejo 4 | |
|---|--------------|---|--------------|---|--------------|
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 1818.6499 | ~1818 | 1782.6288 | 1783.6119 | 1666.4723 | 1661.6919 |
| | | | | | |
| Fragmento C del ion molecular del dímero del complejo 4 | | Fragmento D del ion molecular del dímero del complejo 4 | | Fragmento E del ion molecular del dímero del complejo 4 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 1406.4137 | 1406.7721 | 1335.3276 | 1335.6038 | 1286.3198 | 1286.4823 |
| | | | | | |
| Fragmento F del ion molecular del dímero del complejo 4 | | Fragmento G del ion molecular del dímero del complejo 4 | | Fragmento H del ion molecular del dímero del complejo 4 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 1263.2338 | 1263.6979 | 1235.2025 | 1235.6926 | 1209.1868 | 1209.6793 |

| | | | | | |
|--|--|--|--------------|----------------|--------------|
| | | | | | |
| Fragmento I del ion molecular del dímero del complejo 4 | Fragmento J del ion molecular del dímero del complejo 4 | Fragmento K del ion molecular del dímero del complejo 4 | | | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 1163.1086 | 1163.6718 | 1032.2143 | 1032 | 1020.2143 | 1020.5659 |
| | | | | | |
| Fragmento L del ion molecular del dímero del complejo 4 | Fragmento M del ion molecular del dímero del complejo 4 | Fragmento N del ion molecular del dímero del complejo 4 | | | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 1005.1908 | 1005.5324 | 987.1439 | 986.5223 | 937.1282 | 937.5478 |
| | | | | | |
| Fragmento Ñ del ion molecular del dímero del complejo 4 | Fragmento O del ion molecular del dímero del complejo 4 | Monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 4 | | | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 909.0969 | 909.5163 | 888.0265 | 887.5095 | 807.2205 | 807.486 |
| | | | | | |
| Fragmento A del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 4 | Fragmento B del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 4 | Fragmento C del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 4 | | | |

| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|--------------|
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 794.2127 | 794.4371 | 766.1814 | 766.4066 | 720.1031 | 720.3949 |
| | | | | | |

Tabla A1.19 Iones y fragmentos moleculares del complejo **5** y sus masas (m/z) encontradas en su espectro ESI-MS.

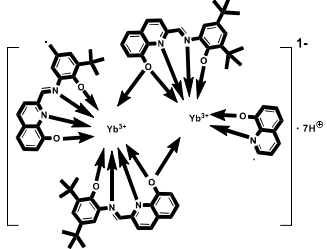
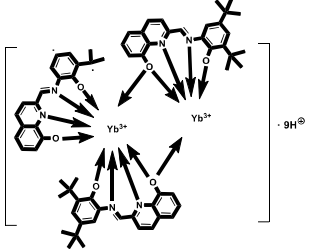
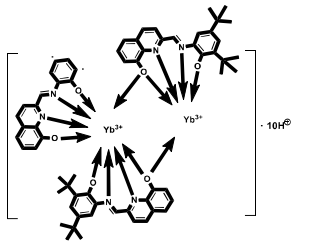
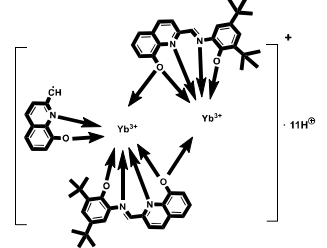
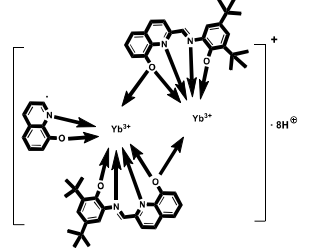
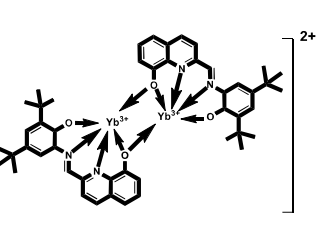
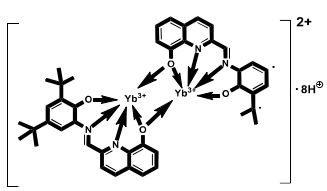
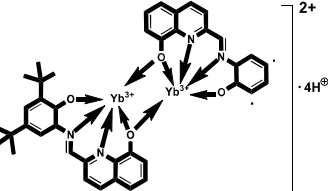
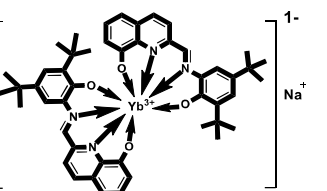
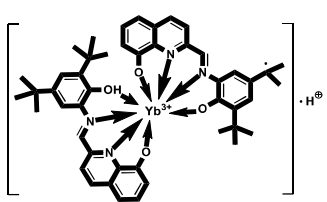
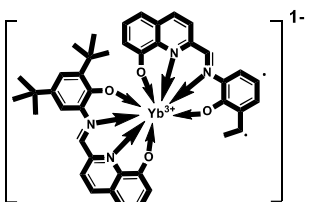
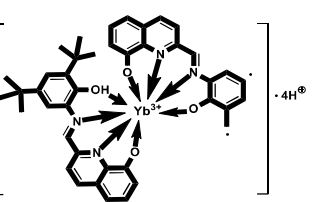
| Ion molecular del dímero del complejo 5 hidratado | | Fragmento A del ion molecular del dímero del complejo 5 | | Fragmento B del ion molecular del dímero del complejo 5 | |
|---|--------------|---|--------------|---|--------------|
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 1888.74 | 1889.69 | 1848.6845 | 1847 | 1830.6739 | 1829.6420 |
| | | | | | |
| Fragmento C del ion molecular del dímero del complejo 5 | | Fragmento D del ion molecular del dímero del complejo 5 | | Fragmento E del ion molecular del dímero del complejo 5 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 1707.5566 | 1707.5066 | 1604.5508 | 1604.9537 | 1563.5116 | 1563.3986 |
| | | | | | |
| Fragmento F del ion molecular del dímero del complejo 5 | | Fragmento G del ion molecular del dímero del complejo 5 | | Fragmento H del ion molecular del dímero del complejo 5 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 1543.449 | 1543.4141 | 1506.4412 | 1506.3575 | 1485.3708 | 1485.8518 |
| | | | | | |

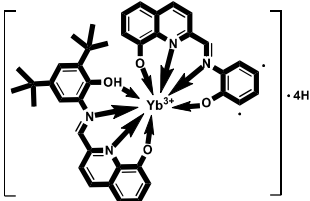
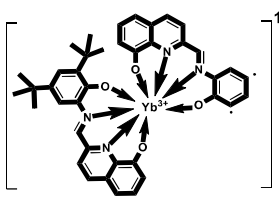
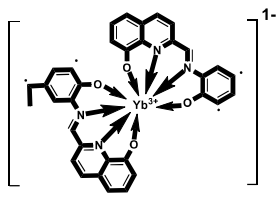
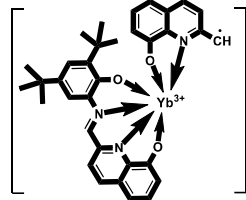
| | | | | | |
|---|--------------|---|--------------|---|--------------|
|  | |  | |  | |
| Fragmento I del ion molecular del dímero del complejo 5 | | Fragmento J del ion molecular del dímero del complejo 5 | | Fragmento K del ion molecular del dímero del complejo 5 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 1461.5136 | 1461.8359 | 1407.4667 | 1407.7678 | 1361.3884 | 1361.7214 |
|  | |  | |  | |
| Fragmento L del ion molecular del dímero del complejo 5 | | Fragmento M del ion molecular del dímero del complejo 5 | | Fragmento N del ion molecular del dímero del complejo 5 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 1241.3435 | 1241.6815 | 1032.2595 | 1032.5628 | 986.1812 | 986.5215 |
|  | |  | |  | |
| Monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 5 | | Fragmento A del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 5 | | Fragmento B del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 5 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 937.3788 | 937.5473 | 909.3839 | 909.5152 | 889.3213 | 889.4604 |
|  | |  | |  | |
| Fragmento C del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 5 | | Fragmento D del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 5 | | Fragmento E del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 5 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |

| 871.2744 | 871.444 | 843.2431 | 843.4121 | 813.1961 | 813.4708 |
|--|----------|--|--------------|----------|----------|
| | | | | | |
| Fragmento F del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 5 | | Fragmento G del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 5 | | | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | | |
| Experimental | Teórico | Teórico | Experimental | | |
| 807.2431 | 807.4846 | 720.256 | 720.4001 | | |
| | | | | | |

Tabla A1.20 Iones y fragmentos moleculares del complejo 6 y sus masas (m/z) encontradas en su espectro ESI-MS.

| Ion molecular del dímero del complejo 6 | Fragmento A del ion molecular del dímero del complejo 6 | | Fragmento B del ion molecular del dímero del complejo 6 | | |
|---|---|-----------|---|-----------|--------------|
| Relación (m/z) | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 1973.7234 | 1972.5851 | 1841.6495 | 1841.6397 | 1779.6363 | 1779.5641 |
| | | | | | |
| Fragmento C del ion molecular del dímero del complejo 6 | Fragmento D del ion molecular del dímero del complejo 6 | | Fragmento E del ion molecular del dímero del complejo 6 | | |
| Relación (m/z) | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 1718.5346 | 1718.5171 | 1676.4876 | 1676.4741 | 1598.4896 | 1598.3893 |
| | | | | | |

| | | | | | |
|---|--------------|--|--------------|---|--------------|
| Fragmento F del ion molecular del dímero del complejo 6 | | Fragmento G del ion molecular del dímero del complejo 6 | | Fragmento H del ion molecular del dímero del complejo 6 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 1575.3546 | 1575.4091 | 1407.4525 | 1407.7621 | 1366.4134 | 1366.6305 |
|  | |  | |  | |
| Fragmento I del ion molecular del dímero del complejo 6 | | Fragmento J del ion molecular del dímero del complejo 6 | | Fragmento K del ion molecular del dímero del complejo 6 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 1263.4076 | 1263.6833 | 1247.3763 | 1247.6886 | 1096.2766 | 1094.6066 |
|  | |  | |  | |
| Fragmento L del ion molecular del dímero del complejo 6 | | Fragmento M del ion molecular del dímero del complejo 6 | | Monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 6 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 1032.2453 | 1032.5623 | 986.167 | 986.5223 | 945.3275 | 944.3218 |
|  | |  | |  | |
| Fragmento A del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 6 | | Fragmento B del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 6 | | Fragmento C del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 6 | |
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 909.3299 | 909.5182 | 835.2203 | 835.4811 | 825.236 | 825.4014 |
|  | |  | |  | |

| Fragmento D del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 6 | | Fragmento E del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 6 | | Fragmento F del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 6 | |
|---|--------------|---|--------------|---|--------------|
| Relación (m/z) | | Relación (m/z) | | Relación (m/z) | |
| Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| 813.236 | 813.4671 | 808.1969 | 807.4842 | 721.0795 | 720.4002 |
|  | |  | |  | |
| Fragmento G del monómero que viene de la fragmentación del dímero del complejo 6 | | | | | |
| Relación (m/z) | | | | | |
| Teórico | Experimental | | | | |
| 704.18323 | 702.3614 | | | | |
|  | | | | | |

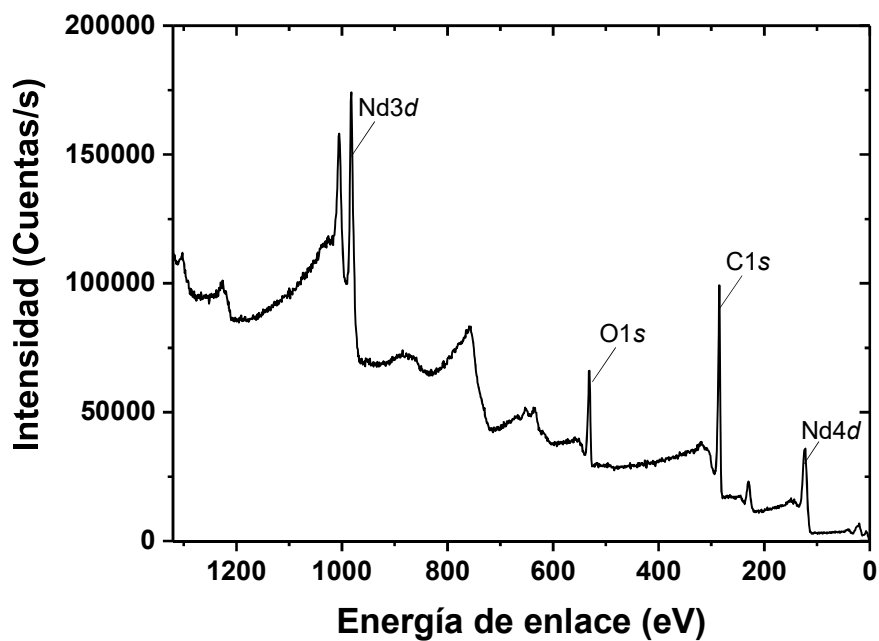


Fig. A1.6 Espectro fuente de XPS de Nd-Coligante.