



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“Síntesis de complejos de samario con el ligante
derivado de base de Schiff Quinolínica.
Caracterización y estudio fotofísico”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO

PRESENTA

JOSUÉ LUCAS HERNÁNDEZ

Dra. Flor De María Ramírez De La Cruz

ASESOR EXTERNO

Dra. Rosa María Gómez Espinosa

ASESOR INTERNO



TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO

SEPTIEMBRE 2016

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

RESUMEN

Se determinó la estequiometría metal:ligante (M:L) de las especies formadas durante la titulación espectrofotométrica UV/VIS del ligante derivado de base de Schiff quinolínico, **L1** con el nitrato de samario pentahidratado en metanol. El análisis estadístico de los datos permitió proponer la estequiometría metal: ligante para la síntesis de los complejos que fue una mol de sal de samario por 2.5 moles de ligante y favorecer así la formación de complejos con estequiometrías 1M:1L y 1M: 2L.

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

Para el complejo [**1**] se encontró la fórmula mínima: $C_{27}N_7O_6H_{27}SmCl_9$ que corresponde a $[SmBSchiff(NO_3)H_2O]4CH_3CN \cdot 3CHCl_3$. Esto indica que está formado por un ligante tetradentado bi-desprotonado (2-) coordinado al Sm (+3) un nitrato bicoordinado (1-) y una molécula de agua coordinada, el número de coordinación (NC) resultante de este complejo es 7 y tiene carga cero. Las moléculas de solventes están solvatando al complejo. Para el complejo [**2**] la fórmula mínima fue: $C_{34.1}N_{4.8}O_{8.8}H_{32.5}NaSmCl_{1.5}$ que corresponde a $[Sm(BSchiff)_2]Na \cdot 4.8H_2O \cdot 0.5CHCl_3 \cdot 0.8CH_3CN$. El complejo está formado por dos ligantes tetradentados tetra-desprotonados (4-) coordinado al Sm (+3), donde la carga (1-) de uno de los ligantes es neutralizada con 1 Na (+1) y el NC resultante es 8. No hubo evidencia de agua coordinada. Las técnicas espectroscópicas usadas tanto en solución como en sólido demostraron la formación y estabilidad de estos complejos. Además, XPS indicó que en ambos complejos el samario conserva su estado de oxidación 3+. Los estudios de luminiscencia indicaron que hay transferencia de carga intraligante que disminuye la transferencia de energía luminosa del ligante al samario. En base a los resultados experimentales, se modelaron las moléculas del ligante **L1** y de los complejos [**1**] y [**2**] que demostraron el NC propuesto para cada complejo así como permitió visualizar el arreglo estructural de las moléculas de los complejos y ligante.

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Página
RESUMEN	i
INDICE DE FIGURAS	vi
INDICE DE TABLAS	x
INTRODUCCIÓN	1
Capítulo 1: Marco Teórico	3
1.1 Generalidades de los lantánidos.....	3
1.1.1 Propiedades básicas de los lantánidos.....	4
1.1.2 Propiedades químicas de los lantánidos.....	6
1.1.3 Estados de oxidación de los lantánidos.....	7
1.2 El samario.....	8
1.3 Ligante derivado de base de Schiff-Quinolínico.....	9
1.4 Principios de luminiscencia de los lantánidos.....	11
1.5 Química de coordinación de los lantánidos.....	14
1.5.1 Formación de complejos con samario y con ligantes orgánicos análogos.....	15
1.6 Uso de los lantánidos.....	18
Capítulo 2: Objetivos	19
2.1 Objetivo general.....	19
2.2 Objetivos particulares.....	19
Capítulo 3: Metodología	20
3.1 Reactivos empleados.....	20
3.2 Descripción del desarrollo experimental.....	20

Universidad Autónoma del Estado de México

3.3 Especiación.....	21
3.3.1 Titulación espectrofotométrica UV/VIS del ligante BSchiff(OH)-Q(OH) con nitrato de samario pentahidratado.....	22
3.4 Tratamiento estadístico de los datos provenientes de la titulación espectrofotométrica UV/VIS	23
3.4.1 Cálculo de concentraciones y fracciones molares en cada punto de la titulación.....	24
3.4.2 Interpolaciones lineales para la determinación de las estequiometrias y cálculo de coeficientes de absorción molar.....	25
3.5 Síntesis de los complejos de samario con el ligante BSchiff(OH)-Q(OH) por el método acuoso-orgánico	27
3.6 Purificación de los productos sintetizados.....	28
3.6.1 Purificación por extracción con disolventes (fase acuosa-fase orgánica).....	28
3.6.2 Purificación por lavado con solventes orgánicos.....	29
3.7 Estudio espectroscópico por UV/VIS y Luminiscencia en solución de los compuestos provenientes de la purificación y reactivos.....	30
3.7.1 Espectrofotometría UV/VIS.....	30
3.7.1.1 Espectrofotometría de los productos purificados por extracción acuosa-orgánica.....	31
3.7.1.2 Espectrofotometría de los productos purificados por lavado con solventes.....	31
3.7.2 Espectroscopia de Luminiscencia.....	31
3.7.2.1 Espectroscopia de productos purificados por extracción acuosa-orgánica, ligante y sal de samario.	33
3.7.3 Caracterización de los productos.....	33
3.7.3.1 Análisis elemental por combustión.....	34
3.7.3.2 Análisis espectroscópico por UV/VIS.....	35
3.7.3.3 Análisis espectroscópico por luminiscencia.....	35
3.7.3.4 Análisis por espectroscopia infrarroja (IR)	35
3.7.3.5 Análisis por resonancia magnética nuclear (RMN)	36
3.7.3.6 Análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	36

Universidad Autónoma del Estado de México

3.7.3.7 Análisis térmicos. Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	37
3.7.3.8 Análisis por reflectancia difusa (RD)	37
3.8 Modelaje molecular	38
Capítulo 4: Resultados y discusión.....	39
4.1 Estudio de las especies en solución formadas en la titulación del ligante L1 con la sal de nitrato de samario en metanol.....	39
4.1.1 Titulación espectrofotométrica UV/VIS del ligante derivado de base de Schiff Quinolínica con nitrato de samario.....	39
4.1.2 Tratamiento estadístico de los datos provenientes de la titulación espectrofotométrica.....	41
4.1.2.1 Cálculo de concentraciones y fracciones molares en cada punto de la titulación.....	43
4.1.2.2 Tratamiento estadístico de los gráficos de absorbancias vs fracciones molares y de las concentraciones molares.....	43
4.1.2.3 Interpolaciones lineales para la determinación de estequiometrias y cálculo de coeficientes de absorción molar.....	46
4.2 Síntesis de los complejos de samario con el ligante BSchiff (OH)-Q(OH) por el método acuoso-orgánico.....	51
4.3 Estudio espectroscópico por UV/VIS y Luminiscencia en solución de los compuestos provenientes de la purificación y reactivos.....	52
4.3.1 Espectrofotometría UV/VIS.....	52
4.3.1.1 Espectrofotometría UV/VIS de los productos purificados por extracción acuosa-orgánica.....	54
4.3.1.2 Espectrofotometría UV/VIS de los productos purificados por lavado con solventes.....	56

Universidad Autónoma del Estado de México

4.3.2 Espectroscopia de Luminiscencia.....	56
4.3.2.1 Espectroscopia de productos los purificados por extracción acuosa-orgánica, ligante y sal de samario.....	56
4.4 Caracterización de los productos.....	61
4.4.1 Análisis elemental por combustión.....	61
4.4.2 Análisis espectroscópico por UV/VIS.....	61
4.4.3 Análisis espectroscópico por luminiscencia.....	63
4.4.4 Análisis por espectroscopia infrarroja (IR)	66
4.4.5 Análisis por resonancia magnética nuclear (RMN)	72
4.4.5.1 Análisis de los espectros de RMN- ¹ H.....	72
4.4.5.2 Análisis de los espectros de RMN- ¹³ C.....	76
4.4.5.3 Análisis de los espectros de COSY.....	78
4.4.6 Análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	79
4.4.7 Análisis térmicos. Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	87
4.4.8 Análisis por reflectancia difusa (RD)	97
4.5 Modelaje molecular.....	98
Capítulo 5: Conclusiones.....	102
Capítulo 6: Referencias.....	103
Perspectivas	107
Anexos	108

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1: Derivado base de Schiff quinolínica (BSchiff(OH)-Q(OH)): (E)-2-((2-hidroxifenil)imino)metil)quinolin-8-ol), L1	11
Figura 1.2: Niveles parciales de energía de los lantánidos (Liu, 2005), en el recuadro amarillo los niveles correspondientes al Sm ³⁺	13
Figura 1.3: Diagrama que muestra las principales transiciones de energía de iones lantánidos y del ligante al ser excitados (Bünzli y Piguet, 2005).....	14
Figura 1.4: Estructura molecular de los ligantes imidazolicos, a) Me ₃ L, b) H ₃ L y c) H ₂ L. d) Complejo formado con ligante tripodal (Sm(Me ₃ L), e) Complejo formado con ligante dipodal (Sm(H ₂ L)) y f) complejo formado con ligante tripodal Sm(H ₃ L) (Chihiro et. al., 2011).....	16
Figura 1.5: a) Ligante [(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)amino] acetic, b) Estructura sugerida para los complejos (Alghool et. al, 2013).....	17
Figura 1.6: a) Ligante 3,4,3-Li(1,2-HOPO), b) Se muestra el complejo formado con Eu ³⁺ y Sm ³⁺ y el ligante Ligante 3,4,3-Li(1,2-HOPO, en rojo los átomos de oxígeno y en azul los átomos de nitrógeno del ligante (Daumann, et.al. 2015).....	17
Figura 3.1 Diagrama general de la metodología utilizada en este trabajo de tesis.....	21
Figura 3.2 Diagrama de la titulación espectrofotométrica del ligante BSchiff-(OH)-Q(OH) con la sal Sm(NO ₃) ₃ •5H ₂ O.....	23
Figura 3.3 Sistema empleado para la síntesis de los complejos de samario con el ligante BSchiff(OH)-Q(OH).....	28
Figura 4.1: a) Gráfica de los espectros de cada punto de la titulación y las regiones de longitudes de onda características provenientes de la titulación espectrofotométrica del ligante BSchiff(OH)-Q(OH) (5.75x10 ⁻⁴ M) con la sal de nitrato de samario (7.05x10 ⁻⁴ M), b) Espectro UV/VIS del ligante L1 disuelto en metanol.....	40

Figura 4.2: Gráficas de la absorbancia en función de las fracciones molares del ligante BSchiff(OH)-Q(OH) y la sal de nitrato de samario para las longitudes de onda máximas, a) 469 nm, b) 328 nm, c) 263 nm. En azul las curvas resultantes del análisis usando el modelo gaussiano multipicos.....45

Figura 4.3: Gráficas de la absorbancia corregida por fondo en función de las fracciones molares del ligante BSchiff(OH)-Q(OH) y la sal de nitrato de samario para las longitudes de onda máximas, a) 469 nm, b) 328 nm, c) 263 nm. En azul las curvas resultantes del análisis usando el modelo gaussiano multipicos.....46

Figura 4.4: Espectro UV/VIS del ligante BSchiff(OH)-Q(OH) en a) metanol (2.9514×10^{-5} M), b) acetonitrilo (2.8×10^{-4} M) y c) etanol (5.75×10^{-4} M).....53

Figura 4.5: Espectro UV/VIS de los productos sólidos secos en CH₃CN de los extractos orgánicos en a) CH₂Cl₂, b) CHCl₃-CH₃CN, c) del sólido seco de la fase acuo-orgánica que no disolvió en los solventes orgánicos usados.....54

Figura 4.6: Espectro UV/VIS de los productos sólidos secos en CH₃OH de los extractos orgánicos en a) CH₂Cl₂, b) CHCl₃-CH₃CN, c) sólido seco de la fase acuo-orgánica.....55

Figura 4.7: Espectros de fluorescencia de emisión del ligante disuelto en a) CH₃OH (2.95×10^{-5} M) y b) CH₃CN (2.8×10^{-5} M).....56

Figura 4.8: Espectros de fluorescencia de emisión de la sal de samario en a) CH₃OH (3×10^{-3} M) y b) CH₃CN (1.94×10^{-3} M).....58

Figura 4.9: Espectros de fluorescencia de emisión de los productos sólidos secos en CH₃CN de los extractos orgánicos en a) CH₂Cl₂, b) CHCl₃-CH₃CN, c) sólido seco de la fase acuo-orgánica.....59

Figura 4.10: Espectros de fluorescencia de emisión de los productos sólidos secos en CH₃OH de los extractos orgánicos en a) CH₂Cl₂, b) CHCl₃-CH₃CN y c) del sólido seco de la fase acuo-orgánica.....60

Universidad Autónoma del Estado de México

Figura 4.11: Espectros UV/VIS en acetonitrilo de a) Ligante **L1** (2.8×10^{-5} M), b) complejo **[1]** (1.7×10^{-3} M) y c) complejo **[2]** (3.507×10^{-4} M) en acetonitrilo.....62

Figura 4.12: Espectro de luminiscencia en acetonitrilo de a) nitrato de samario (1.939×10^{-3} M), b) Ligante **L1** (2.8×10^{-5} M), c) del complejo **[1]** (7.49×10^{-4} M) y d) ampliación de la región de 450-900 nm del espectro del complejo **[1]** para su mejor análisis. Temperatura de 291 K.....64

Figura 4.13: a) Espectro de luminiscencia a 77 K en acetonitrilo del complejo **[1]** (7.49×10^{-4} M), b) ampliación de la región de 800 nm a 900 nm para su mejor análisis.....65

Figura 4.14: a) Espectro IR del ligante BSchiff(OH)-Q(OH), b) Ampliación del espectro del ligante ($1700-450 \text{ cm}^{-1}$).....68

Figura 4.15: Espectro IR de la sal $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$69

Figura 4.16: a) Espectro del complejo **[1]**, b) Ampliación del espectro del complejo **[1]** ($1800-450 \text{ cm}^{-1}$) para su mejor análisis.....70

Figura 4.17: a) Espectro del complejo **[2]**, b) ampliación del espectro del complejo **[2]** ($1800-450 \text{ cm}^{-1}$).....71

Figura 4.18: a) Estructura del ligante **L1** (4.77×10^{-3} M), b) Espectro RMN- ^1H del ligante **L1** ((E)-2-((2-hidroxifenil)imino)metil)quinolin-8-ol) en CD_3CN , c) Espectro RMN- ^1H completo del ligante **L1**.....73

Figura 4.19: a) Estructura molecular del complejo **[1]**, b) Espectro RMN- ^1H del complejo **[1]** en CD_3CN (7.1×10^{-3} M), c) Espectro RMN- ^1H completo del complejo **[1]**.....75

Figura 4.20: a) Estructura molecular del complejo **[2]**, b) Espectro RMN- ^1H del complejo **[2]** en CD_3CN (1.44×10^{-3} M), c) Espectro RMN- ^1H completo del complejo **[2]**.....76

Figura 4.21: a) Espectro RMN- ^{13}C del ligante **L1** en CD_3CN (4.77×10^{-3} M), b) Ampliación del espectro de la región 106-160 ppm.....77

Figura 4.22: Espectro COSY de hidrógeno del ligante **L1** en CD_3CN (4.77×10^{-3} M).....78

Universidad Autónoma del Estado de México

Figura 4.23: Espectro COSY de hidrógeno del complejo [2] en CD ₃ CN (1.44 x 10 ⁻³ M)...	78
Figura 4.24: Espectro XPS de la sal de Sm(NO ₃) ₃ •5H ₂ O (Survey).....	80
Figura 4.25: Espectros XPS de Sm(NO ₃) ₃ •5H ₂ O de alta resolución para cada elemento de la sal	81
Figura 4.26: Espectros XPS del Ligante BSchiff(OH)-Q(OH) (García, 2015).....	82
Figura 4.27: Espectro XPS del complejo [1] (Survey).....	83
Figura 4.28: Espectros XPS de alta resolución del Complejo [1].....	84
Figura 4.29: Espectro XPS del complejo [2].....	85
Figura 4.30: Espectros XPS de alta resolución del complejo [2].....	87
Figura 4.31: a) Termograma (TGA), b) comportamiento calorífico del ligante Qschiff(OH)-Q(OH), (García, 2015).....	88
Figura 4.32: a) Termograma (TGA) y b) Comportamiento calorífico de la sal Sm(NO ₃) ₃ •5H ₂ O.....	90
Figura 4.33: a) Termograma (TGA) y b) Comportamiento calorífico del complejo [1].....	93
Figura 4.34: a) Termograma (TGA) y b) Comportamiento calorífico del complejo [2].....	95
Figura 4.35: Espectros de reflectancia difusa de: a) Ligante L1 y b) expansión de la de región 390-1000 nm, c) Sal de samario y d) expansión de la de región 390-1000 nm, e) Complejo [1] y f) expansión de la de región 390-1000 nm, g) Complejo [2] y h) expansión de la de región 390-1000 nm.....	98
Figura 4.36: Moléculas modeladas de a) ligante L1 y b) complejo [1]. El átomo de color anaranjado corresponde al Sm ³⁺ , los átomos en rojo a O y en azul a átomos de N.....	99
Figura 4.37: Molécula modelada del Complejo [2], se muestran en a) (Vista a) y b) (Vista b) dos vistas del arreglo estructural de la molécula en el espacio. Para distinguir entre un ligante y otro, en la molécula, con letra a) se identifica los átomos de un ligante coordinado y con b) los átomos del otro ligante coordinado. El átomo de color anaranjado corresponde al Sm ³⁺ y el átomo gris claro al ión Na ¹⁺	100

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1.1: Propiedades de los elementos lantánidos La-Eu.....	5
Tabla 1.2: Propiedades de los elementos lantánidos Gd-Lu.....	6
Tabla 1.3: Propiedades fisicoquímicas de iones trivalentes y divalentes de lantánidos.....	7
Tabla 1.4: Configuraciones electrónicas y radios de los iones libres y en compuestos de coordinación de los lantánidos.....	8
Tabla 1.5: Isotopos naturales del samario.....	9
Tabla 1.6 Propiedades electrónicas de los iones Ln^{3+}	12
Tabla 3.1 Condiciones de fuente empleadas para las medidas de luminiscencia.....	32
Tabla 3.2: Longitudes de onda de excitación (λ_{exc}) para obtener los espectros de emisión de los compuestos en solución orgánica.....	33
Tabla 4.1: Valores de absorbancia y longitudes de onda agrupados por región para cada uno de los espectros de la titulación espectrofotométrica.....	41
Tabla 4.2: Valores de absorbancias corregidas por fondo.....	42
Tabla 4.3: Concentraciones y fracciones molares para cada punto de la titulación. Concentración inicial del ligante L1 fue de 5.75×10^{-4} M y del nitrato de samario de 7.05×10^{-4} M en metanol.....	43
Tabla 4.4: Interpolación lineal para datos sin corrección de absorbancia por fondo para la banda centrada a 469 nm. (ABS, absorbancia).....	47
Tabla 4.5: Porcentaje de áreas para datos con absorbancias no corregidas por fondo y coeficientes de absorción molar. Banda centrada a 469 nm.....	47
Tabla 4.6: Interpolación lineal para datos sin corrección de absorbancia por fondo para la banda centrada a 328 nm.....	48
Tabla 4.7: Porcentaje de áreas para datos con absorbancias no corregidas por fondo y coeficientes de absorción molar. Banda centrada a 328 nm.....	48
Tabla 4.8: Interpolación lineal para datos sin corrección de absorbancia por fondo para la banda centrada a 263 nm.....	49
Tabla 4.9: Porcentaje de áreas para datos con absorbancias no corregidas por fondo y coeficientes de absorción molar. Banda centrada a 263 nm.....	49

Universidad Autónoma del Estado de México

Tabla 4.10: Interpolación lineal para datos con corrección de absorbancia por fondo para la banda centrada a 469 nm.....	50
Tabla 4.11: Porcentaje de áreas para datos con absorbancias con corrección por fondo y coeficientes de absorción molar. Banda centrada a 469 nm.....	50
Tabla 4.12: Bandas asociadas a las transiciones electrónicas para el ion Sm^{3+} a partir de los niveles de emisión	57
Tabla 4.13: Transiciones electrónicas para el ión Sm^{+3} (Longitud de onda nm).....	63
Tabla 4.14: Frecuencias vibracionales en el infrarrojo medio de los reactivos y productos.	67
Tabla 4.15: Relación de picos observados en espectros RMN COSY y RMN de H.....	79
Tabla 4.16: Principales datos TGA y DSC del ligante Bschiff(OH)-Q(OH).....	89
Tabla 4.17: Principales datos TGA y DSC de la sal $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	91
Tabla 4.18: Principales datos TGA y DSC del complejo [1].....	94
Tabla 4.19: Principales datos TGA y DSC del complejo [2].....	96
Tabla 4.20: Parámetros estructurales seleccionados de las moléculas modeladas de L1 , Complejo [1] y Complejo [2].....	101

INTRODUCCIÓN

El conocimiento y entendimiento de las propiedades espectroscópicas, magnéticas y nucleares de los elementos lantánidos (Ln) junto con el itrio y escandio (tierras raras) sin duda han beneficiado a la ciencia, la tecnología y la medicina entre otros campos. De aquí que las investigaciones sobre diversos compuestos formados con estos elementos sigan siendo de vanguardia. En el caso particular del samario ((Sm, Z=62) son notables sus aplicaciones en medicina, en óptica, en catálisis, entre otras aplicaciones. El Sm(+3) presenta luminiscencia en el visible e infrarrojo cercano y aunque es baja, se ha demostrado que puede incrementar al formar complejos con ligantes orgánicos. En el caso de ligantes pequeños heterocíclicos se han estudiado estas propiedades con derivados imidazólicos, quinólicos, base de Schiff entre muchos otros. Esto motivó la investigación sobre las propiedades fisicoquímicas de complejos de samario con el ligante base de Schiff quinolínico, (BSchiff(OH)-Q(OH) con nombre científico (E)-2-((2-hidroxifenil)imino)metilquinolin-8-ol. Este ligante se prepara a nivel laboratorio.

En particular, motivó realizar este trabajo de tesis enfocado a la síntesis de complejos de samario con el ligante (BSchiff(OH)-Q(OH), **L1**, su caracterización y estudio de sus propiedades electrónicas y estructurales, y de sus propiedades luminiscentes por la importancia que los compuestos de lantánidos y en este caso del samario tienen en la ciencia y la tecnología de materiales fotónicos.

En el capítulo 1, se presentan los fundamentos básicos de una manera general sobre la química y propiedades físicoquímicas de los lantánidos, así como algunos de sus usos en diversas áreas de la ciencia. En particular, las propiedades fisicoquímicas del samario y su química de coordinación con ligantes similares al que se usó en este trabajo y que se describe en este capítulo, así como los trabajos que ya se han hecho con este ligante derivado de base de Schiff Quinolínica y otros lantánidos, metales de transición y estaño.

En el capítulo 2, se presentan el objetivo general y objetivos particulares de este trabajo de tesis: análisis estadísticos de especies en solución, síntesis, aislamiento y caracterización de los complejos con samario y **L1**, y estudios fisicoquímicos de estos y de **L1**.

Universidad Autónoma del Estado de México

En el capítulo 3, se describe todas las etapas de la metodología. La titulación espectrofotométrica, análisis estadístico de los datos que se obtuvieron a partir de ésta. Se detalla la ruta de la síntesis para la obtención de los complejos en un medio acuo-orgánico, el proceso de purificación de los complejos. Las técnicas espectroscópicas, térmicas y convencionales usadas en este trabajo, así como los equipos utilizados. Se detalla el proceso de aplicación de los cálculos computacionales (modelaje molecular) para lograr modelar la estructura de **L1** en su forma más estable y las estructuras moleculares más estables de los complejos.

En el capítulo 4, se presentan y se discuten los resultados obtenidos. La estequiometría de cada una de las especies formadas resultantes del análisis estadístico de los datos provenientes de la titulación espectrofotométrica UV/VIS de **L1** con la sal de nitrato de samario que permitieron establecer la estequiometría idónea para la síntesis de los complejos de samario. La caracterización espectroscópica de los complejos en sólido y solución. Las fórmulas mínimas de los complejos a partir del análisis microelemental por combustión (AE de C, H, N) y del samario por Activación Neutrónica y XPS. XPS permitió identificar los elementos que constituyen los complejos excepto el hidrógeno. Se discuten los espectros IR, UV/VIS, RMN, RD, XPS, Luminiscencia y los del análisis térmico que permitieron conocer la identidad de los complejos estudiados, su estructura química en solución y sólido, la fuerza del enlace en los complejos, la naturaleza de su coordinación y las propiedades fotofísicas bajo ciertas condiciones experimentales. Se presentan los parámetros estructurales principales de los complejos y su arreglo estructural espacial provenientes del modelaje molecular.

En el capítulo 5, se dan las conclusiones a que se llegaron en este trabajo de tesis.

En el capítulo 6, se enlistan las referencias que fundamentaron la propuesta de investigación para esta tesis y las que soportaron parte de los resultados obtenidos.

Las principales perspectivas de este trabajo también se presentan, así como dos anexos.

Capítulo 1

Marco teórico

1.1 Generalidades de los lantánidos

De acuerdo a las reglas de la IUPAC, los elementos con número atómico 57-71 son llamados “lantánidos” y son: lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), promecio (Pr), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb) y lutecio (Lu). Si se incluyen a este grupo los elementos escandio (Sc) e iterbio (Y) toman el nombre de tierras raras (Bünzli y Eliseeva, 2013a).

Los lantánidos poseen orbitales f parcialmente llenos (todos excepto el lantano y el lutecio), esto se debe a que la capa $4f$ adquiere ligeramente mayor estabilidad energética en comparación con la capa $5d$, ya que los orbitales $4f$ de los lantánidos están profundamente sumergidos en los átomos y en los iones, mientras que los orbitales $5d$ se proyectan hasta la periferia. En consecuencia, los electrones ocupan gradualmente la capa $4f$ hasta completarla en el lutecio. El lantano y el lutecio poseen configuraciones electrónicas con capas d incompletas ($[\text{Xe}]5d^16s^2$ y $[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$, respectivamente), ésto podría sugerirlos como metales de transición del bloque d , pero presentan propiedades físicas y químicas muy similares al resto de los lantánidos (Cotton, 2006).

En general los lantánidos presentan la configuración electrónica $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^66s^24f^{0-14}5d^{0-1}$. La configuración electrónica de los lantánidos pareciera estar orientada a una distribución de electrones más estable en la cual la capa f se encuentra vacía (f^0), semicompleta (f^7) o completa (f^{14}). La estabilidad de la configuración electrónica es determinada por la suma de los factores: carga nuclear efectiva, efecto pantalla, repulsiones interelectrónicas y fuerzas de intercambio (Huheey, et. al., 1993).

Los lantánidos muestran características químicas que los diferencian de los elementos del bloque d . Algunas de las características propias de los lantánidos (Cotton, 2006) son:

1. Un amplio intervalo de números de coordinación generalmente de 6 – 12, pero también se conocen de 2, 3 ó 4 y de 13 y 14.

2. Geometría de coordinación determinada por los factores estéricos de los ligantes más que por los efectos del campo cristalino.
3. Complejos iónicos lábiles que pueden ser modificados fácilmente por cambios en el ligante, aunque no en todos los casos. La estabilidad termodinámica y cinética de los complejos depende del carácter iónico o carácter covalente del complejo.
4. En la mayoría de los compuestos de lantánidos, los orbitales 4f de sus iones Ln^{+3} no participan directamente en los enlaces, siendo protegidos por los orbitales $5s^2$ y $5p^6$. En muchos compuestos sus propiedades espectroscópicas y magnéticas no son del todo influenciadas por el ligante.
5. El efecto campo cristalino es pobre y los espectros electrónicos agudos en comparación con los metales del bloque d.
6. Los lantánidos prefieren ligantes con átomos donadores que posean una alta electronegatividad como O, F y N.
7. Forman fácilmente complejos hidratados debido a la alta energía de hidratación de los iones Ln^{3+} . Esto causa un poco de confusión en la asignación de los números de coordinación.
8. Sus hidróxidos precipitan a pH neutro a no ser que agentes acomplejante estén presentes y modifiquen su pH.
9. La química de los lantánidos en solución acuosa es en gran parte para el estado de oxidación +3.
10. Por lo general, no forman múltiples enlaces (por ejemplo, tres enlaces con N o dos con O) como el caso de los elementos de transición.
11. A diferencia de los metales de transición no forman fácilmente compuestos de carbonilos estables.

1.1.1 Propiedades básicas de los lantánidos

Los elementos del Ce al Lu se enumeran por separado en la tabla periódica, se asume que pertenecen al grupo 3, al que también pertenecen el Sc, Y, La y Ac (estos elementos contienen configuraciones electrónicas $nd^1(n+1)s^2$). La energía de los orbitales 4f desciende después del La, así la capa electrónica 4f se completa en el Lu. Gschneidner y Daane explicaron la

Capítulo 1: Marco teórico

preparación, metalurgia, física del estado sólido, y propiedades químicas. Estos elementos forman aleaciones con otros metales y pueden encontrarse intersticialmente en solución sólida o como compuestos intermetálicos en fases secundarias (Bünzli, 2013).

La gran naturaleza electropositiva de los lantánidos excluye la obtención de estos por reducción de óxidos o sales con carbono. Existen dos maneras de obtener estos elementos, una es por fundido por electrólisis de óxidos y sales de lantánidos en presencia de LnF_3 , esta técnica se emplea para la obtención de los elementos que van del La al Nd, ya que el resto de los lantánidos poseen puntos de fusión muy altos. La segunda manera es por reducción térmica de los metales, la cual se aplica para todos los lantánidos y para el Y. En la Tabla 1.1 y 1.2, se enumeran algunas de las propiedades físicas de los elementos lantánidos. Estos elementos cristalizan en diferentes estructuras cristalinas: hcp, hexagonal compacta; dhcp, hexagonal compacta doble; bcc, estructura cúbica centrada en el cuerpo; fcc, estructura cúbica centrada en las caras; romb, romboédrica. Las tierras raras presentan gran afinidad por los elementos oxígeno, azufre, nitrógeno, carbono, silicio, boro, fósforo, e hidrógeno, a altas temperaturas puede remover estos elementos de otros metales, de aquí su utilidad en metalurgia (Bünzli, 2013).

Tabla 1.1: Propiedades de los elementos lantánidos La-Eu.

Parámetro	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
N° atómico	57	58	59	60	61	62	63
Peso atómico	138.91	140.12	140.908	144.24	145	150.36	151.96
Punto de fusión, °C	918	798	931	1021	1042	1074	822
Punto de ebullición, °C	3464	3436	3520	3074	~3000	1794	1429
Densidad a 25°C en g/m ³	6.1453	6.770	6.773	7.007	7.220	7.520	5.234
Calor de fusión KJ/mol	6.201	5.179	6.912	7.134	8.623	9.221	
Calor de sublimación (25°C) KJ/mol ^a	431.0	422.6	355.6	327.6	~348	206.7	144.7
Electrones de conducción	3	3.1	3	3	3	3	2
Estructura cristalina	hcp	dhcp	dhcp	dhcp	dhcp	romb.	bcc
Radio atómico, pm	187.9	182.5	182.8	182.1	181.1	180.4	204.2
Punto Néel, °C	n.a	~13	n.a	n.a	n.a	15	90

Tabla 1.2: Propiedades de los elementos lantánidos Gd-Lu.

Parámetro	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
N° atómico	64	65	66	67	68	69	70	71
Peso atómico	157.95	158.925	162.50	164.930	167.26	168.934	173.04	174.97
Punto de fusión, °C	1313	1365	1412	1474	1529	1545	819	1663
Punto de ebullición, °C	3273	3230	2567	2700	2868	1950	1196	3402
Densidad a 25°C en g/m ³	7.9004	8.2294	8.5500	8.7947	9.066	9.3208	6.9654	9.8404
Calor de fusión KJ/mol	10.05	10.80	10.782	16.874	19.90	16.84	7.657	18.65
Calor de sublimación (25°C) KJ/mol ^a	397.5	288.7	290.4	300.8	317.10	232.2	152.2	427.6
Electrones de conducción	3	3	3	3	3	3	2	3
Estructura cristalina	Hcp	hcp	hcp	hcp	hcp	hcp	fcc	hcp
Radio atómico, pm	180.1	178.33	177.43	176.61	175.66	174.62	193.92	173.49
Punto Curie, °C	292.7	220	86	19	18	32	n.a	n.a
Punto Néel, °C	n.a	230	178	133	84	56	n.a	n.a

^a Para NC= 12 y en su forma α a temperatura del ambiente. Estructura cristalina: hcp, hexagonal compacta; dhcp, hexagonal compacta doble; bcc, estructura cúbica centrada en el cuerpo; fcc, estructura cúbica centrada en las caras; romb, romboédrica (Bünzli, 2013).

1.1.2 Propiedades químicas de los lantánidos

Los lantánidos presentan valores de electronegatividad de Pauling entre 1.10 y 1.27. El estado de oxidación más estable es +3. La configuración $[\text{Xe}]4f^n$ determina las propiedades de los lantánidos debido a que la capa cerrada del xenón contiene las subcapas llenas $5s^25p^6$ las cuales protegen a los electrones 4f de su interacción con el medio, esto origina que los iones Ln^{3+} presenten propiedades físicas y químicas similares. En la Tabla 1.3, se muestra algunas de las propiedades químicas de los lantánidos (Bünzli, 2013).

En la serie de los lantánidos ocurre un fenómeno conocido como contracción lantánida y que consiste en la disminución de la energía y distribución espacial de las funciones propias 4f a medida que aumenta el número atómico que en consecuencia provoca una disminución progresiva de los radios atómicos de los elementos con mayor efecto en los radios iónicos de los lantánidos al aumentar el número atómico. Su origen es el efecto pantalla débil entre sus electrones por lo que los electrones externos sienten con mayor intensidad la carga nuclear efectiva. En la Tabla 1.4, se observa la tendencia decreciente del tamaño de los radios iónicos para los estados de oxidación +2, +3, y +4. Esta tendencia se conserva a lo largo de la serie lantánida en sus compuestos de coordinación.

Tabla 1.3: Propiedades fisicoquímicas de iones trivalentes y divalentes de lantánidos.

Ln	XP	I_{1-3}	$E^0_{r,3-2}$	$\Delta H^0_{h(+3)}$	$\Delta H^0_{h(+2)}$	$-\log B11$	pH
La	1.10	3455	-3.1	3326	n.a	9.01	7.47
Ce	1.12	3523	-2.92	3380	1397	10.6	7.10
Pr	1.13	3627	-2.84	3421	1309	8.55	6.96
Nd	1.14	3694	-2.62	3454	1317	8.43	6.78
Pm	1.13	3738	-2.44	3482	1346	n.a	n.a
Sm	1.17	3871	-1.50	3512	1344	8.34	6.65
Eu	1.2	4035	-0.35	3538	1361	8.31	6.61
Gd	1.20	3750	-2.85	3567	1555	8.35	6.58
Tb	1.1	3790	-2.83	3600	1464	8.16	6.47
Dy	1.22	3898	-2.56	3634	1437	8.10	6.24
Ho	1.23	3924	-2.79	3663	1433	8.04	6.20
Er	1.24	3934	-2.87	3692	1453	7.99	6.14
Tm	1.25	4045	-2.22	3717	1451	7.95	5.98
Yb	1.1	4194	-1.15	3740	1461	7.92	5.87
Lu	1.27	3886	n.a	3759	n.a	7.90	5.74

Datos para iones Ln^{3+} y $\Delta H^0_{h(m)}$ para Ln^{2+} . XP= Electronegatividad de Pauling. I_{1-3} = suma de las tres primeras energías de ionización KJ mol^{-1} . $E^0_{r,3-2}$ =Potencial de oxidación $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$ en V. $\Delta H^0_{h(+3)}$ = entalpia de hidratación para iones trivalentes (KJ mol^{-1}). $\Delta H^0_{h(+2)}$ = entalpia de hidratación para iones divalentes (KJ mol^{-1}). $B11 = [(\text{LnOH})^{2+}][\text{H}^+]/\text{Ln}^{3+}$, fuerza iónica= 0.3 M. pH= pH al cual comienza a precipitar $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ en solución 0.1 M en agua (Bünzli, 2013).

1.1.3 Estados de oxidación de los lantánidos

Todos los lantánidos forman iones M^{3+} . Varios lantánidos forman otros estados de oxidación, pero resultan menos estables que la valencia característica del grupo. Los iones di y tetra positivos se forma por los elementos que adquieren configuraciones f^0 , f^7 y f^{14} . Ejemplos son el cerio y el terbio que al pasar al estado de oxidación M^{4+} , adquieren configuraciones f^0 y f^7 respectivamente, y en el estado de oxidación M^{2+} el europio y el iterbio poseen configuraciones f^7 y f^{14} respectivamente. Pero esta tendencia no es general, por ejemplo, si consideramos que el samario y el tulio en sus iones M^{2+} adquieren configuraciones f^6 y f^3 respectivamente. En la Tabla 1.3, se presentan los estados de oxidación que presentan los lantánidos y su respectiva configuración electrónica.

Tabla 1.4: Configuraciones electrónicas y radios de los iones libres y en compuestos de coordinación de los lantánidos.

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

Ramírez, 1987; Bünzli, 2013; Huheey et al., 1993.

1.2 El samario

El samario (Sm) fue descubierto en 1879 por P. E. LeCoq de Boisbaudran, Paris, Francia, en un mineral llamado samarskita nombrado así ya que se encontró en un lugar cercano a Samarkand en Uzbekistan (Bünzli, 2013). Su número atómico es 62 y su peso atómico es de 150.35 g/mol, tiene una configuración electrónica [Xe]4f⁶6s². Sus sales presentan coloración amarillenta pálida. Se conoce un total de 36 isotopos de los cuales 7 son naturales (Tabla 1.5). Los radioisótopos artificiales del samario reportados son: ¹⁴⁶Sm (1.03x10⁸ años) ¹⁵¹Sm (90 años), ¹⁴⁵Sm (340 d), ¹⁵⁶Sm (9.4 h) y ¹⁵³Sm (46.75 h) éste último de importancia médica, (IAEA, Nuclear data section, 2009-2016).

Tabla 1.5: Isótopos naturales del samario.

Isótopo	Tiempo de vida media	Abundancia natural
144	Estable	3.07 %
147	1.06 x10 ¹¹ años	14.99 %
148	7x10 ¹⁵ años	11.24%
149	Estable	13.82 %
150	Estable	7.38%
152	Estable	26.75%
154	Estable	22.75%

Presenta estados de oxidación +2 y +3 con configuraciones electrónicas [Xe]4f⁶ y [Xe]4f⁵, respectivamente. El radio iónico para +2 es 1.11 Å y para +3 es 0.964 Å.

Se ha demostrado que en presencia de ciertos ligantes orgánicos con átomos donadores, como nitrógeno y oxígeno, aumenta su luminiscencia, ya que los ligantes actúan como una “antena” que trasmite la energía al ion metálico central en el complejo (Chihiro et al., 2011). El número de coordinación en el complejo influye en la longitud de los radios iónicos del samario (ver Tabla 1.4).

El samario es empleado para la catálisis de reacciones químicas como deshidratación y en la deshidrogenación de etanol, elaboración de lámparas de arco voltaico de carbono empleadas en la industria del cine, se utiliza en óptica para fabricación de láseres y máseres, fabricación de imanes muy potentes en aleaciones cobalto-samario. El ¹⁵³Sm disminuye el dolor óseo de origen metastásico al acomplejarse con etilen diamino tetra metilen fosfonato (EDTMP) (De la Calle et. al, 2006), y el complejo con DTPA-bis-biotin funciona como un anticuerpo radiomarcado para la localización tumoral (Ferro, et.al., 1999).

1.3 Ligante derivado de base de Schiff-Quinolínico

Los compuestos de tipo quinólicos se descubrieron en 1834 como componentes del alquitrán de hulla, que aún sigue siendo la fuente comercial de quinolina, y poco tiempo después, en 1842, se obtuvo al destilar quinina, obtenida de la planta quina de la cual se han obtenido

diversos derivados quinolínicos con importancia médica. Los compuestos quinolínicos se emplean tanto en la industria como en el laboratorio, para la obtención de colorantes, productos para la agricultura, y medicamentos contra la malaria (Noboa, 2013; García, 2015)

La 8-hidroxiquinolina es un compuesto orgánico derivado de la quinolina que posee un átomo de oxígeno y nitrógeno que facilitan la formación de complejos con iones metálicos, y no metálicos. Estos compuestos son empleados para el análisis orgánico de magnesio, aluminio, hierro, galio e indio ya que se forman quelatos insolubles. Además, los derivados halogenados de estos compuestos se utilizan en amebiasis intestinal (Noboa, 2013).

La luminiscencia de los derivados de 8-hidroxiquinolina puede ser ajustada mediante la modificación del ligante o mediante la selección del ion metálico (Shavaleev et al., 2008; Xianghong, 2008). Los complejos formados con Ln^{+3} son estables y presentan luminiscencia en el infrarrojo cercano. Los ligantes base de Schiff fenólicos también forman complejos metálicos, pero no con todos los lantánidos. La combinación de ambos ligantes da origen a la formación de ligantes derivados de base de Schiff Quinolínicas (Garza y Camacho, 2012), los cuales por sus características electrónicas y estructurales se convierten en ligantes tetradentados y posibles sensibilizadores de la luminiscencia al formar complejos con iones metálicos.

La química de los complejos con ligantes con grupos base de Schiff se ha incrementado significativamente en los últimos años debido a la gran variedad de aplicaciones de los complejos de lantánidos en áreas como la medicina. Algunos complejos de lantánidos con ligantes con grupos base de Schiff muestran actividad catalítica en reacciones de polimerización. Algunos de estos con Ln^{3+} han mostrado actividad antimicrobiana y antitumoral (Alghool et. al, 2013).

El ligante derivado de base de Schiff Quinolínico con nombre científico (E)-2-((2-hidroxifenil)imino)metil)quinolin-8-ol (Fig. 1.1) ha sido sintetizado a nivel laboratorio y se han realizado estudios de las propiedades biológicas de sus complejos formados con cobre, cobalto, níquel, estaño, zinc, rutenio (Garza y Camacho, 2012), y se ha investigado con praseodimio (García, 2015), lantano, neodimio, europio, terbio, gadolinio, disprosio y uranilo (Ramírez et al., 2016 resultados aún no publicados).

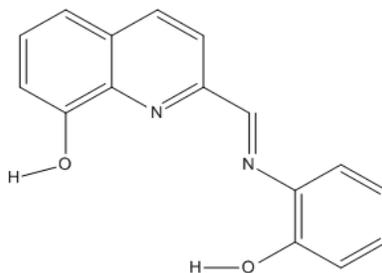


Figura 1.1: Derivado base de Schiff quinolínica (BSchiff(OH)-Q(OH)): (E)-2-((2-hidroxifenil)imino)metil)quinolin-8-ol, L1.

1.4 Principios de luminiscencia de los lantánidos

Los lantánidos presentan luminiscencia, esta propiedad es de gran interés por la necesidad de desarrollar nuevos materiales luminiscentes para ser empleados en las diversas áreas de la ciencia y la tecnología.

La mayoría de los iones lantánidos muestran luminiscencia en las regiones que van del visible al infrarrojo al ser excitados por radiación ultravioleta. El color de la luz emitida depende del ion lantánido, por ejemplo: Eu^{3+} emite luz roja, Tb^{3+} luz verde, Sm^{3+} luz naranja y Tm^{3+} luz azul. Es conocido que los iones lantánidos Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} y Tm^{3+} muestran luminiscencia en el infrarrojo cercano. La luminiscencia puede ser Fluorescencia o Fosforescencia, fluorescencia es debido a transiciones singulete a singulete (transición de spin permitida), mientras que el fenómeno de fosforescencia es triplete a singulete (transición de spin prohibida). Para los lantánidos, la luminiscencia se debe a transiciones dentro de la capa $4f$ o transiciones $f-f$. Ya que la capa $4f$ está parcialmente protegida del entorno por electrones de la capa $5s^2$ y $5p^6$, los ligantes en la esfera de coordinación perturban las configuraciones electrónicas de los iones lantánidos trivalentes sólo en una medida limitada, esta protección es la responsable de las propiedades de luminiscencia de los lantánidos, especialmente para la emisión de bandas estrechas y la larga vida de los estados excitados. Las propiedades ópticas de los complejos de los iones lantánidos trivalentes se originan en las características especiales de su configuración electrónica $[\text{Xe}]4f^n$ ($n= 0-14$). (Fernández, 2013).

Capítulo 1: Marco teórico

La configuración electrónica $(Xe)4f^n$ de los iones Ln^{3+} genera una amplia multiplicidad de niveles electrónicos. Estos niveles son bien definidos y las bandas de emisión y de absorción son agudas. Las interacciones de los Ln^{3+} con ligantes son débiles resultando en una división de los niveles electrónicos en el orden de cientos de cm^{-1} . La configuración electrónica se describe por los números cuánticos S , L y J . Se muestran las propiedades electrónicas básicas de los iones Ln^{3+} en la Tabla 1.6 y en la figura 1.2 se muestra el diagrama parcial de los niveles de energía.

Tabla 1.6 Propiedades electrónicas de los iones Ln^{3+} .

f^n		Multiplicidad	N° de términos	N° de niveles	Niveles basales	
f^0	f^{14}	1	1	1	1S_0	1S_0
f^1	f^{13}	14	1	2	$^2F_{5/2}$	$^2F_{7/2}$
f^2	f^{12}	91	7	13	3H_4	3H_6
f^3	f^{11}	364	17	41	$^4I_{9/2}$	$^4I_{15/2}$
f^4	f^{10}	1001	47	107	5I_4	5I_8
f^5	f^9	2002	73	198	$^6H_{5/2}$	$^6H_{15/2}$
f^6	f^8	3003	119	295	7F_0	7F_6
f^7		3432	119	327	$^8S_{7/2}$	

En la figura 1.3 se muestra un diagrama de los niveles y las transiciones de energía que ocurren en una molécula luminiscente compleja. Se muestra los diferentes mecanismos de transferencia de energía que ocurren en un complejo al ser excitado con radiación electromagnética. El ligante es excitado y éste transfiere energía al ion Ln^{3+} .

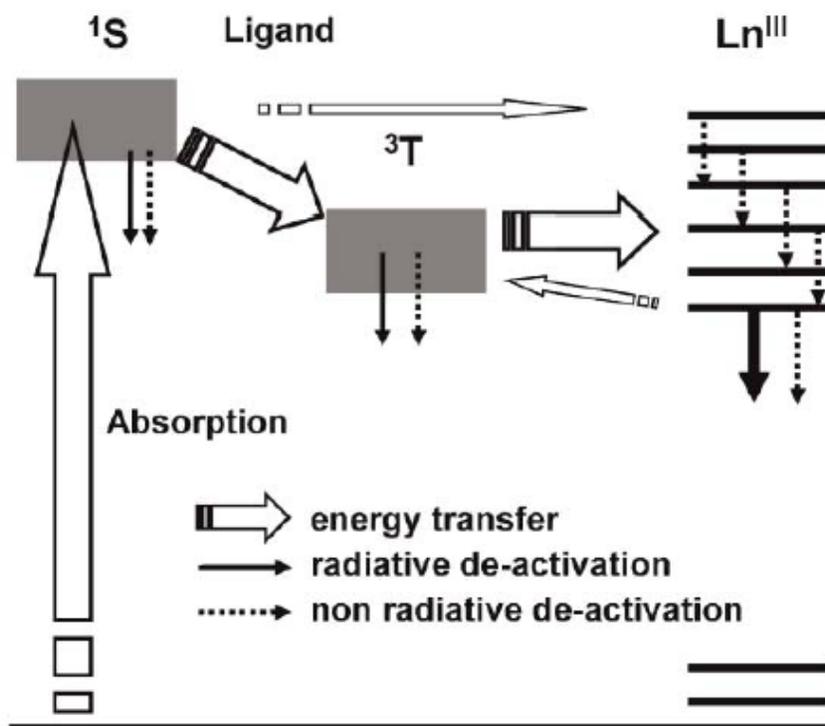


Figura 1.3: Diagrama que muestra las principales transiciones de energía de iones lantánidos y del ligante al ser excitados (Bünzli y Piguet, 2005).

1.5 Química de coordinación de los lantánidos

Los estudios de Werner y las ideas de Lewis y Sidgwick sobre las uniones por pares de electrones llevaron a la idea de que los ligantes son grupos que pueden donar pares de electrones a aceptores como iones metálicos. Los compuestos de coordinación están formados por un ión, generalmente metálico, al que por medio de un enlace de tipo coordinado está unido a otros átomos o grupos de átomos conocidos como ligantes. El número de enlaces sigma (σ) formados entre el ion metálico y los ligantes es el número de coordinación del complejo. Cuando un ligante forma más de un enlace coordinado (por la

presencia de más de un átomo donador de pares de electrones) con el ion, se dice que es un quelante y pueden ser bidentados, tridentados, etc. Los ligantes polidentados tienen más de cuatro átomos donadores.

Los lantánidos presentan tamaños grandes al compararse con los elementos de transición del bloque *d*, esto deriva en números de coordinación también grandes que van de 6 hasta 12. La química de coordinación de los lantánidos está enfocada principalmente al estado de oxidación +3, el Ce es el único con estado +4 estable. El estado de oxidación +2 está bien definido para Eu, Sm y Lu. Los iones Ln^{3+} muestran preferencia por F^- y ligantes donadores con oxígeno, nitrógeno y azufre.

1.5.1 Formación de complejos con samario y con ligantes orgánicos análogos

La importancia de los complejos de los lantánidos radica en sus propiedades luminiscentes a causa de sus propiedades fotofísicas únicas, como lo es su larga vida de emisión que va de la región del visible al infrarrojo cercano. Dichos complejos son considerados como candidatos importantes para una gran variedad de aplicaciones como materiales para la iluminación LED y como agentes de ensayo de luminiscencia. Para obtener complejos de lantánidos luminiscentes es necesario emplear moléculas que funjan como “antenas” para transmitir la energía al ión metálico central. Los iones lantánidos pueden ser coordinados con diferentes moléculas, lo cual depende en gran medida del tipo de solvente empleado (agua y metanol) y de otros iones presentes (Chihiro et. al., 2011).

Chihiro y colaboradores, 2011, sintetizaron una serie de complejos con Sm, Eu, Gd, Tb y Dy utilizando ligantes derivados de imidazoles. El estudio de luminiscencia de los complejos demostró que las propiedades luminiscentes pueden ser modificadas mediante la selección de grupos imidazólicos con estructuras de coordinación similares. Los complejos se caracterizaron por difracción de rayos X, y se observó que el complejo de samario (+3) formado con un ligante tripodal Me_3L (Fig. 1.4a) en medio acuoso, presentaba una esfera de coordinación con $\text{NC}=9$, donde 7 se satisfacen con átomos de nitrógeno del ligante tripodal y dos con átomos de oxígeno de moléculas de agua coordinada, la carga del complejo tricatiónico se neutralizó con tres iones NO_3^- (Fig. 1.4d). El complejo de samario formado con el ligante tripodal H_3L (Fig. 1.4b) en CH_3OH , presentó un $\text{NC}=9$ donde 7 se satisfacen

con 7 átomos de nitrógeno del ligante y dos con un NO_3^- bidentado. La carga del complejo dicatiónico se neutralizó con 2 iones nitrato (Fig. 1.4e). El complejo con el ligante dipodal H_2L en CH_3OH (Fig. 1.4c) presentó un $\text{NC} = 10$, donde 5 se satisfacen con átomos de nitrógeno del ligante, cuatro con átomos de O de dos NO_3^- bicoordinados y otro con un O del CH_3OH . El complejo monocatiónico se neutralizó con un ion NO_3^- (Fig. 1.4f). (Chihiro et. al., 2011).

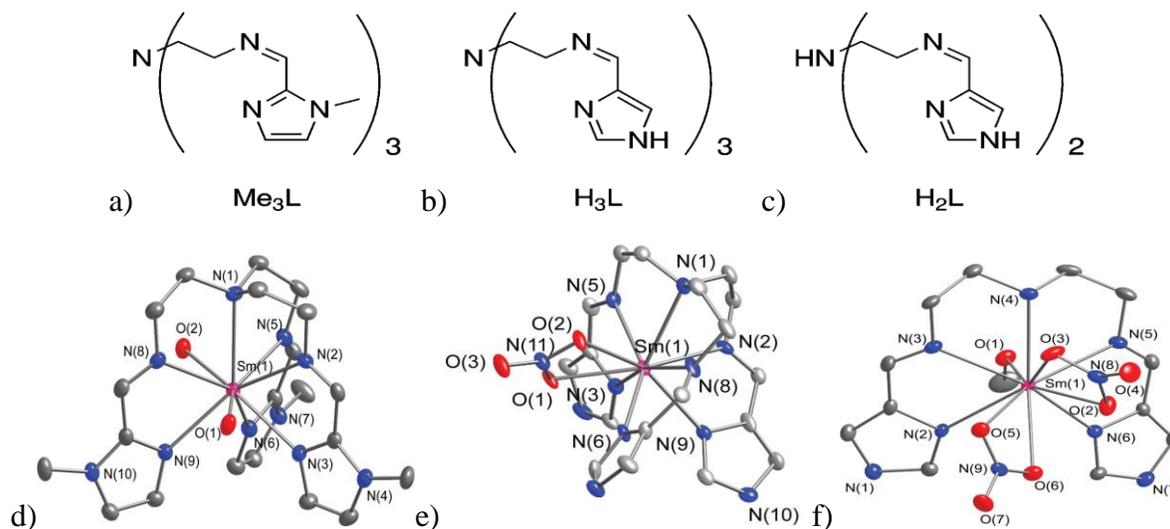


Figura 1.4: Estructura molecular de los ligantes imidazólicos, a) Me_3L , b) H_3L y c) H_2L . d) Complejo formado con ligante tripodal ($\text{Sm}(\text{Me}_3\text{L})$, e) Complejo formado con ligante dipodal ($\text{Sm}(\text{H}_2\text{L})$) y f) complejo formado con ligante tripodal $\text{Sm}(\text{H}_3\text{L})$ (Chihiro et. al., 2011).

Alghool et.al, 2013 sintetizaron complejos con Ln, Nd, Gd y Sm en su estado de oxidación +3, y con Ce en estado de oxidación +4, con el ligante derivado de base de Schiff [(3,5-di-tert-butil-2-hidroxibencil)amino] ácido acético (Fig. 1.5), se caracterizaron por análisis elemental, espectroscopia de masas, conductancia molar, UV/VIS (en DMSO, 1×10^{-3} mol/l), IR, y RMN. Los datos espectroscópicos mostraron que el ligante se comporta como un ligante neutro tridentado, las tres cargas positivas de los iones Ln son neutralizadas por iones NO_3^- , el complejo formado con samario tiene, además, una molécula de agua de hidratación ($[\text{Sm}(\text{L})(\text{NO}_3)_3]\text{H}_2\text{O}$). El ion metálico se coordina al grupo OH del fenol y el OH del grupo carboxílico además del nitrógeno del ligante y en una relación 1M:1L para todos los iones metálicos (Fig. 1.5b). En el espectro de luminiscencia de estos complejos se observó una banda cerca de 735 nm causada por una débil transición f-f.

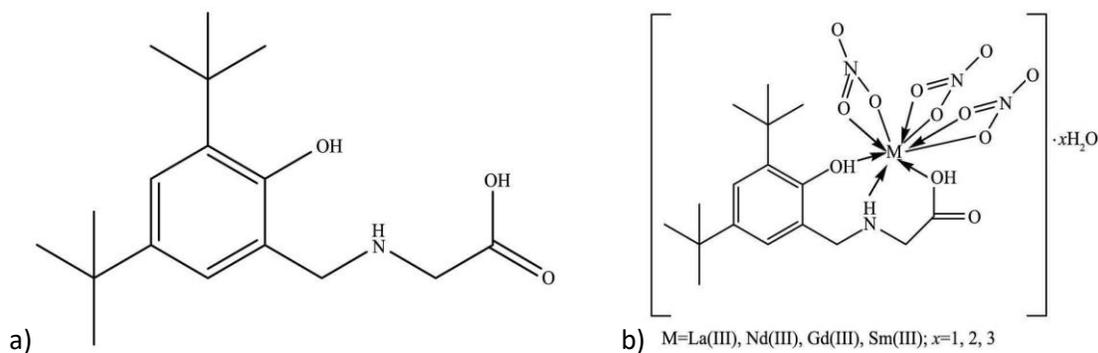


Figura 1.5: a) Ligante [(3,5-di-tert-butil-2-hidroxiencil)amino] ácido acético, b) Estructura sugerida para los complejos (Alghool et. al, 2013).

Daumann et.al., 2015, utilizaron el ligante 3,4,3-Li(1,2-HOPO) (1,2-HOPO=1-hydroxypyridin-2-one) (Fig. 1.6a) para sintetizar complejos con Eu^{3+} y Sm^{3+} los cuales caracterizaron por rayos X y se encontró que el complejo presenta un NC= 8, los átomos de oxígenos del ligante (en color rojo en la Fig. 1.6a) se coordinan con el ion metálico (Fig. 1.6b). El análisis elemental determinó una fórmula molecular para el complejo: $\text{Eu} [\text{C}_5\text{H}_6\text{N}][\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Eu}] \cdot \text{H}_2\text{O}$; y para el complejo Sm $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}][\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Eu}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, las tres cargas positivas del ión metálico son neutralizadas por tres de las cuatro cargas negativas del ligante de O desprotonados usando como base la piridina. La carga negativa restante del ligante es neutralizada por una piridina protonada ($\text{C}_5\text{H}_6\text{N}$). Los complejos aislados con Eu^{3+} y Sm^{3+} presentaron en solución acuosa, un rendimiento cuántico de 15.6% y 0.41%, respectivamente al excitar con $\lambda_{\text{exc}}=325$ nm.

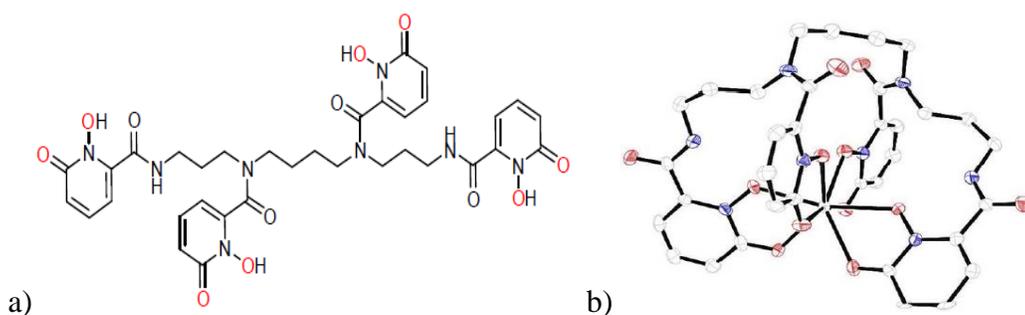


Figura 1.6: a) Ligante 3,4,3-Li(1,2-HOPO), b) Se muestra el complejo formado con Eu^{3+} y Sm^{3+} y el ligante Ligante 3,4,3-Li(1,2-HOPO), en rojo los átomos de oxígeno y en azul los átomos de nitrógeno del ligante (Daumann, et.al. 2015).

1.6 Uso de los lantánidos

La importancia de los lantánidos radica principalmente en sus propiedades espectroscópicas. La necesidad de crear nuevos materiales luminiscentes ha aumentado el interés en el estudio de estos elementos que poseen actualmente una amplia gama de aplicaciones en fotónica.

Algunas de las aplicaciones que cabe mencionar son en el área de ciencia de materiales, agricultura, telecomunicaciones, superconductores, elaboración de láseres y máseres, diagnóstico médico o bioimagen, tratamiento fotodinámico para el cáncer empleándose como bioconjugados, sistemas de iluminación, dispositivos de visión nocturna y sondas para inmunoensayos, entre otras. Recientemente la implementación de lantánidos ha tenido mayor auge en dos aplicaciones principales: la elaboración de materiales fosforados emisores en la región visible-infrarrojo para dispositivos de iluminación y de celdas solares, y el segundo, para la creación de nanopartículas para bioanálisis (Bünzli y Eliseeva, 2013b).

Otras aplicaciones que están en proceso de estudio son, por ejemplo, la elaboración de líquidos iónicos que son sales con puntos de fusión bajos, generalmente líquidos a temperatura del ambiente que pueden ser empleados como ionogeles para el diagnóstico médico, además de usos en catálisis. Separación de fases y separación de iones metálicos. Elaboración de cristales líquidos y materiales electroluminiscentes (Bünzli y Eliseeva, 2013b)

Capítulo 2

Objetivos

2.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar complejos de samario con el derivado base de Schiff quinolínica y estudiar sus propiedades fotofísicas.

2.2 Objetivos particulares

1. Analizar estadísticamente datos experimentales de las especies formadas entre el Sm (+3) y (BSchiff(OH)-Q(OH) provenientes de un estudio espectrofotométrico.
2. Estudiar las propiedades fotofísicas a temperatura variable en sólido y solución del derivado base de Schiff quinolínica BSchiff(OH)-Q(OH) y de la sal de nitrato de samario pentahidratado.
3. Sintetizar y aislar complejos de samario formados con BSchiff(OH)-Q(OH) en un medio acuoso(básico)-orgánico(etanol) con estequiometrías M(Sm): L(BSchiff(OH)-Q(OH)) = 1M:1L 1M:2L, 1M:3L ó 2M:3L. Caracterizar por técnicas espectroscópicas y convencionales.
4. Estudiar las propiedades fotofísicas a temperatura variable de los complejos sintetizados en sólido, solución y solución congelada.
5. Modelaje Molecular (MM) de las moléculas de los complejos aislados.

Capítulo 3

Metodología

3.1 Reactivos empleados

Los reactivos empleados para la síntesis de los complejos fueron el ligante derivado de base de Schiff Quinolínico (BSchiff(OH)-Q(OH)) cuyo nombre científico es (E)-2-((2-hidroxifenil)imino)metil)quinolin-8-ol el cual fue sintetizado a nivel laboratorio en el Departamento de Sistemas Biológicos de la Universidad Autónoma Metropolitana de Xochimilco (Garza y Camacho, 2012), el nitrato de samario ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) marca Alfa-Products con una pureza de 99.9% e hidróxido de sodio marca Merck con una pureza de 99%, óxido de magnesio marca Merck con una pureza mínima del 97%.

Los solventes que se emplearon fueron: Metanol (CH_3OH), con pureza mínima de 99.8% para análisis químicos, Riedel-de Haën. Etanol absoluto anhidro ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), con pureza de 99.9%, J. T. Baker. Diclorometano (CH_2Cl_2) con pureza de 99.6% grado espectroscópico, Sigma Aldrich. Acetonitrilo (CH_3CN) grado espectroscópico con pureza de 99.9%, Uvasol. Cloroformo (CHCl_3) con pureza de 99%, Sigma Aldrich. Agua destilada proporcionada por el Departamento de Análisis Químicos del ININ y agua desionizada proporcionada por el Departamento del Reactor Nuclear.

3.2 Descripción del desarrollo experimental

En la Figura 3.1, se observa el diagrama que muestra de manera general el desarrollo de este trabajo, primero se hizo una especiación para determinar las cantidades de reactivos a emplear en la síntesis, después se llevó a cabo la síntesis y purificación, y se caracterizaron los productos por las técnicas convencionales.

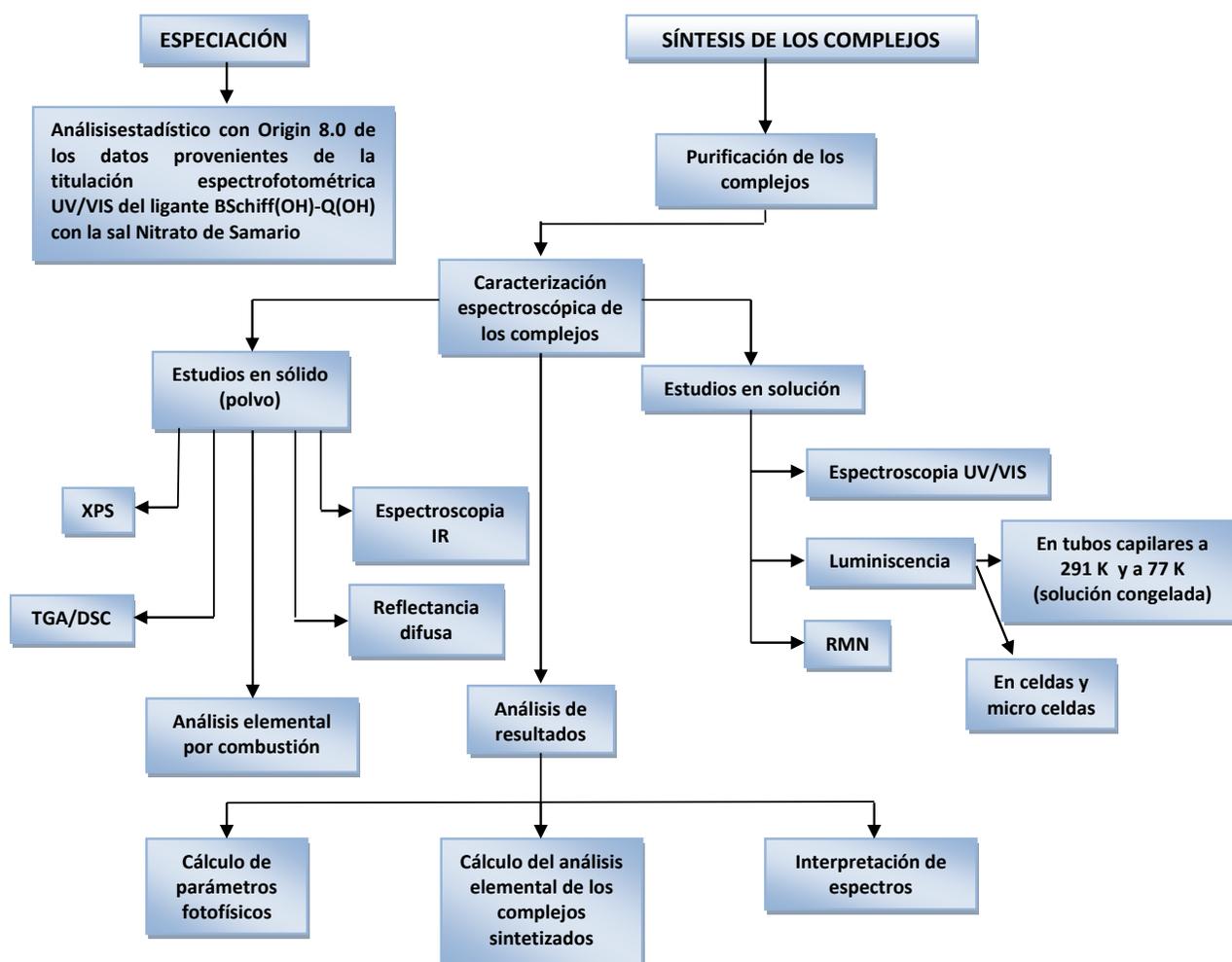


Figura 3.1 Diagrama general de la metodología utilizada en este trabajo de tesis.

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

3.3 Especiación

Se realizó una titulación espectrofotométrica UV/VIS usando un espectrofotómetro PerkinElmer Lambda 35 de doble haz. Se emplearon celdas de cuarzo para UV/VIS con paso de luz de 1 cm. La titulación y análisis estadístico de los datos que se describen más adelante, permitió establecer la estequiometría de las especies predominantes en solución. Todas las soluciones de los compuestos estudiados, se prepararon en una caja de guantes LABCONCO con atmósfera de nitrógeno para evitar cualquier reacción o contaminación con el ambiente.

3.3.1 Titulación espectrofotométrica UV/VIS del ligante BSchiff(OH)-Q(OH) con nitrato de samario pentahidratado

La figura 3.2 muestra el diagrama que describe el procedimiento que se llevó a cabo dentro de una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno y fuera de ésta.

La titulación del ligante orgánico, BSchiff(OH)-Q(OH) con el nitrato de samario en metanol se realizó por espectrofotometría UV/VIS. Con este objetivo, se prepararon soluciones de la sal de $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y del ligante con concentraciones cercanas en molaridad y usando como solvente metanol. La concentración del ligante fue de $5.7514 \times 10^{-4} \text{ M}$ (3.8 mg, 0.01438 mmol/ 25 mL) y la de la sal de $7.0529 \times 10^{-4} \text{ M}$ (15.04 mg, 0.0353 mmol/ 50 mL). Se titularon 5 mL de la solución del ligante con alícuotas de la solución de nitrato de samario.

1. Se depositaron 5 mL de la solución del ligante BSchiff(OH)-Q(OH) en un matraz que contenía una barrita magnética y se le añadió con una micropipeta 500 μL de la solución de $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, se tapó y se agitó magnéticamente por 30 s en una parrilla eléctrica.
2. Se tomó una alícuota de ~ 2.5 mL de la mezcla y se depositó en una celda de cuarzo de 1 cm de paso del haz de luz, la cual se tapó y se sacó de la caja de guantes para obtener el espectro UV/VIS en el espectrofotómetro UV/VIS. Cada vez que se realizó esto, se cuidó de que la celda en toda su parte extrema estuviera limpia. En caso de contaminación, se limpiaba con papel absorbente suave humedecido con etanol éflico anhidro previo a la obtención de cada uno de sus espectros.
3. Terminada la medida, la celda se regresó a la caja de guantes y toda la solución se regresó al matraz de titulación; a éste se le añadió otros 500 μL de la solución de la sal, se tapó y se agitó por 30 s, nuevamente se tomó una alícuota de ~ 2.5 mL de la mezcla y se depositó en la misma celda de cuarzo y se midió su espectro UV/VIS. Esto se repitió 10 veces más (12 adiciones, se acumularon 12 espectros).
4. En la adición 13, se depositaron 800 μL de solución de la sal en el matraz de titulación, con tiempo de agitación de 45 s. La adición de este volumen de solución se repitió 6 veces más y se siguieron los pasos 1-3 (se acumularon 7 espectros).

5. En la adición 20, se depositaron 1500 μL de la solución de la sal en el matraz de titulación con agitación de 60 s. La adición de este volumen de titulación se repitió 5 veces y se siguieron los pasos 1-3 (se acumularon 6 espectros).

Se acumularon un total de 25 espectros provenientes de la titulación y uno de la solución del ligante antes de la titulación.

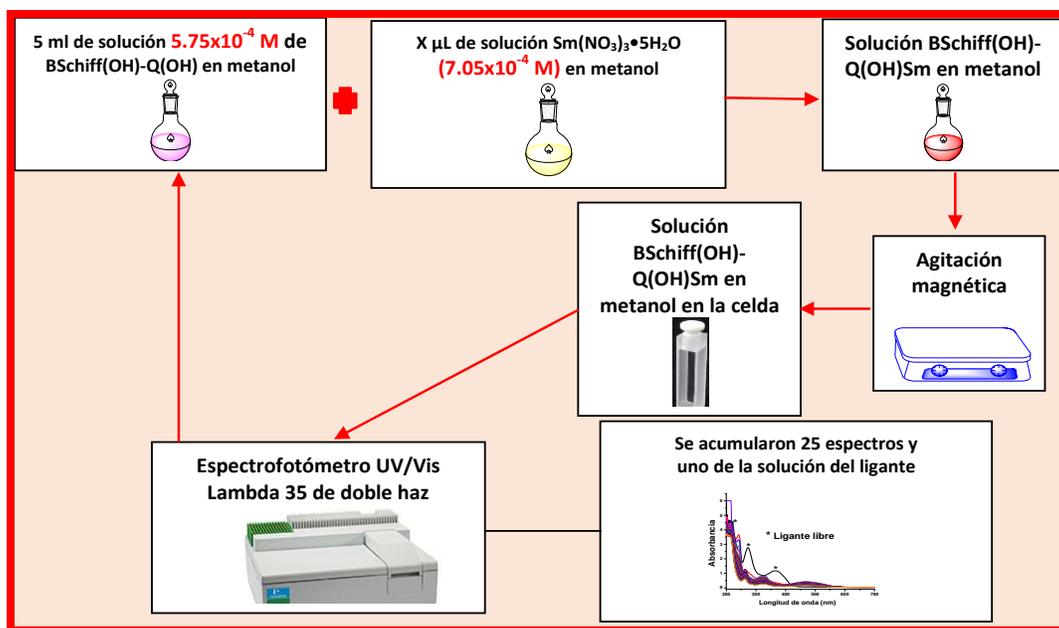


Figura 3.2 Diagrama de la titulación espectrofotométrica del ligante BSchiff-(OH)-Q(OH) con la sal $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

3.4 Tratamiento estadístico de los datos provenientes de la titulación espectrofotométrica UV/VIS

Para el tratamiento estadístico de los datos se empleó el programa computacional Origin Pro 8.0, que es un programa que permite realizar análisis estadísticos que incluye gráficos, ajuste como el lineal, polinomial, gaussiano-multipicos, lorenziano-multipicos, etc. Este programa permitió construir los gráficos de los espectros UV/VIS, de la solución del ligante BSchiff(OH)-Q(OH) antes de la adición de la solución de la sal de nitrato de samario y de cada espectro de cada una de las adiciones de la sal. A cada espectro, se le asignó sus valores de absorbancia (ABS) y de las longitudes de onda máxima (λ). En cada espectro se localizaron 5 regiones de longitudes de onda en los intervalos de 232-257 nm, 254-296 nm, 280-290 nm, 293-390 nm y 417-600 nm.

3.4.1 Cálculo de concentraciones y fracciones molares en cada punto de la titulación

Para cada punto de la titulación se calcularon los valores de fracciones molares de sal (X_S) y ligante (X_{L1}) y las concentraciones molares correspondientes [Molaridad]. Estos datos permitieron construir los gráficos de absorbancia en función de X_S y X_{L1} . Estos fueron los que se analizaron estadísticamente con el programa Origin Pro 8.

Las concentraciones de ligante [**L1**] y de sal de nitrato de samario [S], en cada punto de la titulación se calcularon con las fórmulas siguientes:

$$[\mathbf{L1}] = \left[\frac{(\text{Vol L1})[\mathbf{L1}]_0}{\text{Vol L1} + \text{Vol Sal}} \right]_{n=0}^{n=25} \text{ Ec. 1} \quad \text{y} \quad [\text{S}] = \left[\frac{(\text{Vol Sal})[\text{Sal}]_0}{\text{Vol L1} + \text{Vol Sal}} \right]_{n=0}^{n=25} \text{ Ec. 2}$$

Donde:

[**L1**]₀: Concentración inicial de la solución del ligante BSchiff(OH)-Q(OH)/MetOH (5.75×10^{-4} M).

[Sal]₀: Concentración inicial de la solución de sal $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / MetOH (7.05×10^{-4} M)

Vol **L1**: Volumen del ligante constante (5 mL) para el cálculo en cada punto.

Vol Sal: Volumen acumulado de la solución de samario para cada punto.

Las fracciones molares del ligante, X_{L1} , y de la sal de nitrato de samario, X_S , en cada punto de la titulación se calcularon con las fórmulas siguientes:

$$X_{L1} = \frac{[\mathbf{L1}]}{[\mathbf{L1}] + [\text{Sal}]} \text{ Ec. 3} \quad \text{y} \quad X_S = \frac{[\text{Sal}]}{[\mathbf{L1}] + [\text{Sal}]} \text{ Ec. 4}$$

Donde:

[**L1**]: Concentración molar del ligante BSchiff(OH)-Q(OH)

[Sal]: Concentración molar de la sal $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

3.4.2 Interpolaciones lineales para la determinación de las estequiometrias y cálculo de coeficientes de absorción molar

El modelo gaussiano permite representar las especies formadas durante la titulación, los datos de este ajuste expresan: área bajo la curva, fracción o concentración molar, ancho y altura de cada pico gaussiano. Las cantidades de cada especie están representadas por el área bajo la curva a las cuales se les asignó un porcentaje. Para la interpolación lineal de los datos que permitió determinar valores de concentraciones molares y absorbancias asociadas a las fracciones molares, se tomaron los datos de fracciones molares extraídos del ajuste gaussiano. La fórmula empleada para la interpolación lineal es la siguiente:

$$y = \left(\frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2} \right) (x - x_1) + y_1 \quad \text{Ec. 5}$$

A manera de ejemplo. En la Ec.5 se sustituyeron datos de fracciones y concentraciones molares experimentales del ligante y de una fracción molar asociada proveniente del ajuste con el modelo gaussiano multiplicos. Los datos corresponden a una de las especies en la región de 417-600 nm (ver más adelante). Del cálculo se obtienen el valor de molaridad interpolada asociada a esa fracción molar y la absorbancia correspondiente.

Para la molaridad:

$$y = \left(\frac{0.000522855 - 0.000479283}{0.890766 - 0.803046} \right) (0.82447 - 0.890766) + 0.000522855$$
$$y = 0.00048992$$

Para la absorbancia:

$$y = \left(\frac{0.274182 - 0.403371}{0.000522855 - 0.000479283} \right) (0.00048992 - 0.000522855) + 0.274182$$
$$y = 0.37181895$$

Los valores obtenidos (absorbancias y concentraciones molares) de la interpolación se emplearon, a su vez, para calcular el coeficiente de absorción molar (ϵ) con la fórmula:

$$\epsilon = \frac{A}{([L1] + [Sal]) \times (1 \text{ cm})} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde:

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

A: Absorbancia de la interpolación lineal.

[L1]+[Sal]: Suma de las concentraciones molares del ligante y la sal extraídas de la interpolación lineal.

1 cm: longitud de paso del haz de luz.

Las fracciones molares y concentraciones molares se determinaron para cada punto de la titulación. Los datos de absorbancia extraídos de la titulación espectrofotométrica UV/VIS, permitieron construir gráficos en función de los valores de fracciones y concentraciones molares para los intervalos 232-257 nm, 254-296 nm, 280-290 nm, 293-390 nm y 417-600 nm de los espectros. También se graficaron en función de las fracciones y concentraciones molares las absorbancias con corrección por fondo. El fondo se tomó a 800 nm y se restó a las absorbancias de cada espectro.

Los gráficos construidos se ajustaron con el modelo gaussiano múltiplos considerando 4 y 5 especies, esto con el fin de conocer la relación estequiométrica de la sal nitrato de samario y del ligante BSchiff(OH)-Q(OH) (M:L y L:M) para cada una de las especies formadas durante la titulación. El mejor coeficiente de correlación r^2 fue para los datos sin corrección por fondo, lo que demuestra que usar un equipo UV/VIS de doble haz donde el solvente a utilizar se coloca en la posición de referencia y de este modo se elimina la contribución del solvente en el espectro.

En las regiones 254-296 nm, 293-390 nm y 417-600 nm, se obtuvieron fracciones molares correspondientes a cada pico del análisis gaussiano múltiplos lineal, estos valores se interpolaron con las molaridades, fracciones molares del ligante y la sal y las absorbancias experimentales asociadas. Se obtuvo la molaridad y absorbancia interpolada asociada directamente a la fracción molar y absorbancia correspondiente proveniente del ajuste. El cálculo del coeficiente de absorción molar se obtuvo a partir de los valores de absorbancia y concentraciones molares interpoladas. La relación estequiométrica de las especies formadas

se obtuvo relacionando los valores interpolados de las molaridades o las fracciones molares del ligante y de la sal.

3.5 Síntesis de los complejos de samario con el ligante BSchiff(OH)-Q(OH) por el método acuoso-orgánico

Se estableció el método de síntesis de los complejos de nitrato de samario con el ligante BSchiff (OH)-Q(OH). La síntesis se llevó a cabo en medio acuoso-orgánico de agua-etanol.

- 1.- Se pesó 67.6 mg (0.26 mmoles) del ligante **L1** BSchiff(OH)-Q(OH) (Reactivo A) en un frasco ámbar y se disolvió en etanol caliente (aprox. 7.4 mL a 55°C). Esta solución se transfirió a un matraz redondo de dos bocas y se le colocó el refrigerante (Solución A). Se mantuvo la solución caliente con ayuda de una parrilla eléctrica ajustando el termopar a 55°C.
- 2.- Se pesó 20.76 mg (0.52 mmoles) de NaOH en un frasco y se disolvió con 3.4 mL de agua (Solución B).
- 3.- Se le añadió la Solución B a la Solución A lentamente (solución transparente y de color amarilla) y se agitó magnéticamente, la solución tornó a rojo intenso negruzco. Se mantuvo la solución caliente a 55 °C. Solución C.
- 4.- Se pesó 43.82 mg (0.103 mmoles) de sal $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en un frasco y se disolvió con 3.2 mL de etanol (Solución D).
- 5.- Se añadió la Solución D gota a gota a la Solución C y se mantuvo con agitación magnética y con calentamiento por 45 min a 60-70 °C, al final de la reacción la solución presentó un color rojo oscuro (rojo ladrillo).
- 6.-No se observó precipitado, se dejó enfriar a temperatura del ambiente. Se desmontó el sistema.
- 7.- La solución se concentró durante 10 h en un sistema con trampa para vacío en nitrógeno líquido, hasta reducir el volumen a un 60 % y se guardó en refrigeración por 48 h.
- 8.- La solución concentrada se llevó a sequedad y se secó durante 10 h en un sistema de vacío. En la Figura 3.3 se representa el sistema montado para la síntesis de los complejos.

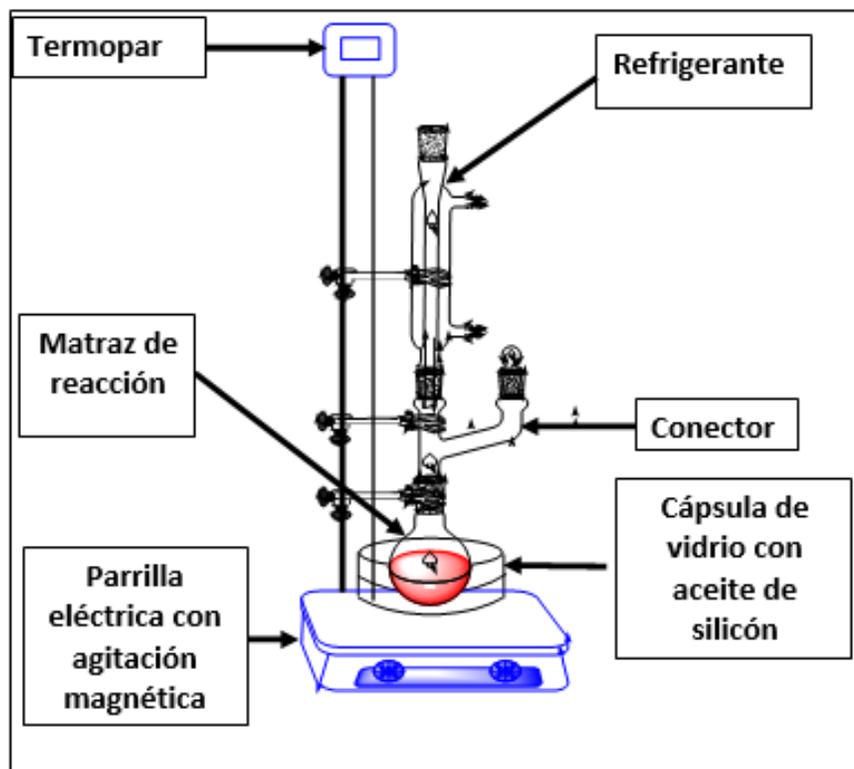


Figura 3.3 Sistema empleado para la síntesis de los complejos de samario con el ligante B Schiff(OH)-Q(OH).

3.6 Purificación de los productos sintetizados

Se probó la solubilidad de los productos en metanol (MetOH), etanol (EtOH), acetonitrilo (CH_3CN), diclorometano (CH_2Cl_2), cloroformo (CHCl_3), hexano (C_6H_{14}) y agua (H_2O) para establecer el proceso de su purificación.

3.6.1 Purificación por extracción con disolventes (fase acuosa-fase orgánica)

Se tomaron tres pequeñas porciones del producto sintetizado, con una espátula y cada una se colocó en tubos de ensaye (P1, P2, P3). A un tubo (P1) se le agregó 500 μL de una mezcla etanol-agua (1:1 v/v). A un segundo tubo (P2) se le agregó 1.500 mL de hexano. Como no hubo disolución de la muestra, el hexano se evaporó a sequedad a temperatura del ambiente en una campana de extracción y posteriormente esta muestra se disolvió en 1 mL de etanol. Al tercer tubo (P3) se le añadió 500 μL de agua desionizada, esta muestra disolvió parcialmente. Para evitar hidrólisis de la muestra se le agregó 500 μL de etanol.

Se juntaron las muestras de los tres tubos (P1, P2 Y P3). Los tubos se lavaron con 1 mL de etanol para recuperar parte de la muestra adherido a las paredes de los tubos. Esta mezcla líquida se transfirió a un embudo de separación y se le agregó 1.5 mL de agua desionizada.

La extracción se realizó de la siguiente manera:

1. Se agregaron aprox. 6 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) al embudo de separación. El embudo se tapó y se agitó por 5 min. Posteriormente, se dejó reposar por aprox. 5 min para promover la separación las fases. La fase orgánica se guardó y a la fase acuo-orgánica se le añadió nuevamente CH_2Cl_2 . Se repitió el proceso de separación y las fases orgánicas se juntaron.

2. Al embudo de separación que contenía la fase acuo-orgánica se le agregó aprox. 6 mL de cloroformo (CHCl_3) y la extracción se llevó a cabo como en el punto 1. La fase orgánica se guardó.

La extracción con estos solventes poco polares se realizó para separar del producto algún remanente del ligante orgánico que pudiera no haber reaccionado con la sal de samario.

3. A la fase acuo-orgánica después de la extracción del punto 2, se le añadió aprox. 6 mL de una mezcla de CHCl_3 - CH_3CN (1:1 v/v). Se agitó por aprox. 5 min. Se dejó reposar 5 min para promover la separación de las fases y éstas se guardaron por separado.

La extracción con la mezcla de CHCl_3 - CH_3CN se hizo para separar del producto algún remanente de la sal de nitrato de samario que pudiera no haber reaccionado con el ligante ya que el acetonitrilo es polar y es un excelente solvente de nitratos de lantánidos.

Las fases orgánicas de las cuatro extracciones y la fase acuo-orgánica se llevaron a sequedad en un sistema de vacío. Cada una de las fases sólidas se disolvió tanto en metanol como en acetonitrilo y se obtuvieron sus espectros UV/VIS y de Fluorescencia en cada uno de estos solventes.

3.6.2 Purificación por lavado con solventes orgánicos

Otra porción del producto obtenido de la síntesis se purificó por lavado con solventes orgánicos de la siguiente manera:

1. A un tubo de ensaye con el producto sintetizado se le agregó 3 mL de CHCl_3 y se agitó en un vortex por 10 min. Se centrifugó por 5 min a 60 rpm, se dejó reposar por 5 min y se retiró el solvente por decantado. Como el solvente disolvió una porción de la muestra, esta solución se colocó en un tubo de ensaye para su estudio.

2. El sólido no disuelto del punto 1, se lavó con 5 mL de CH_3CN . Se siguió el proceso como en el punto 1. La solución de parte de la muestra disuelta, se colocó en otro tubo de ensaye.

Tanto el sólido no disuelto con remanente de solvente como las soluciones de los pasos 1 y 2 en sus respectivos tubos de ensaye se depositaron en un matraz Erlenmeyer que se conectó a un sistema de bajo vacío para remover la mayor cantidad de solvente y después en un sistema de alto vacío de 9×10^{-4} torr. El producto seco se caracterizó por UV/VIS, Luminiscencia, análisis elemental por combustión, IR, RMN, XPS, TGA/DSC, y reflectancia difusa.

3.7 Estudio espectroscópico por UV/VIS y Luminiscencia en solución de los compuestos provenientes de la purificación y reactivos

Para el análisis en solución se probó la solubilidad del ligante de la sal y de los complejos sintetizados en etanol, metanol, y acetonitrilo; del ligante y complejos en diclorometano y cloroformo y hexano. La de los complejos también se probó en agua desionizada. Los mejores solventes para el estudio fueron metanol, etanol y acetonitrilo.

Todas las soluciones de reactivos y productos para el estudio espectroscópico fueron preparadas con solventes de pureza para estudios de UV/VIS y Luminiscencia dentro de una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno de alta pureza.

3.7.1 Espectrofotometría UV/VIS

Los espectros UV/VIS (ultravioleta-visible) se midieron en un espectrofotómetro PerkinElmer Lambda 35 de doble haz que está ubicado en el laboratorio instrumental del Departamento de Química del ININ, el software utilizado para la manipulación de este equipo fue el UV-WINLAB. Para las medidas se emplearon celdas y microceldas de cuarzo con paso de luz de 1 cm. Se prepararon soluciones del orden de 1×10^{-4} M en metanol y acetonitrilo. Los espectros del ligante y los complejos se obtuvieron en un intervalo de 1000

nm a 200 nm, a una velocidad de barrido de 240 nm/min, la resolución del equipo es de 0.5-4 nm. Los archivos de los espectros se guardaron en extensión.txt en ASCII para obtener los espectros con mejor calidad usando el programa Origin Pro 8.0 y/o tratar los datos estadísticamente.

Para el análisis por UV/VIS, se prepararon soluciones del ligante BSchiff(OH)-Q(OH) en metanol y acetonitrilo de 2.95×10^{-5} M y 2.80×10^{-5} M, respectivamente.

3.7.1.1 Espectrofotometría de los productos purificados por extracción acuosa-orgánica

Se prepararon soluciones en metanol y acetonitrilo del producto sólido seco de los extractos orgánicos en CHCl_2 , CHCl_3 y CHCl_3 - CH_3CN y del sólido seco de la fase acuo-orgánica y se obtuvieron sus espectros UV/VIS. Se tomó una porción del compuesto y se disolvió con 2.5 mL metanol. Para las medidas con CH_3CN , 2.5 mL de éste se depositaron directamente en el tubo de ensaye que contenía al producto, ya que la cantidad del producto dificultaba tomar una porción.

3.7.1.2 Espectrofotometría de los productos purificados por lavado con solventes

Se prepararon soluciones en acetonitrilo de los productos purificados por lavado con solventes. Del sólido seco no disuelto después del lavado, se tomó 3.46 mg y se depositó en un matraz de 1 mL, se aforó con acetonitrilo (3.46 mg/mL). Se midió su espectro UV/VIS y como éste se saturó, de esta solución se depositó 1mL en un matraz de 2 mL y se aforó con CH_3CN 1.73 mg/mL), se midió su espectro UV/VIS. Del sólido seco proveniente del lavado con el acetonitrilo se tomaron 1.23 mg, se depositaron en un matraz y se aforó con acetonitrilo (1.23mg/mL), se midió su espectro UV/VIS, como también se saturó, se tomó 1 mL de esta solución y se llevó a 2 mL en un matraz de este volumen (0.308 mg/mL), se midió su espectro UV/VIS.

3.7.2 Espectroscopia de Luminiscencia

Los espectros de luminiscencia fueron medidos en un equipo PerkinElmer LS55, del laboratorio instrumental del Departamento de Química del ININ. La fuente luminosa de este espectrómetro es una lámpara de xenón y el intervalo de longitud de onda para la

acumulación de espectros es de 200 nm a 900 nm. El detector para medir los espectros hasta 900 nm es un fotomultiplicador sensitivo al rojo, el R928. Tiene varios filtros de emisión: 290 nm, 350 nm, 390 nm, 430 nm, 515 nm. En este equipo se pueden obtener espectros en modo fosforescencia y fluorescencia tanto de emisión como de excitación. Al equipo se le puede adaptar varios accesorios.

En este estudio se usaron dos accesorios. Uno de ellos es el que se utiliza para medir soluciones en celdas y microceldas transparentes en sus 4 lados a temperatura del ambiente. El otro es el que sirve para medir muestras sólidas y líquidas en capilares de pureza para medidas de luminiscencia a temperatura del ambiente (293 K) y baja temperatura del nitrógeno líquido (77 K). Para bajar la temperatura se añade nitrógeno líquido en uno de los compartimentos del accesorio hasta llenado, inyectándole simultáneamente un flujo regulado y constante de nitrógeno gas durante el tiempo de medida, esto último con el fin de evitar la formación de hielo alrededor del detector de baja temperatura y evitar condensación de agua en los espejos ópticos. Previo a la colocación del nitrógeno líquido se coloca el tubo capilar para evitar la formación de hielo en el orificio donde se coloca éste.

Las condiciones de la fuente del equipo que se emplearon para el análisis de luminiscencia en este trabajo se dan en la Tabla 3.1, estas condiciones se emplearon para todas las mediciones salvo que se indique otra condición diferente. Las celdas, microceldas y tubos capilares, todos fueron de pureza para medidas de luminiscencia. Este equipo trabaja con el programa FL WINLAB para medidas de luminiscencia. Los archivos de los espectros obtenidos se guardaron en extensión.txt en ASCII para obtener los espectros con mejor calidad usando el programa Origin Pro 8.0 y/o tratar los datos estadísticamente.

Tabla 3.1 Condiciones de fuente empleadas para las medidas de luminiscencia

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

Las rendijas de los monocromadores de excitación y emisión fueron de 5.0 nm y la velocidad de barrido de 150 nm/min, 200 nm/min y 250 nm/min. La resolución del equipo es de 1 nm. Se emplearon diferentes longitudes de onda de excitación (λ) tomadas de los espectros de UV/VIS. Se estudiaron los productos en modo fluorescencia y fosforescencia de emisión. El filtro que se empleó para este estudio fue de 290 nm.

3.7.2.1 Espectroscopia de los productos purificados por extracción acuosa-orgánica, ligante y sal de samario

Se prepararon soluciones del ligante y de la sal de samario para el estudio de luminiscencia con concentraciones en metanol del ligante BSchiff(OH)-Q(OH) de 2.95×10^{-5} M y de la sal $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de 3×10^{-5} M, y en acetonitrilo de 2.80×10^{-5} M y 1.94×10^{-5} M, respectivamente. Para el estudio por luminiscencia se usaron las soluciones que se prepararon para las medidas de UV/VIS (inciso 3.7.1.1), para las medidas en metanol se emplearon celdas de cuarzo y para las medidas en acetonitrilo se usaron celdas y microceldas de cuarzo.

En la Tabla 3.2, se muestran las longitudes de onda de excitación (λ_{exc}) seleccionadas, a partir del estudio por UV/VIS y de datos reportados en estudios previos, para el estudio de los sólidos obtenidos de las extracciones acuo-orgánicas y para los reactivos.

Tabla 3.2: Longitudes de onda de excitación (λ_{exc}) para obtener los espectros de emisión de los compuestos en solución orgánica.

Compuesto	λ_{exc} (nm) en metanol	λ_{exc} (nm) en acetonitrilo
Ligante L1	244, 272, 363	272, 367
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	286, 302	272, 300
Sólido seco del extracto orgánico con CH_2Cl_2	265, 286, 302, 321, 437	262, 272, 286, 300, 357, 367, 473
Sólido seco del extracto orgánico con CHCl_3 - CH_3CN	248, 266, 286, 302, 318, 333, 458	265, 272, 286, 300, 335, 367, 372, 447
Sólido seco de la fase acuo-orgánica	212, 228, 244, 245, 266, 267, 300, 326, 327, 465	220, 260, 272, 286, 300, 332, 367, 486

3.7.3 Caracterización de los productos

Los productos se caracterizaron por UV/VIS, análisis elemental por combustión, Luminiscencia, IR, RMN, XPS, TGA/DSC y reflectancia difusa. Con fines comparativos, la

sal de samario $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se estudió por luminiscencia, IR, XPS, TGA/DSC y reflectancia difusa. El ligante QSchiff(OH)-Q(OH) también se estudió por UV/VIS, luminiscencia, IR, RMN, y reflectancia difusa con el mismo fin que la sal. La caracterización de este ligante por AE, espectrometría de masas e IR fue realizada por Garza y Camacho, 2012. Los espectros XPS y TGA/DSC del ligante se obtuvieron en trabajos previos (García, 2015).

3.7.3.1 Análisis elemental por combustión

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

A partir de este análisis se determinó las fórmulas mínimas y moleculares, los pesos moleculares y la relación estequiométrica de los complejos formados. Para el sólido no disuelto proveniente de la purificación por lavado con solventes se estableció una estequiometría un metal y un ligante (1M:1L) que en lo adelante se identificará como complejo [1]. Para el compuesto disuelto en acetonitrilo proveniente de la purificación por lavado se estableció una relación de un metal con dos ligantes (1M:2L) y se identificará como complejo [2].

3.7.3.2 Análisis espectroscópico por UV/VIS

Con base en los pesos moleculares calculados a partir del análisis elemental, se calcularon las concentraciones molares de las soluciones en acetonitrilo preparadas para el estudio por UV/VIS. Del complejo [1] fue 1.7×10^{-3} M y del complejo [2], 3.507×10^{-4} M. La concentración del ligante en acetonitrilo fue de 2.8×10^{-4} M. Se calcularon sus respectivos coeficientes de absorción molar ϵ .

3.7.3.3 Análisis espectroscópico por luminiscencia

Se preparó una solución en acetonitrilo del complejo [1] de 7.49×10^{-4} M. 200 μ L de esta solución se depositaron en un tubo capilar y éste se colocó en el accesorio para medidas a baja temperatura en tubos capilares. Se estudiaron los productos en modo fluorescencia y fosforescencia de emisión. Los filtros que se emplearon para el estudio fueron de 290 nm y 350 nm. Primero se obtuvieron sus espectros a temperatura del ambiente (291 K) usando las λ_{exc} 241 nm, 263 nm, 300 nm y 325 nm y después a 77 K usando las λ_{exc} 263 nm y 325 nm.

3.7.3.4 Análisis por espectroscopia infrarroja (IR)

Se analizaron por IR los complejos [1] y [2], el ligante BSchiff(OH)-Q(OH) (el nombre científico del ligante es: (E)-2-((2-hidroxifenil)imino)metil)quinolin-8-ol) y de la sal $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Para el análisis por IR se empleó un espectrómetro PerkinElmer Spectrum Two FT IR con UART Two, del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEMex-UNAM.

Los espectros se obtuvieron en la región de 4000 cm^{-1} a 450 cm^{-1} . Las muestras sólidas de aprox. 1 mg se colocaron sobre el área de medida en la plataforma ATR y se presionó con su punta metálica. Los espectros obtenidos se expresaron en % de transmitancia vs el número de onda en cm^{-1} . Los datos se guardaron en extensión .xlsx y los espectros se construyeron con el programa Origin 8.0 para su análisis fino.

3.7.3.5 Análisis por resonancia magnética nuclear (RMN)

Se analizó por RMN en solución de acetonitrilo deuterado (CD_3CN) el ligante BSchiff(OH)-Q(OH) ((E)-2-((2-hidroxifenil)imino)metil)quinolin-8-ol) (4.77×10^{-3} M) se obtuvieron los espectros de RMN- ^1H , ^{13}C y COSY. Se obtuvo el espectro RMN- ^1H del complejo [1] (7.1×10^{-3} M). Del complejo [2] (1.44×10^{-3} M) se obtuvieron los espectros RMN- ^1H , ^{13}C y COSY.

Se usó un equipo Bruker Avance III de 300 MHz con magnetos blindados de 7.04 T con una sonda de detección directa Broad Band para el análisis de una variedad de núcleos. Este equipo pertenece al laboratorio de RMN del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEMex-UNAM. Las muestras se colocaron en tubos capilares para RMN, los núcleos que se determinaron fueron ^1H y ^{13}C . Las muestras se analizaron por COSY que es una técnica bidimensional. Se obtuvieron los archivos **fid** que se analizaron con el programa MestReNova 10.0.2, el cual dio directamente los espectros de RMN.

3.7.3.6 Análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Se analizaron por XPS muestras de los complejos [1] y [2], el ligante BSchiff(OH)-Q(OH), (E)-2-((2-hidroxifenil)imino)metil)quinolin-8-ol, y la sal $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Se obtuvieron los espectros de todos los elementos analizados (survey de 5 escaneos) y los de alta resolución es decir el espectro individual de cada uno de los elementos: C, N, O, Sm, Na y Cl, componentes de la muestra. Se usó 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). Las muestras en estado sólido (polvo) se colocaron sobre placas de acero inoxidable con cinta adhesiva de aluminio y éstas se colocaron dentro de una cámara de ultra alto vacío ($1 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-10}$ mBar) y se midieron a temperatura del ambiente. El límite de detección por elemento es de 0.1 a 0.05% dependiendo del elemento y se escaneó 10 veces cada muestra. La resolución de los espectros dependió de los elementos y de su orbital a analizar. Se corrigió el fondo de cada espectro con el programa Shirley del equipo. Los espectros y los datos de las muestras analizadas se guardaron en extensión .xlsx. Con el programa Origin 8.0 se construyeron los gráficos con mejor calidad para su análisis.

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

Se analizaron por TGA/DSC la sal $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (4.3 mg) y los complejos [1] (0.564 mg) y [2] (0.731 mg) en estado sólido. El análisis del ligante BSchiff(OH)-Q(OH) ((E)-2-((2-hidroxifenil)imino)metil)quinolin-8-ol) se realizó en un trabajo previo (García, 2015). Se empleó el equipo SDT Q600 V20. BUILD 2 del Departamento de Química del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), el cual está integrado por un analizador termogravimétrico ((TGA, por sus siglas en inglés) y un calorímetro de barrido diferencial (DSC, por sus siglas en inglés). Las muestras se analizaron en atmósfera de nitrógeno desde 18°C hasta 1200°C con un incremento de temperatura de 10 °C / min. Se obtuvieron los gráficos del análisis TGA (termogramas) y DSC (comportamiento calorífico) en cada caso con las derivadas de los gráficos.

3.7.3.8 Análisis por reflectancia difusa (RD)

Se analizó por RD la sal $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, el ligante BSchiff(OH)-Q(OH), (E)-2-((2-hidroxifenil)imino)metil)quinolin-8-ol, y los complejos [1] y [2] en estado sólido. Las muestras se preparan mezclando una pequeña cantidad de ésta con una porción de MgO. Las dos sustancias se pulverizan finamente y se homogenizan en un mortero de ágata. Con ayuda de una pequeña prensa pastilladora se obtienen pastillas compactas delgadas. Estas pastillas se colocan en bolsas de plástico transparentes de aprox. 4 cm x 6 cm y se sellan con calor. Se midieron también los espectros de la bolsa de plástico sin muestra y del MgO.

Se empleó un espectrofotómetro UV/VIS Lambda 35 de doble haz al cual se le colocó una esfera de integración interna para medidas de Reflectancia difusa. Las medidas para obtener los espectros de los compuestos se realizaron en la región de 1000 nm a 190 nm con una velocidad de barrido de 240 nm/min. Se obtuvieron los espectros en %R vs longitud de onda (nm). El blanco que se usó fue el spectralon-autocero el cual es un estándar certificado para la calibración del sistema de reflectancia difusa. Se utilizó el software UV-WINLAB para manipular el equipo. Los archivos de los espectros se guardaron en extensión.txt en ASCII para obtener los espectros con mejor calidad y ser analizados usando el programa Origin Pro 8.0.

3.8 Modelaje molecular

Con el paquete de programas computacional CAChe WorkSystem Pro versión 5.02, se modelaron las moléculas de **L1**, complejo **[1]** y complejo **[2]**. Para esto, se construyó y calculó la molécula usando el procedimiento MM3 aumentado. En cada caso, a partir de la molécula calculada de geometría óptima (molécula con energía mínima), se obtuvo el conformero de más baja energía (el más estable) con el programa CONFLEX (secuencia MM3 aumentado-CONFLEX).

En el caso de la molécula del ligante **L1** obtenida siguiendo la secuencia MM3 aumentado-CONFLEX-MM3- Aumentado, ésta sirvió como base para obtener su calor de formación usando el método mecánico-cuántico MOPAC. Con MOPAC-PM5 se obtuvo el calor de formación de la molécula mencionada en ausencia de solvente y a partir de la molécula así obtenida, se calculó la molécula con MOPAC-PM5-COSMO que considera el efecto de un solvente polar (agua) en la estabilidad termodinámica de la molécula. En el caso del ligante **L1**, se calculó así para poder usar esta molécula estable termodinámicamente en el modelaje de los complejos **[1]** y **[2]** ya que el solvente usado para la síntesis fue etanol. En el caso de las moléculas de los complejos, estos por contener un ión metálico, en particular un lantánido, no pueden ser modelados con MOPAC ya que éste no contiene parámetros para elementos f, por esta razón sólo se modela su geometría óptima (MM3 aumentado) y su conformero más estable (CONFLEX).

Las estructuras moleculares resultantes del modelaje descrito arriba se visualizaron con un programa para estructuras para transformar los archivos a extensión .xyz. En este formato las moléculas se analizaron y mejoraron su presentación con el programa Diamond 2.1c, ya que este programa permite mostrar estructuras moleculares similares a las que provienen de datos experimentales de estructuras cristalinas de monocristales por difracción de rayos X. Con este programa se puede saber las distancias entre los átomos de la molécula, ángulos de enlace y ángulos diedros que resultan del modelaje con el paquete de programas WorkSystem Pro.

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo, se presentan los resultados que se obtuvieron en este trabajo de tesis sobre la reactividad del ligante (E)-2-((2-hidroxifenil)imino)metilquinolin-8-ol que en lo adelante se identificará de manera indistinta como **L1** o BSchiff(OH)-Q(OH) con la sal lantánida nitrato de samario en medio orgánico y acuoso-orgánico.

Se discuten los resultados del estudio espectrofotométrico realizado para conocer las especies **L1**: Sm³⁺ formadas durante la titulación del ligante con la sal de samario en metanol y del análisis estadístico de los mismos. Este estudio permitió seleccionar la estequiometría más adecuada para la síntesis de los complejos que fueron purificados y aislados. Se separaron dos complejos y se discuten los resultados de la caracterización de estos que fue mediante UV/VIS, IR, Análisis elemental, RMN, XPS, RD y térmicas (TGA/DSC) así como el de su estudio por luminiscencia en solución a temperatura del ambiente y a 77 K. Tanto **L1** como la sal de samario se caracterizaron con aquellas técnicas que no se tenía su análisis para compararlos con los de los complejos. Se intentó obtener monocristales de los complejos en varios medios de solventes, pero no cristalizaron. Por esta razón y para tener una idea del arreglo espacial las moléculas de ambos complejos y de **L1**, con base en los resultados experimentales, éstas se modelaron con el paquete de programas WorkSystem Pro.

4.1 Estudio de las especies en solución formadas en la titulación del ligante L1 con la sal de nitrato de samario en metanol

La titulación del ligante **L1** con la sal de nitrato de samario en metanol se siguió por espectrofotometría UV/VIS por ser éste un método adecuado cuando se trabaja en medios orgánicos. A continuación, se muestran los resultados obtenidos de este estudio.

4.1.1 Titulación espectrofotométrica UV/VIS del ligante derivado de base de Schiff Quinolínica con nitrato de samario

La titulación se realizó como se indica en la sección 3.3.1 de metodología. Se obtuvieron 25 espectros de la titulación (Fig. 4.1a) y uno del ligante libre (Fig. 4.1b). En el espectro del

ligante se observan 3 bandas con máximos de absorbancia a 243 nm (semihombro), 273 nm, y 366 nm, respectivamente. Los espectros provenientes de la titulación del ligante con nitrato de samario presentaron 5 bandas de máxima absorbancia (Fig. 4.1a). Estas bandas se observaron en las regiones de 232-257 nm (centrada aprox. a 241 nm), 254-296 nm (centrada a 263 nm), 280-290 nm (hombro aprox. 284 nm), 293-390 nm (centrada a 328 nm) y 417-600 nm (centrada a 469 nm).

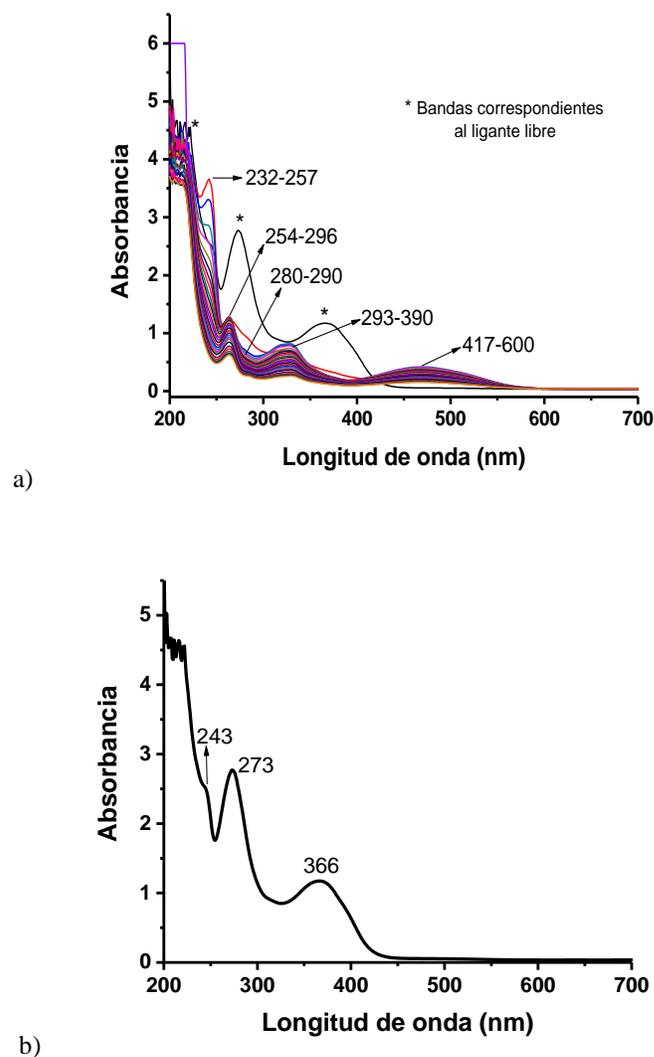


Figura 4.1: a) Gráfica de los espectros de cada punto de la titulación y las regiones de longitudes de onda características provenientes de la titulación espectrofotométrica del ligante BSchiff(OH)-Q(OH) (5.75×10^{-4} M) con la sal de nitrato de samario (7.05×10^{-4} M), b) Espectro UV/VIS del ligante L1 disuelto en metanol.

Capítulo 4: Resultados y discusión

4.1.2 Tratamiento estadístico de los datos provenientes de la titulación espectrofotométrica

El programa Origin Pro 8.0 fue una herramienta indispensable para el tratamiento estadístico de los espectros obtenidos. A cada espectro se le asignó sus valores de máxima absorbancia (ABS) y de longitud de onda (λ) para cada una de las regiones (Tab. 4.1). Las regiones de 232-257 nm y 280-290 nm por no mostrar bandas definidas se analizaron, pero por la incertidumbre de los resultados se desecharon y no se muestran en este trabajo. Por lo que las regiones de 254-296 nm, 293-390 nm y 417-600 nm fueron las analizadas estadísticamente en cada caso siguiendo la banda centrada de máxima absorbancia. La banda centrada a 469 nm es una banda nueva pues no se observa en el espectro de L1.

Tabla 4.1: Valores de absorbancia y longitudes de onda agrupados por región para cada uno de los espectros de la titulación espectrofotométrica.

N° de adición	Región 232-257 nm (Máximo a 241 nm)		Región 254-296 nm (Máximo a 263 nm)		Región 280-290 nm (Máximo a 284 nm)		Región 293-390 nm (Máximo a 328 nm)		Región 417-600 nm (Máximo a 469 nm)	
	λ (nm)	ABS								
1	242.057	3.672078	265.022	1.229542	281.761	0.946119	325.478	0.700910	469.495	0.274182
2	241.390	3.310337	262.960	1.145843	282.274	0.699101	326.923	0.806067	468.395	0.403371
3	240.886	2.869888	262.960	1.215056	282.525	0.645618	327.425	0.824944	468.896	0.425393
4	238.127	2.641966	262.960	1.249494	282.776	0.613426	327.926	0.791067	468.896	0.412865
5	238.127	2.418483	262.960	1.272416	283.027	0.579044	327.926	0.745225	468.896	0.389943
6	238.258	2.261240	263.452	1.280524	283.448	0.544988	327.705	0.702403	468.607	0.372248
7	237.625	2.169213	263.461	1.278146	283.528	0.521741	327.964	0.670730	468.645	0.355562
8	237.124	2.080225	263.461	1.265393	283.277	0.504045	327.926	0.645617	468.645	0.343595
9	237.124	1.957191	263.461	1.246630	283.277	0.481629	328.428	0.616292	468.395	0.332640
10	243.025	1.859775	263.461	1.223708	283.779	0.464438	328.929	0.590505	468.144	0.324045
11	237.123	1.750894	263.461	1.197921	283.779	0.447247	328.930	0.567584	468.645	0.309719
12	237.123	1.682135	263.461	1.172135	283.528	0.435786	328.428	0.550393	468.645	0.301123
13	237.123	1.590786	263.461	1.138427	284.281	0.415393	328.929	0.530337	468.645	0.293034
14	237.123	1.494494	263.461	1.093932	284.532	0.396179	328.930	0.496966	468.395	0.277303
15	237.123	1.3962	263.461	1.044831	284.783	0.378089	328.930	0.465955	468.144	0.261798
16	237.123	1.323935	263.461	1.006067	284.532	0.362584	328.930	0.445281	468.144	0.248876
17	237.123	1.259326	263.461	0.967303	284.281	0.352247	328.930	0.424607	468.144	0.238539
18	**	**	263.461	0.928848	284.281	0.339887	328.428	0.403427	467.893	0.229915
19	**	**	263.461	0.897528	284.281	0.334157	328.930	0.385843	467.642	0.220449
20	**	**	263.461	0.848427	284.281	0.328988	328.930	0.367753	467.893	0.210112
21	**	**	263.461	0.777331	285.535	0.300786	328.930	0.335000	467.893	0.193258
22	**	**	263.461	0.730899	285.284	0.288567	329.431	0.313006	467.893	0.181039
23	**	**	263.461	0.689354	285.786	0.276348	328.930	0.295899	467.893	0.173708
24	**	**	263.461	0.652697	285.284	0.269017	328.930	0.278792	467.893	0.163932
25	**	**	263.461	0.623371	285.033	0.261685	328.930	0.264130	467.893	0.159045

Capítulo 4: Resultados y discusión

*El número de adición cero corresponde a la solución del ligante L1 antes de la adición de la solución de nitrato de samario, estos datos no se emplean para realizar los gráficos. ** No se observa la banda.

Como se verá más adelante, el tratamiento estadístico de los datos espectrales con Origin nos acerca a las posibles especies formadas y sus porcentajes al graficar las absorbancias en función de las fracciones molares, sin embargo, por no fundamentarse en una base de datos espectrales de complejos es necesario considerar otros aspectos. Por esta razón y a pesar que se usó un equipo donde el solvente se coloca en la posición de referencia para corregir su efecto, las absorbancias se corrigieron por fondo. En las Figs. 4.2 y 4.3 se graficaron los datos de corregidos y los no corregidos por fondo, respectivamente.

Tabla 4.2: Valores de absorbancias corregidas por fondo.

N° de adición	Región 232-257 nm (Máximo a 241 nm)		Región 254-296 nm (Máximo a 263 nm)		Región 280-290 nm (Máximo a 284 nm)		Región 293-390 nm (Máximo a 328 nm)		Región 417-600 nm (Máximo a 469 nm)	
	λ (nm)	ABS								
1	242.057	3.634690	265.022	1.202798	281.761	0.908730	325.478	0.663520	469.495	0.236790
2	241.390	3.264273	262.960	1.176407	282.274	0.653033	326.923	0.760003	468.395	0.357303
3	240.886	2.823823	262.960	1.157527	282.525	0.599553	327.425	0.778873	468.896	0.379323
4	238.127	2.598150	262.960	1.134490	282.776	0.569610	327.926	0.747250	468.896	0.368350
5	238.127	2.374660	262.960	1.097530	283.027	0.535220	327.926	0.701410	468.896	0.346120
6	238.258	2.221905	263.452	1.054604	283.448	0.505655	327.705	0.663065	468.607	0.332915
7	237.625	2.131570	263.461	1.005504	283.528	0.484100	327.964	0.633090	468.645	0.317920
8	237.124	2.034163	263.461	0.966744	283.277	0.457973	327.926	0.599553	468.645	0.297523
9	237.124	1.913358	263.461	0.930783	283.277	0.437798	328.428	0.572458	468.395	0.288808
10	243.025	1.812477	263.461	0.892474	283.779	0.417137	328.929	0.543197	468.144	0.276747
11	237.123	1.710496	263.461	0.861013	283.779	0.406857	328.930	0.527187	468.645	0.269327
12	237.123	1.644500	263.461	0.809104	283.528	0.398150	328.428	0.512750	468.645	0.263480
13	237.123	1.549890	263.461	0.738285	284.281	0.374490	328.929	0.489440	468.645	0.252130
14	237.123	1.455164	263.461	0.694524	284.532	0.356854	328.930	0.457644	468.395	0.237974
15	237.123	1.356874	263.461	0.647637	284.783	0.338764	328.930	0.426634	468.144	0.222474
16	237.123	1.284614	263.461	0.613655	284.532	0.323254	328.930	0.405954	468.144	0.209554
17	237.123	1.222813	263.461	0.581657	284.281	0.315733	328.930	0.388093	468.144	0.202023
18	*	*	263.461	1.202798	284.281	0.303514	328.428	0.367054	467.893	0.193544
19	*	*	263.461	1.176407	284.281	0.297643	328.930	0.349323	467.642	0.183933
20	*	*	263.461	1.157527	284.281	0.289664	328.930	0.328424	467.893	0.170784
21	*	*	263.461	1.134490	285.535	0.261745	328.930	0.295955	467.893	0.154215
22	*	*	263.461	1.097530	285.284	0.252194	329.431	0.276634	467.893	0.144664
23	*	*	263.461	1.054604	285.786	0.234637	328.930	0.254187	467.893	0.131997
24	*	*	263.461	1.005504	285.284	0.229975	328.930	0.239745	467.893	0.124885
25	*	*	263.461	0.966744	285.033	0.219977	328.930	0.222417	467.893	0.117327

*No se observa la banda.

Capítulo 4: Resultados y discusión

4.1.2.1 Cálculo de concentraciones y fracciones molares en cada punto de la titulación

Para cada punto de la titulación se calcularon los valores de fracciones molares y concentraciones molares. En la Tabla 4.3, se muestran éstas.

Tabla 4.3: Concentraciones y fracciones molares para cada punto de la titulación. Concentración inicial del ligante L1 fue de 5.75×10^{-4} M y del nitrato de samario de 7.05×10^{-4} M en metanol.

Nº de adición	Vol. inicial de solución de L1 (mL)	Vol. añadido de solución de nitrato de samario (mL)	Vol. Total (mL)	Concentración del ligante [L1]	Concentración de la sal de samario [sal]	Fracción molar del ligante X_m L1	Fracción molar de la sal de samario X_m sal
1	5	0.5	5.5	0.000522855	6.41173×10^{-05}	0.890766012	0.109233988
2		0.5	6	0.000479283	0.000117548	0.803046085	0.196953915
3		0.5	6.5	0.000442415	0.000162759	0.731054101	0.268945899
4		0.5	7	0.000410814	0.000201511	0.670908107	0.329091893
5		0.5	7.5	0.000383427	0.000235097	0.619906552	0.380093448
6		0.5	8	0.000359463	0.000264484	0.576111324	0.423888676
7		0.5	8.5	0.000338318	0.000290414	0.538095866	0.461904134
8		0.5	9	0.000319522	0.000313462	0.504786847	0.495213153
9		0.5	9.5	0.000302705	0.000334085	0.475361207	0.524638793
10		0.5	10	0.00028757	0.000352645	0.44917723	0.55082277
11		0.5	10.5	0.000273876	0.000369438	0.425727206	0.574272794
12		0.5	11	0.000261427	0.000384704	0.404604189	0.595395811
13		0.8	11.8	0.000243703	0.000406438	0.374846578	0.625153422
14		0.8	12.6	0.00022823	0.000425413	0.349166285	0.650833715
15		0.8	13.4	0.000214604	0.000442122	0.326779041	0.673220959
16		0.8	14.2	0.000202514	0.000456948	0.307089598	0.692910402
17		0.8	15	0.000191713	0.000470193	0.289638015	0.710361985
18		0.8	15.8	0.000182006	0.000482097	0.274063284	0.725936716
19		0.8	16.6	0.000173235	0.000492853	0.260078082	0.739921918
20		1.5	18.1	0.000158878	0.000510459	0.23736692	0.76263308
21		1.5	19.6	0.000146719	0.000525369	0.218303682	0.781696318
22		1.5	21.1	0.000136289	0.00053816	0.2020748	0.7979252
23		1.5	22.6	0.000127243	0.000549252	0.188091887	0.811908113
24		1.5	24.1	0.000119324	0.000558964	0.175918879	0.824081121
25		1.5	25.6	0.000112332	0.000567538	0.165225732	0.834774268

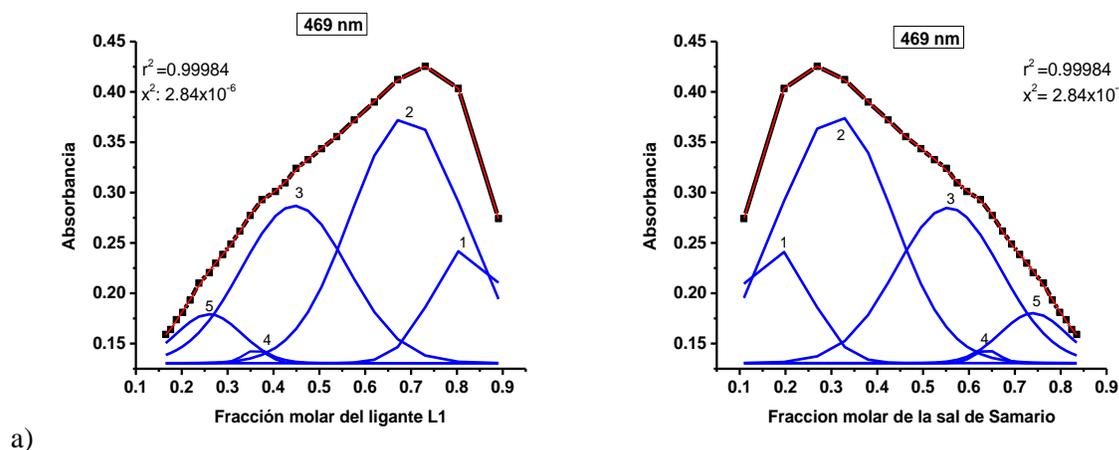
4.1.2.2 Tratamiento estadístico de los gráficos de absorbancias vs fracciones molares y de las concentraciones molares

La aplicación de métodos estadísticos y matemáticos enfocados a estudios químico-analíticos forma parte de la disciplina química conocida como quimiometría. Se conoce que muchas relaciones entre una variable y otra pueden valorar alguna propiedad química (García, 2015). En este trabajo, se buscó correlacionar gráficamente la absorbancia extraída de los espectros

Capítulo 4: Resultados y discusión

UV/VIS (Tabla 4.1 y 4.2), en función de la fracción molar del ligante y de la sal y en función de sus concentraciones. Se valoró la confiabilidad del ajuste de los datos basado en el coeficiente de correlación r^2 . El mejor ajuste de los gráficos se logró aplicando el modelo multipicos Gaussiano del programa Origin 8.0 a los datos sin corregir por fondo (Fig. 4.2) y a los corregidos (Fig. 4.3) ya que se obtuvo un r^2 que fluctuó entre 0.99979-0.99990. Las gráficas de absorbancia máximas centradas a 263 nm, 328 nm y 469 nm resultaron ser semicampanas como las que se observan aplicando el método de Job (Ramírez y García, 2012). Se muestran sólo los resultados obtenidos de graficar absorbancia en función de las fracciones molares.

Se encontró que para los datos sin corrección de fondo el mejor ajuste fue para 5 picos (5 especies) y para los corregidos considerando 4 picos (4 especies), ya que en este último caso si se consideraba 5 especies el ajuste era malo. Esto fue para las gráficas de absorbancia en función de la fracción molar del ligante y la fracción molar de la sal de nitrato de samario. Se graficaron ambas para tener datos más representativos de las fracciones en el medio de titulación que el que se tendría restando 1-fracción molar de **L1** del gráfico para dar la fracción molar de la sal. Se discutirá más adelante si las especies presentes en la titulación fueron 5 ó 4.



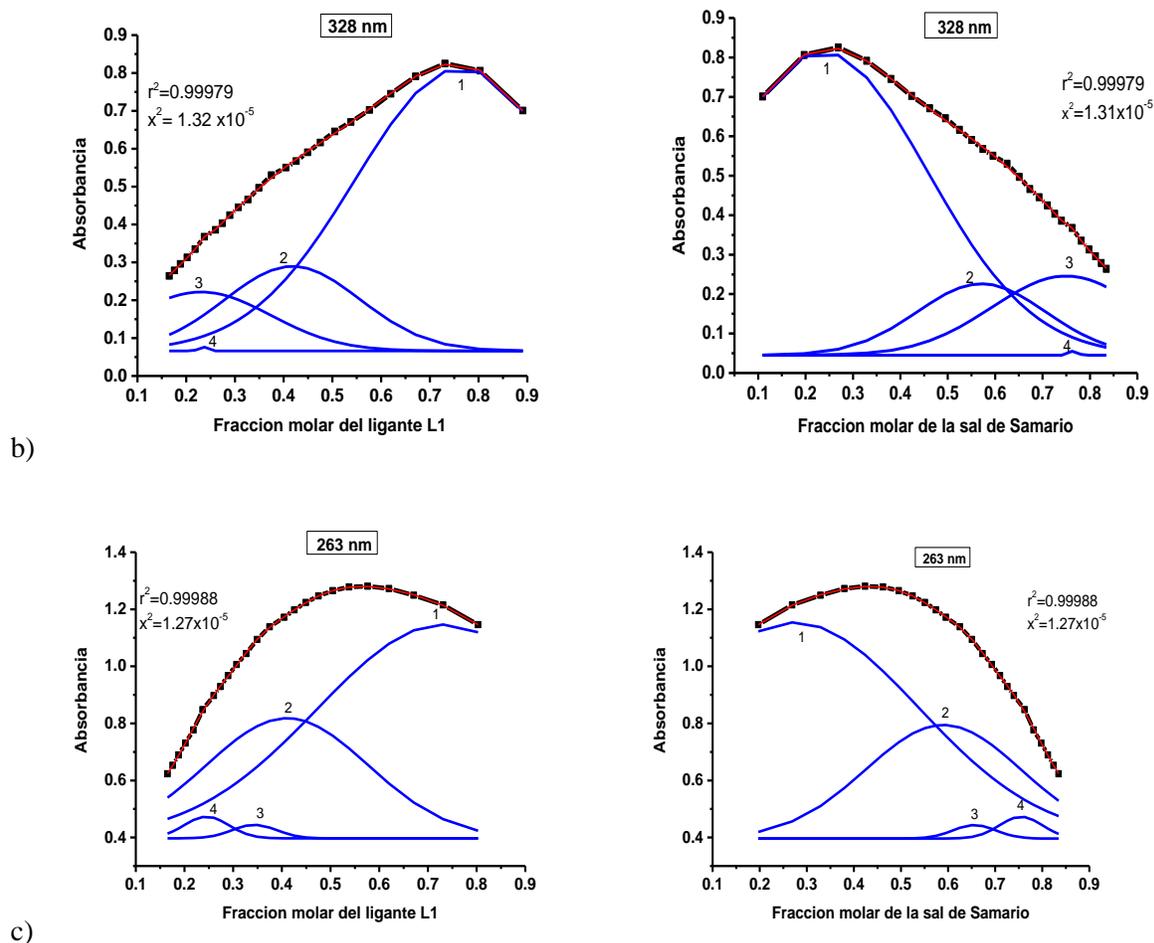
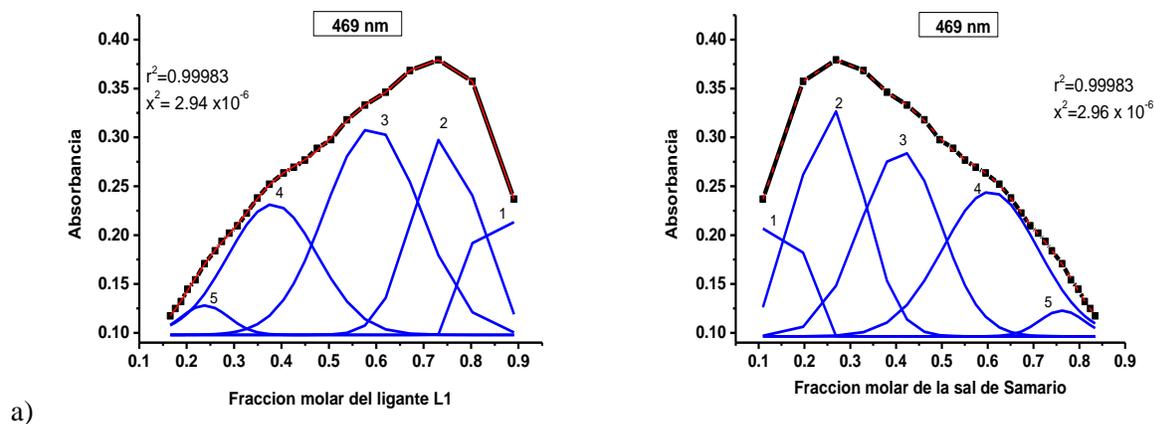


Figura 4.2: Gráficas de la absorbancia en función de las fracciones molares del ligante BSchiff(OH)-Q(OH) y la sal de nitrato de samario para las longitudes de onda máximas, a) 469 nm, b) 328 nm, c) 263 nm. En azul las curvas resultantes del análisis usando el modelo gaussiano múltiplos.



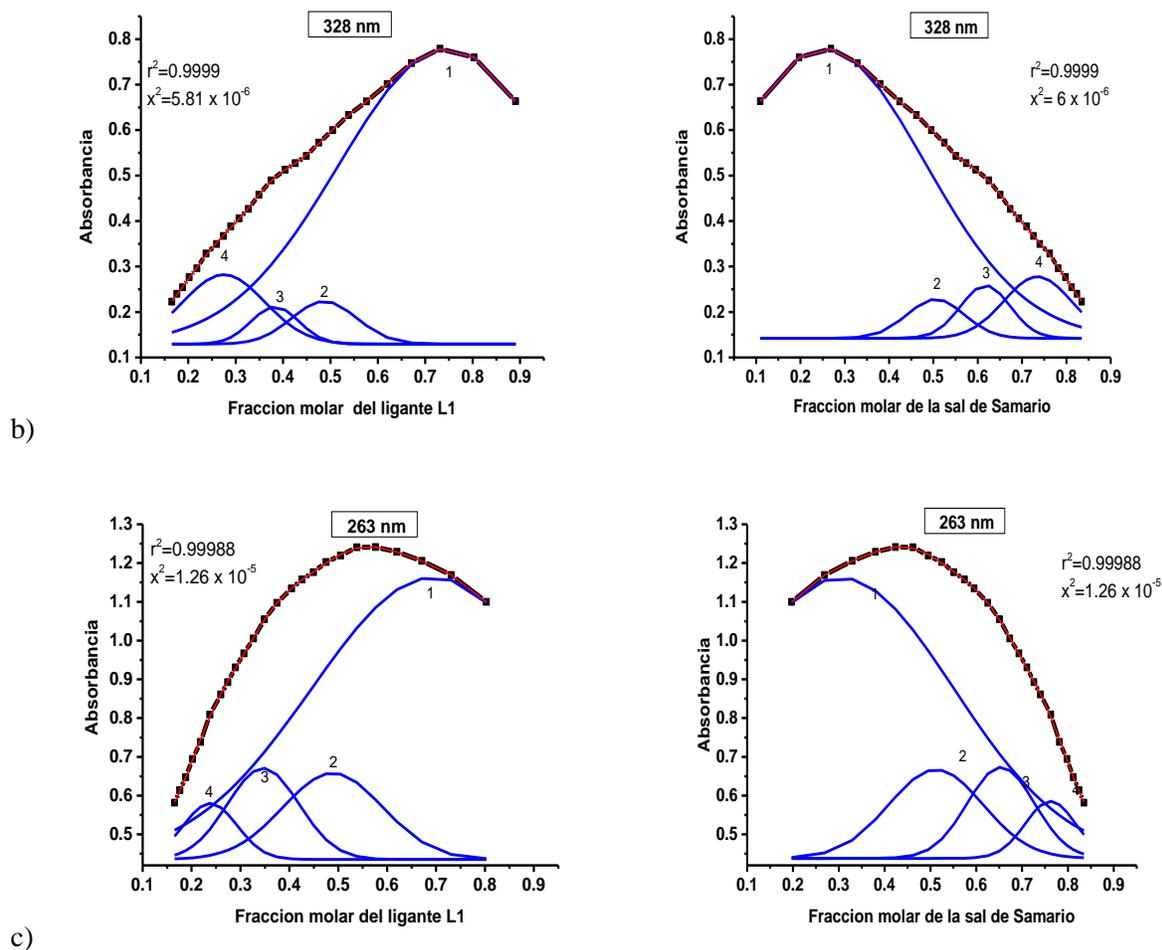


Figura 4.3: Gráficas de la absorbancia corregida por fondo en función de las fracciones molares del ligante BSchiff(OH)-Q(OH) y la sal de nitrato de samario para las longitudes de onda máximas, a) 469 nm, b) 328 nm, c) 263 nm. En azul las curvas resultantes del análisis usando el modelo gaussiano múltiplos.

4.1.2.3 Interpolaciones lineales para la determinación de estequiometrias y cálculo de coeficientes de absorción molar

Del ajuste con el modelo gaussiano se obtuvieron los siguientes parámetros: área bajo la curva, fracción molar, ancho y altura de cada campana gaussiana o pico gaussiano (absorbancia). Las fracciones molares del ajuste se interpolaron linealmente (Ec.5 de metodología) con los datos experimentales de fracciones molares y concentraciones molares en los tres casos de longitud de onda máxima (263, 328, 469 nm) para determinar los valores de concentraciones molares y absorbancias asociadas. Los datos de molaridad interpolada tanto de la sal de nitrato de samario

Capítulo 4: Resultados y discusión

como del ligante BSchiff(OH)-Q(OH) permitió obtener las estequiometrias M:L (metal:ligante) para cada una de las especies formadas.

Tabla 4.4: Interpolación lineal para datos sin corrección de absorbancia por fondo para la banda centrada a 469 nm. (ABS, absorbancia).

Especie	Fracción Molar Experimental seleccionada (XM)		Fracción Molar del análisis estadístico (XM)		Molaridad Experimental seleccionada (M)		Molaridad de la interpolación lineal (M)		ABS Exp.	ABS Interp.	ϵ M ⁻¹ cm ⁻¹	Estequiometría de la especie: M:L
	Xsal	Xlig	Xsal	Xlig	[sal]	[lig]	[sal]	[lig]				
1	0.1092	0.8908	0.1759	0.8245	0.0000641	0.0005229	0.0001047	0.000490	0.27418	0.37189	625.3	1M:4.68L
	0.1970	0.8030			0.0001176	0.0004794			0.40337			
2	0.2689	0.7310	0.3099	0.6911	0.0001629	0.0004424	0.0001891	0.0004214	0.42539	0.41708	683.1	1M:2.23L
	0.3291	0.6710			0.0002015	0.0004108			0.41287			
3	0.5508	0.4492	0.5548	0.4466	0.0003526	0.0002877	0.0003555	0.0002861	0.32405	0.32065	499.8	1M:0.8L
	0.5744	0.4257			0.0003694	0.0002739			0.30972			
4	0.6252	0.3749	0.63852	0.3615	0.0004064	0.0002437	0.0004163	0.0002357	0.29303	0.28485	436.9	1M:0.57L
	0.6508	0.3492			0.0004254	0.0002282			0.27730			
5	0.7399	0.2601	0.7400	0.2596	0.0004929	0.0001732	0.0004930	0.0001729	0.22045	0.22024	330.7	1M:0.35L
	0.7626	0.2374			0.0005105	0.0001589			0.21011			

ABS: Absorbancia. ϵ : Coeficiente de absorción molar. M:L, Estequiometría Metal:Ligante.

Tabla 4.5: Porcentaje de áreas para datos con absorbancias no corregidas por fondo y coeficientes de absorción molar. Banda centrada a 469 nm.

Especie	Fracción molar ligante	Área por pico del ligante	% del área por pico del ligante	Fracción molar de la sal	Área por pico de la Sal	% del área por pico de la Sal	% Especie formada
1	0.82447	0.02236	14.73	0.1759	0.02215	14.60	14.67
2	0.69114	0.07462	49.17	0.30989	0.07573	49.91	49.54
3	0.44661	0.04528	29.84	0.55479	0.04414	29.09	29.46
4	0.03616	0.00088	0.58	0.63852	0.00089	0.58	0.58
5	0.25962	0.00862	5.68	0.74005	0.00882	5.81	5.75
Total		0.15176	100		0.15173	100	100

En la banda centrada a 469 nm, las gráficas ABS (Absorbancia) vs Xm (fracción molar) ajustó para un total de 5 picos (Fig. 4.2a), cada uno correspondiente a una probable especie compleja. En la Tabla 4.4, se muestra la relación estequiométrica de cada especie. La especie **2** corresponde a la especie más probable ya que su porcentaje, de acuerdo al área de su curva, es el mayor de las especies (Tab. 4.5) y su coeficiente de absorción molar (ϵ) también es el mayor (683 M⁻¹ cm⁻¹). Además, el número de coordinación del samario en la especie **2** sería

Capítulo 4: Resultados y discusión

de 8 que es común en complejos de lantánidos. Lo mismo ocurriría con las especies **3** y **4** con estequiometría 1M:1L donde su número de coordinación parece ser completado con nitratos y/o moléculas de agua coordinadas al samario, pero el número de estos ligantes en las especies **3** y la **4** tienen que ser diferentes pues dos especies con la misma estequiometría de acuerdo a este análisis, se forman. Sin embargo, el porcentaje de la especie **4** es muy bajo, pero no despreciable. La especie **1** con estequiometría 1M:5L, en realidad no corresponde a una especie compleja sino todavía es ligante libre. Las 2 especies complejas predominantes son las especies **2** y **3**. La especie **5** corresponde a sal libre de samario que ya está en exceso hacia el final de la titulación.

Tabla 4.6: Interpolación lineal para datos sin corrección de absorbancia por fondo para la banda centrada a 328 nm.

Especie	Fracción Molar Experimental seleccionada (XM)		Fracción Molar del análisis estadístico (XM)		Molaridad Experimental seleccionada (M)		Molaridad de la interpolación lineal (M)		ABS Exp.	ABS Interp.	ϵ M ⁻¹ cm ⁻¹	Estequiometría de la especie: M:L
	Xsal	Xlig	Xsal	Xlig	[sal]	[lig]	[sal]	[lig]				
1	0.1969	0.8031	0.2352	0.7654	0.0001176	0.0004793	0.0001416	0.0004600	0.80607	0.81595	1356.3	1M:3.25L
	0.2690	0.7311			0.0001628	0.0004424			0.82494			
2	0.5508	0.4257	0.5710	0.4182	0.0003527	0.0002739	0.0003671	0.0002695	0.56758	0.56148	882.1	1M:0.73L
	0.5743	0.4046			0.0003694	0.0002614			0.55039			
3	0.7399	0.2374	0.7497	0.2312	0.0004929	0.0001589	0.0005004	0.0001549	0.36775	0.35707	544.9	1M:0.31L
	0.7626	0.2183			0.0005105	0.0001467			0.33500			
4	0.7626	0.2374	0.7693	0.2308	0.0005105	0.0001589	0.0005156	0.0001547	0.36775	0.35654	531.9	1M:0.3L
	0.7817	0.2183			0.0005254	0.0001467			0.33500			

ABS: Absorbancia. ϵ : Coeficiente de absorción molar. M:L, Estequiometría Metal:Ligante.

Tabla 4.7: Porcentaje de áreas para datos con absorbancias no corregidas por fondo y coeficientes de absorción molar. Banda centrada a 328 nm.

Especie	Fracción molar ligante	Área por pico del ligante	% del área por pico del ligante	Fracción molar de la sal	Área por pico de la Sal	% del área por pico de la Sal	% Especie formada
1	0.76537	0.408680	75.35	0.23523	0.42788	75.26	75.30
2	0.41823	0.077950	14.37	0.57098	0.06164	10.84	12.61
3	0.23115	0.055500	10.23	0.74967	0.07870	13.84	12.04
4	0.23084	0.000278	0.05	0.76925	0.00028	0.05	0.05
Total		0.54241	100		0.56850	100	100

Capítulo 4: Resultados y discusión

A partir de los datos en las tablas 4.6 y 4.7 para la banda centrada a 328 nm, sólo es posible proponer 2 especies, la especie 1 y la 2 aunque con reservas pues en la primera su porcentaje parece ser demasiado alto y en la segunda su porcentaje es muy bajo. Con este ligante L1 por tener 4 átomos donadores es muy poco probable la existencia de la especie 3. Así que los datos, analizando la banda centrada a 328 nm, no resultaron adecuados.

Tabla 4.8: Interpolación lineal para datos sin corrección de absorbancia por fondo para la banda centrada a 263 nm.

Especie	Fracción Molar Experimental seleccionada (XM)		Fracción Molar del análisis estadístico (XM)		Molaridad Experimental seleccionada (M)		Molaridad de la interpolación lineal (M)		ABS Exp.	ABS Interp.	ϵ M ⁻¹ cm ⁻¹	Estequiometría de la especie: M:L
	Xsal	Xlig	Xsal	Xlig	[sal]	[lig]	[sal]	[lig]				
1	0.2690	0.8030	0.2733	0.7324	0.0001628	0.0004793	0.0001656	0.0004431	1.14584	1.21377	1994.1	1M:2.68L
	0.3291	0.7311			0.0002015	0.0004424			1.21506			
2	0.5743	0.42573	0.5900	0.4109	0.0003694	0.0002739	0.00038083	0.0002651	1.19792	1.17984	1826.4	1M:0.70L
	0.5954	0.40460			0.0003847	0.0002614			1.17213			
3	0.6508	0.34917	0.6561	0.3438	0.0004254	0.0002282	0.0004294	0.0002250	1.09393	1.08218	1653.9	1M:0.52L
	0.6732	0.32678			0.0004421	0.0002146			1.04483			
4	0.7399	0.26008	0.7547	0.2452	0.0004929	0.0001732	0.0005043	0.0001638	0.89753	0.86543	1295.2	1M:0.32L
	0.7626	0.23737			0.0005105	0.0001589			0.84843			

ABS: Absorbancia. ϵ : Coeficiente de absorción molar. M:L, Estequiometría Metal:Ligante.

Tabla 4.9: Porcentaje de áreas para datos con absorbancias no corregidas por fondo y coeficientes de absorción molar. Banda centrada a 263 nm.

Especie	Fracción molar ligante	Área por pico del ligante	% del área por pico del ligante	Fracción molar de la sal	Área por pico de la Sal	% del área por pico de la Sal	% Especie formada
1	0.7324	0.48675	71.88	0.27333	0.50124	73.68	72.78
2	0.41092	0.17625	26.03	0.59004	0.16483	24.23	25.13
3	0.34381	0.00542	0.80	0.65611	0.00543	0.80	0.80
4	0.24523	0.00871	1.29	0.75473	0.00879	1.29	1.29
Total		0.67713	100		0.68029	100	100

Del ajuste multipicos gaussiano, se determinó para la banda centrada a 263 nm, la probabilidad de 4 especies (Fig. 4.2c) donde las especies 1 (1M:3L), 2 (1M:1L) y 3 (1M:1L) son las predominantes. La especie 1 es la especie compleja más probable por su porcentaje y su coeficiente ϵ (1994 M⁻¹ cm⁻¹) (Tab. 4.9). La estequiometría de esta especie es 1M:3L (Tab.

Capítulo 4: Resultados y discusión

4.8). El samario puede presentar hasta un número de coordinación de 12 por lo que una especie con esta estequiometría es probable, aunque su porcentaje es demasiado alto. Aun cuando los resultados no son los mejores si indican una tendencia de especies y estequiometría más confiable que el caso de la banda a 328 nm.

Tabla 4.10: Interpolación lineal para datos con corrección de absorbancia por fondo para la banda centrada a 469 nm.

Especie	Fracción Molar Experimental seleccionada (XM)		Fracción Molar del análisis estadístico (XM)		Molaridad Experimental seleccionada (M)		Molaridad de la interpolación lineal (M)		ABS Exp.	ABS Interp.	ϵ M ⁻¹ cm ⁻¹	Estequiometría de la especie: M:L
	Xsal	Xlig	Xsal	Xlig	[sal]	[lig]	[sal]	[lig]				
1	0.1092	0.8908	0.1503	0.8494	0.0006412	0.0005229	0.00008912	0.0005023	0.23679	0.29366	496.5	1M:5.64L
	0.1970	0.8030			0.0001175	0.0004793			0.3573			
2	0.1970	0.8030	0.2575	0.7452	0.0001175	0.0004793	0.0001555	0.0004497	0.3573	0.37499	619.6	1M:2.89L
	0.2689	0.7311			0.0001628	0.0004424			0.37932			
3	0.3801	0.6199	0.4100	0.5928	0.0002351	0.0003834	0.0002552	0.0003686	0.34612	0.33794	541.8	1M:1.44L
	0.4239	0.5761			0.0002645	0.0003595			0.33292			
4	0.5954	0.4046	0.6057	0.3817	0.0003847	0.0002614	0.0003922	0.0002478	0.26348	0.25476	398.1	1M:0.63L
	0.6252	0.3748			0.0004064	0.0002437			0.25213			
5	0.7399	0.2601	0.7617	0.2385	0.0004929	0.0001732	0.0005097	0.0001596	0.18393	0.17146	256.2	1M:0.31L
	0.7626	0.2374			0.0005105	0.0001589			0.17078			

ABS: Absorbancia. ϵ : Coeficiente de absorción molar. M:L, Estequiometría Metal:Ligante, L:M.

Tabla 4.11: Porcentaje de áreas para datos con absorbancias con corrección por fondo y coeficientes de absorción molar. Banda centrada a 469 nm.

Especie	Fracción molar ligante	Área por pico del ligante	% del área por pico del ligante	Fracción molar de la sal	Área por pico de la Sal	% del área por pico de la Sal	% Especie formada
1	0.84937	0.02122	14.66	0.15028	0.02042	13.95	14.30
2	0.74520	0.03489	24.11	0.25745	0.04265	29.13	26.62
3	0.59278	0.05317	36.73	0.41003	0.04158	28.40	32.57
4	0.38174	0.03170	21.90	0.60565	0.03857	26.34	24.12
5	0.23854	0.00376	2.60	0.76169	0.00319	2.18	2.39
Total		0.01447	100		0.14641	100	100

Capítulo 4: Resultados y discusión

Las gráficas de absorbancias corregidas por fondo en función de las fracciones molares del ligante para la banda nueva centrada a 469 nm y ya discutidas, sugieren igual 5 especies presentes en el medio (Fig. 4.3a). Las especies complejas predominantes son la **2 (1M:3L)**, **3 (1M:2L)**, y **4 (1M:1L)**, por sus porcentajes y sus ϵ (Tablas 4.10 y 4.11). La especie **1** por su estequiometría como ya se explicó en las secciones anteriores, corresponde a ligante libre. La relación estequiométrica de esta especie es 1M:6L (Tab. 4.10).

Los datos de absorbancias de las bandas centradas a 328 nm y 263 nm corregidos por fondo empeoraron por lo que ya no se incluyeron como resultados.

Los datos y discusión de las especies formadas durante la titulación del ligante **L1** con la sal de nitrato de samario y analizando la banda a 469 nm (banda nueva) que evidencia la formación de complejos entre el ligante y el ión samario en metanol, permitieron proponer una estequiometría de 1 mol de sal de samario por 2.5 moles de ligante, como la idónea para sintetizar los complejos.

4.2 Síntesis de los complejos de samario con el ligante BSchiff (OH)-Q(OH) por el método acuoso-orgánico

Se sintetizaron los compuestos en un medio acuo-orgánico (agua-etanol). La solución del ligante **L1** en etanol fue amarilla transparente, la desprotonación de los OH de **L1** con una solución acuosa de NaOH originó un cambio de color a rojo intenso del medio de reacción. La adición de la solución de nitrato de samario en etanol al medio de reacción ocasionó cambio de color hasta color rojo ladrillo intenso al final de la reacción que indicó la reacción del ligante desprotonado con el samario. No se observó formación de algún precipitado. En la literatura se ha reportado (Shavaleev et. al., 2008), complejos de lantánidos con 3 ligantes constituidos por un grupo quinólico y un grupo bencimidazólico (tridentado) donde cada uno aporta 2 átomos de nitrógeno y uno de oxígeno (O(-1)) proveniente de la desprotonación del grupo fenólico para la coordinación al ion lantánido, como se coordinan 3 ligantes monodesprotonados O(-1), las 3 cargas positivas del ión metálico se neutralizan con la carga negativa de cada uno de los tres ligantes, el compuesto resultante es un complejo neutro que precipita y cristaliza sin dificultad en un medio polar agua-etanol. En el presente trabajo, el

Capítulo 4: Resultados y discusión

ligante **L1** como ya se estableció contiene grupos quinólicos y grupos base de Schiff con grupos fenólicos, los H de los dos grupos OH se remueven con la base fuerte, y el ligante que es tetradentado aporta 2 cargas negativas ($2O(-1)$) y dos átomos de nitrógeno para su coordinación al Sm^{3+} . De aquí que, bajo las condiciones experimentales establecidas, efectivamente hay la formación simultánea de un complejo con estequiometría 1M:1L donde un grupo nitrato neutraliza la carga positiva no neutralizada por el ligante y otro con la estequiometría 1M:2L donde cada ligante aporta 2 cargas negativas, en total 4 cargas negativas que neutraliza la carga del Sm^{3+} resultando un complejo con una carga negativa que es neutralizada por el ion metálico Na^{1+} . Se esperaba que uno de los complejos cristalizara y el otro permanecería en solución. Sin embargo, como se verá más adelante ambos presentaban no tan solo una solubilidad alta en medios semipolares sino que eran muy similares, lo que evitó una precipitación espontánea de alguno de ellos. La diferencia entre el ligante reportado en la literatura y el **L1** es la base de Schiff que favorece una alta solubilidad y no permite la precipitación espontánea del complejo. Debido a esto, el licor madre se llevó a sequedad con vacío y su purificación por el método de extracción por solventes y por lavado con solventes permitió la separación de dos productos. El rendimiento global de la reacción fue del 76%.

4.3 Estudio espectroscópico por UV/VIS y Luminiscencia en solución de los compuestos provenientes de la purificación y reactivos

Los productos en solución provenientes de los dos procesos de purificación (extracción y lavado) se analizaron por UV/VIS y Fluorescencia tanto en metanol como en acetonitrilo, así como el ligante BSchiff (OH)-Q(OH) y la sal de nitrato de samario. Se seleccionaron los espectros de mayor interés obtenidos por ambas técnicas y se muestran a continuación.

4.3.1 Espectrofotometría UV/VIS

El ligante **L1** se estudió por UV/VIS en tres solventes (Fig. 4.4). En metanol y etanol, se observa una banda definida a 245 nm en el primero y como hombro a 243 nm en el segundo, que no se observa en el obtenido en acetonitrilo (CH_3CN). Esta banda se debe a la interacción de los grupos OH fenólicos del ligante BSchiff (OH)-Q(OH) con los de metanol y etanol. Las otras bandas alrededor de 273 nm y 364-367 nm se observan en los tres solventes y sólo

varían unos cuantos nanómetros en posición por efecto de la polaridad de los solventes, la primera corresponde a los grupos fenilos de los fenólicos y la segunda a las iminas de las quinolinas y base de Schiff.

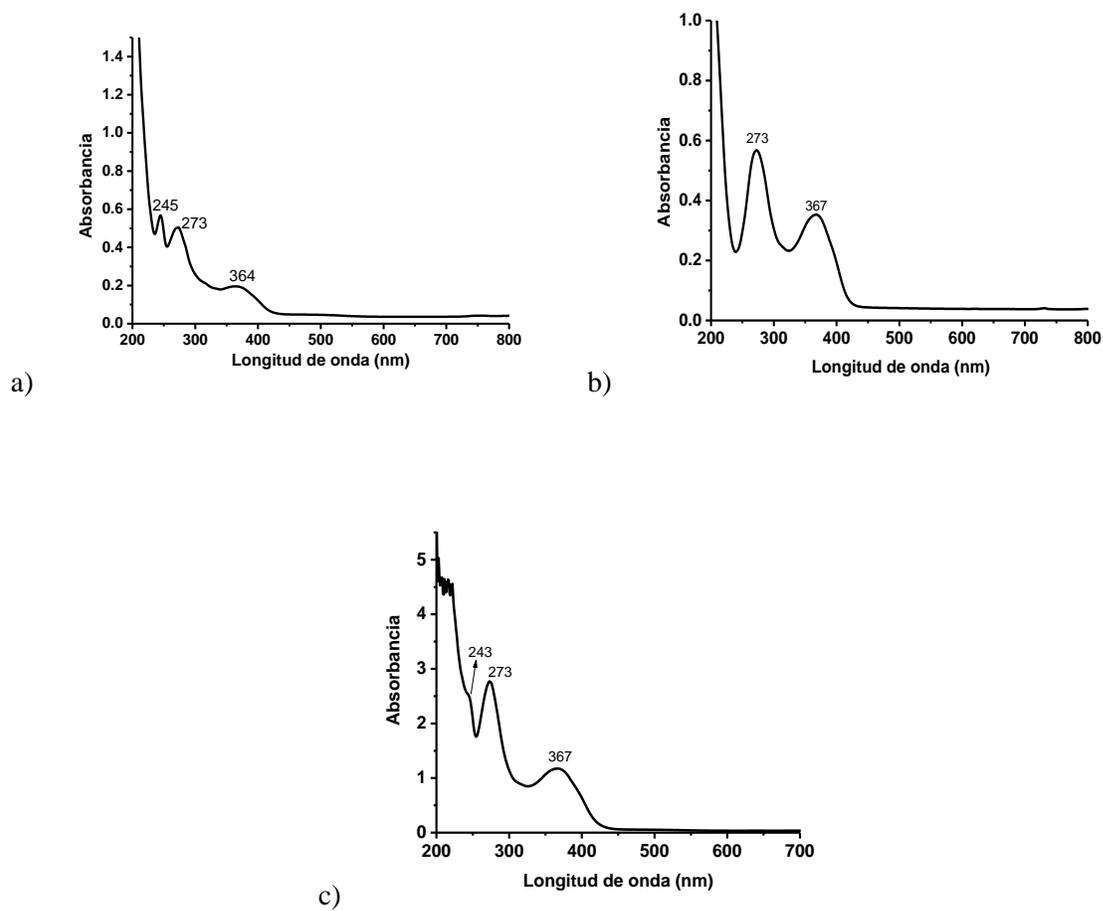


Figura 4.4: Espectro UV/VIS del ligante BSchiff(OH)-Q(OH) en a) metanol (2.9514×10^{-5} M), b) acetonitrilo (2.8×10^{-4} M) y c) etanol (5.75×10^{-4} M).

4.3.1.1 Espectrofotometría UV/VIS de los productos purificados por extracción acuosa-orgánica

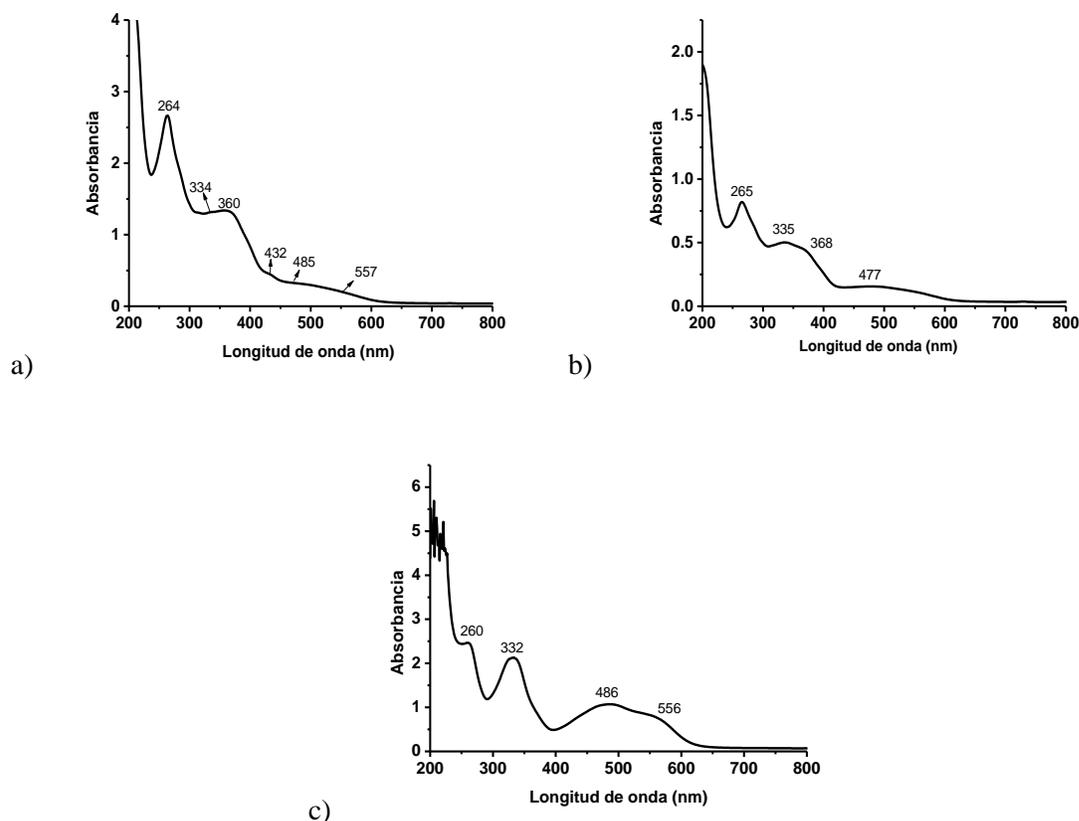


Figura 4.5: Espectro UV/VIS de los productos sólidos secos en CH_3CN de los extractos orgánicos en a) CH_2Cl_2 , b) $\text{CHCl}_3\text{-CH}_3\text{CN}$, c) del sólido seco de la fase acuo-orgánica que no disolvió en los solventes orgánicos usados.

En la figura 4.5, se muestran los espectros de los compuestos provenientes de la purificación por extracciones acuo-orgánica con tres solventes. Los espectros se obtuvieron en acetonitrilo. En el espectro de **L1** (Fig. 4.4b) se observa una banda a 367 nm y en el del extracto seco de CH_2Cl_2 (Fig. 4.5a), una banda a 360 nm se observa mientras que en el del extracto seco de $\text{CHCl}_3\text{-CH}_3\text{CN}$ (Fig. 4.5b) prácticamente no cambia pues se observa a 368 nm; esto indica que parte del ligante que no reaccionó está como impureza del producto. El espectro del producto seco proveniente de la fase acuo-orgánica (Fig. 4.5c) no presenta las bandas características del ligante, lo que indica que el producto obtenido está prácticamente puro y los grupos fenólicos cargados están coordinados al ión samario.

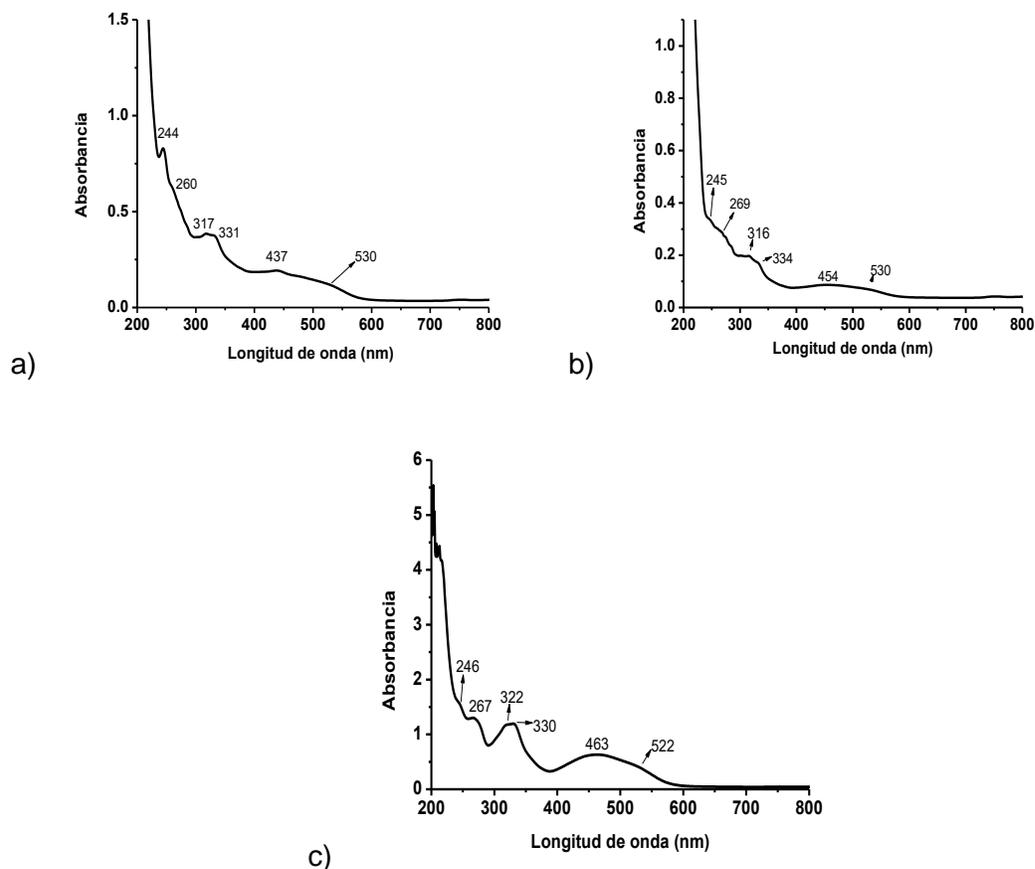


Figura 4.6: Espectro UV/VIS de los productos sólidos secos en CH_3OH de los extractos orgánicos en a) CH_2Cl_2 , b) $\text{CHCl}_3\text{-CH}_3\text{CN}$, c) sólido seco de la fase acuo-orgánica.

En la figura 4.6, se muestran los espectros del producto sólido seco de los extractos orgánicos y de la fase acuo-orgánica en metanol. En ninguno se observa la banda a 364 nm (Fig. 4.4a).

La banda a 245 nm definida y observada en el espectro de **L1** es prácticamente la misma observada en espectro del extracto seco de CH_2Cl_2 (Fig. 4.6a), en el espectro del extracto seco de $\text{CHCl}_3\text{-CH}_3\text{CN}$ se observa a 245 nm como semihombro y en el del producto seco de la fase acuo-orgánica (Fig. 4.6c) a 246 nm (hombro). El espectro de la Fig. 4.6a indica la presencia de trazas de ligante libre. Sin embargo, los de las Figs. 4.6b y 4.6c revelan hombros que no parecen estar asociados a **L1** libre sino a una ligera interacción de los grupos fenoxi de **L1** que, aunque esté coordinado al ión metálico tiene un par electrónico libre que puede formar enlaces no coordinantes como enlaces de hidrógeno con el metanol.

4.3.1.2 Espectrofotometría UV/VIS de los productos purificados por lavado con solventes

En la sección de metodología se mencionó la preparación de las soluciones a estudiar por UV/VIS (sección 3.7.1.2). Se pesó el producto lavado con solventes orgánicos (CHCl_3 y CH_3CN) y el producto seco que se disolvió en el acetonitrilo durante el lavado. Se disolvieron en acetonitrilo y se midieron sus espectros UV/VIS. Posteriormente, se calculó sus concentraciones con los pesos moleculares obtenidos del análisis microelemental por combustión. El análisis completo se presenta más adelante en la sección 4.4.2.

4.3.2 Espectroscopia de Luminiscencia

Se investigó las propiedades luminiscentes del ligante QSchiff(OH)-Q(OH), de la sal de nitrato de samario y de los productos secos provenientes de las extracciones acuo-orgánicas. El estudio se hizo en metanol y en acetonitrilo.

4.3.2.1 Espectroscopia de los productos purificados por extracción acuosa-orgánica, ligante y sal de samario

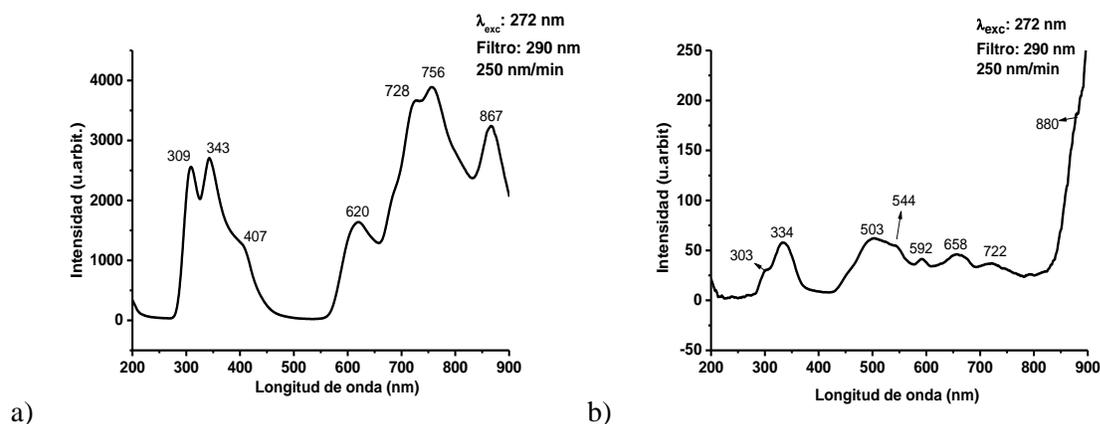


Figura 4.7: Espectros de fluorescencia de emisión del ligante disuelto en a) CH_3OH (2.95×10^{-5} M) y b) CH_3CN (2.8×10^{-5} M).

En la figura 4.7, se muestran los espectros de fluorescencia de emisión del L1, QSchiff(OH)-Q(OH) en CH_3OH y CH_3CN . En el caso particular del ligante, se observa que al emplear acetonitrilo como solvente, la luminiscencia disminuye en comparación con el espectro obtenido empleando metanol como solvente. Este comportamiento se debe a que el metanol

Capítulo 4: Resultados y discusión

es un solvente prótico polar que interacciona con los grupos OH del ligante. El acetonitrilo, aunque es un solvente más polar que el metanol, no es prótico.

En la figura 4.8, se presenta los espectros de fluorescencia de emisión de la sal de samario. De acuerdo a la literatura el Sm^{3+} emite en las regiones del visible a aprox. 562 nm, 595 nm, 645 nm y 700 nm (Chihiro et. al., 2011; Daumann et.al., 2015; Bünzli, 2013) y en el infrarrojo cercano (Bünzli, 2013). En un artículo reciente (Bünzli y Elisseva, 2013a) se muestran las transiciones del samario desde el estado emisor $ff^4G_{5/2}$, estas transiciones son: $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ donde $J=5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2$ y $15/2$, con longitudes de onda en nm aproximadas de 560, 595, 640, 700, 775 y 910, respectivamente. También son posibles las transiciones $^4G_{5/2} \rightarrow ^4F_J$ donde $J=1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2$ con longitudes de onda aproximadas de 870 nm (877), 887 nm, 926 nm, 1010 nm y 1150 nm, respectivamente. En la tabla 4.12, se muestran las bandas experimentales observadas, de la sal de samario y de los productos purificados por extracción acuo-orgánica, asociadas a las bandas teóricas correspondientes a cada una de las transiciones que presenta el Sm^{3+} .

Tabla 4.12: Bandas asociadas a las transiciones electrónicas para el ion Sm^{3+} a partir de los niveles de emisión.

Transición electrónica	Bandas teóricas (λ , nm) *	Bandas experimentales de la sal de samario (λ , nm)		Bandas experimentales del producto en CH_2Cl_2		Bandas experimentales del producto en $\text{CHCl}_3\text{-CH}_3\text{CN}$		Bandas experimentales de sólido seco de la fase acuo-orgánica (fase acuo-orgánica)	
		CH_3OH	CH_3CN	CH_3OH	CH_3CN	CH_3OH	CH_3CN	CH_3OH	CH_3CN
$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$	560		565				547		
$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$	595			615	594	597	597	611	606
$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$	640	623	644		633	623	626		
$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$	700	659	660	728	694	694		685	
$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$	775			757	760	760	758	761	769
$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$	910								
$^4G_{5/2} \rightarrow ^4F_{1/2}$	870 (877)	866	865	871	878	868	874	857	861, 876
$^4G_{5/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$	887						884		
$^4G_{5/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$	926								
$^4G_{5/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$	1010								
$^4G_{5/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	1150								

Datos para iones lantánidos en solución acuosa. El detector mide hasta 900 nm por eso no se observa la de 910 nm

En la figura 4.8a, se muestra el espectro de la sal en metanol, se observan tres bandas a 623 y 659 nm que corresponden a las transiciones $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ y $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$, respectivamente,

del samario en la región visible ((Bünzli y Elisseva, 2013a). Éstas son las de interés porque las de 308 y 340 también se observan en los del ligante lo que sugiere corresponde a las bandas Raleigh y Raman del metanol. La banda a 866 nm corresponde a la transición electrónica $^4G_{5/2} \rightarrow ^4F_{1/2}$.

En la figura 4.8b, se muestra el espectro de la sal de samario en acetonitrilo, se observan bandas a 565 nm, 644 nm y 660 nm que corresponden a las transiciones electrónicas $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ y $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$. La banda a 865 nm corresponden a la transición electrónica $^4G_{5/2} \rightarrow ^4F_{1/2}$.

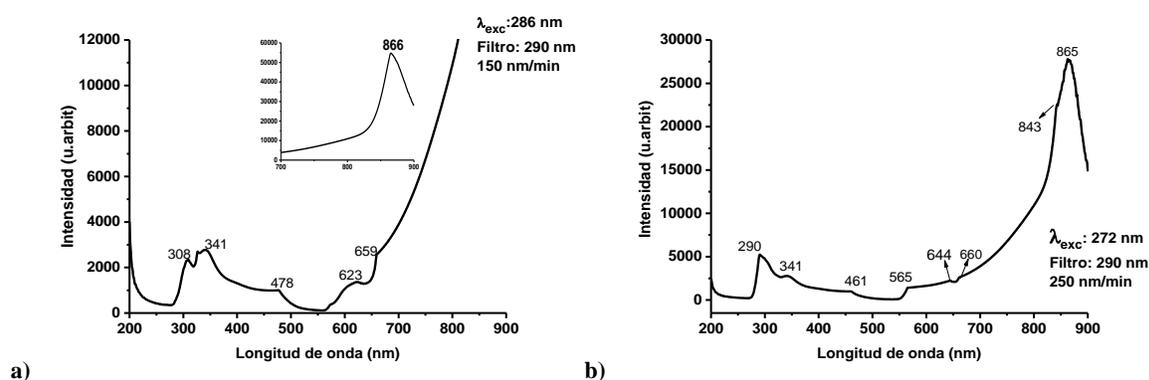


Figura 4.8: Espectros de fluorescencia de emisión de la sal de samario en a) CH₃OH (3 x 10⁻³ M) y b) CH₃CN (1.94 x 10⁻³ M).

En la figura 4.9a, se muestran los espectros de los productos de la fracción orgánica en CH₂Cl₂. El solvente empleado es acetonitrilo. Se observan las bandas del samario a 594 nm, 633 nm, 694 nm, 760 nm correspondientes a las transiciones electrónicas $^4G_{7/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ y $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$, respectivamente y a 878 nm de la transición electrónica $^4G_{5/2} \rightarrow ^4F_{1/2}$.

En el espectro del extracto seco de la fase orgánica en CHCl₃-CH₃CN (Fig. 4.9b), disuelta en acetonitrilo, las bandas a 547 nm, 597 nm, 626 nm, y 758 nm corresponden a las transiciones electrónicas del samario $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$, y $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$, respectivamente. Las bandas a 884 nm y 874 nm corresponden a las transiciones $^4G_{5/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ y $^4G_{5/2} \rightarrow ^4F_{1/2}$, respectivamente.

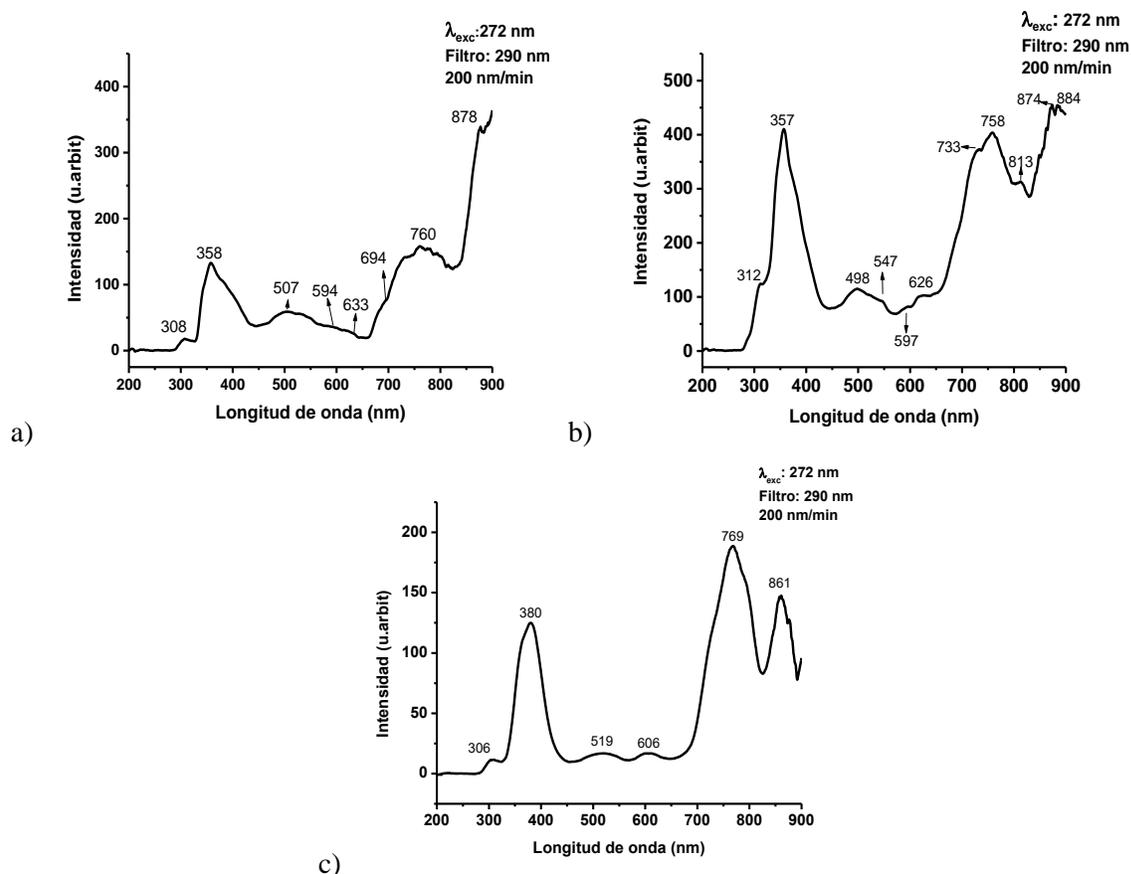


Figura 4.9: Espectros de fluorescencia de emisión de los productos sólidos secos en CH₃CN de los extractos orgánicos en a) CH₂Cl₂, b) CHCl₃-CH₃CN, c) sólido seco de la fase acuo-orgánica.

El espectro de la fracción acuo-orgánica sólida y disuelta en acetonitrilo para su estudio por luminiscencia se muestra en la figura 4.9c. Se observan las bandas a 606 nm y 769 nm de la transición electrónica del samario $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ y $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$, respectivamente, y 861 nm y 876 nm correspondiente a la transición electrónica $^4G_{5/2} \rightarrow ^4F_{1/2}$.

En la figura 4.10, se muestran los espectros de fluorescencia de emisión de los productos provenientes de la purificación por extracciones acuo-orgánicas, de los extractos orgánicos secos y de la fase acuo-orgánica seca. Para estas medidas de luminiscencia se empleó metanol como solvente.

En la figura 4.10a, del extracto seco en CH₂Cl₂ se observan las bandas correspondientes a las transiciones electrónicas que presenta el samario. Las bandas a 615 nm, 728 nm, 757 y 871 nm corresponden a las transiciones $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ y $^4G_{5/2} \rightarrow ^4F_{1/2}$, respectivamente.

Capítulo 4: Resultados y discusión

El espectro del extracto en $\text{CHCl}_3\text{-CH}_3\text{CN}$ (Fig. 4.10b) presenta las bandas a 597 nm, 623 nm y 760 nm que corresponden a las transiciones electrónicas del samario ${}^4\text{G}_{5/2}\rightarrow{}^6\text{H}_{7/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2}\rightarrow{}^6\text{H}_{9/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2}\rightarrow{}^6\text{H}_{11/2}$ y ${}^4\text{G}_{5/2}\rightarrow{}^6\text{H}_{13/2}$, respectivamente. La banda a 868 corresponde a las transiciones ${}^4\text{G}_{5/2}\rightarrow{}^4\text{F}_{1/2}$.

En la figura 4.10c, se muestra el espectro del producto seco de la fase acuo-orgánica en metanol. Las bandas correspondientes a las transiciones electrónicas del samario se observan a 611 nm, 685 nm y 761 nm y corresponden a las transiciones ${}^4\text{G}_{5/2}\rightarrow{}^6\text{H}_{7/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2}\rightarrow{}^6\text{H}_{11/2}$ y ${}^4\text{G}_{5/2}\rightarrow{}^6\text{H}_{13/2}$, respectivamente. La banda a 857 puede corresponder a la transición electrónica ${}^4\text{G}_{5/2}\rightarrow{}^4\text{F}_{1/2}$.

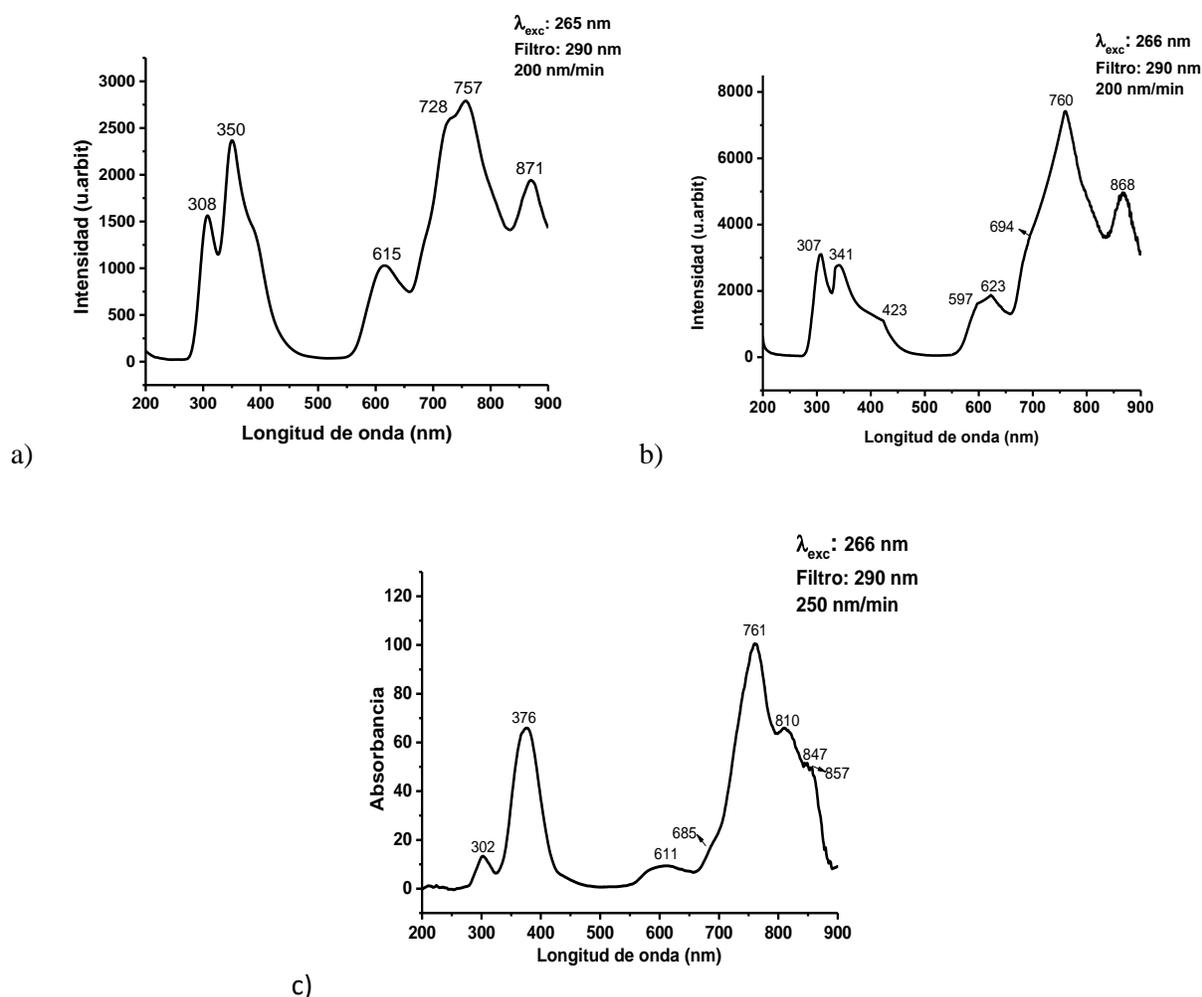


Figura 4.10: Espectros de fluorescencia de emisión de los productos sólidos secos en CH_3OH de los extractos orgánicos en a) CH_2Cl_2 , b) $\text{CHCl}_3\text{-CH}_3\text{CN}$ y c) del sólido seco de la fase acuo-orgánica.

4.4 Caracterización de los productos

4.4.1 Análisis elemental por combustión

Por el método de análisis elemental por combustión se determinó los porcentajes de C, H y N de los compuestos. Para el complejo [1] proveniente del sólido purificado por lavado con solventes (CHCl_3 y CH_3CN), el porcentaje elemental (%) encontrado fue: C (31.23), H (2.56), N(9.63) que corresponde al calculado (%) : C(31.95), H(2.68), N(9.66) para una estequiometría 1Sm:1L1 con fórmula mínima: $\text{C}_{27}\text{N}_7\text{O}_6\text{H}_{27}\text{SmCl}_9$, fórmula molecular $[\text{SmBSchiff}(\text{NO}_3)\text{H}_2\text{O}] 4\text{CH}_3\text{CN}\cdot 3\text{CHCl}_3$ y peso molecular 1014.99 g/mol.

Para el complejo [2] proveniente del líquido de lavado con acetonitrilo, el porcentaje elemental (%) encontrado fue: C (47.56), H (3.74), N(7.64) que corresponde al calculado (%): C(46.70), H(3.74), N(7.67) para una estequiometría: 1Sm:2L1 con fórmula mínima: $\text{C}_{34.1}\text{N}_{4.8}\text{O}_{8.8}\text{H}_{32.5}\text{NaSmCl}_{1.5}$, fórmula molecular $[\text{Sm}(\text{BSchiff})_2]\text{Na} 4.8\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{CHCl}_3\cdot 0.8\text{CH}_3\text{CN}$ y peso molecular de 876.88 g/mol.

4.4.2 Análisis espectroscópico por UV/VIS

En la figura 4.11b y 4.11c, se muestran los espectros del complejo [1] y [2]. En el espectro del ligante (Fig. 4.11a) las bandas a 273 nm corresponden a las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ de los grupos fenólicos y la de 367 nm a transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de los grupos iminas, $\text{H}-\text{C}=\text{N}$ y $-\text{C}=\text{N}-\text{C}$. Como se puede ver en los espectros (Figs. 4.11b y 4.11c) de los complejos estas bandas sufren un desplazamiento hipsocrómico, a 263 nm (grupo fenolato) y 331 nm en [1] y a 264 nm y 332 nm en [2], como consecuencia de la interacción de esos grupos del ligante con el ión metálico, Sm^{3+} . Las bandas a 251 nm en [1] y 255 nm en [2] también corresponden a la interacción de los grupos fenólicos ya como fenolatos con el Sm. Esto indica que los fenolatos de la parte quinolínica y de la base de Schiff del ligante (fenolatos por la pérdida de los hidrógenos de los OH de los grupos fenólicos durante la formación de los complejos), no interaccionan con la misma fuerza con el ión samario y la banda a 273 se desdobra en dos bandas que además se desplazan hacia el azul. Los grupos iminas se coordinan con la misma fuerza. Estos cambios espectrales y desplazamientos tan grandes, demuestran no tan sólo la formación de los complejos, sino que la fuerza de su enlace es muy fuerte es decir el ligante está fuertemente coordinado al ión metálico.

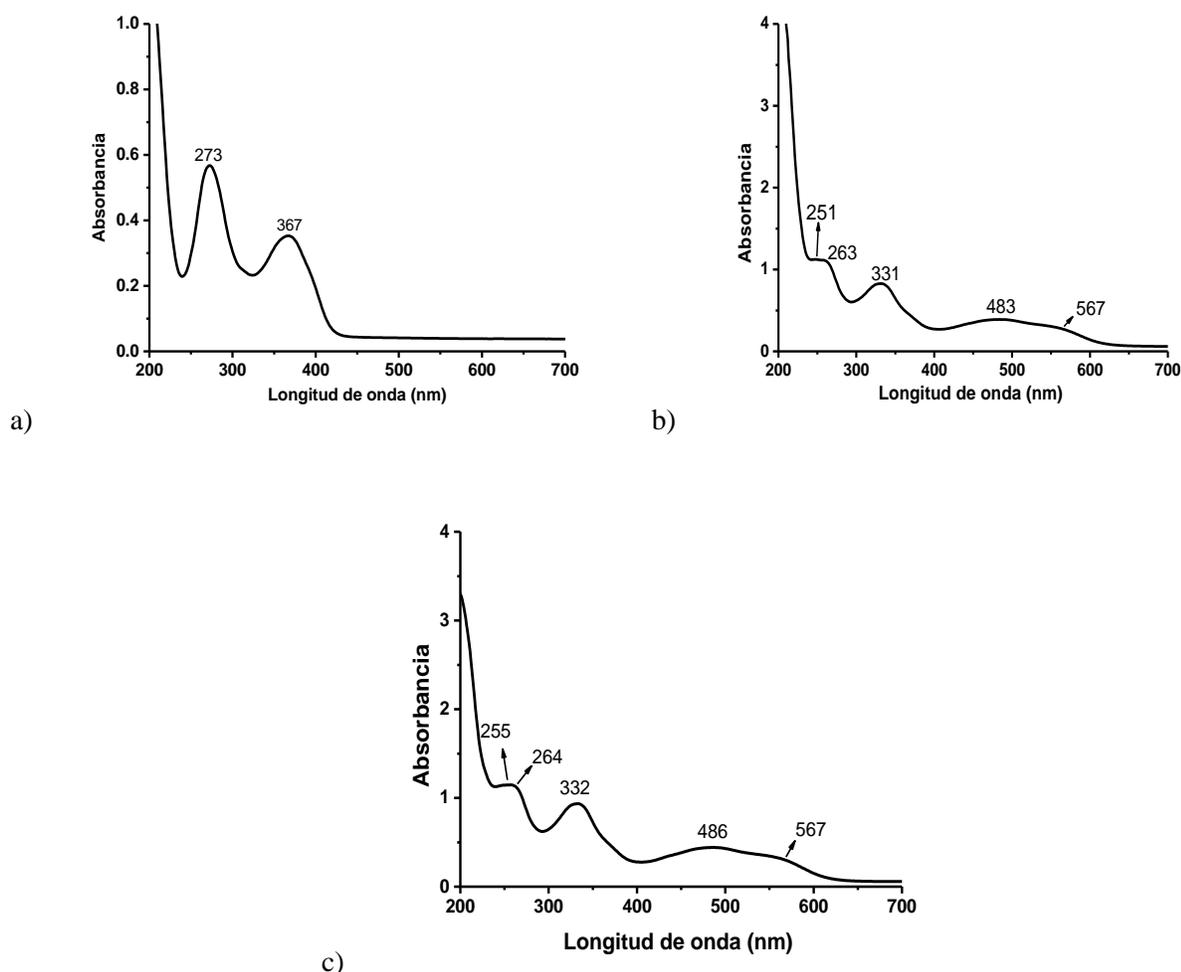


Figura 4.11: Espectros UV/VIS en acetonitrilo de a) Ligante L1 (2.8×10^{-5} M), b) complejo [1] (1.7×10^{-3} M) y c) complejo [2] (3.507×10^{-4} M) en acetonitrilo.

En [1] las bandas a 483 nm y 567 nm y en [2] las bandas a 486 nm y 567 nm son asignadas a transferencia de carga (densidad electrónica) del ión metálico al ligante o del ligante al ión metálico al coordinarse el ligante a través de los pares electrónicos libres de los grupos fenolatos y de los grupos iminas. Esta transferencia, se refleja en el color rojo intenso de los complejos, el rojo es ligeramente más fuerte en [2] y demuestra la formación del complejo por un lado y que hay transferencia de carga en el complejo, por el otro. Los espectros de [1] y [2] son similares en posición y absorbancia. Sin embargo, sus coeficientes de absorción molar (ϵ), para la banda a 483 nm en [1] es $\epsilon = 245 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ y para la banda a 486 nm en [2] es $\epsilon = 1339 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, la última más de 5 veces mayor que la de [1]. Para el ϵ del ligante se escogió la banda a 367 nm del grupo imina y el ϵ resultó ser $12,821 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Es importante

señalar que los valores de ϵ para un mismo compuesto varían con la naturaleza del solvente. La presencia del segundo ligante en [2], protege al ión metálico del ambiente y el complejo es más estable en solución, ésta fue la razón por la que su coeficiente de absorción molar fuera mucho mayor que el de [1] donde sólo existe 1 ligante coordinado.

4.4.3 Análisis espectroscópico por luminiscencia

En la figura 4.12, se muestran los espectros de fluorescencia de emisión a temperatura del ambiente (291 K). En la tabla 4.13 se muestran las bandas experimentales, de la sal de samario y de los complejos, asociadas a las bandas teóricas correspondientes a cada una de las transiciones electrónicas que presenta el Sm^{3+} . En el espectro de luminiscencia de emisión del nitrato de samario (Fig. 11a) las bandas a 565 nm, 644 nm, 660 nm, 865 nm corresponden a las transiciones electrónicas del samario ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$, y ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{1/2}$, respectivamente.

En la figura 4.12c, el espectro de luminiscencia de emisión del complejo [1], presenta las bandas que pueden corresponder a las transiciones electrónicas del samario, éstas son: 581 nm, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$; 598 nm, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$; 645 nm, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$; 705 nm, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$; 781, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$; 872, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{1/2}$. A 886 nm, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$.

Tabla 4.13: Transiciones electrónicas para el ión Sm^{3+} en la sal de samario y complejo [1].

Transición electrónica	Bandas teóricas (λ , nm) *	Bandas experimentales de la sal de samario (λ , nm)	Bandas experimentales del complejo [1] (λ , nm) 291 K	Complejo [1] 77 K
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$	560	565	581	578
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$	595		598	598
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$	640	644	645	652
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$	700	660	705	
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$	775		781	786
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$	910			
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{1/2}$	870 (877)	865	872	872
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$	887		886	884
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$	926			
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$	1010			
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	1150			

*Valores para iones en solución acuosa.

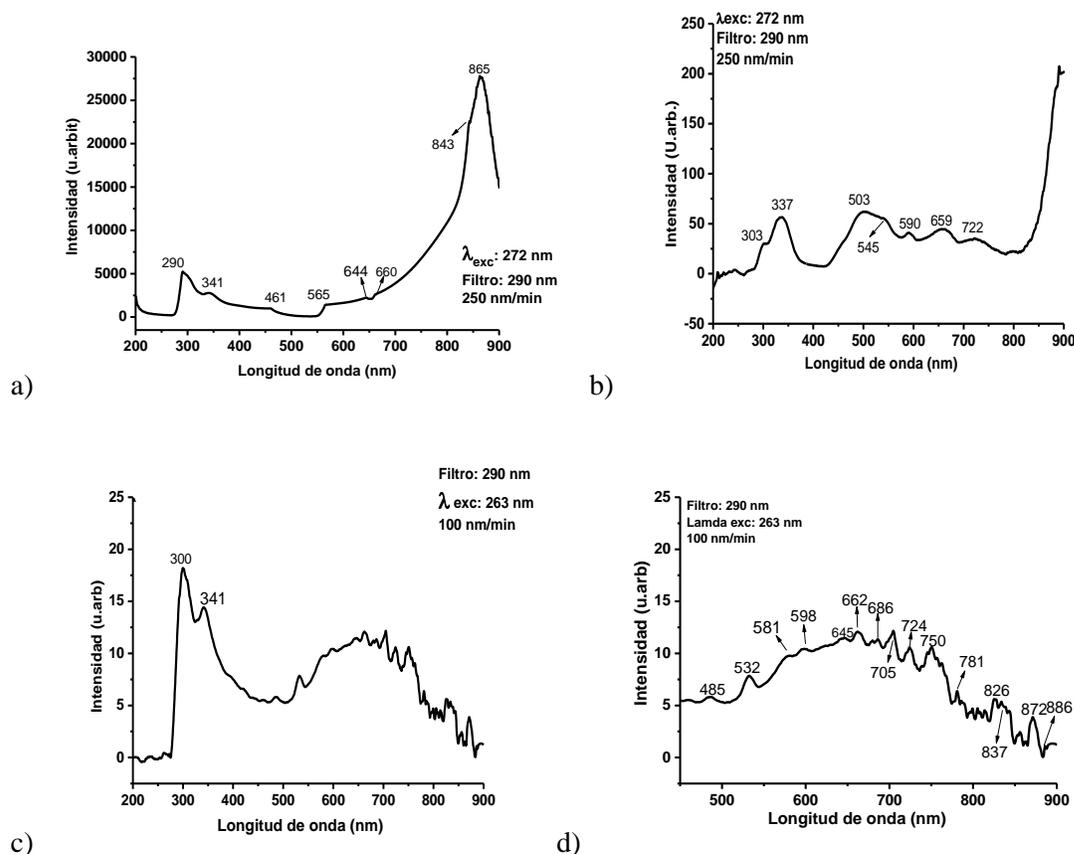
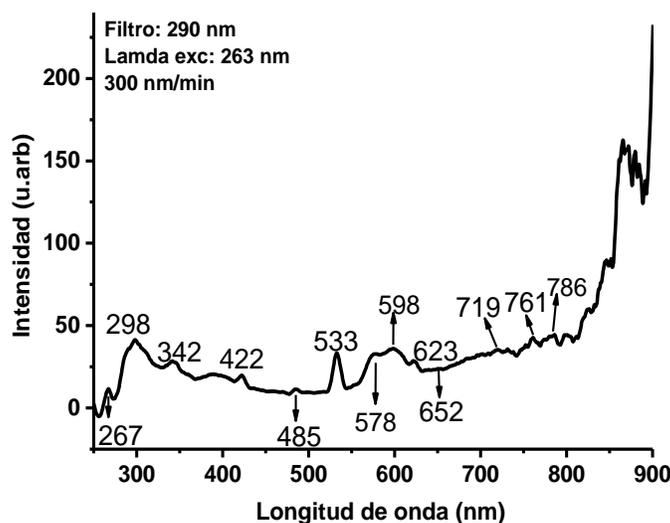
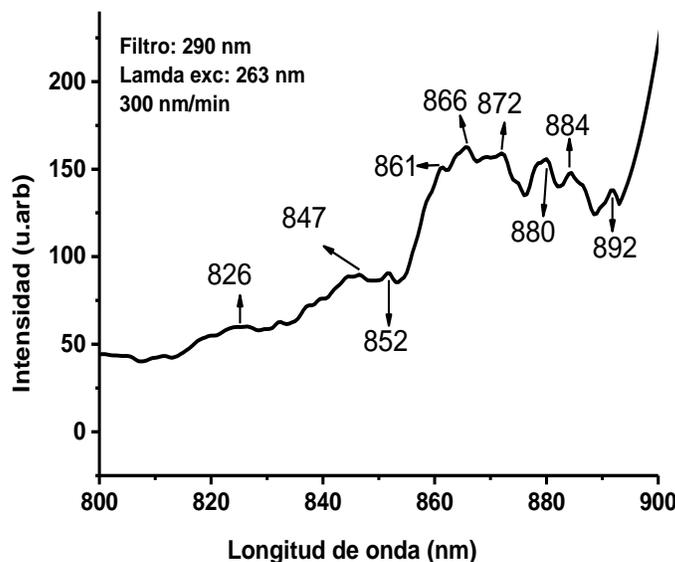


Figura 4.12: Espectro de luminiscencia en acetonitrilo de a) nitrato de samario ($1.939 \times 10^{-3} \text{ M}$), b) Ligante L1 ($2.8 \times 10^{-5} \text{ M}$), c) del complejo [1] ($7.49 \times 10^{-4} \text{ M}$) y d) ampliación de la región de 450-900 nm del espectro del complejo [1] para su mejor análisis. Temperatura de 291 K.

En la figura 4.13, se muestra el espectro de fluorescencia de emisión del complejo [1] medido a temperatura del nitrógeno líquido (77 K). Las bandas observadas a 578 nm, 598 nm, 652 nm, 786 nm, 872 nm pueden corresponder a las transiciones electrónicas $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ y $^4G_{5/2} \rightarrow ^4F_{1/2}$ y respectivamente. A 884 nm se observa la banda correspondiente a la transición $^4G_{5/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$.



a)



b)

Figura 4.13: a) Espectro de luminiscencia a 77 K en acetonitrilo del complejo [1] (7.49×10^{-4} M), b) ampliación de la región de 800 nm a 900 nm para su mejor análisis.

Estudios previos de complejos de Sm(+3) y ligantes orgánicos conteniendo grupos piridínicos-fenólicos o imidazólicos entre otros (ver Capítulo 1 sección 1.5.1) demuestran la formación de complejos cuyos espectros de luminiscencia son definidos y característicos de complejos de samario tanto en medio acuoso ligeramente básico (Daumann et al., 2015) como en sólido (Chihiro et al., 2011) a temperatura del ambiente y excitando el ión metálico

($\lambda_{exc}=325-330$ nm). Sin embargo, el rendimiento cuántico del complejo de samario (Daumann et al., 2015) fue muy bajo de 0.41%. En el presente trabajo, se demuestra ampliamente la formación de los complejos, y por luminiscencia, el desplazamiento de las bandas en el espectro del complejo con respecto al de la sal de samario y del ligante comprueban la interacción del samario con el **L1** pero no hay definición de las bandas. Esto se debe por un lado, a que en nuestro ligante, **L1**, hay transferencia de carga intraligante que desfavorece la transferencia de energía luminosa absorbida por el ligante y de éste al ión metálico a pesar de que el estado triplete excitado ($^3\pi\pi^*$) de **L1** es observado inclusive en metanol (García, 2015), por el otro lado, a que la separación en energía entre el estado $^3\pi\pi^*$ (518 nm, 19305 cm^{-1}) y el nivel de energía más alto del Sm(3+) (560 nm, 17857 cm^{-1}) es sólo de 1448 cm^{-1} y la separación con respecto al estado $^1\pi\pi^*$ de más baja energía de **L1** (341 nm, 29326 cm^{-1}) es de 11469 cm^{-1} que es muy alta en energía; en el primer caso, se regresa la energía del estado de energía del samario al estado triplete del ligante y en el segundo no hay transferencia del estado singulete del ligante al del samario.

4.4.4 Análisis por espectroscopia infrarroja (IR)

En la Tabla 4.14, se resumen las frecuencias vibracionales correspondientes a los grupos funcionales de ligante **L1**, la sal $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, y los complejos **[1]** y **[2]**.

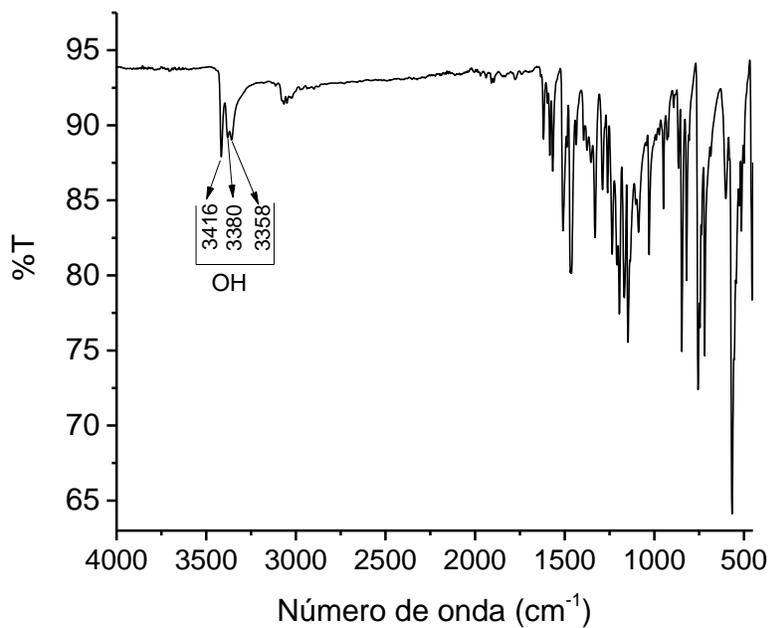
En las figuras 4.14, 4.15, 4.16 y 4.17, se muestran las bandas principales de los grupos del ligante **L1**, de la sal $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y de los complejos. El ligante (Fig. 4.14) muestra bandas a $3416-3358\text{ cm}^{-1}$ asociadas a frecuencias vibracionales por estiramiento de los grupos Ar-OH. A 1618 cm^{-1} se observa una banda asociada a deformación por estiramiento del grupo imina sustituida del grupo BSchiff (HC=N-C). Las bandas a $1331, 566$ y 454 cm^{-1} corresponden a frecuencias vibracionales por deformación de los grupos =C-OH. En la figura 4.14b, se muestran los grupos funcionales principales.

Capítulo 4: Resultados y discusión

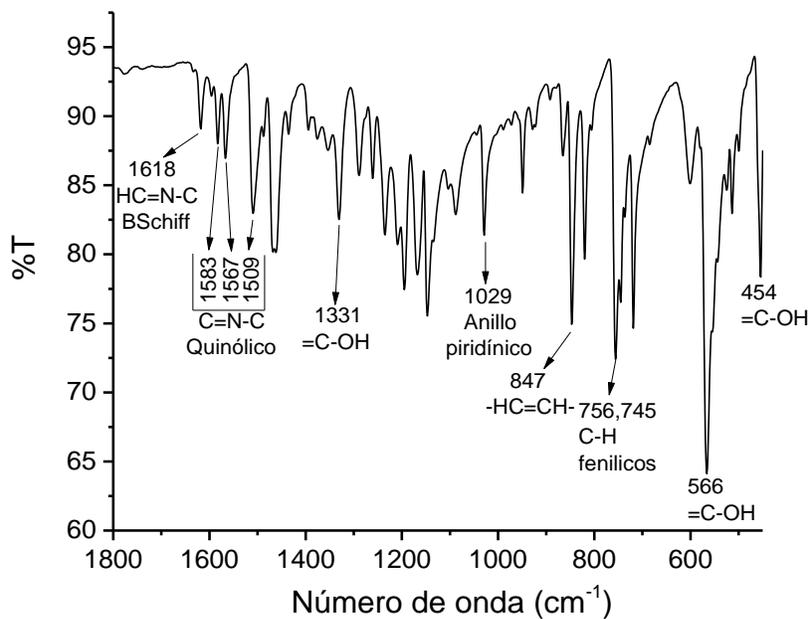
Tabla 4.14: Frecuencias vibracionales en el infrarrojo medio de los reactivos y productos.

Frecuencias vibracionales en el infrarrojo medio (cm ⁻¹)			
Grupo funcional	Ligante L1	Complejo [1]	Complejo [2]
Fenoles (ArO-H)	3416 _{e,m-d} ; 3380 _{e,m-d} ; 3358 _{e, EH,m-d}		
Aromático vecinal trisustituido del grupo hidroxi-quinolínico	3066 _{e,dd} ; 3050 _{e,dd} ; 3024 _{e,dd} ; 745 _{d,f} ; 719 _{d,f}	3050 _{e,m-d} ; 745 _{d,m-f}	3056 _{e,m-d} ; 743 _{d,f} ; 3166 _{dd} ; 2960 _d ; 2925 _m ; 2860 _d
Imina sustituida del grupo BSchiff (HC=N-C)	1634 _{dd} ; 1618_{e,m-d}	2427 _{e,m-d} ; 1789 _{e,dd} ; 1699 _{e,dd} ; 1636 _{dd}	1724 _{e,f}
Imina sustituida del grupo quinólico (-C=N-C)	1596 _{e,dd} ; 1583 _{e,m-d} ; 1567 _{e,m-d} ; 1509 _{e,d} ; 1487 _{e,m-d} ; 1468 _{e,m} ; 1462 _{e,m} ; 1435 _{e,m-d}	1582 _{e,m} ; 1526 _d ; 1503 _{e,d} ; 1470 _{e,f} ; 1448 _f ; 1430 _{e,f}	1583 _{e,m} ; 1530 _{e,m} ; 1509 _{e,d} ; 1458 _{e,f}
Alcoholes aromáticos del grupo quinólico y del grupo BSchiff =C-OH	1395 _{e,m-d} ; 1376 _{e,m-d} ; 1354 _{d,m-d} ; 1331 _{d,d} ; 1289 _{d,d} ; 1261 _{e,d} ; 1235 _{e,m} ; 1209 _{e,m} ; 1195 _{e,m} ; 1168 _{d,m} ; 1147 _{d,f} ; 1134 _m ; 1104 _{d,d} ; 1088 _{d,d} ; 1045 _{m-d}	1394 _{e,f} ; 1366 _{e,ff} ; 1341 _{e,ff} ; 1305 _{m-f} ; 1277 _{m-f} ; 1277 _{m-f} ; 1261 _{e,f} ; 1185 _{e,d} ; 1170 _{e,d} ; 1147 _{e,m} ; 1100 _{d,f} ; 1054 _{e,d} ; 1035 _{e,d}	1371 _{e,ff} ; 1266 _{e,m-f} ; 1193 _{e,d} ; 1127 _{e,f} ; 1099 _{d,f} ; 1068 _{e,f} ; 1035 _{e,m}
Grupo quinólico, anillo piridínico	1029 _{e,m} ; 989 _{e,m-d} ; 972 _{e,m-d}	981 _{e,m-d}	
-C=C- Y -HC=CH- fenólicos sustituidos	949 _{d,d} ; 925 _{d,m-d} ; 892 _{d,dd} ; 866 _{d,m-d} ; 847 _{d,f} ; 806 _{d,m-d}	906 _{d,dd} ; 873 _{d,m-d} ; 805 _{d,m-d}	
Dos átomos de hidrógeno adyacentes (en sustitución aromática)	820 _{d,m}	835 _{d,f} ; 823 _{d,d}	834 _{d,d} ; 799 _{d,m-d}
Cuatro átomos de hidrógeno adyacentes (en sustitución aromática)	756 _{d,m-f} ; 737 _{d,d}		
Grupos =C-OH	601 _{d,d} ; 566_{d,ff} ; 554 _{d,f} ; 544 _m ; 525 _{d,d} ; 514 _{d,d} ; 499 _{m-d} ; 454 _{d,m}	584 _{d,m-d} ; 550 _{m-d} ; 528 _{d,m-d} ; 495 _{dd}	667 _{d,dd} ; 586 _{d,m-d} ; 553 _{d,m-d}
NO ₃ Bidentado		784 _{dd}	
OH de agua de hidratación		3320 _{m-d}	3741 _{dd}
OH de agua coordinada		3608 _{dd} ; 468 _{d,m}	470 _{d,m-d}
C-Cl			700 _{d,d}
Nitrato de samario (Sm(NO ₃) ₃ •5H ₂ O)			
NO ₃ Monodentado	1652 _{asim,m} ; 1620 _{asim,m} ; 1447 _{asim,ff} ; 1315 _f ; 1288 _{asim,f} ; 1042 _m ; 1033 _{asim,m}		
NO ₃ Bidentado	813 _d ; 743 _m ; 738 _m ; 720 _m		
OH de agua de hidratación	3527 _m ; 3460 _m ; 3194 _m		
OH de agua coordinada	637 _m		

e, estiramiento; **d**, deformación; **ff**, muy fuerte; **m-f**, medianamente fuerte; **f**, fuerte; **m**, medio; **d**, débil; **m-d**, medianamente débil; **dd**, muy débil; **sim**, simétrico; **asim**, asimétrico.



a)



a)

Figura 4.14: a) Espectro IR del ligante BSchiff(OH)-Q(OH), b) Ampliación del espectro del ligante ($1700\text{-}450\text{ cm}^{-1}$).

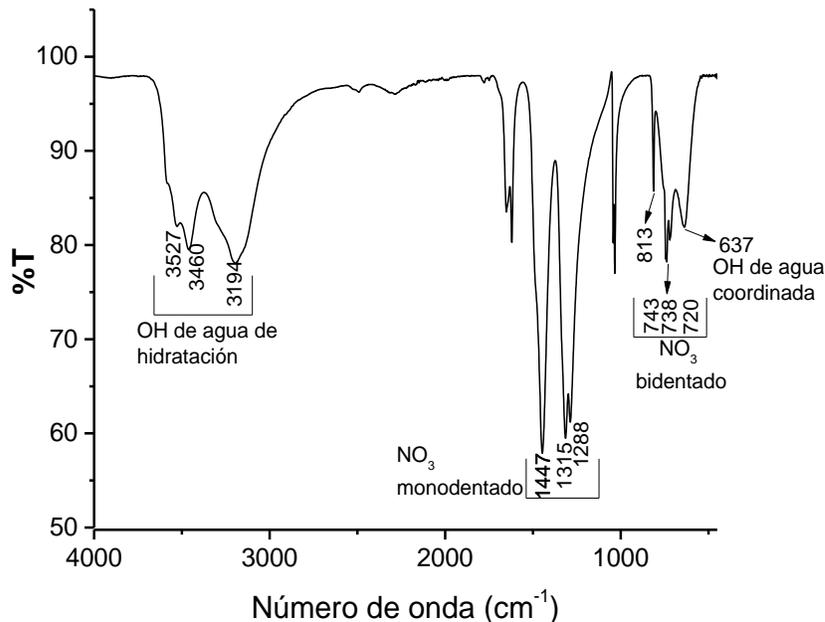
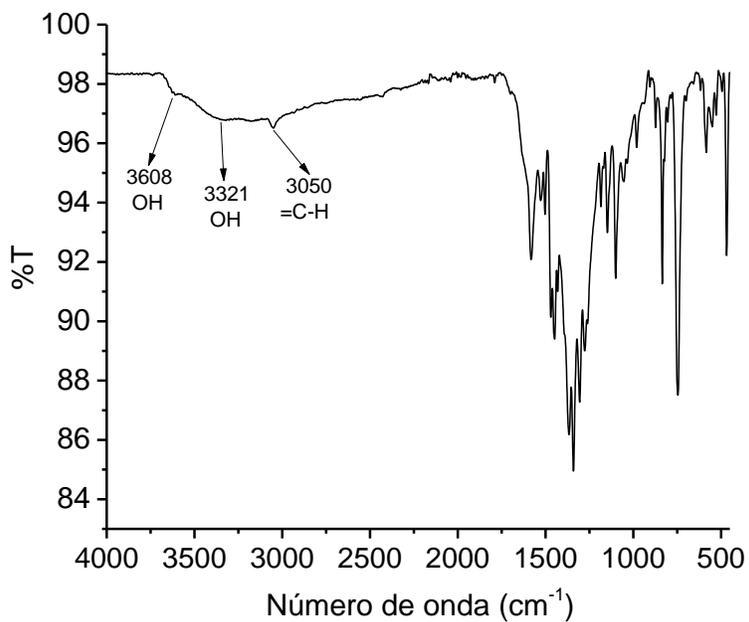


Figura 4.15: Espectro IR de la sal $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

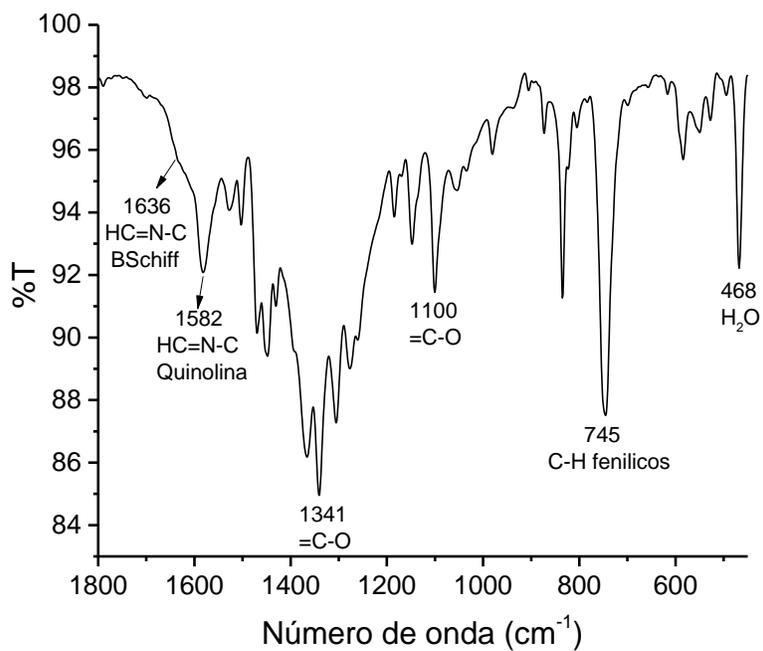
En el espectro del $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 4.15), se observan las bandas correspondientes a agua de hidratación y de coordinación de la sal, así como nitratos monocoordinados y bicoordinados. Las bandas a 3527 cm^{-1} , 3460 cm^{-1} , y 3194 cm^{-1} indican la presencia de agua de hidratación que tiene la molécula de la sal $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. La banda a 637 cm^{-1} corresponde a aguas coordinadas de la sal de samario. Se observan bandas a 1447 cm^{-1} , 1315 cm^{-1} y 1288 cm^{-1} que corresponden a nitratos (NO_3^-) monodentados coordinados al samario, y a 813 cm^{-1} , 743 cm^{-1} , 738 cm^{-1} , y 720 cm^{-1} bandas que corresponden a NO_3^- bidentados coordinados al samario (Ramírez, 1996; Ramírez, 1987; Daumann et. al., 2015; Alghool et. Al., 2013, García, 2015).

En el espectro del complejo **[1]** (Fig. 4.16), se observan bandas correspondientes al ligante entre $3416\text{--}3358\text{ cm}^{-1}$ pero la banda a 566 cm^{-1} ya no se observa, debido a la desprotonación del ligante **L1** y su coordinación con el samario. En el complejo **[1]** se observan dos bandas asociadas a agua coordinada al samario a 3608 cm^{-1} y 468 cm^{-1} , ésta última frecuencia vibracional es de deformación. También se observa una banda a 1582 cm^{-1} asociada a grupos

imina (HC=N-C), la cual está desplazada por 36 cm^{-1} hacia el rojo con respecto a **LI** (Fig. 4.14) debido a la coordinación del N al Sm.

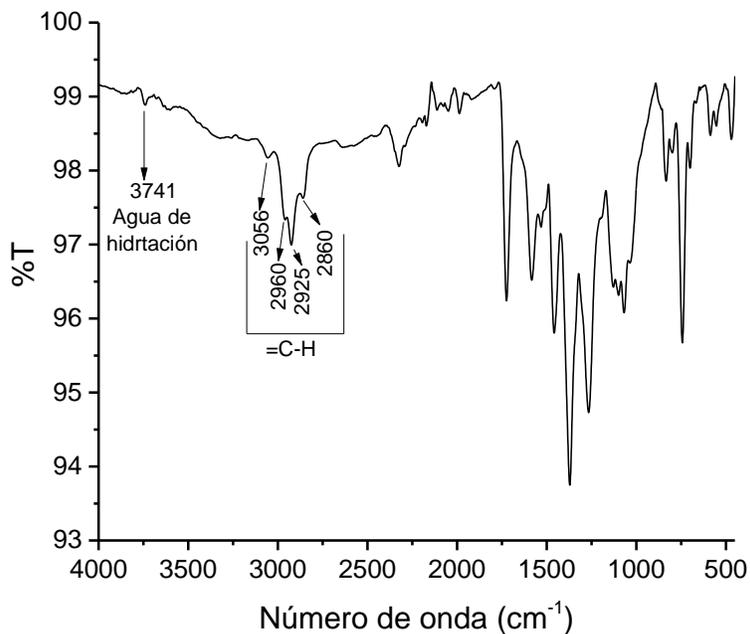


a)

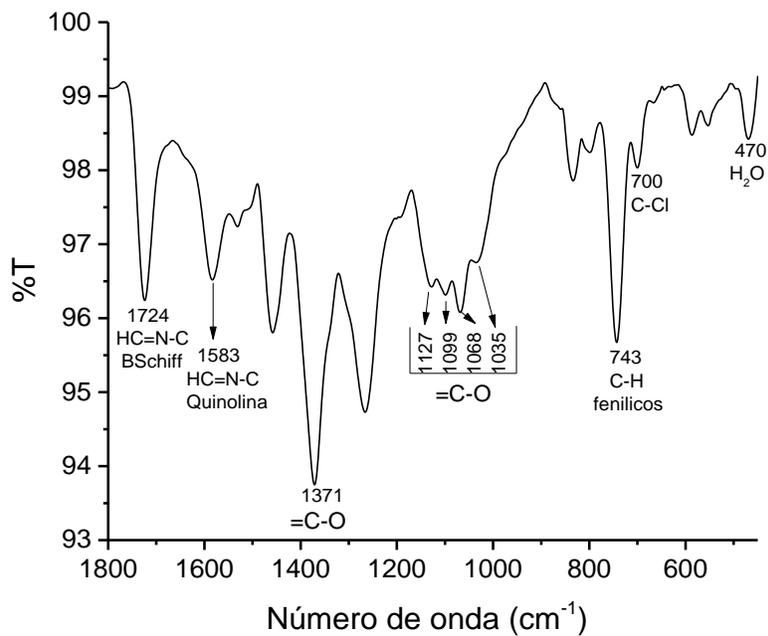


b)

Figura 4.16: a) Espectro del complejo [1], b) Ampliación del espectro del complejo [1] (1800-450 cm^{-1}) para su mejor análisis.



a)



b)

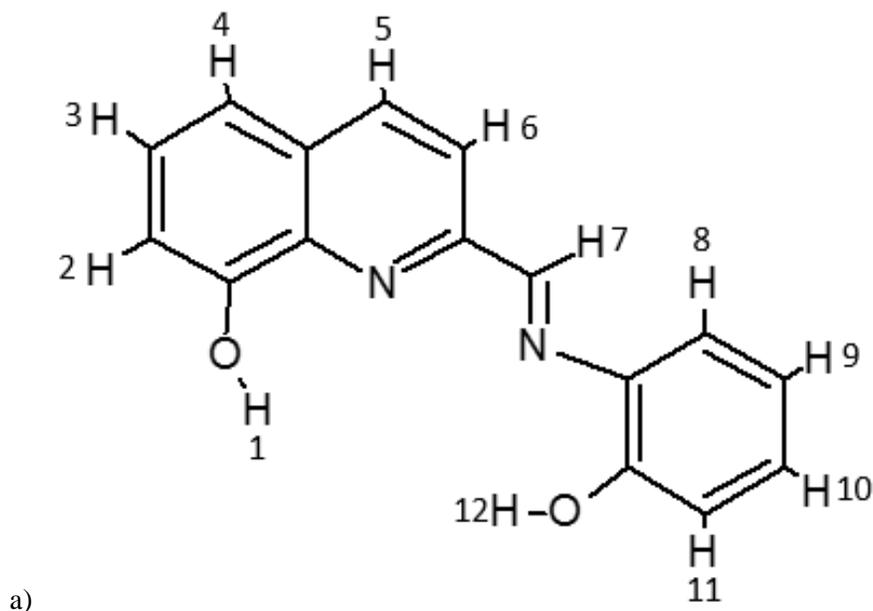
Figura 4.17: a) Espectro del complejo [2], b) ampliación del espectro del complejo [2] (1800-450 cm^{-1}).

En el espectro del complejo [2] (Fig. 4.17) también desaparece la banda a 566 cm^{-1} . A 3741 cm^{-1} se observa la banda correspondiente a agua de hidratación y a 470 cm^{-1} una banda que pudiera corresponder a agua coordinada. La banda del grupo imina ($\text{HC}=\text{N}-\text{C}$) en [2] se observa a 1583 cm^{-1} . A 700 cm^{-1} se observa una banda que indica la presencia de enlaces C-Cl, esta puede corresponder a la presencia de moléculas de cloroformo (CHCl_3), que es del solvente remanente usado en la purificación.

4.4.5 Análisis por resonancia magnética nuclear (RMN)

4.4.5.1 Análisis de los espectros de RMN- ^1H

Se integraron los picos de los espectros de RMN- ^1H para determinar el número y tipo de hidrógenos presentes en las moléculas de los complejos sintetizados y del ligante. El espectro RMN- ^1H del ligante L1 (Fig. 4.18b) integró para un total de 12 hidrógenos. La numeración en la figura 4.18a indica la posición en la molécula de los hidrógenos correspondientes a los picos integrados de la figura 4.18b. Se observa un pico a 9.01 ppm, que corresponde a los hidrógenos fenólicos (Shavaleev et.al., 2008).



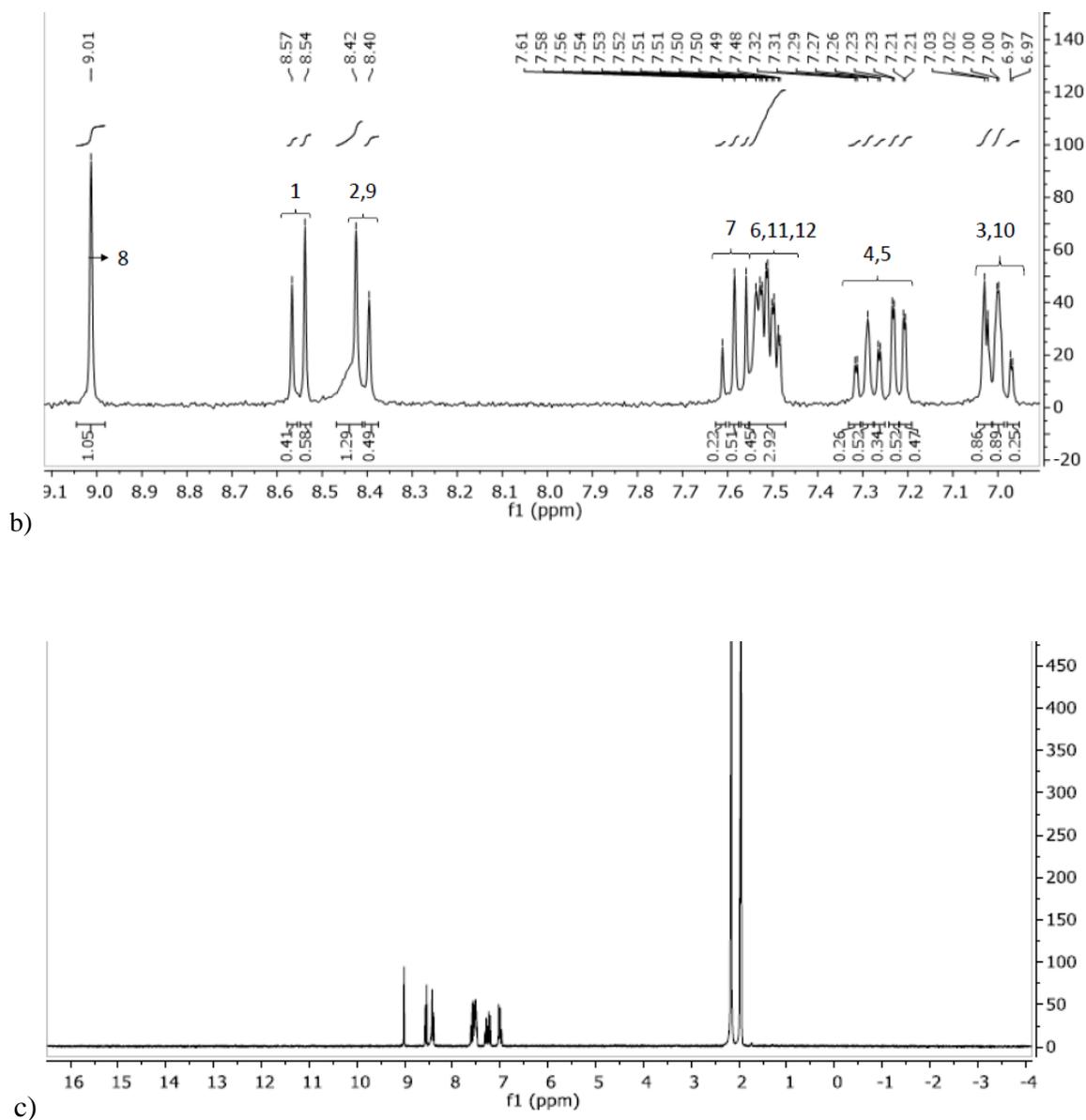
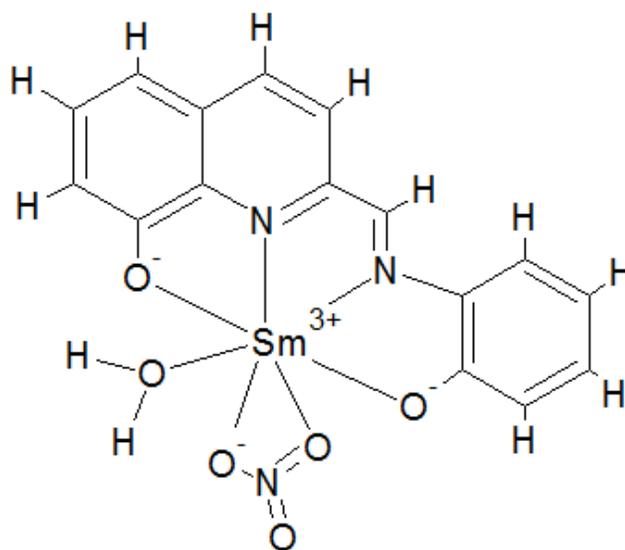


Figura 4.18: a) Estructura del ligante L1 (4.77×10^{-3} M), b) Espectro RMN- ^1H del ligante L1 ((E)-2-((2-hidroxifenil)imino)metil)quinolin-8-ol) en CD_3CN , c) Espectro RMN- ^1H completo del ligante L1.

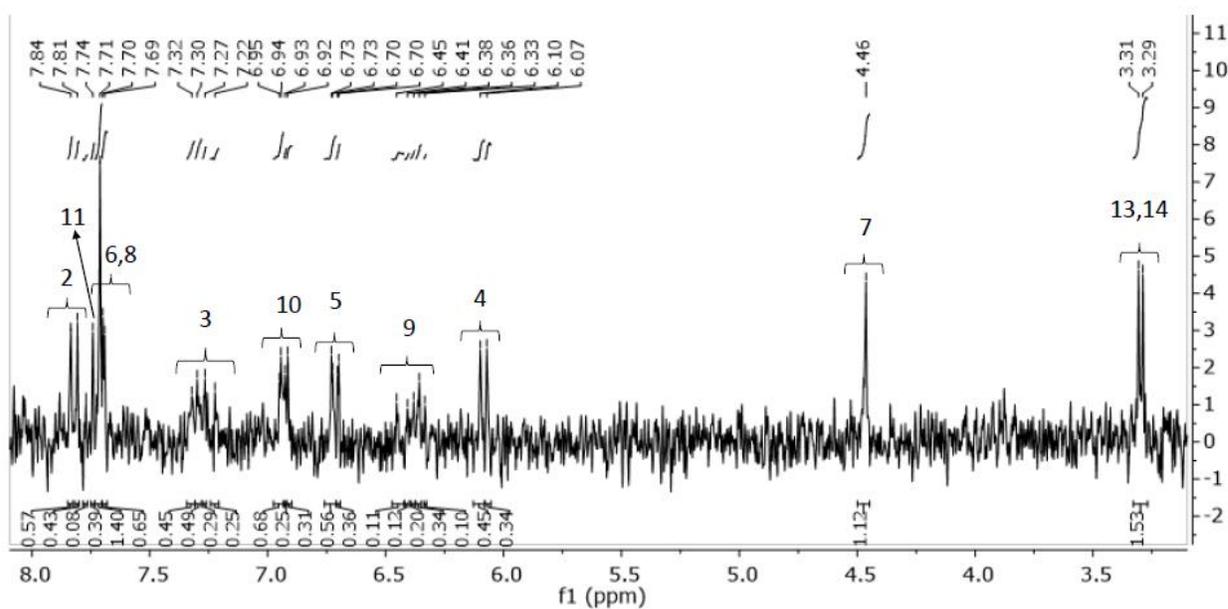
El espectro del complejo [1] (Fig. 4.19b) integra para 12 hidrógenos, la numeración en la figura 4.19a indica la posición de los hidrógenos correspondientes a los picos integrados en el espectro RMN- ^1H del complejo [1]. En la región de 8.1 y 4.3 los picos integran para 10 hidrógenos que son del ligante coordinado como lo demuestran sus desplazamientos a mayor campo. Ya no se observa el de 9 ppm porque los hidrógenos fenólicos fueron removidos durante su coordinación al samario. En este complejo cerca de 3.3 ppm aparece un doblete

Capítulo 4: Resultados y discusión

que integra para 2 hidrógenos por eso la suma total de hidrógenos es de 12 y su posición indica la presencia de agua, misma que ya se había encontrado por el análisis elemental. Como se verá en la sección de modelaje molecular la formación de dos enlaces de hidrógeno intramolecular entre los hidrógenos del agua y L1 y el nitrato coordinados no son equivalentes y en el espectro de este complejo se refleja en su desplazamiento hacia mayor campo y en que se desdobra por lo que no se observa como el pico típico singulete ancho de agua coordinada usualmente observado a alrededor de 4.2 ppm (Shavaleev et.al. 2008).



a)



b)

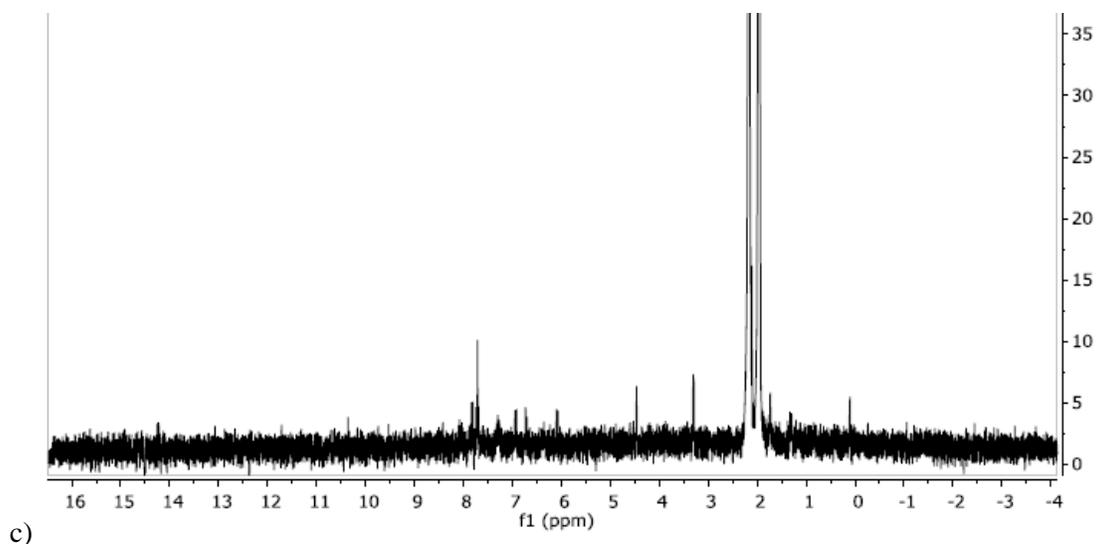
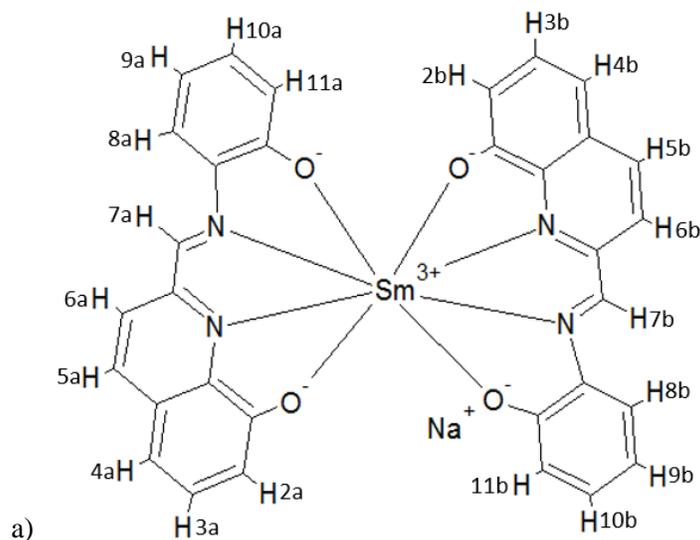
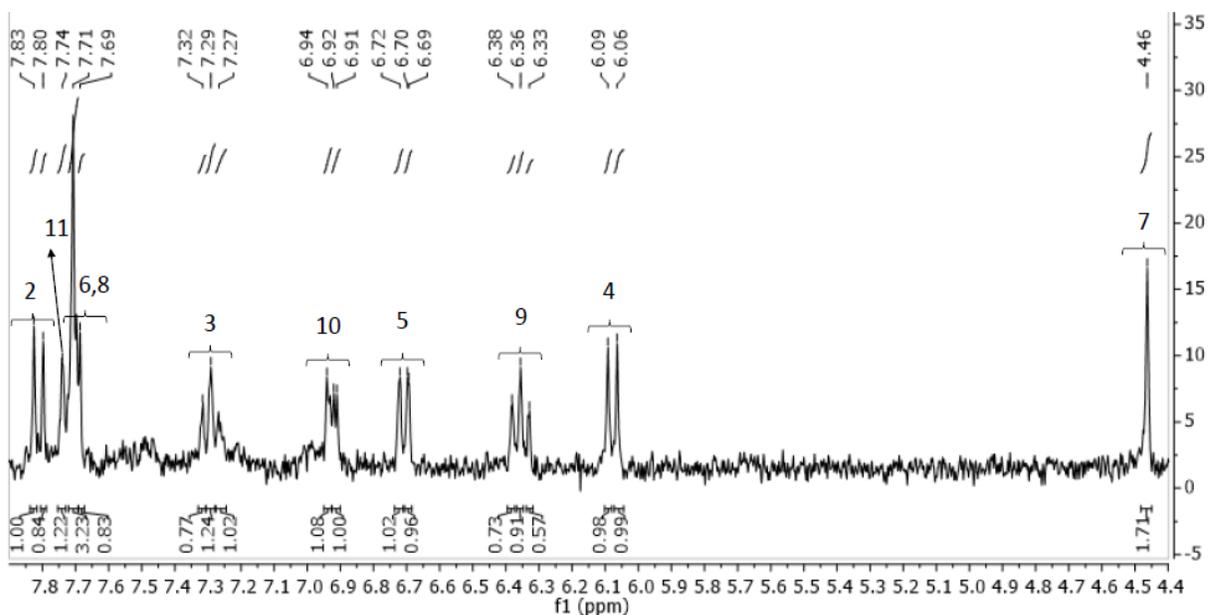


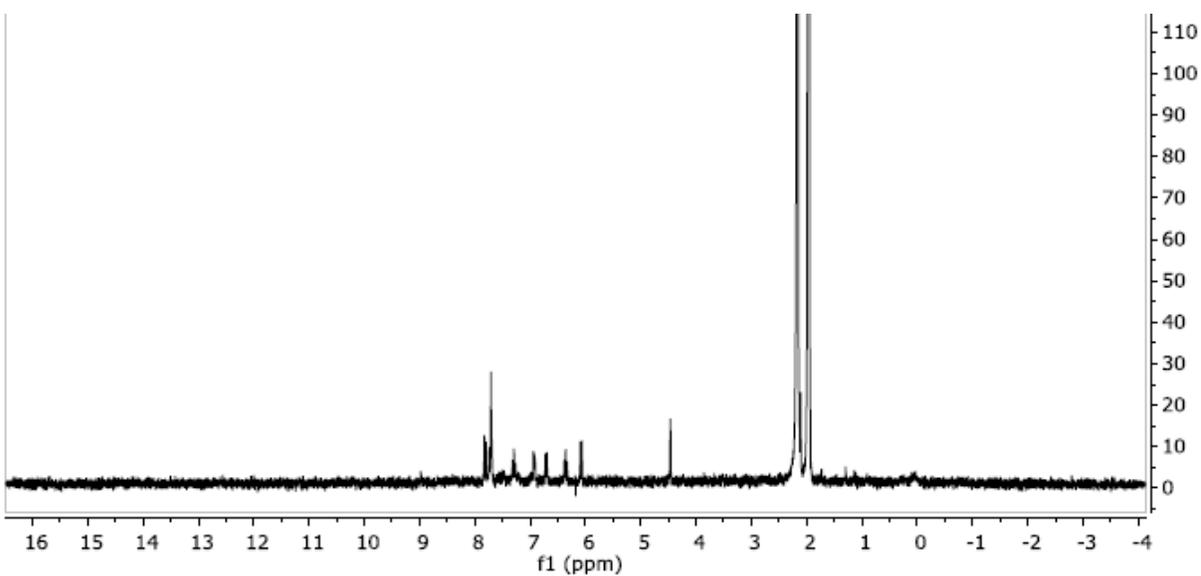
Figura 4.19: a) Estructura molecular del complejo [1], b) Espectro RMN-¹H del complejo [1] en CD₃CN (7.1 x 10⁻³ M), c) Espectro RMN-¹H completo del complejo [1].

En la figura 4.20b, se muestra el espectro del complejo [2]. Este espectro integra para un total de 20 hidrógenos correspondientes a dos ligandos desprotonados coordinados al Sm. La numeración en la figura 4.20a indica la posición de los hidrógenos en la molécula correspondientes a los picos integrados en el espectro RMN-¹H del complejo [2]. En el espectro no se observan picos que indiquen la presencia de agua coordinada. Entonces en solución los 2 ligandos **L1** desprotonados (Carga 4-) permanecen coordinados al Sm (+3) y la carga (-) remanente se neutraliza con un Na⁺ como lo demuestra el análisis microelemental y XPS.





b)



c)

Figura 4.20: a) Estructura molecular del complejo [2], b) Espectro RMN-¹H del complejo [2] en CD₃CN (1.44 x 10⁻³ M), c) Espectro RMN-¹³C completo del complejo [2].

4.4.5.2 Análisis de los espectros de RMN-¹³C

En la Figura 4.21, se muestra el espectro de RMN-¹³C del ligante L1, se observa un pico a aprox. 117 ppm que corresponde a núcleos de ¹³C aromáticos C=C. Al magnificarse el

espectro (Fig. 4.21b) se observan picos menos intensos. A aprox. 158 ppm se observa un pico correspondiente a *C* del grupo base de Schiff ($C=N$), dos picos a 153 y 152 ppm a *C* del heterociclo de la parte quinolínica ($C=N$), un pico a 136 ppm correspondiente a *C* de heterociclos ($C=C$). los picos a aprox. 130, 129, 120, 119, 118, 115, 110 corresponde a *C* aromáticos ($C=C$) (Wade, 2010; Dyer y Garbarino, 1973).

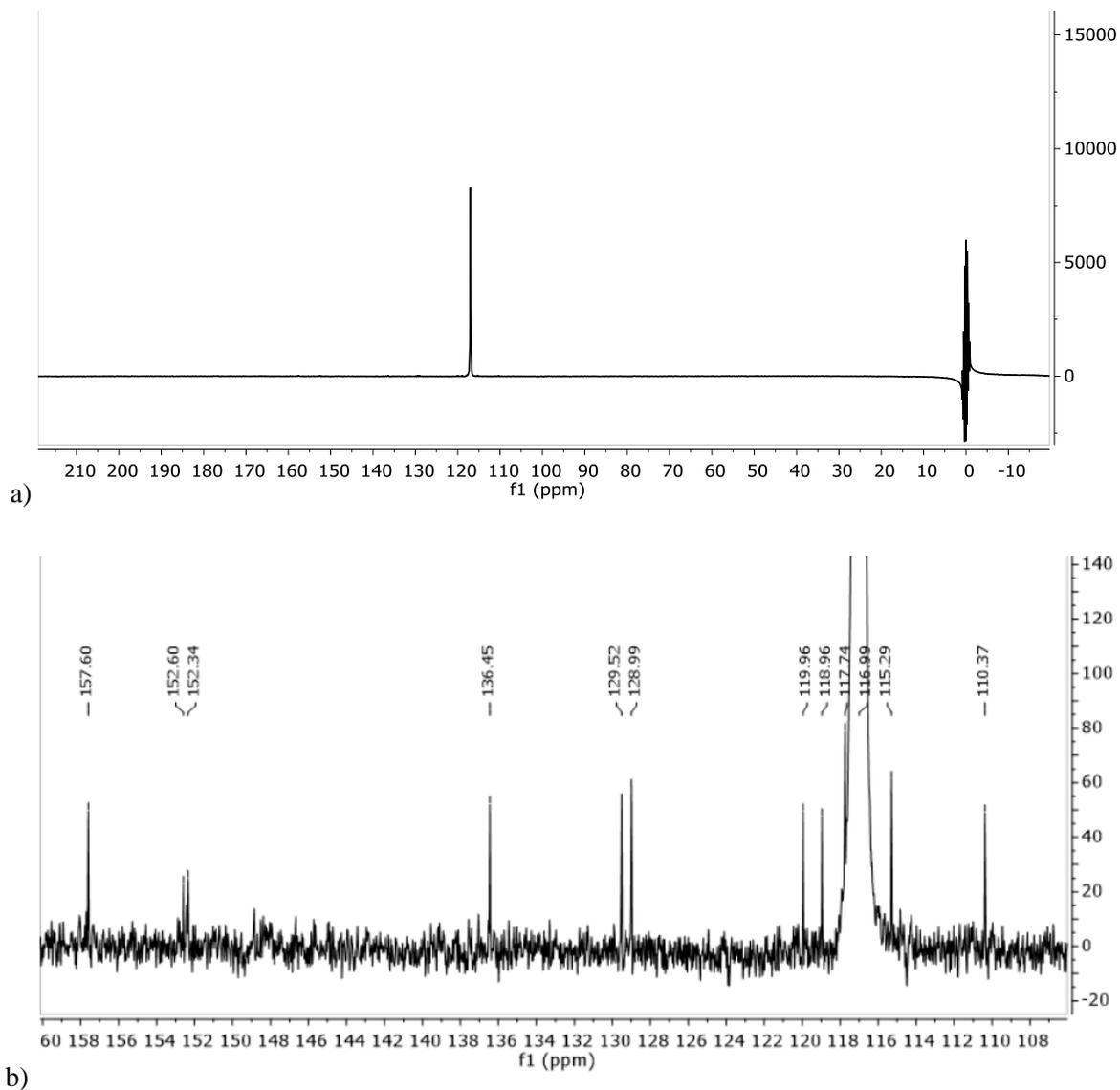


Figura 4.21: a) Espectro RMN-¹³C del ligante L1 en CD₃CN (4.77×10^{-3} M), b) espectro magnificado en la región 106-160 ppm.

También se obtuvieron los espectros RMN-¹³C de los complejos [1] y [2] pero el tiempo de acumulación para obtener sus espectros no fue suficiente.

4.4.5.3 Análisis de los espectros de COSY

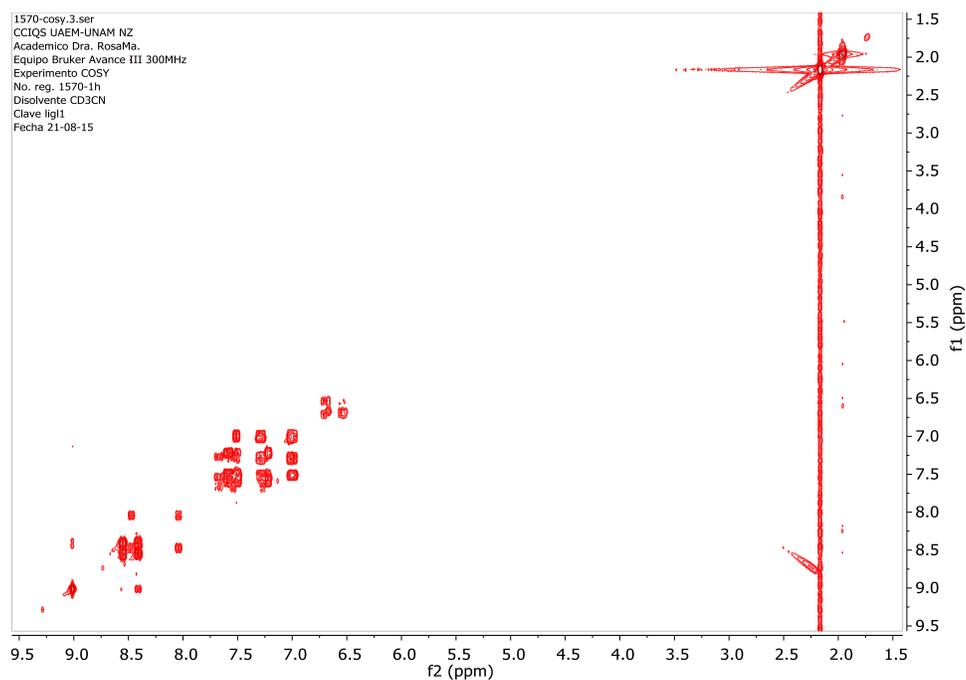


Figura 4.22: Espectro COSY de hidrógeno del ligante L1 en CD_3CN (4.77×10^{-3} M).

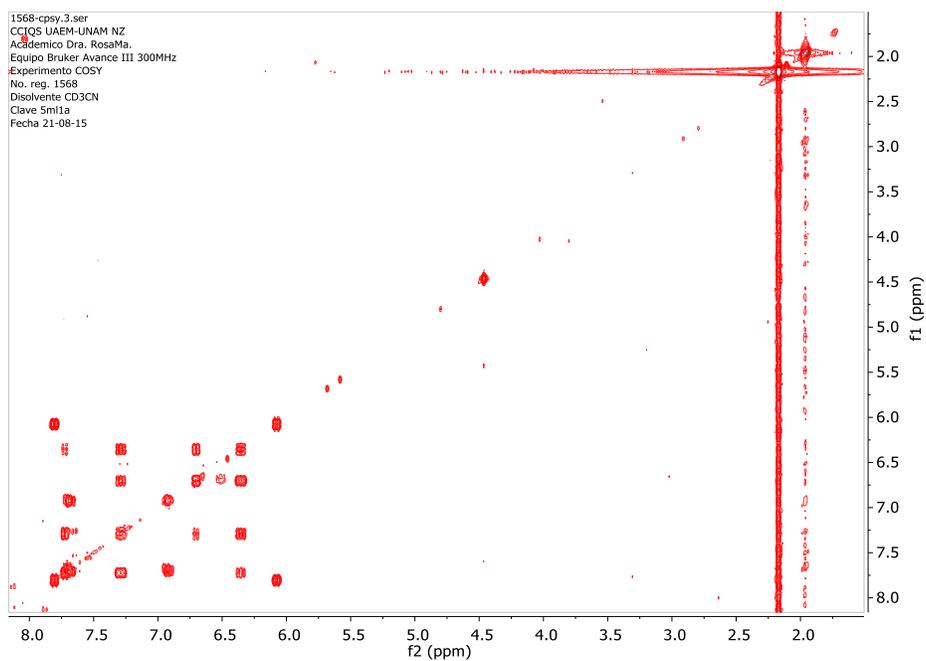


Figura 4.23: Espectro COSY de hidrógeno del complejo [2] en CD_3CN (1.44×10^{-3} M).

Tabla 4.15: Relación de picos observados en espectro RMN COSY y espectros RMN de H.

Posición de picos del ligante L1 (ppm)					
Asignación automática de picos Cosy	Asignación manual de picos Cosy	Posición de picos ¹ H-RMN	Asignación automática de picos Cosy	Asignación manual de picos Cosy	Posición de picos ¹ H-RMN
9.01,9.01	9.01,9.02	9.01	7.48,7.50	7.50,7.50	7.48
8.55,8.43	8.55,8.41	8.57	7.23,6.97	7.35,6.97	7.32
8.55,8.40	8.55,8.40	8.54	7.29,7.53	7.29,7.52	7.31
8.41,8.57	8.40,8.57	8.42	7.29,7.29	7.29,7.29	7.29
8.41,8.54	8.41,8.54	8.40	7.27,7.03	7.28,7.03	7.27
7.61,7.51	7.60,7.52	7.61	7.26,7.00	7.28,7.00	7.26
7.59,7.58	7.60,7.59	7.58	7.24,7.23	7.25,7.23	7.23
7.56,7.21	7.57,7.21	7.56	7.22,7.61	7.22,7.61	7.23
7.54,7.54	7.55,7.54	7.54	7.22,7.58	7.22,7.59	7.21
7.53,7.51	7.55,7.51	7.53	7.22,7.56	7.22,7.56	7.21
7.52,7.58	7.51,7.59	7.52	7.02,7.31	7.01,7.31	7.03
7.51,7.02	7.51,7.03	7.51	7.02,7.26	7.02,7.26	7.02
7.51,6.97	7.51,6.97	7.51	7.01,7.29	7.02,7.29	7.00
7.50,7.56	7.44,7.56	7.50	6.99,7.00	6.99,7.01	7.00
7.50,7.61	7.49,7.62	7.50	6.98,7.53	6.95,7.10	6.97
7.49,7.50	7.50,7.50	7.49	6.97,7.50	6.95,7.49	6.97
Posición de picos del complejo [2] (ppm)					
Asignación automática de picos Cosy	Asignación manual de picos Cosy	Posición de picos ¹ H-RMN	Asignación automática de picos Cosy	Asignación manual de picos Cosy	Posición de picos ¹ H-RMN
7.83,7.82	7.83,7.82	7.83	6.91,6.91	6.90,6.90	6.91
7.81,7.09	7.80,6.06	7.80	6.73,6.69	6.70,6.68	6.72
7.75,7.74	7.75,7.74	7.74	6.70,6.38	6.70,6.36	6.70
7.71,7.66	7.69,7.66	7.71	6.70,6.33	6.70,6.33	6.69
7.70,6.91	7.70,6.90	7.69	6.38,6.69	6.35,6.68	6.38
7.32,7.74	7.30,7.74	7.32	6.35,6.35	6.34,6.36	6.36
7.29,7.29	7.25,7.29	7.29	6.33,6.69	6.31,6.69	6.33
7.26,7.71	7.25,7.71	7.27	6.10,6.06	6.10,6.06	6.09
6.93,6.93	6.93,6.93	6.94	6.05,6.06	6.05,6.06	6.06
6.92,7.70	6.92,7.70	6.92	4.46,4.46	4.45,4.46	4.46

RMN COSY de hidrógeno es un método bidimensional que permite entre otras cosas confirmar las asignaciones de los hidrógenos hechas por RMN de H. El análisis de los espectros y Tabla 4.15 permitieron confirmar la estructura en solución del ligante **L1** y del Complejo **[2]**.

4.4.6 Análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En la figura 4.24, se muestra el espectro XPS de la sal $\text{Sm}(\text{NO}_3)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en la región de 1320.08 a 0.08 eV. En la figura 4.25, se muestran sus espectros de alta resolución para los elementos Sm3d, Sm4d, O1s y N1s de la sal de samario. También se incluyen en la figura, tablas que reúnen las energías de enlaces asociadas a los átomos de los grupos funcionales

que interactúan directamente con el samario y aquellos que de manera indirecta sufren el efecto de esa interacción como es el caso del nitrógeno de los grupos nitratos.

Al comparar el espectro XPS de la sal de samario (Fig. 4.25) con el del complejo [1] y [2] (Figs. 4.28 y 4.30, respectivamente) se observa en estos cambios espectrales debido al cambio de entorno químico al formarse el complejo con L1 en cada caso. En el espectro XPS (survey) de los complejos no se observa el pico a 0.7 eV correspondiente a Sm^{2+} (Fig. 4.25) lo que demuestra que en estos se conserva el estado de oxidación 3+ del samario.

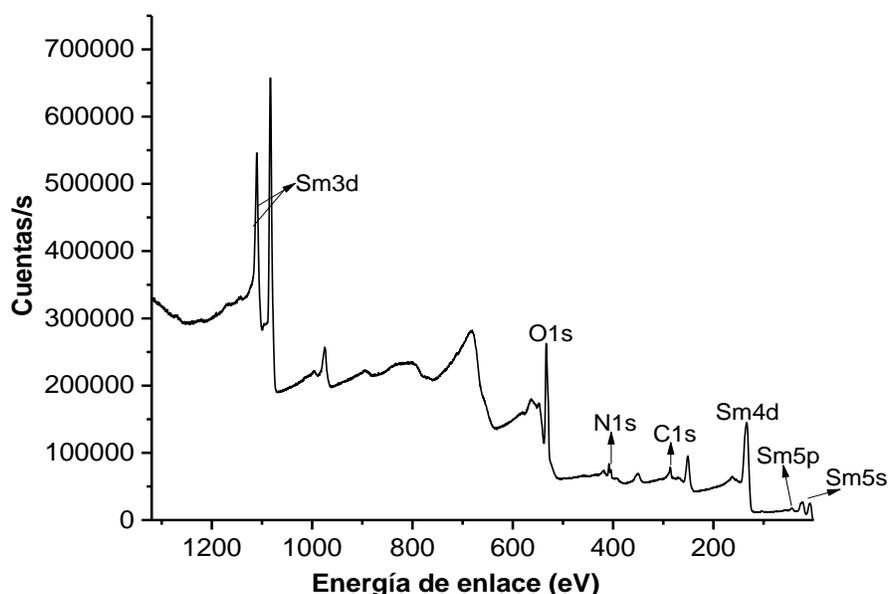
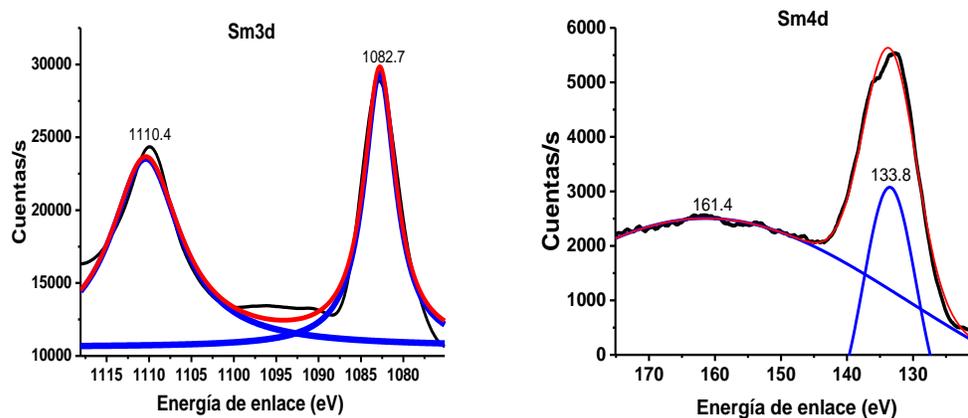


Figura 4.24: Espectro XPS de la sal de $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Survey).



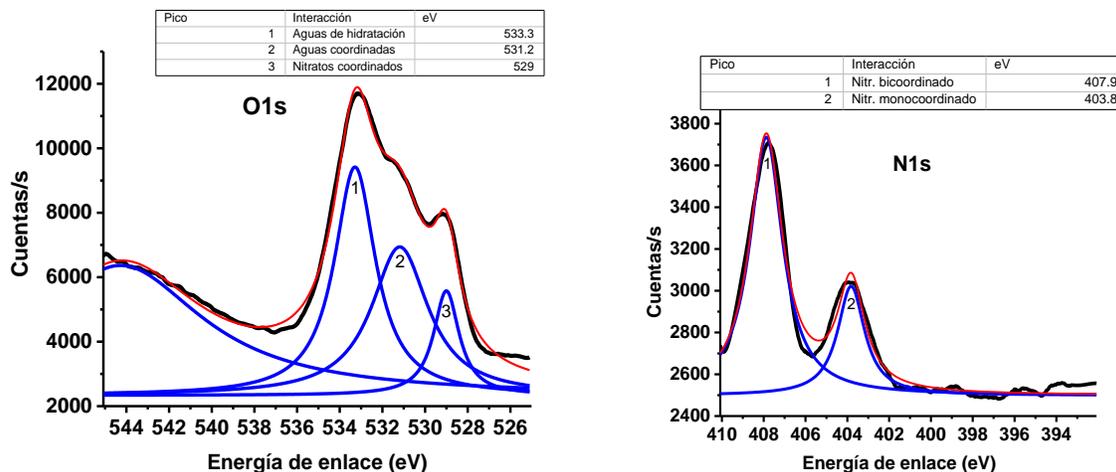


Figura 4.25: Espectros XPS de $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de alta resolución para cada elemento de la sal.

El contenido elemental de la sal de samario se determinó por XPS. En ésta y en base a su fórmula química ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) sólo se pudo relacionar de manera confiable el porcentaje de Sm y O. Calc.(%) : Sm(35.26), O(52.52), Enc. (%): Sm(37.76), O(48.48) con diferencia porcentual para el Sm de 2.5% y del O de 4%. Tomando en cuenta que XPS es una técnica de superficie los datos obtenidos son buenos.

Los espectros de alta resolución de O1s, N1s, y C1s del ligante **L1** se muestran en la figura 4.26 (García, 2015). El ligante tiene dos tipos de oxígeno y dos de N en ambientes químicos ligeramente diferentes entre sí (Fig. 4.36a). Esto se refleja en las energías de enlace que se dan en las tablas de sus respectivas figuras.

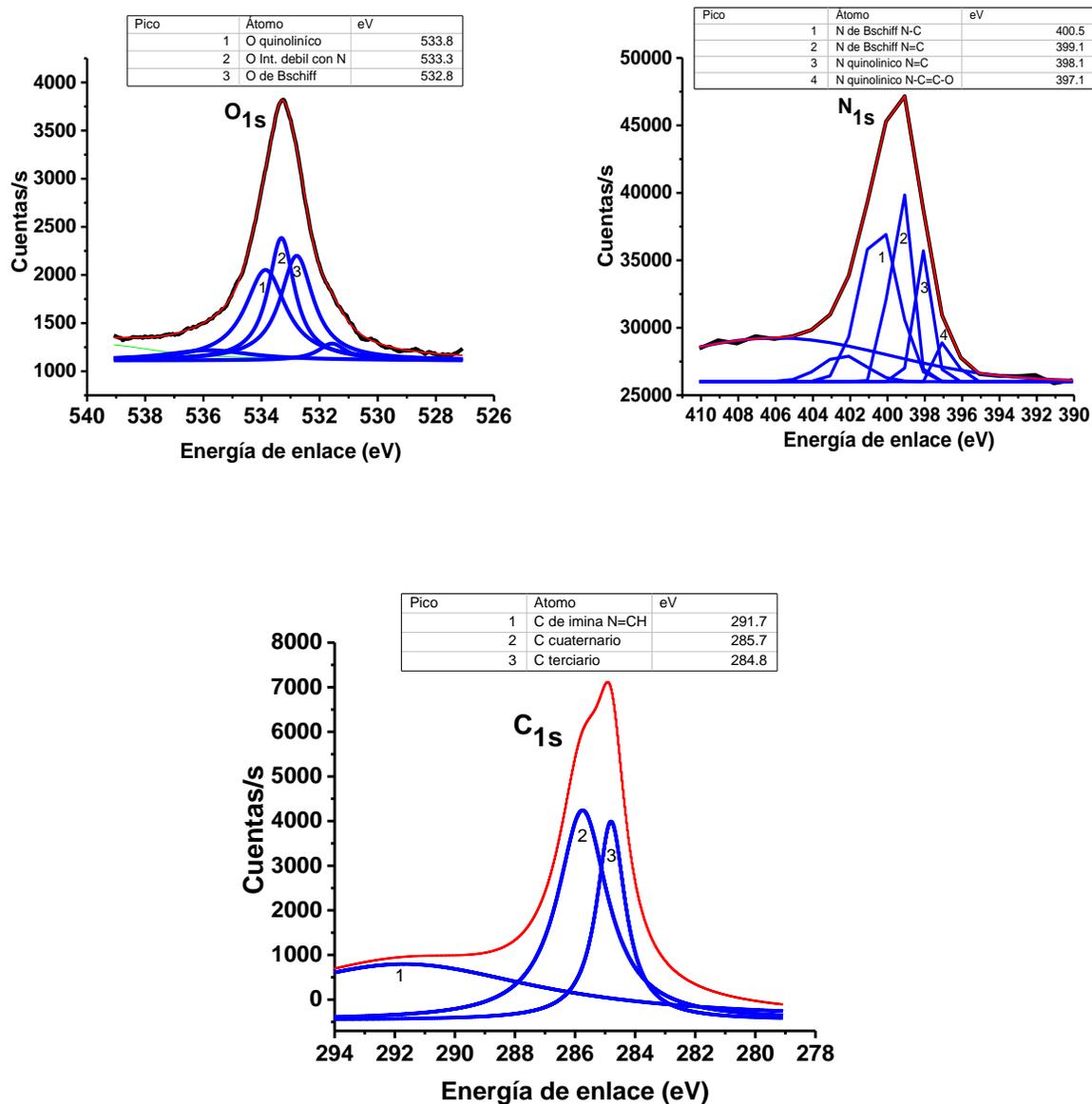


Figura 4.26: Espectros XPS del Ligante BSchiff(OH)-Q(OH) (García, 2015).

Al comparar los espectros Sm4d del nitrato de samario con los de los complejos (Fig. 4.28 y 4.30), se observa que en los espectros de los complejos se desdoblan en un número mayor de bandas, esto debido a que en el $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, el samario interacciona con oxígenos de nitratos y agua coordinados y de hidratación, mientras que, en los complejos, la interacción del samario ocurre con N y O de ligante, y oxígenos de un nitrato y una agua coordinados en el complejo [1] y en [2] el samario interacciona con N y O de los dos ligantes coordinados.

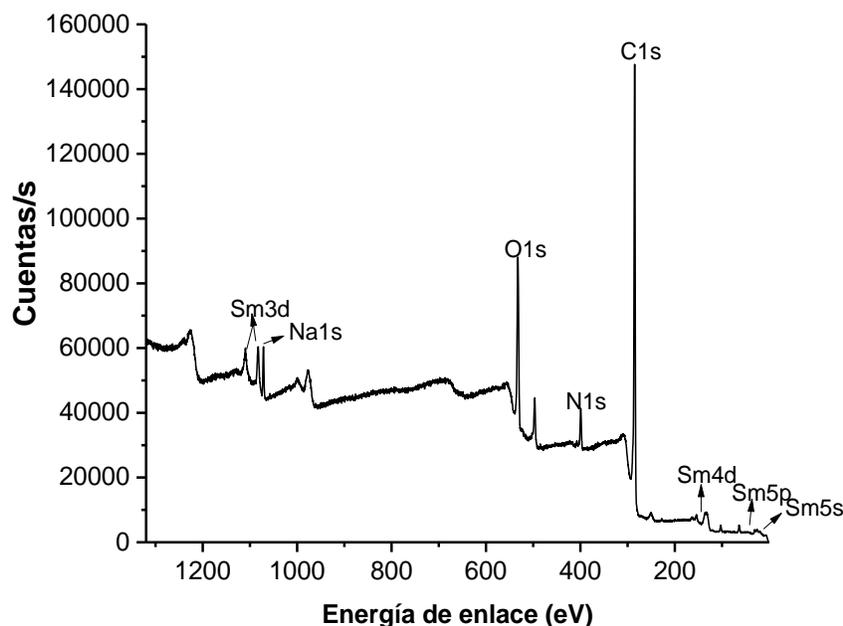


Figura 4.27: Espectro XPS del complejo [1] (Survey).

En la figura 4.27 se muestra el espectro XPS (Survey) del complejo [1] en la región 1320.08 a 0.08 eV y en la figura 4.28 se muestran sus espectros de alta resolución para los elementos Sm4d, Sm3d, O1s, C1s y N1s. Se incluyen en las figuras, tablas que reúnen las energías de enlaces asociadas a los átomos de los grupos funcionales de **L1**, nitrato y agua que interaccionan directamente con el samario en el complejo (Fig. 4.36b) y aquellos que de manera indirecta sufren el efecto de esa interacción como es el caso del nitrógeno de los grupos nitratos y de los carbonos de **L1**.

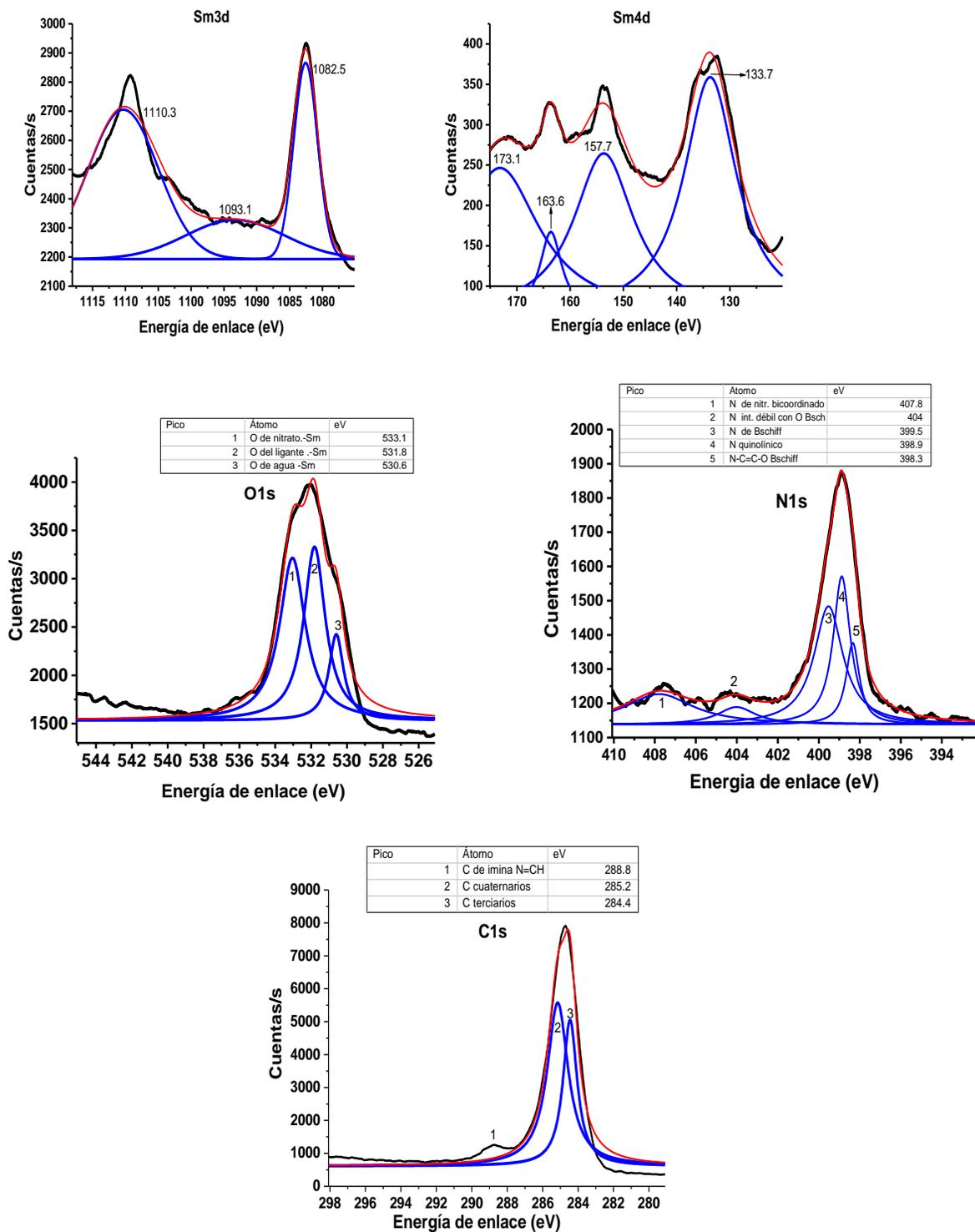


Figura 4.28: Espectros XPS de alta resolución del Complejo [1].

Capítulo 4: Resultados y discusión

En este complejo, por XPS, sólo se pudo determinar de manera confiable el porcentaje elemental de Sm. Se usó de partida su fórmula mínima obtenida del análisis microelemental (Sección 4.4.1). Calc.(%) : Sm (14.81) y Enc. (%): Sm (15.07). El contenido porcentual de samario en éste también se determinó por AxAN en la posición SINCA del Reactor TRIGA Mark III del Centro Nuclear de México, ININ. Después de los ajustes porcentuales por composición (abundancia) isotópica y la correlación de datos con los de la sal usada como referencia (33.77%), se encontró 17.98% de samario en el complejo. La diferencia porcentual con respecto al calculado fue de 3.2% y el de la sal igual a 1.49 % con respecto al calculado (35.26%). La diferencia porcentual del contenido de Sm por XPS con respecto al de AxAN fue de 2.91 %.

La figura 4.29 muestra el espectro XPS (Survey) del complejo [2] en la región 1320.08 a 0.08 eV y en la figura 4.30 se muestran sus espectros de alta resolución para los elementos Sm4d, Sm3d, O1s, C1s y N1s. Se incluyen en las figuras, tablas que reúnen las energías de enlaces asociadas a los átomos de los grupos funcionales de **L1**, nitrato y agua que interaccionan directamente con el samario en el complejo (Fig. 4.37) y aquellos que de manera indirecta sufren el efecto de esa interacción como es el caso de los carbonos de **L1**.

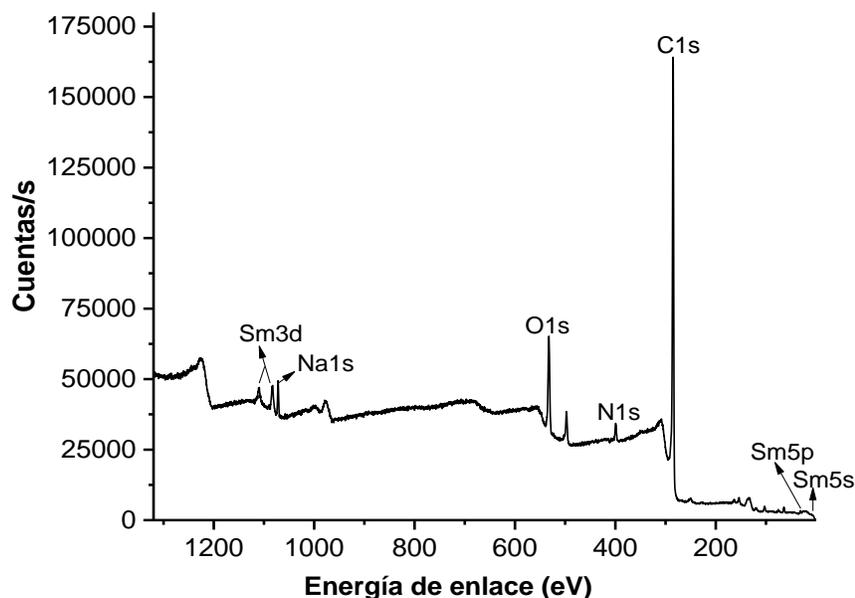
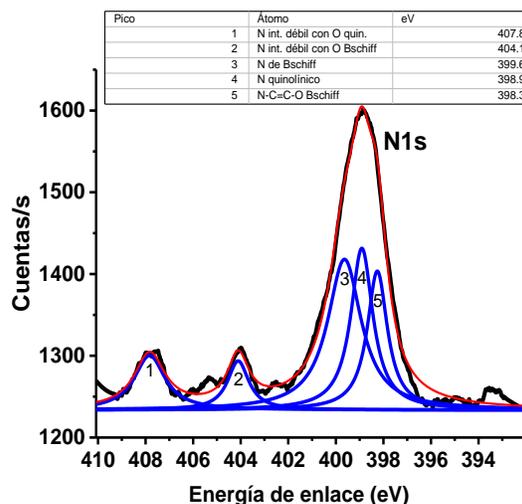
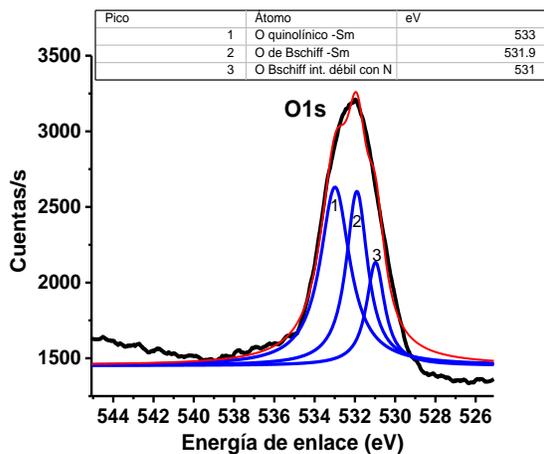
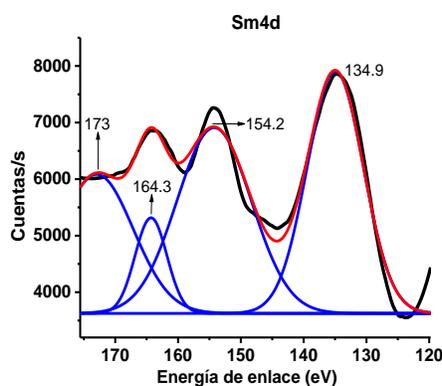
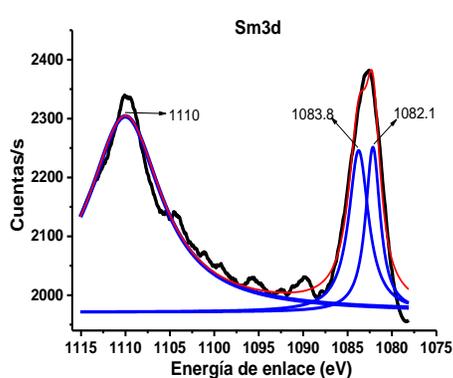


Figura 4.29: Espectro XPS del complejo [2]

Capítulo 4: Resultados y discusión

En el complejo [1], el Sm^{3+} interactúa con átomos de O y N del ligante tetracoordinado, O de H_2O coordinada y O de NO_3^{-1} bicoordinado. En el complejo [2] el Sm^{3+} interactúa con O y N de los dos ligantes coordinados. Esta diferencia en el entorno químico del samario en cada complejo como se ha podido notar, se reflejó en sus espectros de alta resolución, en particular en los de Sm4d y N1s.

La comparación de cada uno de los espectros de alta resolución de XPS de la sal nitrato de samario pentahidratada y del ligante quinolínico base de Schiff con los de los complejos demuestra sin duda la fuerte interacción química del ligante con el samario.



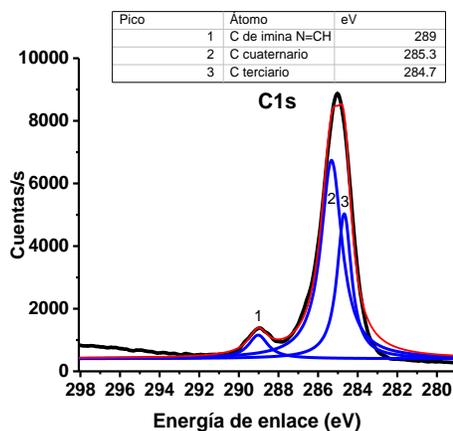


Figura 4.30: Espectros XPS de alta resolución del complejo [2].

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

Para el análisis termogravimétrico (TGA) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se consideró como el 100% el peso molecular y la cantidad en miligramos usados y se fue relacionando con las fracciones moleculares asociadas a la pérdida en peso porcentual descrito en cada etapa de su descomposición térmica. La coincidencia entre el peso porcentual perdido con el correspondiente a una fracción molecular permite establecer la fracción molecular perdida en cada etapa, así como el residuo porcentual final y su peso molecular.

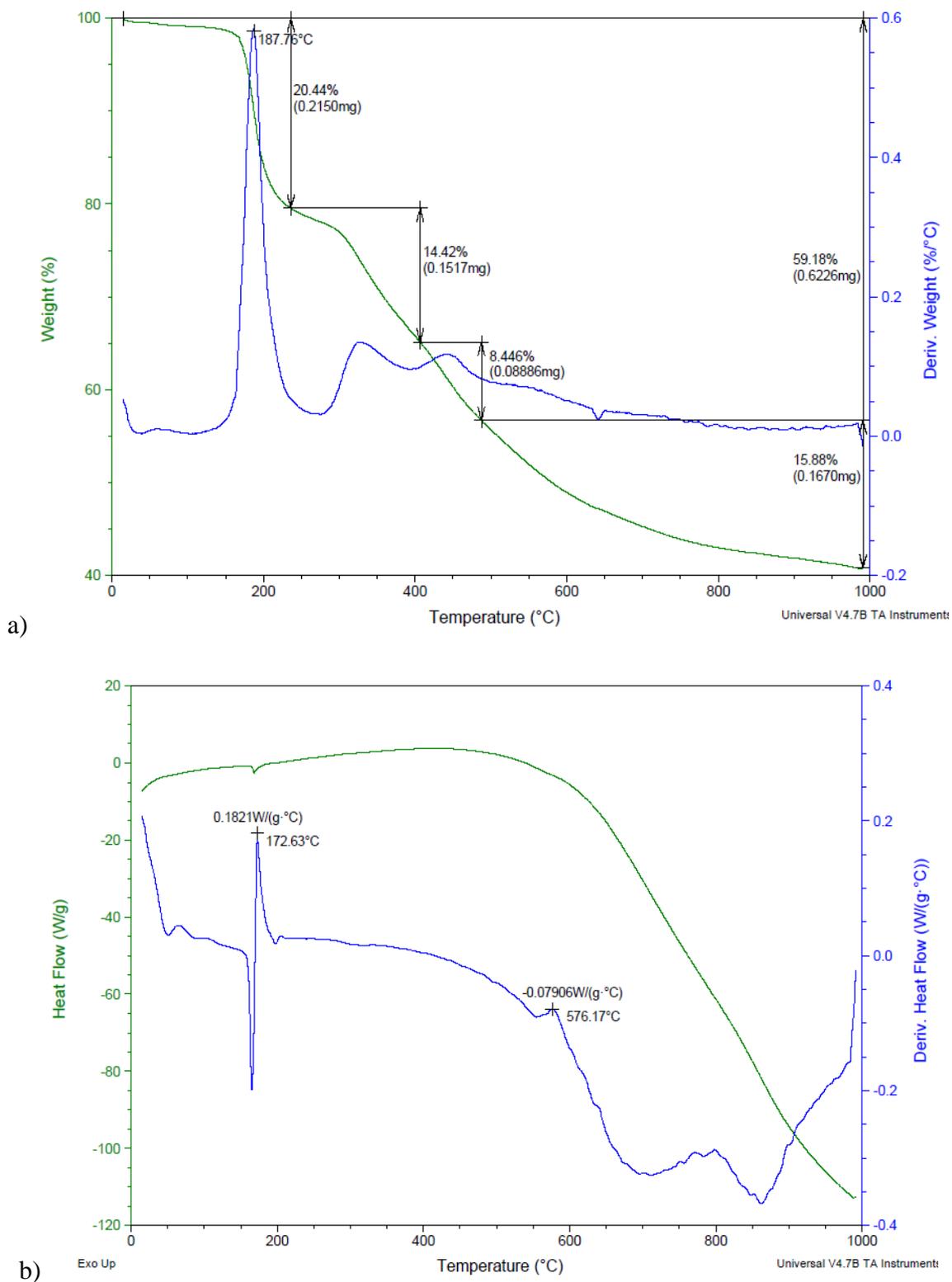


Figura 4.31: a) Termograma (TGA), b) comportamiento calorífico del ligante Qschiff(OH)-Q(OH), (García, 2015).

Capítulo 4: Resultados y discusión

En la figura 4.31, se muestra el termograma (TGA) y el comportamiento calorífico (DSC) del ligante BSchiff(OH)-Q(OH). En la Tabla 4.16, se dan los datos correspondientes a la descomposición térmica del ligante BSchiff(OH)-Q(OH). La muestra utilizada fue de 1.052 mg. La primera pérdida corresponde a segmentos fenol-OH de la base de Schiff. La segunda pérdida corresponde a grupos imina remanentes tanto del grupo quinólico y del grupo base de Schiff. La descomposición del ligante a 1000 °C termina en un residuo final de 40.82%. El gráfico DSC muestra las temperaturas en que ocurren los procesos térmicos. Los procesos exotérmicos implican la ruptura de enlaces químicos y los endotérmicos la formación de enlaces químicos, estos datos se correlacionan con la formación de las fracciones moleculares residuales.

Tabla 4.16: Principales datos TGA y DSC del ligante BSchiff(OH)-Q(OH).

Molécula	TGA				DSC	
	Pérdida de peso en % (Experimental)	Fracción molecular perdida (g/mol)	Residuo molecular (g/mol)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	Proceso térmico
Molécula inicial PM: 264.28 g/mol $C_{16}H_{12}N_2O_2$						
Fracción molecular perdida: C_6H_5O	38.86	93.11	171.17	60 188 324	65 165 173	Exotérmico Endotérmico Exotérmico
Molécula residual: PM: 171.17 g/mol $C_{10}H_7N_2O$ Peso porcentual remanente: 5.14						
Fracción molecular perdida: $C_3H_2N_2$	24.33	66.06	105.11	443	555 576 702 798 862	Endotérmico Exotérmico Endotérmico Exotérmico Endotérmico
Molécula residual: PM: 105.11 g/mol C_7H_5O Peso % del residuo final: 40.82						

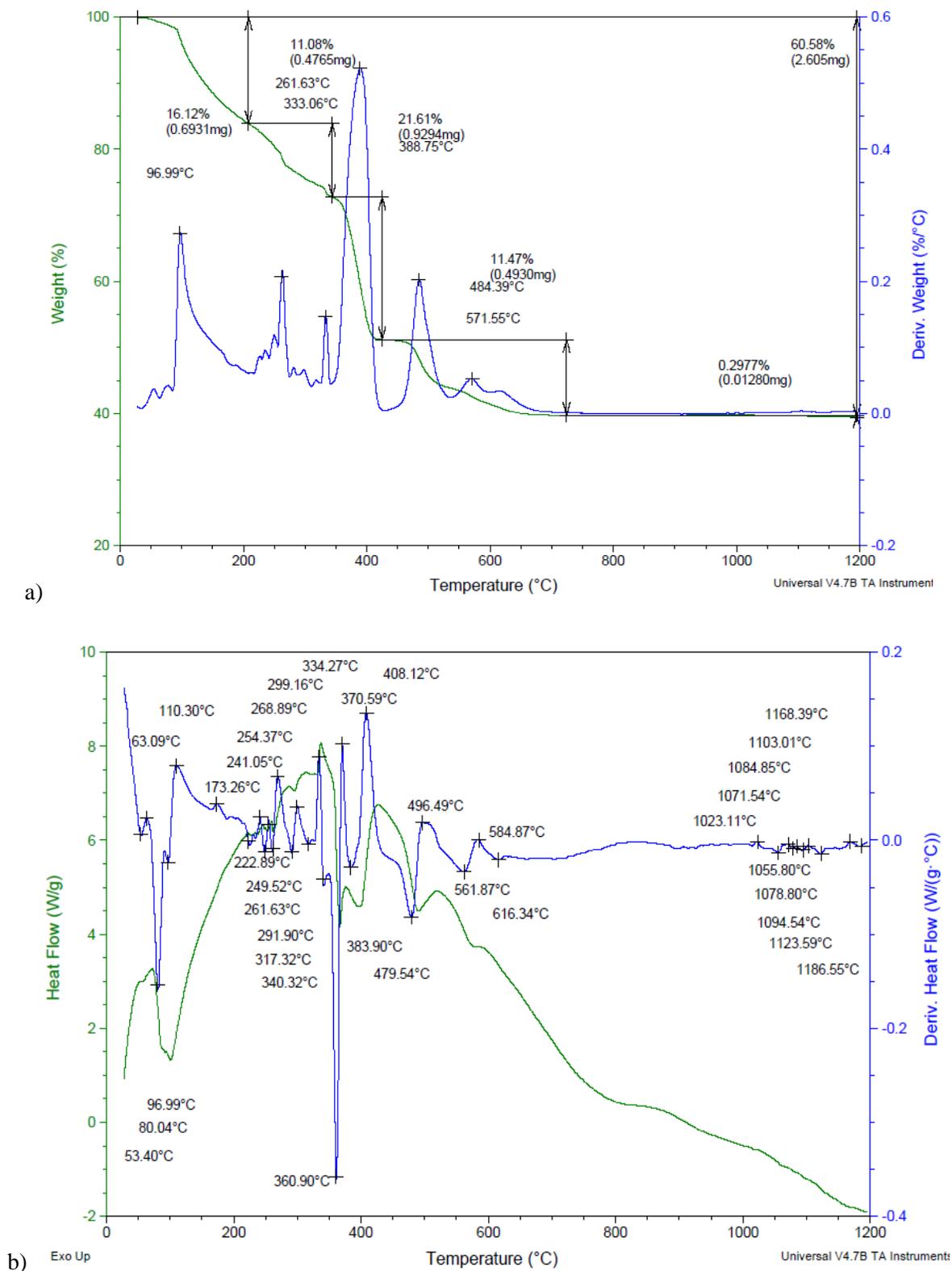


Figura 4.32: a) Termograma (TGA) y b) Comportamiento calorífico de la sal $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Capítulo 4: Resultados y discusión

En la figura 4.32, se muestran los termogramas de la sal de samario y su comportamiento calorífico.

En la Tabla 4.17, se muestra los datos de la descomposición de la sal de samario en cada etapa. Se usó una muestra de 4.3 mg y se estudió su descomposición térmica desde la temperatura del ambiente hasta 1200 °C. Ésta se descompuso en tres etapas. En la primera etapa pierde 4 moléculas de H₂O. En la segunda etapa pierde dos NO₃⁻ y una molécula de H₂O. En la última etapa pierde dos O y un N. La molécula residual es SmO donde el Sm se reduce de Sm⁺³ a Sm⁺² y forma el óxido.

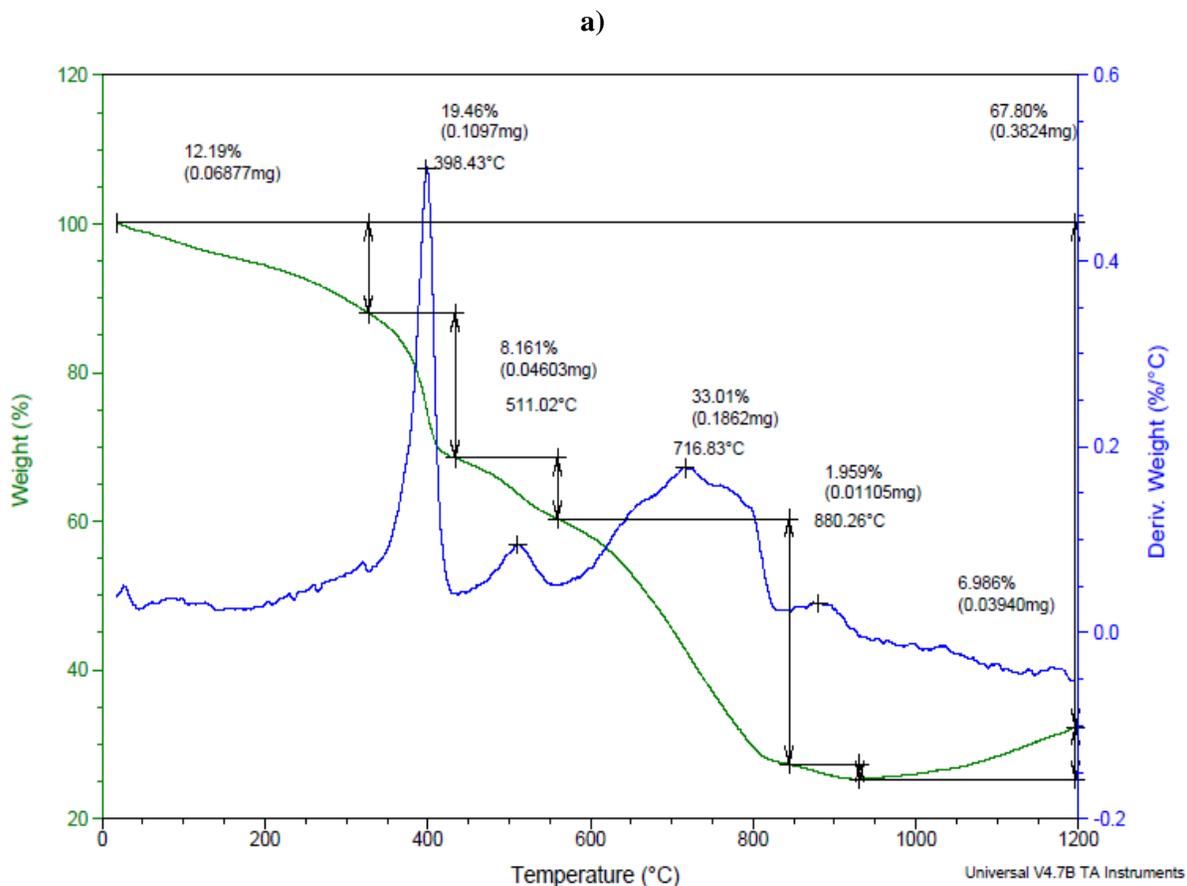
Tabla 4.17: Principales datos TGA y DSC de la sal Sm(NO₃)₃•5H₂O.

Molécula	TGA				DSC	
	Pérdida de peso en % (Experimental)	Fracción molecular perdida (g/mol)	Residuo molecular (g/mol)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	Proceso térmico
Molécula inicial PM: 426.45 g/mol Sm(NO ₃) ₃ •5H ₂ O						
Fracción molecular perdida: 4 H ₂ O	16.12	72.06	354.38	97	53 63 80 97 110 173	Endotérmico Exotérmico Endotérmico Endotérmico Exotérmico Exotérmico
Molécula residual: PM: 354.38 g/mol Sm(NO ₃) ₃ •H ₂ O Peso porcentual remanente: 83.1						
Fracción molecular perdida: 2NO ₃ ⁻ •H ₂ O	33.30	142.02	212.36	262 333	269 292 299 317	Exotérmico Endotérmico Exotérmico Endotérmico
Molécula residual: SmNO ₃ PM: 212.36 g/mol Peso % remanente: 49.8						
Fracción molecular perdida: NO ₂	10.79	42.0055	166.36	389 484 572	334 340 361 371 480 496 562 585 616	Exotérmico Endotérmico Endotérmico Exotérmico Endotérmico Exotérmico Endotérmico Exotérmico Endotérmico
Molécula residual: SmO PM: 166.36 g/mol Peso % remanente: 39.01						

Capítulo 4: Resultados y discusión

Al comparar los termogramas TGA y los gráficos del comportamiento calorífico (DSC) de [1] y [2] de los complejos (Fig. 4.33 y 4.34, respectivamente) se observa diferencias sustanciales que indican que son dos compuestos diferentes ya que su descomposición térmica es diferente.

En la figura 4.33, se presentan el termograma (TGA) (Fig. 4.33a) y el gráfico del comportamiento calorífico (Fig. 4.33b) del complejo [1].



b)

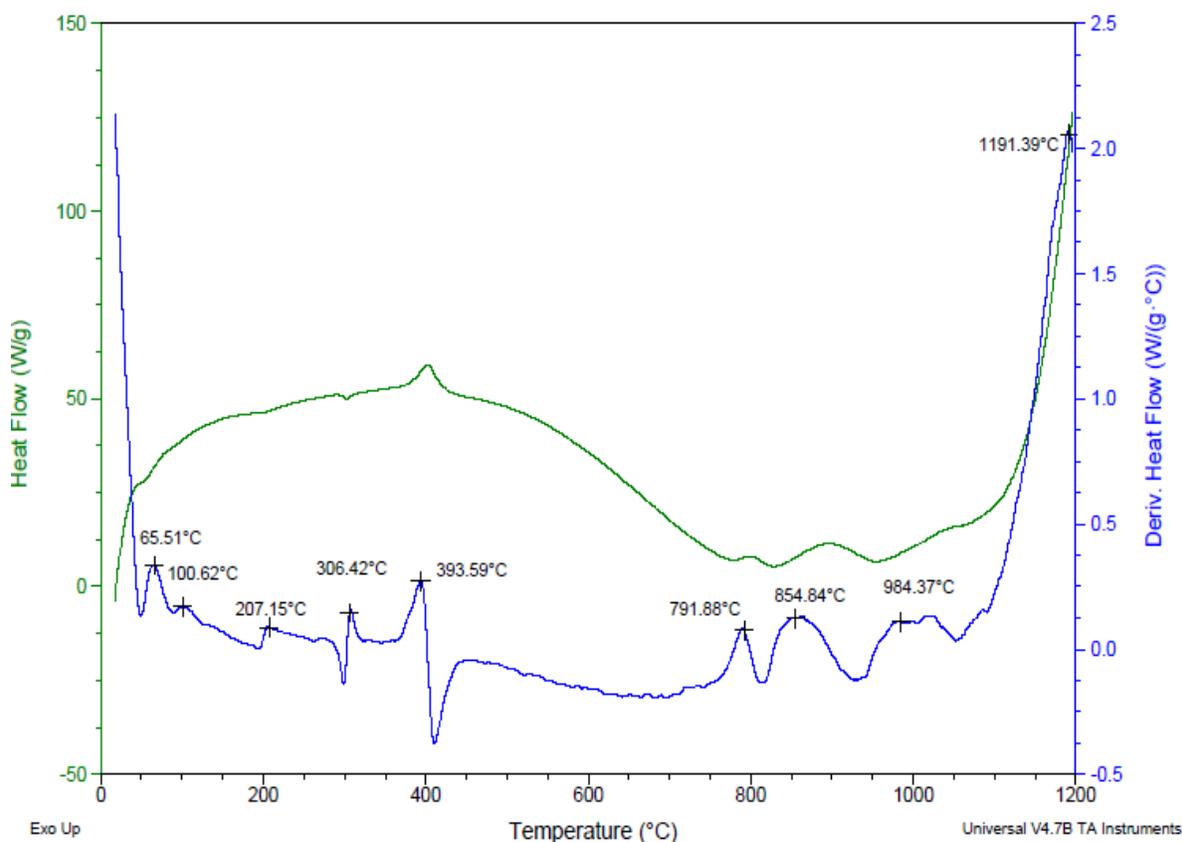


Figura 4.33: a) Termograma (TGA) y b) Comportamiento calorífico del complejo [1].

En la Tabla 4.18, se presentan los datos de la descomposición térmica del complejo [1] en cada etapa. Se utilizó una muestra de 0.564 mg y se estudió en el intervalo desde temperatura del ambiente hasta 1200°C. El complejo [1] sufre descomposición en 3 etapas principales: en la primera etapa el complejo pierde 4 moléculas de acetonitrilo y 2 de cloroformo. En la segunda etapa se pierde la tercera molécula de cloroformo, el agua y el nitrato coordinados al samario y la parte de base de Schiff junto con dos carbonos y dos hidrógenos del grupo quinolínico.

Tabla 4.18: Principales datos TGA y DSC del complejo [1]

Molécula	TGA			DSC		
	Pérdida de peso en % (Experimental)	Fración molecular perdida (g/mol)	Residuo molecular (g/mol)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	Proceso térmico
Molécula inicial PM: 1014.99 g/mol $C_{27}N_7O_6H_{27}SmCl_9$						
Fración molecular perdida: $C_{10}N_4H_{14}Cl_6$	39.811	402.96	612.02	398 511	50 66 101 207 298 306 411	Endotérmico Exotérmico Exotérmico Exotérmico Endotérmico Exotérmico Endotérmico
Molécula residual: PM: 612.02 g/mol $C_{17}H_{13}N_3O_6SmCl_3$ Peso porcentual remanente: 60.3						
Fración molecular perdida: $C_{11}H_{10}N_2O_5Cl_3$	34.97	356.57	255.45	717 880	792 855	Exotérmico Exotérmico
Molécula residual: C_6H_3NOSm PM: 255.45 g/mol Peso % remanente: 25.17						
Fración molecular perdida: NH_3Cl	9.986	65.063	190.38	1032	984 1020 1085	Exotérmico Exotérmico Exotérmico
Molécula residual final: C_2OSm PM: 190.38 g/mol Peso % remanente: 18.76						

En la figura 4.34, se presentan el termograma (TGA) (Fig. 4.34a) y el gráfico del comportamiento calorífico (Fig. 4.34b) del complejo [2].

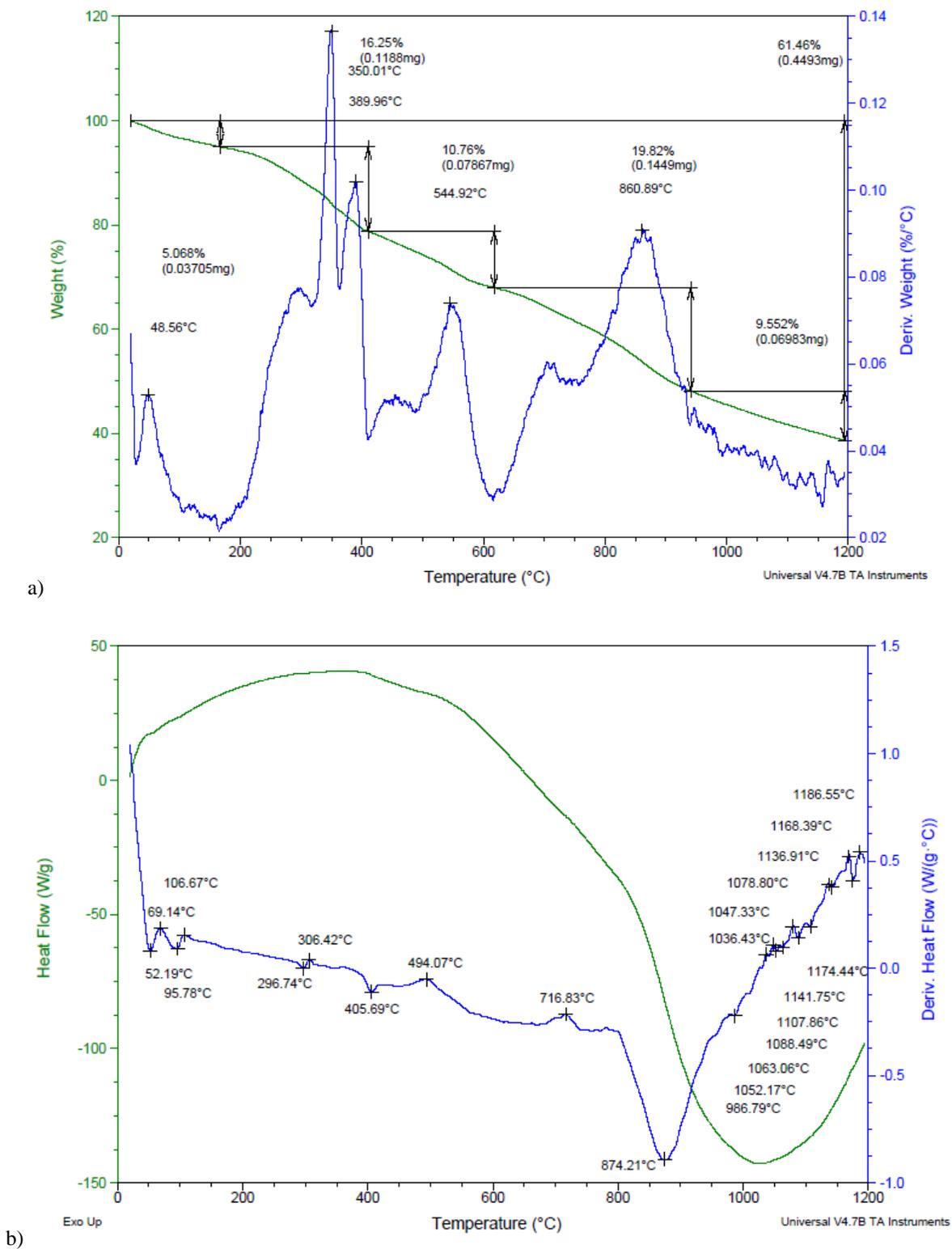


Figura 4.34: a) Termograma (TGA) y b) Comportamiento calorífico del complejo [2].

Capítulo 4: Resultados y discusión

En la Tabla 4.19, se presentan los datos de la descomposición térmica del complejo [2] en cada etapa. Se usó una muestra de 0.731 mg y se estudió en el intervalo desde temperatura del ambiente hasta 1200°C. El complejo [2] sufre descomposición en 3 etapas principales: en la primera pierde las moléculas de solvente de H₂O, CHCl₃ y CHCN₃ remanentes de los lavados. En la segunda etapa pierde la parte de la base de Schiff(O⁻) y en la tercera etapa pierde la fracción NH₁₀C₅ de la parte quinolínic del ligante.

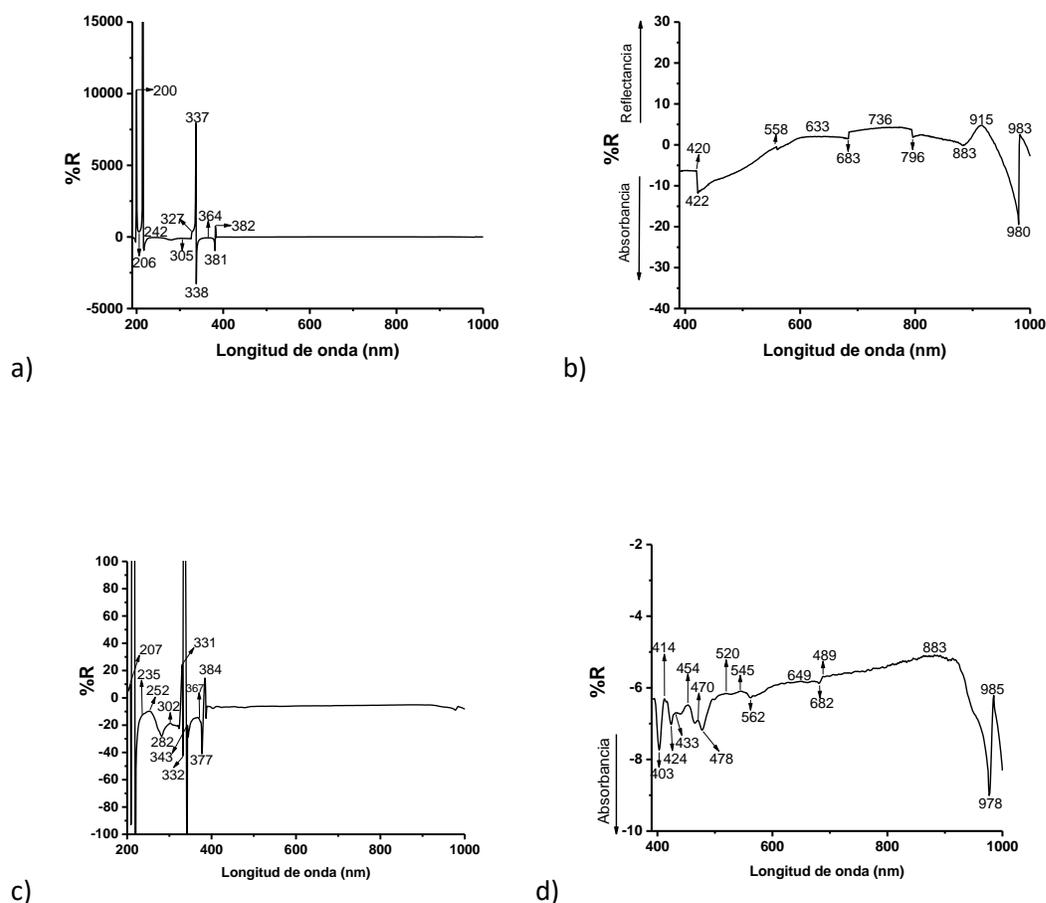
Tabla 4.19: Principales datos TGA y DSC del complejo [2].

Molécula	TGA			DSC		
	Pérdida de peso en % (Experimental)	Fracción molecular perdida (g/mol)	Residuo molecular (g/mol)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	Proceso térmico
Molécula inicial PM: 876.88 g/mol C _{34.1} N _{4.8} O _{8.8} H _{32.5} NaS mCl _{1.5}						
Fracción molecular perdida: 4.8H ₂ O:0.5CHCl ₃ :0.8CH ₃ CN	21.318	179.003	697.886	49 296 350 390	52 69 96 107 297 306	Endotérmico Exotérmico Endotérmico Exotérmico Endotérmico Exotérmico
Molécula residual: PM: 697.886 g/mol C ₃₂ H ₂₀ N ₄ O ₄ SmNa Peso porcentual remanente: 79.56						
Fracción molecular perdida: C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₂ Na	30.58	261.231	436.64	455 545 711 861	494 717 874	Exotérmico Exotérmico Endotérmico
Molécula residual: C ₁₈ H ₁₀ N ₂ O ₂ Sm PM: 436.64g/mol Peso % remanente: 51.898						
Fracción molecular perdida: NH ₁₀ C ₅	38.54	84.14	352.5	947 1078 1166	978 1079 1169 1175	Exotérmico Exotérmico Exotérmico Endotérmico
Molécula residual final: C ₁₃ O ₂ NSm PM: 352.5 g/mol Peso % remanente: 59.826						

4.4.8 Análisis por reflectancia difusa (RD)

En la Figura 4.35, se muestran los espectros de reflectancia difusa (RD) en la región UV/VIS del ligante **L1**, de la sal de samario y de los complejos **[1]** y **[2]**. En la figura 4.35a, los máximos de absorbancia entre 242 nm y 327 nm corresponden a reflectancia de los grupos fenoles del ligante **L1**, los máximos en la región de 364-382 nm corresponde a los grupos imina del ligante (García, 2015).

En el espectro de RD del complejo **[1]** (Fig. 4.35c) se observa un máximo de absorbancia (mínimo de reflectancia) a 274 nm y en **[2]** a 278 nm (Fig.4.35d), estas bandas corresponden a la interacción de los grupos fenolato del ligante con el Sm en el complejo. En el espectro de RD de **[1]** la región de 364 a 382 nm, y en **[2]** la banda centrada a 281 nm corresponden a los grupos imina de la parte quinolínica y de la base de Schiff del ligante acomplejado.



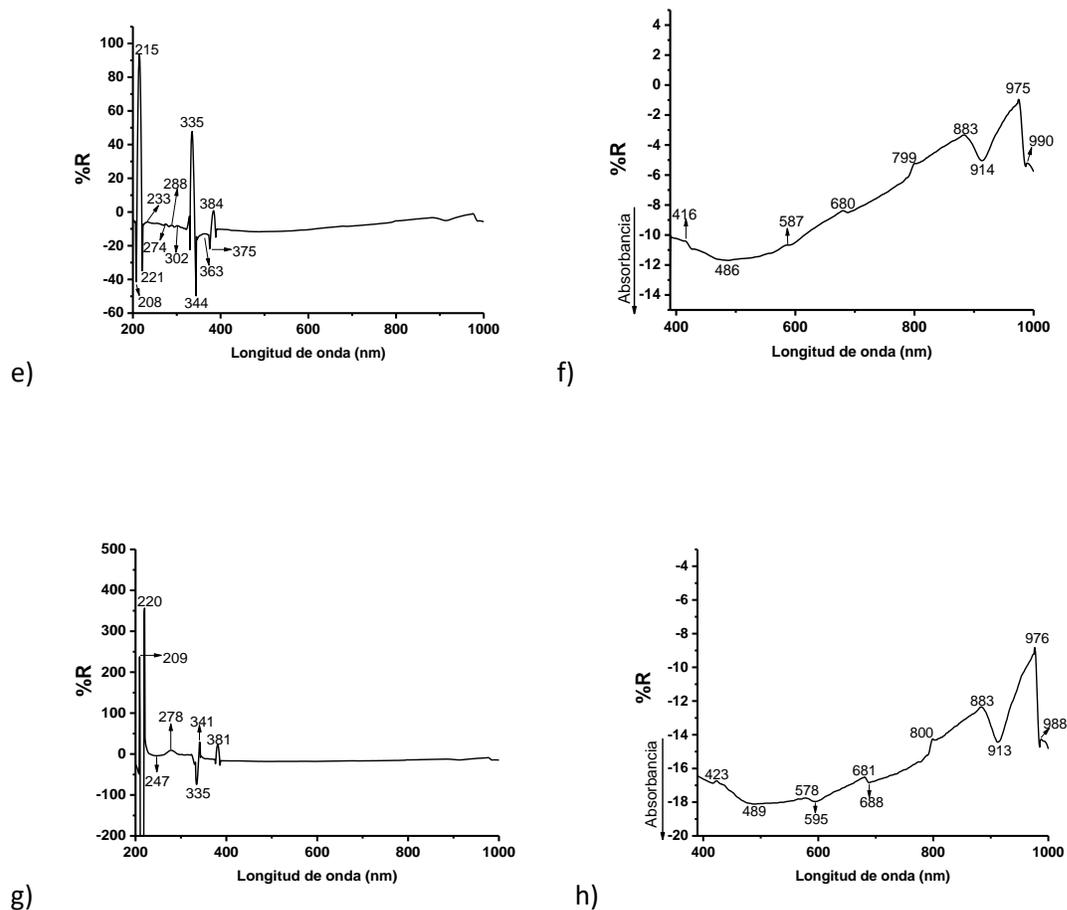


Figura 4.35: Espectros de reflectancia difusa de: a) Ligante L1 y b) expansión de la de región 390-1000 nm, c) Sal de samario y d) expansión de la de región 390-1000 nm, e) Complejo [1] y f) expansión de la de región 390-1000 nm, g) Complejo [2] y h) expansión de la de región 390-1000 nm.

4.5 Modelaje molecular

En la figura 4.36a se muestra la molécula del ligante **L1**, (E)-2-((2-hidroxifenil)imino)metil)quinolin-8-ol. La energía del conformero más estable fue de 49.39 kcal/mol y la de su calor de formación en presencia de agua de -12.95 Kcal/mol. En la figura 4.36b, se muestra la molécula del complejo **[1]** con una energía para el conformero más estable de 720 Kcal/mol. Las distancias de enlace en Å, los ángulos de enlace y ángulos diedros se muestran en la Tabla 4.20. Las distancias de enlace entre el samario y los oxígenos y nitrógenos son: Sm-O (O-11), 2.397 Å; Sm-O (O-2), 2.444 Å; Sm-O_{agua} (O-18), 2.671 Å;

Sm-O_{nit} (O-15), 2.398 Å; Sm-O_{nit} (O-17), 2.420 Å; Sm-N (N-8), 2.426 Å y Sm-N (N-5), 2.382 Å.

El complejo [1] está compuesto por un ligante L1 tetracoordinado al ión Sm³⁺, una molécula de H₂O con el O coordinado al Sm y un nitrato bicoordinado. Las cargas negativas de los oxígenos desprotonados del ligante neutralizan dos de las cargas positivas del samario, la carga positiva restante del samario es neutralizada por un ión NO₃⁻, de aquí que el complejo es neutro. El número de coordinación (NC) resultante para el complejo [1] es 7.

En la molécula del complejo [1] se encuentra dos distancias cortas de los dos hidrógenos de la molécula de agua que son 1) con el oxígeno del fenóxido del grupo quinolínico: H21-O2 de 2.171 Å y 2) entre el otro hidrógeno de la molécula de agua y uno de los oxígenos del nitrato coordinado: H22-O20 de 2.109 Å. Estas distancias sugieren la presencia de enlaces de hidrógeno intramolecular fuerte entre el agua y el ligante y nitrato coordinado al samario, lo que confirma la presencia de un doblete en su espectro de RMN- ¹H alrededor de 3.3 ppm y que fue asignada a esta agua coordinada.

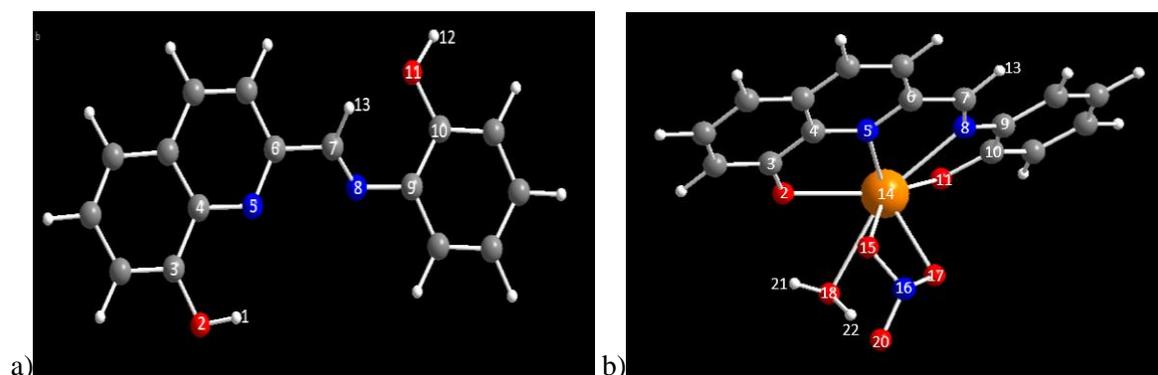


Figura 4.36: Moléculas modeladas de a) ligante L1 y b) complejo [1]. El átomo de color anaranjado corresponde al Sm³⁺, los átomos en rojo a O y en azul a átomos de N.

El complejo [2] (Fig. 4.37) está formado por dos ligantes tetracoordinados al Sm (NC= 8). El complejo resulta con una carga negativa, es decir es aniónico y se neutralizado con un ión sodio. El complejo [2] tiene una energía para el confórmero más estable de 1011 kcal/mol. Las distancias de enlace entre el Sm y los O y N son: Sm-O (O-11a), 2.412 Å; Sm-O (O-2a), 2.585 Å; Sm-O (O-11b), 2.421 Å; Sm-O (O-2b), 2.785 Å; Sm-N (N-8a), 2.738 Å; Sm-N (N-5a), 2.355 Å; Sm-N (N-8b), 2.296 Å y Sm-N (N-5b), 2.738 Å.

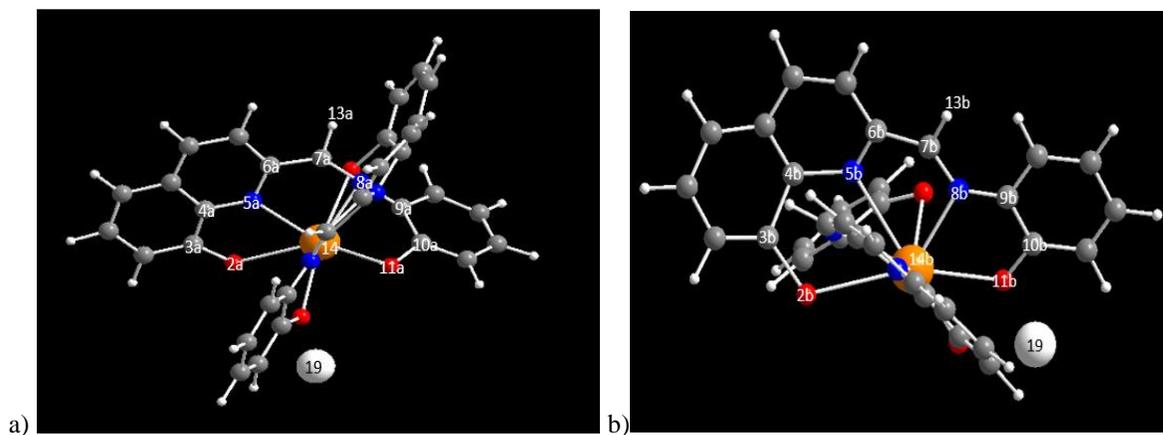


Figura 4.37: Molécula modelada del Complejo [2], se muestran en a) (Vista a) y b) (Vista b) dos vistas del arreglo estructural de la molécula en el espacio. Para distinguir entre un ligante y otro, en la molécula, con letra a) se identifica los átomos de un ligante coordinado y con b) los átomos del otro ligante coordinado. El átomo de color anaranjado corresponde al Sm^{3+} y el átomo gris claro al ión Na^{1+} .

Capítulo 4: Resultados y discusión

Tabla 4.20: Parámetros estructurales seleccionados de las moléculas modeladas de L1, Complejo [1] y Complejo [2].

Numeración de átomos	Ángulos diedros (°)				Ángulos de enlace (°)				
	Ligante L1	Complejo [1]	Complejo [2]		Átomo N°	Ligante	Complejo [1]	Complejo [2]	
			Vista a	Vista b				L1a*	L1b*
H1-O2-C3-C4	22.03				C2-C3-C4	122.64	118.86	112.45	119.33
O2-C3-C4-N5	-2.46	0.53	-0.67	-5.05	C3-C4-N5	118.74	118.60	115.09	115.79
C3-C4-N5-C6	-179.16	177.0	168.14	-144.64	C4-N5-C6	117.83	123.59	124.11	124.08
C4-N5-C6-C7	177.70	-174.11	-166.60	161.48	N5-C6-C7	117.92	116.31	114.47	113.13
N5-C6-C7-N8	57.79	2.83	-12.46	11.08	C6-C7-N8	117.75	118.22	136.53	132.40
C6-C7-N8-C9	178.39	169.46	0	164.31	C7-N8-C9	120.77	126.98	180	130.97
C7-N8-C9-C10	-54.87	-170.08	0	-168.13	N8-C9-C10	122.48	118.86	120.16	120.30
N8-C9-C10-O11	4.46	-0.74	35.65	-2.07	C9-C10-O11	117.06	120.69	118.08	116.97
C9-C10-O11-H12	-177.06				H13-C7-N8	128.79	123.23	111.72	113.78
H13-C7-N8-C9	-1.02	-1.45	0	-15.86	H13-C7-C6	113.45	117.94	111.75	113.82
Sm14-O2-C3-C4		5.82	12.77	1.11	H18 _{agua} -Sm14-O2		64.64		
C3-C4-N5- Sm14		-6.88	-18.48	6.81	Sm14-O2-C3		115.86	120.23	114.56
Sm14-N5-C6-C7		9.8	15.51	7.02	Sm14-N5-C4		117.81	129.38	121.52
C6-C7-N8- Sm14		-13.66	-0.28	-24.70	Sm14-N5-C6		118.49	106.47	109.11
Sm14-N8-C9-C10		13.0	-66.44	21.17	Sm14-N8-C7		117.20	96.74	112.24
C9-C10-O11- Sm14		-11.86	18.61	-16.43	Sm14-N8-C9		115.75	83.25	116.24
Sm14-O15 _{nit} -N16 _{nit} -O17 _{nit}		0.39			Sm14-O11-C10		113.47	94.25	111.63
H18 _{agua} - Sm14-O2-C3		141.01			Sm14- O17 _{nit} -N16 _{nit}		106.16		
					Sm14- O15 _{nit} -N16 _{nit}		113.91		
Distancias de enlace (Å)									
Átomos	Complejo [1]	Complejo [2]							
		L1a*	L1b*						
O2-Sm14	2.444	2.585	2.785						
N5-Sm14	2.382	2.355	2.738						
N8- Sm14	2.426	2.219	2.296						
O11- Sm14	2.397	2.412	2.421						
O15 _{nit} - Sm14	2.398								
O17 _{nit} - Sm14	2.420								
O18 _{agua} - Sm14	2.671								
O11 _{L1b} -Na			2.270						

* L1a= Vista del complejo [2] donde un ligante L1 está coordinado al ión Sm³⁺. L1b= Vista del complejo [2] donde el segundo ligante L1 está coordinado al ión Sm³⁺.

Capítulo 5

Conclusiones

- El ligante derivado base de Schiff Quinolínico, **L1**, con nombre científico (E)-2-((2-hidroxifenil)imino)metil)quinolin-8-ol reacciona con la sal de nitrato de samario en medio acuo-básico-orgánico formando complejos de color rojo intenso solubles en solventes orgánicos.
- Se sintetizaron, aislaron y purificaron dos complejos de samario con estequiometrias Sm:1**L1** (complejo [1]) y 1Sm:2**L1** (complejo [2]).
- Las técnicas espectroscópicas, térmicas y convencionales demostraron la formación y estabilidad de los complejos, el [SmBSchiff (NO₃)H₂O] 4CH₃CN•3CHCl₃ donde el Sm (+3) presentó un número de coordinación de 7, NC= 7, complejo [1] y el [Sm(BSchiff)₂]Na 4.8H₂O•0.5CHCl₃•0.8CH₃CN, un NC= 8, complejo [2].
- XPS permitió demostrar que en los dos complejos no hubo reducción del estado de oxidación del Sm(+3).
- El estudio por luminiscencia de los complejos, realizados hasta el momento, indican que no hay una transferencia eficiente de energía luminosa del ligante **L1** al samario coordinado. Esto sugiere un estudio más profundo de las propiedades luminiscentes en la región visible e infrarrojo cercano tanto en el estado sólido como en el líquido y a temperatura variable.
- El modelaje molecular fue una buena herramienta para entender el arreglo estructural de las moléculas del ligante y de los complejos en el espacio, y para comprobar que los NC propuestos para los complejos a partir de los datos experimentales, en verdad corresponden a los números de coordinación del samario en esos complejos.

Capítulo 6

Referencias

Alghool, Samir., Zoromba, M. Sh., Abd El-Halim, Hanan F., 2013, “Lanthanide amino acid Schiff base complexes: synthesis, spectroscopic characterization, physical properties and in vitro antimicrobial studies”, Elsevier, Journal of rare earths, Vol. 31, No. 7, pp: 715-721.

Bünzli J.-C.G., 2013, “Lanthanides”, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Publisher: Wiley Blackwell, pp.1-43.

Bünzli J.-C.G., Choppin, G.R.,1989, “Lanthanide Probes in Life Chemical and Earth Sciences, Theory and Practice”, Países Bajos, 1° ed., Ed. Elsevier.

Bünzli J.-C.G., Eliseeva S.V. 2013a, “Photophysics of Lanthanoid Coordination Compounds”, Comprehensive Inorganic Chemistry II, Vol 8, Oxford: Elsevier, pp. 339-398.

Bünzli J.-C.G., Eliseeva S.V. 2013b, “Intriguing aspects of lanthanide luminescence”, Chemical Science, Minireview, Vol. 4, N° 5, pp: 1913-2268.

Bünzli J.-C.G., Eliseeva S.V., 2009, “Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences”, Chemical Society Reviews, Vol. 39, N° 1, pp: 1-380.

Bünzli J.-C.G., Eliseeva S.V., 2010, “Basics of Lanthanide Photophysics” Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects, Springer Ser Fluoresc, N° 7: pp:1-46.

Bünzli J.-C.G., Piguet, Claude., 2005, “Taking advantage of luminescent lanthanide ions”, Chem. Soc. Rev., Vol 34, pp: 1048-1077.

Chang, Raymond., 2010 “Química” México, 10° ed., Ed. Mc Graw-Hill.

Chihiro, Kachi-Terajima, Katsuya YanagiToru KazikiTakafumi Kitazawaand Miki Hasegawa, 2011, “Luminescence tuning of imidazole-based lanthanide(III) complexes [Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy]”. Dalton Trans., Vol. 40, pp: 2249-2256.

Cotton, Simon, 2006, “Lanthanide and Actinide Chemistry”, England. 1° ed, Ed John Wiley & Sons, Ltd.

Capítulo 6: Referencias

- Daumann, Lena J., Tatum, David S., Snyder, Benjamin E. R., Ni, Chengbao., Law, Ga-lai., Solomon, Edward I., Raymond, Kenneth N. 2015, “New Insights into Structure and Luminescence of Eu^{III} and Sm^{III} Complexes of the 3,4,3-LI(1,2-HOPO) Ligand”, J. Am. Chem. Soc., Vol 137, N° 8, pp: 2816-2819.
- De la Calle, A. B., González-González, G., Fornés, C., Martínez-Calderón, F., 2006, “153 SM-EDTMF (Samario) como tratamiento del dolor óseo de origen metastático”, Rev. Soc. Esp. del Dolor, Vol. 13, N.º 3, pp: 159-163.
- Dyer, John R., Garbarino, Juan A. 1973, “Aplicaciones de Espectroscopia de Absorción en compuestos orgánicos”, EUA, 1º ed., Ed Prentice Hall Internacional.
- Fernández Ospina, Mara Alejandra., 2013, “Estudios electroquímicos y fotofísicos de complejos hidrazónicos de lantano y samario (III)”, Tesis de Licenciatura, Universidad del Valle, Colombia.
- Ferro-Flores, Guillermina., Ramírez F. de M., Tendilla, José I., Pimentel-González, Gilmar., Consuelo, Murphy A., Meléndez-Alafort, Laura., Ascencio, Jorge A., Croft, Barbara Y., 1999, “Preparation and Pharmacokinetics of samarium(III)-153-Labeled DTPA-bis-Biotin. Characterization and Theoretical Studies of the samarium(III)-152 Conjugate”, Bioconjugate Chemistry, Vol 10, N° 5, p: 726-734.
- García González., 2015, “Síntesis en medio acuoso y orgánico de complejos de praseodimio con ligantes derivados de base de schiff quinólicos. caracterización y estudio fisicoquímico”, Tesis de licenciatura, Tecnológico San Felipe del Progreso.
- Garza Ortiz., Camacho Camacho., 2012, Proyecto. “Ligantes polidentados con potenciales aplicaciones Biológicas. Bases de Schiff Quinolínicas”, Departamento de Sistemas Biológicos. UAM Xochimilco.
- Günter, H., 1980, “NMR Spectroscopy, An Introduction”, EUA, 1º ed., Ed John Wiley & Sons.
- Huheey, James E., Keiter, Ellen A. y KeiterRichar L., 1993, “Química Inorgánica, Principios de Estructura y Reactividad”. 4º ed., Ed. OUP-HARLA, pp: 639-648.

Capítulo 6: Referencias

IAEA, Nuclear data section. (2009-2016). Vienna International Centre. Viena, Austria:
<https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>

Liu, G. K., 2005, "Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials", ed. G. K. Liu and B. Jacquier, Springer Verlag, Berlin, vol. 83, ch. 1, pp. 1-94.

Noboa Gallegos, Tatiana Salome, 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.

Ramírez F. de M. 1996. Compuestos noveles de lantánidos formados con ligantes tetraazamacrociclicos. Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México.

Ramírez F. de M., 1987, "Síntesis y caracterización de criptatos de Nd^{+3} y Er^{+3} . Tesis de Maestría en Química. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa.

Rubinson Kenneth A., Rubinson, Judith F. 2001, "Análisis Instrumental", España, 1°ed, Ed Prentice Hall.

Shavaleev, Nail M., Scopelliti, Rosario., Gumy, Frédéric., Bünzli J.-C.G., 2008, "Near-Infrared Luminescence of Nine-Coordinate Neodymium Complexes with Benzimidazole-Substituted 8-Hydroxyquinolines", Inorg. Chem. N°47, pp: 9055-9068.

Skoog, Douglas A., Holler, F. James., Crouch, Stanley R., 2008, "Principios de Análisis Instrumental", México, 6° ed., Ed. Cengage Learning.

Socrates, George., 2004, "Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies", EUA, 3° ed., Ed John Wiley & Sons, LTD.

Wade, L. G., JR., 2010, "Química Orgánica", México, 5° ed. Ed Pearson Prentice Hall.

Williams, Dudley H., Fleming, Ian, 1980, "Spectroscopic methods in organic chemistry", Inglaterra, 3° ed., Ed McGraw-Hill.

Wu, Xianghong., 2008, "Synthesis and applications of 2-quinoxalinol salens and their metal complexes", Tesis Doctoral., Auburn University, EUA.

Capítulo 6: Referencias

Yamasaki, A., Sekiyama, A., Tsunekawa, M., Ishida, Y., Imada, S., Ochiai, A., Dallera, C., Braicovich, L., L-Lee, T., Suga S. 2005, “Hard and Soft X-ray Photoemission Spectroscopies of Ferromagnetic Sm_4As_3 ”, Physical Society of Japan, N° 617, pp: 144-147

Perspectivas

- Encontrar las condiciones idóneas para obtener monocristales de este tipo de complejos y del ligante mismo.
- Profundizar en el estudio de luminiscencia en el estado sólido y líquido de ambos complejos a temperatura variable.
- Estudiar las propiedades magnéticas y paramagnéticas del ligante y de los complejos.

ANEXO A

Técnicas espectroscópicas

A1 La radiación electromagnética y el espectro electromagnético

La radiación electromagnética está formada por la combinación entre campos eléctricos y campos magnéticos (Fig. A.1), ambos poseen la misma longitud de onda y frecuencia, son perpendiculares entre sí y se propaga a través del espacio. En contraste con otros fenómenos ondulatorios, como el sonido, la radiación electromagnética no requiere medio de soporte para su transmisión y, por tanto, pasa con facilidad por el vacío. La radiación electromagnética es la emisión y transmisión de energía en forma de ondas electromagnéticas. Estas ondas electromagnéticas viajan a una velocidad de 3×10^8 m/s en el vacío, también conocida como velocidad de la luz y se expresa con el símbolo c . La longitud de onda se expresa en unidades de nm ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$) (Chang, 2010; Skoog, et. al., 2008). Existen diversos tipos de radiación electromagnética que varían en la longitud de onda. Longitudes de onda largas corresponde a ondas de radio las cuales son empleadas en telecomunicaciones. Las longitudes de onda corta son producidas por el movimiento de electrones en átomos y moléculas, como la radiación ultravioleta, o por cambios ocurridos en el núcleo atómico como la radiación gamma, que es radiación altamente energética; a mayor frecuencia de la radiación su energía aumenta (Fig. A.2) (Chang, 2010)

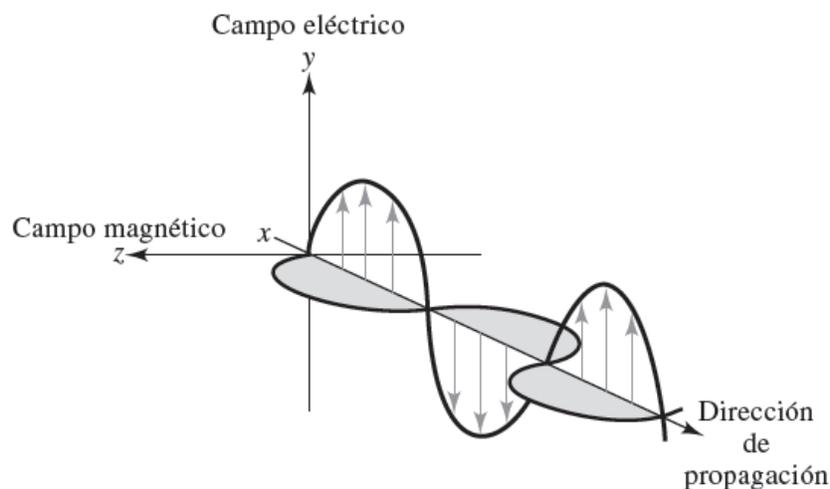


Figura A.1: Componentes eléctrico y magnético de la radiación electromagnética los cuales se propagan en una misma dirección. Ambos componentes poseen la misma longitud de onda y la misma frecuencia mientras vibran en planos perpendiculares (Skoog et. al., 2008).

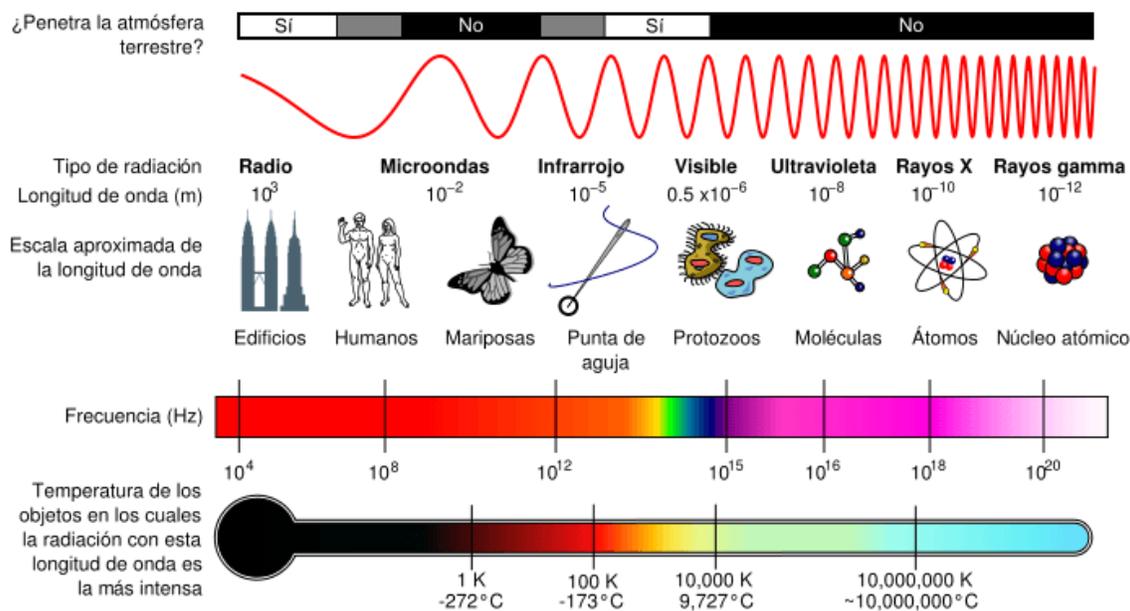


Figura A.2: Espectro electromagnético.

Las técnicas espectroscópicas están basadas en la identificación de la radiación en las diversas regiones del espectro electromagnético, producida por la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Los fenómenos que se producen por esta interacción pueden ser de emisión, de absorción, de luminiscencia, de dispersión de la luz, reflexión y refracción. Las técnicas espectroscópicas son herramientas importantes para el estudio de las propiedades fisicoquímicas de las sustancias en cualquier estado físico. En la Tabla A.1, se enlistan los tipos de técnicas espectroscópicas (Skoog et. al., 2008; García, 2015)

Tabla A.1: Métodos espectroscópicos comunes basados en el espectro electromagnético.

Tipo de espectroscopia	Intervalo usual de longitud de onda	Intervalo en número de onda, cm^{-1}	Tipo de transición
Emisión de rayos gamma	0.05–14 nm	5×10^5 – 1.4×10^8	Nuclear
Luminiscencia	200–1000 nm	2×10^9 – 1×10^{10}	electrónica
Difracción de rayos X	0.01–10 nm	1×10^5 – 1×10^8	Electrónica
Ultravioleta en el vacío	10 –180 nm	1×10^6 a 5×10^4	electrónica
Ultravioleta-visible	180 –780 nm	5×10^4 a 1.3×10^4	electrónica
Infrarroja y dispersión Raman	780 - 3×10^5 nm	1.3×10^4 a 3.3×10^1	Rotación/vibración de moléculas
Microondas	7.5×10^6 - 3.75×10^8 nm	13–0.03	Rotación de moléculas
Resonancia paramagnética electrónica	3×10^7 nm	0.33	Espín de electrones en un campo magnético
Resonancia magnética nuclear	6×10^8 – 1×10^{10} nm	1.7×10^{-2} a 1×10^3	Espín nuclear en un campo magnético

A.1.1 Espectroscopia de absorción molecular UV/VIS

La espectroscopia por absorción molecular en la región del ultravioleta y del visible se emplea en la determinación cuantitativa de una gran variedad de especies orgánicas e inorgánicas, especialmente para aquellas que tienen grupos cromóforos. Se observó que una molécula puede absorber radiación electromagnética si la frecuencia de las ondas corresponde a la frecuencia del movimiento de los enlaces de la molécula. Las longitudes de onda de la región ultravioleta (UV) va de 200 a 400 nm y la del visible de 400 a 700 nm (Vis). Las energías UV/VIS corresponden a transiciones electrónicas: energía que se necesita para excitar un electrón desde un orbital molecular a otro. Las longitudes de onda de la luz UV/VIS absorbida por una molécula se determina por las diferencias de energía electrónicas entre los orbitales de la molécula (Wade, 2010).

Para comprender lo que implica una transición electrónica es necesario entender que para la formación de enlaces es necesario que los orbitales atómicos de dos átomos se combinen para formar orbitales moleculares, uno de baja energía u orbital π , y uno de alta energía u orbital σ . Un tercer orbital conocido como no enlazante o n posee electrones que no participan en la formación de enlaces covalentes. Los electrones en estos tres tipos de orbitales pueden absorber radiación electromagnética en la región ultravioleta-visible. La fuente de luz para realizar la excitación electrónica consta de una lámpara de deuterio para generar luz ultravioleta y una lámpara de tungsteno para generar luz visible (Dyer y Garbarino, 1973).

En la Figura A.3, se muestran los tipos de transiciones electrónicas existentes. Las transiciones electrónicas $\sigma \rightarrow \sigma^*$ corresponde a $\lambda < 150$ nm aproximadamente, vemos que corresponde a una energía grande perteneciente a la región ultravioleta de vacío. Las transiciones $n \rightarrow \sigma^*$ corresponden a $\lambda = 150-200$ nm aproximadamente y pertenecen a la región UV lejano. Las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ corresponde a λ 200-700 nm, la mayoría de las aplicaciones de espectroscopia UV-Visible están basadas en transiciones que ocurren en esta zona. Las energías de excitación en las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ son medianamente altas, correspondiendo a la región UV lejano y próximo, mientras que las $n \rightarrow \pi^*$ son considerablemente menores, correspondiendo a la región visible del espectro.

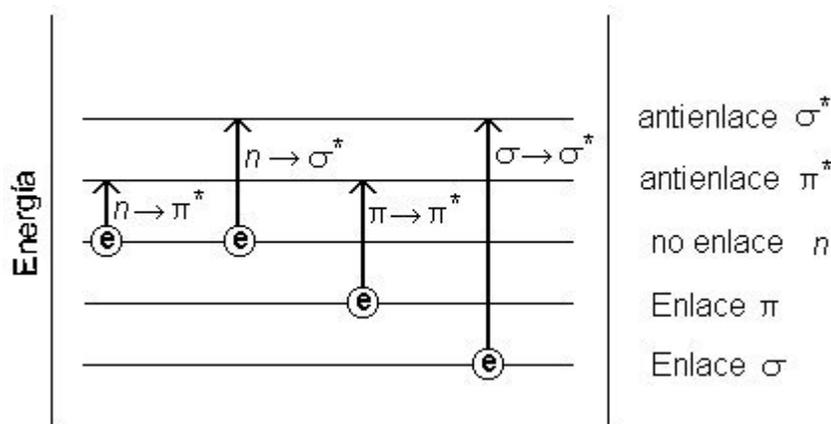


Figura A.3: Transiciones electrónicas posibles en los niveles de energía de los orbitales moleculares (OM).

Se emplea un solvente que no absorba por encima de los 200 nm para disolver la muestra, y la muestra disuelta se coloca en una celda de cuarzo y el solvente en una celda de referencia. El espectrofotómetro tiene una lámpara que emite luz en todas las longitudes de onda gracias a un monocromador dentro del intervalo del ultravioleta y del visible. Los haces de luz pasan a través de la muestra y de la referencia. Un detector mide la relación entre la intensidad del haz de referencia y el de la muestra. Un registrador hace la gráfica entre la absorbancia y la longitud de onda, donde la absorbancia viene dada por la ley de Lamber-Beer, la cual afirma que la intensidad de luz transmitida de un medio homogéneo, disminuye geométricamente a medida que el espesor de la muestra aumenta aritméticamente (Dyer y Garbarino, 1973).

A.1.2 Espectroscopia de Luminiscencia

La luminiscencia se refiere a la luz espontánea fría producida al excitar una sustancia con radiación electromagnética. Existen varios tipos de luminiscencia que se presentan en la Tabla A.2. La fluorescencia y fosforescencia, de emisión y excitación se conoce como fotoluminiscencia ya que para observar el fenómeno se excitan las muestras con fotones (energía luminosa). Este tipo de luminiscencia es la de importancia para este trabajo. La diferencia entre fluorescencia y fosforescencia es el tiempo de vida de emisión luminosa. Ambos tipos de luminiscencia pueden brindar información útil para elucidar estructuras de moléculas (ej. en compuestos de coordinación) tanto en sólido como en solución. La fluorescencia y la fosforescencia corresponden a emisiones de luz asociadas a transiciones del estado excitado. El proceso de fluorescencia tiene un tiempo de vida de 10^{-6} a 10^{-12} s. El

proceso de fosforescencia implica un cambio de espín por lo que su tiempo de vida es más largo de 10^{-6} s a varios segundos (Bünzli y Choppin, 1989).

Tabla A.2: Tipos de Luminiscencia

Bioluminiscencia	Emisión de luz por seres vivos como animales o plantas. Se requiere una reacción bioquímica exoenergética para tener la energía necesaria para la excitación.
Candoluminiscencia	Emisión de luz por la exposición de una mezcla de óxidos a una flama de hidrógeno u otro gas.
Quimioluminiscencia	Luminiscencia originada durante el curso de una reacción química por la absorción de energía de las moléculas del medio.
Cristaloluminiscencia	La luz que algunas veces se emite durante la cristalización de soluciones, aunque su origen no es claro y puede ser un tipo de triboluminiscencia.
Electroluminiscencia	Luz que acompaña una descarga eléctrica (roce de una seda, pelo cintas de casetes etc.). Este término también se usa cuando el material emite luz después de ser bombardeado con electrones. (Catodoluminiscencia).
Fluorescencia	Emisión de radiación electromagnética de un material después de la exposición a un mismo tipo de radiación teniendo ya sea la misma energía (resonancia) o a energías más grandes.
Fosforescencia	Emisión de radiación electromagnética de un material que persiste después de la excitación con radiación. Se conoce también en algunos sistemas como fluorescencia retardada.
Radioluminiscencia	Luminiscencia resultante de un bombardeo por partículas ionizada como electrones, partículas alfa o rayos X y rayos gama.
Termoluminiscencia	Luz emitida después de calentar algunas sustancias. Este fenómeno depende de un almacenamiento de energía, por ejemplo, la luz consecutiva a una irradiación radiactiva.
Triboluminiscencia	Luz emitida por frotamiento o trituración de varios tipos de cristales orgánicos (azúcar) o inorgánicos.

La luminiscencia es un proceso en el cual la muestra emite en las regiones ultravioleta (200-400 nm)-visible (400-700 nm)-infrarrojo cercano (700-1200 nm) después de una combinación de excitación con fotones y un intercambio energético entre moléculas excitadas. Esta técnica proporciona información sobre los niveles electrónicos moleculares necesaria para elucidar estructuras moleculares de compuestos de coordinación en sólido como en solución (Ramírez, 1996). Todos los compuestos orgánicos son capaces de absorber radiación electromagnética porque contienen electrones de valencia que pueden ser excitados para llegar a niveles de energía superiores.

A.1.2.2 Estados excitados singulete y triplete

En el estado singulete el espín del electrón excitado continúa apareado con el electrón del estado fundamental. En el estado triplete, los espines de los dos electrones ya no están apareados, son paralelos. El estado triplete excitado es menos energético que el estado excitado singulete. Una diferencia importante en ambos estados de excitación es que una molécula es paramagnética en el estado triplete y diamagnética en el estado singulete. La transición del estado fundamental al estado triplete es menos probable que ocurra en comparación con una transición al estado singulete. El tiempo de vida de un estado triplete va de 10^{-6} segundos a varios segundos, mientras que el tiempo de vida de un estado singulete va de 10^{-6} s a 10^{-12} s. Las bandas de absorción debidas a una transición al estado triplete suelen tener varios órdenes de magnitud menos intensos que los correspondientes a transiciones al estado singulete (Fig. A.4) (Skoog, et. al., 2008).

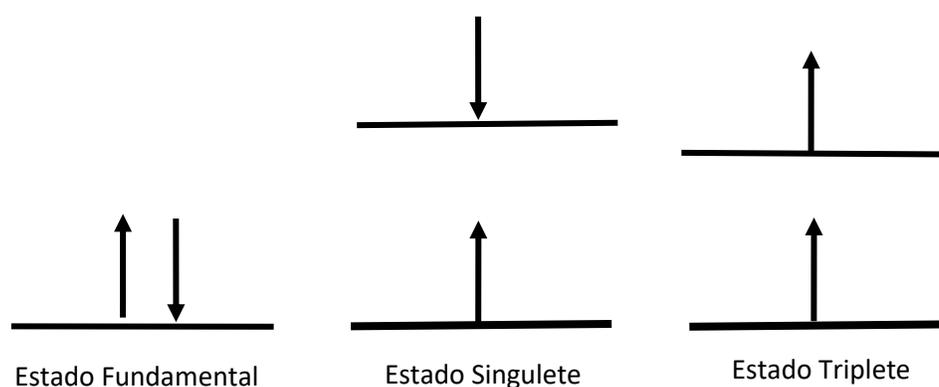


Figura A.4: Estados electrónicos del espín de moléculas.

A.1.3 Espectroscopia infrarroja (IR)

La espectroscopia IR se basa en las vibraciones de los enlaces y proporciona información de los grupos funcionales presentes. La región infrarroja corresponde a frecuencias, que se encuentran entre $12,800\text{ cm}^{-1}$ y 10 cm^{-1} . De acuerdo con las aplicaciones de esta técnica la región infrarroja puede dividirse en tres regiones: infrarrojo cercano ($12800\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), medio ($4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) y lejano ($200\text{-}10\text{ cm}^{-1}$).

Cuando una determinada luz infrarroja de la misma frecuencia incide en la molécula se produce absorción de energía y la amplitud de la vibración aumenta. Para que una determinada vibración resulte en absorción de energía infrarroja debe causar una variación en el momento dipolar de la molécula (Dyer, 1973). Las posiciones relativas de los átomos no son fijas, sino que fluctúan continuamente. Se distinguen categorías básicas de vibraciones: de estiramiento (simétrico y asimétrico) donde hay un cambio constante en las distancias interatómicas a lo largo del enlace entre dos átomos; y de flexión caracterizadas por un cambio entre dos enlaces y son de cuatro tipos: balanceo, tijereteo, aleteo y torsión (Fig. A.5) (Skoog et. al., 2008).

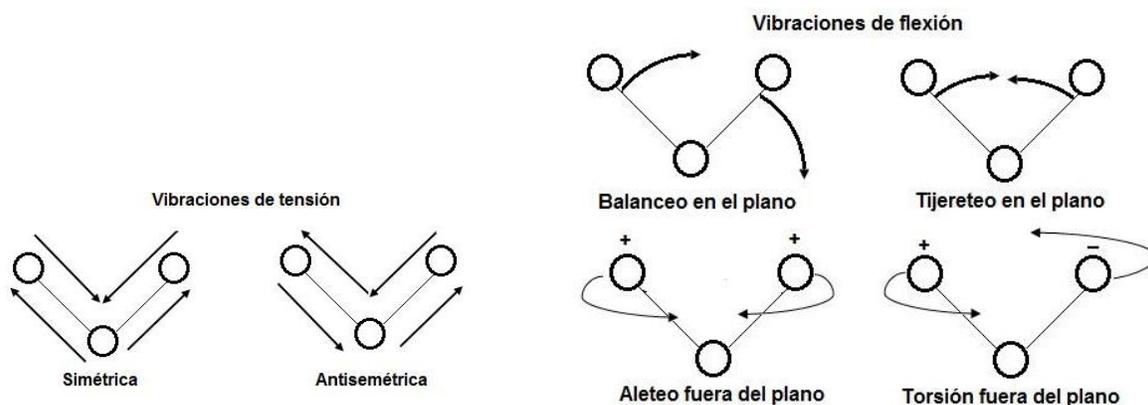


Figura A.5: Tipos de vibraciones moleculares.

La frecuencia de la vibración depende de las masas de los átomos y de la rigidez del enlace químico. En un grupo de enlaces con energías de enlace similares, la frecuencia de vibración disminuye al aumentar la masa atómica. En un grupo de átomos que tenga masa atómica similar, la frecuencia de vibración aumenta al aumentar la energía de enlace (Wade, 2010).

A.1.4 Espectroscopia fotoelectrónica por rayos X (XPS)

La técnica XPS permite estimar el estado químico, la estructura electrónica, los estados de oxidación de los elementos contenidos en la muestra y la estequiometría con un error aproximado del 10%. Para obtener los espectros de XPS se irradia la muestra con un haz de rayos X producida por una fuente que puede ser de Al o Mg, esto produce la emisión de

electrones a los cuales se les mide su energía cinética y el número de electrones mediante un detector. En la figura A.6 se muestra el diagrama del proceso fotoeléctrico.

La espectroscopia XPS tiene como característica principal diferenciar los distintos estados de oxidación y/o entornos químicos (ej. entorno coordinante) de los átomos de la muestra en estado sólido, así como el estudio de los perfiles de composición química combinando la técnica con el desbastado (decapado) iónico, empleando iones Ar^+ acelerados. El límite de detección para cada elemento químico en una muestra es del 0.5%.

Los electrones que ocupan niveles cercanos a los núcleos (electrones internos) están unidos con mayor fuerza, las modificaciones en las energías de estos, son sensibles para caracterizar las propiedades del entorno químico de los átomos de un material y con ello relacionar la estructura electrónica y los enlaces en un sistema estudiado. Se conoce el valor de la energía de enlace asociada a cada orbital lo que permite relacionar los picos observados en un espectro XPS con energías en particular de elementos específicos, y la intensidad de dichos picos se relaciona con la concentración de dichos elementos.

La energía de enlace BE (por sus siglas en inglés) se puede medir por XPS mediante la fórmula:

$$\text{BE} = h\nu - \text{EC} - W$$

Esta fórmula establece que un electrón, con energía de enlace BE, es desprendido por un haz monocromático incidente de fotones de energía $h\nu > 1000 \text{ eV}$, con una energía cinética EC. W es la función trabajo que corresponde a la energía mínima necesaria para impulsar un electrón hacia el nivel más alto ocupado en el vacío, se relaciona con la energía de Fermi y la energía de vacío del espectrómetro utilizado. La magnitud de BE de un elemento permite conocer su estado de oxidación en un compuesto dado. Para hacer una medición de XPS se necesita ultra alto vacío (entre 10^{-8} y 10^{-10} torr), esto para evitar la contaminación que puede ser del orden de varias monocapas atómicas por segundo produciendo una medición errónea de la superficie de la muestra (García, 2015).

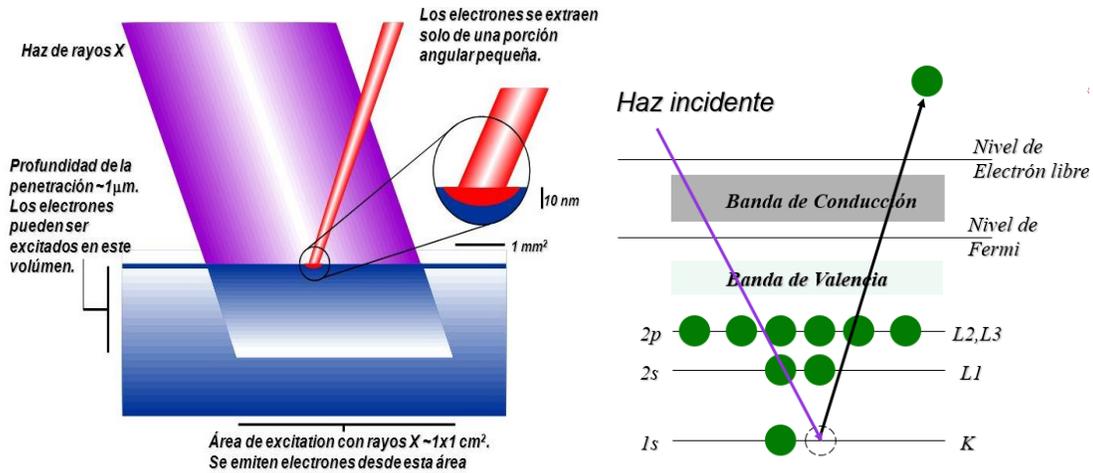


Figura A.6: Diagrama que ejemplifica la técnica XPS.

A.1.5 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)

Algunas estructuras se pueden determinar a partir del espectro de RMN, pero lo más frecuente es utilizar esta técnica conjuntamente con otros tipos de espectroscopia. La espectroscopia RMN se basa en medir la absorción de la radiación de radiofrecuencias que experimenta una muestra situada en un campo magnético fuerte. Los núcleos atómicos más comúnmente medidos son ¹H, ¹³C, ¹⁹F y ³¹P siendo el primero el más medido. En el RMN-¹H se utilizan solventes que no tienen hidrógeno (como el CCl₄) o solventes deuterados (como el CD₃CN). (Rubinson y Rubinson, 2001).

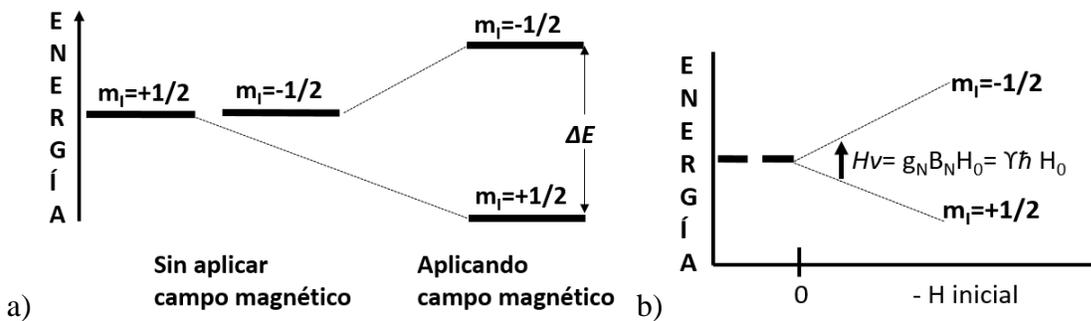


Figura A.7: a) Desdoblamiento de los estados α ($m_I = +1/2$) y β ($m_I = -1/2$) en un campo magnético. b) El campo (radiofrecuencia) depende de las energías de los estados $m_I = \pm 1/2$.

Los núcleos atómicos de átomos con número atómico o número de masa impar, tienen un momento magnético por lo tanto estos núcleos actúan como dipolos magnéticos. En un campo magnético los núcleos expuestos solo se orientan en dos direcciones posibles relativas

al campo magnético aplicado, en un estado de mínima energía o estado de spin α (en dirección al campo magnético aplicado) y un estado de mayor energía o estado de spin β (en dirección opuesta al campo magnético aplicado) (Fig. A.7). Cuando la radiación de radiofrecuencia aplicada es suficiente para cambiar a un núcleo del estado spin α al estado spin β se dice que el núcleo entra en resonancia. Una de las utilidades de la técnica RMN radica en que para una frecuencia fija el campo en resonancia varía en relación al entorno químico del núcleo observándose un desplazamiento químico el cual es proporcional al campo magnético local. Los experimentos de RMN hoy en día se realizan en campos magnéticos fijos. Ya que se trata de un desplazamiento relativo, se emplea un compuesto de referencia como estándar interno, el más utilizado para RMN- ^1H es el tetrametil silano $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ abreviado TMS. La señal de esta referencia aparece a 0 ppm por convención. El número de señales corresponde al número de clases de protones diferentes. Los protones con entornos químicos idénticos poseen igual apantallamiento y tienen el mismo desplazamiento químico, se dice que son protones químicamente equivalentes. El área de los picos es proporcional al número de hidrógenos que contribuyen a ese pico (Dyer y Garbarino, 1973 y Wade, 2010).

Un espectrómetro de RMN sencillo consta de cuatro partes básicas: un imán fijo con un controlador de campo muy sensible que produce un campo magnético preciso, un transmisor de radiofrecuencias capaz de emitir a una frecuencia precisa, un detector para medir la absorción de la energía de radiofrecuencias por parte de una muestra y un registrador para representar la señal de salida del detector frente al campo magnético aplicado. El registrador representa un gráfico de la absorción (eje y) como una función del campo magnético aplicado (eje x). Los valores más altos de campo magnético se ubican hacia la derecha (campo alto) y los valores más bajos hacia la izquierda (campo bajo). Las absorciones de los protones más apantallados aparecen en el campo alto, y los protones menos apantallados aparecen en campo bajo (Wade, 2010).

A.1.6 Reflectancia difusa

Esta técnica proporciona información sobre el entorno de las especies metálicas y orgánicas presentes en el material a estudiar, siempre que estén presenten transiciones entre niveles moleculares de energías del orden UV/VIS o IR.

La reflectancia difusa se basa en la dispersión de luz en todas direcciones debido a interfaces rugosas entre, por ejemplo, un sólido y un gas, o un sólido y las interfaces cristalinas. La cantidad de luz reflejada se cuantifica como reflectancia, que es el flujo de luz total reflejado y el flujo incidente total. La medida exacta y precisa de esta relación no es tan simple. Si la reflexión es difusa se puede detectar la luz en diferentes ángulos. Las medidas más precisas de reflectancia difusa se obtienen usando una esfera de integración la cual recoge toda la luz que vuelve hacia la superficie expuesta. Su dirección de propagación es la parte del hemisferio superior, solo una fracción de la luz alcanza el detector. Experimentalmente, la relación de la reflectancia se obtiene comparando el espectro de la luz reflejada por estándares los cuales tienen altas reflectividades en un amplio intervalo de longitudes de onda (Skoog et al., 2008).

A.2 Análisis térmico (TGA/DSC)

Un análisis térmico comprende el estudio de la evolución de las propiedades de una muestra o compuesto cuando es sometida a un calentamiento. Varias reacciones pueden ocurrir cuando una sustancia se calienta, pueden ser procesos endotérmicos (absorción de energía, ej. formación de enlaces químicos) o exotérmicos (liberación de energía, ej. ruptura de enlaces químicos). En un análisis termogravimétrico (TGA) es registrada continuamente la masa de la muestra en función de la temperatura, por lo general en forma lineal con el tiempo. Se tiene una atmósfera controlada, que puede ser de helio o nitrógeno. La representación de la masa en función del tiempo se llama termograma o curva de descomposición térmica. Los equipos modernos están integrados por una microbalanza o termobalanza, un sistema de gas para purgar el aire del medio y que es el gas que proporciona la atmósfera inerte y un sistema computarizado para la manipulación del instrumento y la adquisición y procesamiento de los datos (Skoog et. al., 2008). En el análisis por calorimetría diferencial (DSC) la muestra y la referencia se colocan en recipientes especiales en el instrumento. Los calentadores suben la temperatura a una tasa especificada, por ejemplo 10°C/min o bien se mantiene la calorimetría diferencial de barrido a una temperatura determinada. En el instrumento de mide la diferencia en el flujo de calor entre la muestra y la referencia (Skoog et. al., 2008). En los equipos actuales los análisis TGA/DSC se realizan en la misma muestra simultáneamente.

Anexo B

Los resultados obtenidos de este trabajo de tesis se presentaron en un Congreso Institucional y en un seminario departamental.



El Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
y el Sindicato Único de Trabajadores de la Industria Nuclear

Otorgan el presente reconocimiento a:

*F. de M. Ramírez, J. Lucas-Hernández, A. Garza-Ortiz,
C. Camacho-Camacho, R. M. Gómez-Espinosa*

Por la presentación del trabajo:

“Síntesis de complejos de samario con el ligante derivado de base de schiff quinolínica. Caracterización y estudio fotofísico.”



Dra. Lydia Concepción Paredes Gutiérrez
Directora General
Instituto Nacional de
Investigaciones Nucleares



Dr. Hilarion Simón Cruz Galindo
Secretario General
Sindicato Único de Trabajadores
de la Industria Nuclear



CARTEL

Síntesis de complejos de samario con el ligante derivado de base de Schiff Quinolínica. Caracterización y estudio fotofísico

F. de M. Ramírez,¹ J. Lucas-Hernández,² A. Garza-Ortiz,³ C. Camacho-Camacho,⁴ R.M. Gómez-Espinosa¹

Introducción
El conocimiento de las propiedades espectroscópicas y magnéticas de los lantánidos (Ln, 4fⁿ-4fⁿ) ha beneficiado diversas áreas de la ciencia, la tecnología y la medicina.¹ Dentro de los Ln, el samario es notable por sus aplicaciones en óptica, en catalisis, medicina, materiales nucleares, magnetismo entre otras áreas. El Sm(III) presenta baja luminiscencia en el visible, que se incrementa al formar complejos con ligandos orgánicos. Los del tipo base de Schiff-Quinolínicos presentan propiedades electrónicas y estructurales que pueden sensibilizar la luminiscencia de los Ln³⁺, magnificando así sus propiedades fotofísicas y magnéticas al formar complejos con ellos.² En este trabajo se reportan los resultados obtenidos hasta el momento del estudio de la interacción del ion Sm³⁺ con el ligante 2-((2-hidroxifenil)imino)metilquinolin-8-ol (L1).³

Metodología
El análisis estadístico de los datos provenientes de la titulación espectrofotométrica UV-Vis de L1 con nitrato de samario en MeOH se realizó usando el programa Origin 8.0 lo que permitió establecer la estequiometría M:L para la síntesis de los complejos Sm-L1.

Síntesis de los complejos. A 0.26 mmol de L1, en etanol a 55 °C, se le añadió 0.52 mmol de NaOH en agua desionizada. A esta solución, bajo agitación magnética, se le agregó gota a gota, 0.103 mmol de nitrato de samario disuelto en etanol. Se mantuvo la reacción por 45 min a 60-70 °C. El medio de reacción rojo intenso se concentró a sequedad con vacío. Se obtuvo un polvo rojo ladrillo.

Una fracción del producto se purificó por extracción con solventes (FA/O) y otra por separación por lavado con solventes. Los complejos puros se caracterizaron por UV-Vis, RMN, AE, TGA/DSC, IR y XPS. Se prepararon soluciones (1x10⁻⁴ M) de los complejos y reactivos para su estudio por luminiscencia de emisión a 293 K y 77 K.

Resultados y discusión

A partir de las concentraciones, fracciones molares y absorbancia para cada una de las especies obtenidas de la titulación espectrofotométrica, se calcularon sus coeficientes de absorción molar y sus relaciones estequiométricas: Sm:L1 o 1:1-Sm

Especie	ϵ	L.M.	ϵ	L.M.	ϵ	L.M.
1	625	4.7:1	1356	3.3:1	1994	2.4:1
2	532	2.2:1	892	0.7:1	1828	0.7:1
3	499	0.8:1	544	0.3:1	1653	0.5:1
4	436	0.6:1	531	0.3:1	1295	0.3:1
5	330	0.4:1				

Se obtuvieron dos productos y de acuerdo a su análisis elemental sus formulas mínimas fueron: C₂₇N₉O₈H₂₇SmCl₆ para [Sm(Schiff)(NO₃)₂·4H₂O·3CHCl₃] (PM= 1014.99 g/mol, complejo [1]) y C₃₄H₃₄N₁₀O₈H₂₇NaSmCl₅ para [Sm((BSchiff(O)O)(O))₂Na⁺·4H₂O·0.5CHCl₃·0.8CH₃CN, PM=876.88 g/mol, complejo [2]. [1]: 1Sm:1L1 y [2] 1Sm:2L1

En el espectro UV-Vis en metanol de [1] se observan desplazamientos de las bandas del ligante L1 y la presencia de una banda nueva a 463 nm. El primer efecto muestra la interacción Samario-L1 y el segundo demuestra la formación del complejo.

Se muestran del lado derecho los espectros de fluorescencia del nitrato de samario (abajo izq.) de L1 (abajo der.) y del complejo [2], (abajo en medio). Las características espectrales del complejo demuestran la formación de este que se refleja, por ejemplo, en la aparición de una banda a 758 nm.

En el espectro de luminiscencia de [2], también se observa una banda a 357 nm. Esta puede corresponder a la del ligante L1 a 337 nm o al samario a 341 nm desplazadas a menor energía. Una sola banda indica pues la formación del complejo.

Los espectros de RMN-1H de L1 y complejo [1] obtenidos en soluciones de acetonitrilo, se muestran al lado derecho de este párrafo. En la región de 3 a 9 ppm se nota el efecto paramagnético del Sm(III) en los desplazamientos químicos (δ, ppm) de los protones del ligante L1. El pico de los protones fenólicos a 9 ppm en L1, desaparece en el espectro de [1] lo que evidencia la formación del complejo.

Los espectros de XPS muestran un cambio espectral al comparar la sal de samario (A) con el complejo [1] (B) debido al cambio de entorno químico al formarse el complejo con L1. Notamos que se conserva el estado de oxidación del Sm³⁺.

En el espectro IR de L1 se observa una banda compleja en la región de 3420-3350 cm⁻¹ y otra muy intensa a 567 cm⁻¹ que corresponden a los fenoles quinolónicos y de la base de Schiff. En el espectro del complejo [1] ya no se observan debido a la desprotonación de L1 y su coordinación con el samario.

En el espectro del complejo [1], las bandas asociadas a las frecuencias vibracionales por deformación del enlace de los grupos imina (N-C-N=C) entre 1600 cm⁻¹ y 1425 cm⁻¹, cambian de intensidad o desaparecen por su interacción con el Sm(III).

Conclusiones

Las moléculas de los complejos y L1 fueron modeladas usando el paquete de programas CaChe WorkSystem Pro 5.0. La energía del conformero más estable del complejo [1] fue de 269.7 kcal.mol⁻¹. La distancia de enlace Sm-O y Sm-N fueron de 2.4205 Å y 2.404 Å, respectivamente. La calidad de las estructuras se mejoró con el programa Diamond.

Se sintetizaron, aislaron y purificaron dos complejos de samario con estequiometrias Sm:L1 (complejo [1]) y 1Sm:2L1 (complejo [2]). Su caracterización por UV-Vis, RMN, XPS, TGA/DSC, IR y Análisis elemental indican, además de la formación de los complejos, que en ambos el samario conserva su estado de oxidación 3+. Los resultados de luminiscencia que se tienen hasta el momento sugieren un estudio más profundo de las propiedades luminiscentes. Falta estudiar las propiedades magnéticas.

Referencias

1 J. C. G. Bondi, S. V. Eliseeva. 2013. Chem. Sci., 4, pp.1913. 2 Anyelli García González. 2015. "Síntesis in medio acuoso y orgánico de complejos de praseodimio con ligandos derivados de base de Schiff quinolónicos. Caracterización y estudio físicoquímico". Tesis de licenciatura. Abril. 2015. 3 A.Garza-Ortiz, C. Camacho-Camacho. Proy. Ligandos polidentados con potenciales aplicaciones Biológicas. Bases de SchiffQuinolínicas.2012. Depto. de Sistemas Biológicos. UAM Xochimilco. 4 Y.A. Teterin, A. Y. Teterin. 2002. Russ.Chem. Rev. 71, 5, pp.347.

Agradecimientos

A los T.Q. Marcelino Villa, Elvia Morales y Q.F.B. Iris Zoet López por su apoyo y al Ing. Rafael Basurto por las medidas de XPS, todos del Depto. de Química, ININ.



EL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES EXPRESA SU RECONOCIMIENTO A

Josué Lucas Hernández

POR SU PARTICIPACIÓN EN NUESTRO CICLO DE SEMINARIOS DEPARTAMENTALES DE QUÍMICA, CON EL TEMA:

"Síntesis de complejos de samario con el ligante derivado base de Schiff Quinolínica. Caracterización y estudio fotofísico"

CENTRO NUCLEAR "DR. NABOR CARRILLO FLORES", 26 DE FEBRERO DEL 2016.


M. EN C. EDUARDO DE LA CRUZ SÁNCHEZ
GERENTE DE CIENCIAS BÁSICAS


M. EN C. GLORIA IRENE CARMONA CHIT
JEFA DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

SEMINARIO DEPARTAMENTAL



**SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE
SAMARIO CON EL LIGANTE
DERIVADO BASE DE SCHIFF
QUINOLÍNICA.
CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO
FOTOFÍSICO**



**PASANTE DE QFB: JOSUÉ LUCAS HERNÁNDEZ
FACULTAD DE QUÍMICA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO**

**ASESORA ININ : DRA. FLOR DE MARÍA RAMÍREZ DE LA CRUZ
DEPTO. DE QUÍMICA
ASESORA UAEMEX: DRA. ROSA MARÍA GÓMEZ ESPINOSA**