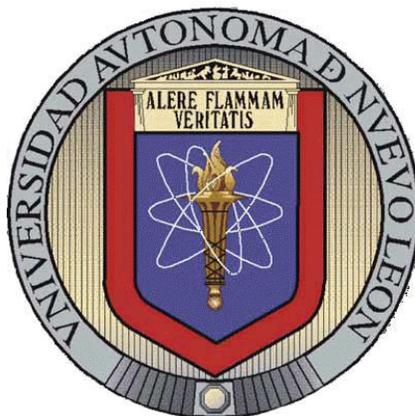


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**RECEPTORES POLIOXAAZA Y COMPLEJOS DE Eu(III) y Tb(III) CON
POTENCIAL APLICACIÓN COMO FLUOROSENSORES:
PREPARACIÓN DE PELÍCULAS FOTOLUMINISCENTES**

Por

SOFÍA ELSA RODRÍGUEZ DE LUNA

**Como requisito parcial para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE LOS
MATERIALES**

Octubre, 2013

RESUMEN

Sofía Elsa Rodríguez de Luna Fecha de Graduación: Octubre, 2013

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: RECEPTORES POLIOXAAZA Y COMPLEJOS DE Eu(III) y Tb(III) CON POTENCIAL APLICACIÓN COMO FLUOROSENSORES: PREPARACIÓN DE PELÍCULAS FOTOLUMINISCENTES

Número de páginas: 108	Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales
------------------------	--

Propósito y método de estudio: El proyecto de tesis se enfocó en un primer paso a la síntesis de macroligandos del tipo polioxaaza **L1**, **L2** y **L3** y los complejos de **L2** y **L3** con Eu(III) y Tb(III) vía plantilla. Los ligandos se obtuvieron mediante condensación del precursor 2,6-bis(2-formifenoximetil)piridina (**L**) con distintas aminas. Los compuestos se caracterizaron por AE, TGA, espectroscopia UV, IR, ¹H RMN, ¹³C RMN y espectrometría de masas. Posteriormente se evaluó la capacidad sensora de los compuestos (adecuados para el estudio), hacia Cu(II), Cr(III), Cd(II) y Zn(II), por espectroscopia de UV y fluorescencia y estimando las constantes de formación de los complejos mediante potenciometría. En una tercera etapa del proyecto, se prepararon películas poliméricas con los compuestos sintetizados y el PMMA, mediante evaporación y se estudiaron por TGA, espectroscopia UV, fluorescencia, IR, microscopia electrónica de barrido.

Contribuciones y conclusiones: Los resultados de la caracterización mediante las diferentes técnicas demuestran por una parte que los macroligandos **L1**, **L2** y **L3** se sintetizaron exitosamente por condensación base de Schiff vía directa. Por otra parte se obtuvieron los complejos con los lantánidos Eu(III) y Tb(III) de **L2** y **L3** con fórmula general $[C_{48}H_{46}N_8O_2(NO_3)_3(H_2O)_2Ln]$ y $[C_{24}H_{23}N_3O_3(NO_3)_3(H_2O)_3Ln]$ respectivamente. El estudio de la capacidad sensora de los tres ligandos y los complejos de **L2** se realizó con los diferentes iones metálicos, mostrando interacción para Zn(II) con **L1** y **L2Tb** con Zn(II), para Cu(II) con **L1**, **L2** y **L3**, para Cd con **L1** y **L2Tb** y para Cr(III) con **L2** y **L3**. Las películas poliméricas fueron preparadas, obteniéndose un material transparente y flexible, además mostraron emisión de luz bajo la lámpara UV y mejoraron la fotoluminiscencia en los complejos de L2.

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

TABLA DE CONTENIDO

Contenido	Página
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Introducción	2
1.2 Características generales de los cationes	2
1.2.1 Cu(II)	3
1.2.2 Cr(III)	3
1.2.3 Zn(II)	4
1.2.4 Cd(II)	4
1.3 Sensores químicos de fluorescencia.....	5
1.4 Materiales fluorescentes.....	11
1.5 Antecedentes.....	14
1.6 Hipótesis.....	25
1.7 Objetivos.....	25
1.7.1 Objetivo general.....	25
1.7.2 Objetivos específicos.....	25
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA	26
2.1 Metodología General.....	27
2.2 Instrumentación.....	28
2.3 Disolventes.....	29
2.4 Reactivos.....	30
2.5 Síntesis de precursores.....	32
2.5.1 Síntesis de 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina (L)	32
2.5.2 Síntesis de <i>N,N,N'</i> (2-aminobencil)tris-(2-aminoetil)imina (ABT).	33
2.5.3 Síntesis de 6-(2-aminoetil)-3,6,9-triaza-1(2,6)-piridinaciclodecafanano (Pytren)	34
2.6 Síntesis de ligandos	37
2.6.1 Síntesis de 2,6-bis[4-(3,6,9-triaza-1(2,6)piridinaciclodecafan-6-il)-2-azabutyl-2-formilfenoximetil]piridina (L1)	37
2.6.2 Síntesis de 2[3,21-dioxa-6,9,12,15,18-pentaaza-4,10,17,20-tetrabenzo-23-piridinaciclodecafanano]-1-aminobenciltris-(2-aminoetil)imina (L2)	38
2.6.3 Síntesis de la 2,6-bis[2-(1,3-diamino-2-propil)-2-azaetil-2-formilfenoximetil]piridina (L3)	39
2.7 Síntesis de complejos	40
2.7.1 Síntesis de 2[3,21-dioxa-6,9,12,15,18-pentaaza-4,10,17,20-tetrabenzo-23-piridinaciclodecafanano]-1-aminobenciltris-(2-aminoetil)imina Ln(III) (Ln= Eu, Tb) (L2Eu y L2Tb)	40
2.5.6 Síntesis de 2,6-bis[2-(1,3-diamino-2-propil)-2-azaetil-	

2formilfenoximetil]piridina Ln(III) (Ln= Eu, Tb) (L3Eu y L3Tb).....	41
2.8 Estudio de la capacidad sensora hacia iones metálicos.....	43
2.8.1 Estudio de L2, L2Eu y L2Tb con Cu(II), Cr(III), Zn(II) y Cd(II)	43
2.8.2 Estudio de L1 con Cu(II), Zn(II) y Cd(II)	43
2.8.2.1 Estudio potenciométrico.....	44
2.8.2.2 Estudio de fluorescencia y ultravioleta.....	45
2.9 Preparación de películas.....	45
CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	46
3.1 Discusión de resultados.....	47
3.1.1 Síntesis de precursores.....	47
3.2 Síntesis y caracterización de ligandos.....	51
3.2.1 Síntesis y caracterización del ligando 2,6-bis[4-(3,6,9-triazo-1(2,6)piridinacilodecáfan-6-il)-2-azabutil-2-formilfenoximetil]piridina (L1).....	51
3.2.2 Síntesis y caracterización de 2[3,21-dioxa-6,9,12,15,18-pentaaza-4,10,17,20-tetrabenzó-23-piridinacilohexadecáfanó]-1-aminobenciltris-(2-aminoetil)imina (L2)	57
3.2.3 Síntesis de la 2,6-bis[2-(1,3-diamino-2-propil)-2-azaetil-2-formilfenoximetil]piridina (L3)	61
3.3 Síntesis y caracterización de complejos.....	65
3.3.1 Síntesis de 2[3,21-dioxa-6,9,12,15,18-pentaaza-4,10,17,20-tetrabenzó-23-piridinacilohexadecáfanó]-1-aminobenciltris-(2-aminoetil)imina Ln(III) (Ln= Eu, Tb) (L2Eu y L2Tb).....	65
3.3.2 Síntesis de 2,6-bis[2-(1,3-diamino-2-propil)-2-azaetil-2-formilfenoximetil]piridina Ln(III) (Ln= Eu, Tb) (L3Eu y L3Tb).....	70
3.3 Propiedades fotoluminiscentes de los compuestos.....	72
3.3.1 Propiedades fluorescentes de L1.....	72
3.3.2 Estudio de fluorescencia de L1 con Cu(II)	76
3.3.3 Estudio de fluorescencia de L1 con Zn(II)	78
3.3.4 Estudio de fluorescencia de L1 con Cd(II).....	80
3.3.5 Propiedades fluorescentes de L2 y sus complejos.....	81
3.3.6 Estudio de fluorescencia de L2, L2Eu y L2Tb con Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Cr(III).....	83
3.3.7 Estudio de fluorescencia de L3 y sus complejos.....	86
3.3.8 Estudio de fluorescencia de L3 con Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Cr(III)	89
3.4 Estudio de las películas poliméricas.....	90
3.4.1 Caracterización de las películas poliméricas de L2.....	90
3.4.2 Fotoluminiscencia de las películas poliméricas.....	96
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	98
4.1 Conclusiones.....	99
5. REFERENCIAS	101

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Tabla	Página
Tabla 1. Equipos y ubicación.....	23
Tabla 2. Disolventes empleados en la síntesis de los compuestos.....	24
Tabla 3. Disolventes deuterados.	25
Tabla 4. Reactivos empleados en la síntesis de los compuestos.....	26
Tabla 5. Resultados de ¹ H RMN en óxido de deuterio del macroligante L1	48
Tabla 6. Resultados de ¹³ C RMN en óxido de deuterio del macroligante L1	49
Tabla 7. Resultados del AE del macroligando L2 % experimental (% teórico)	52
Tabla 8. Asignación de bandas principales de los espectros IR de los compuestos L , ABT y L2	53
Tabla 9. Resultados de ¹ H RMN en CHCl ₃ deuterado del macroligante L2	55
Tabla 10. Características y resultados de análisis elemental de L3	56
Tabla 11. Tabla 11. Resultados de IR de L y L3	57
Tabla 12. Desplazamientos químicos del ¹ H RMN (CDCl ₃) correspondiente a L3	58
Tabla 13. Características de los complejos de L2 con Eu(III) y Tb(III) comparados con los complejos derivados de L	60
Tabla 14. AE de los Complejos Derivados de L2	61
Tabla 15. Características y resultados de análisis elemental de complejos derivados de L3	65
Tabla 16. Señales en el infrarrojo para los complejos derivados de L3	66

Figura	Página
Figura 1. Representación de Sensor Fluorescente.	6
Figura 2. Esquema del reconocimiento molecular a través del mecanismo <i>PET</i>	8
Figura 3. Ejemplo de ligandos que actúan como sensores a cationes.....	10
Figura 4. Macroligandos derivados de L	13
Figura 5. Síntesis de L	32
Figura 6. Síntesis de ABT	33
Figura 7. Síntesis de Pytren	36
Figura 8. Síntesis de L1	37
Figura 9. Síntesis de L2	38
Figura 10. Síntesis de L3	39
Figura 11. Síntesis de los complejos de L2	41
Figura 12. Síntesis de los complejos de L3	42
Figura 13. 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina (L).	48
Figura 14. <i>N,N,N'</i> (2-aminobencil)tris-(2-aminoetil)imina (ABT).	49

Figura	Página
Figura 15. 6-(2-aminoetil)-3,6,9-triaza-1(2,6)-piridinaciclodecafano (Pytren).....	50
Figura 16. 2,6-bis[4-(3,6,9-triazo-1(2,6)piridinaciclodecafan-6-il)-2-azabutil-2-formilfenoximetil]piridina (L1).	51
Figura 17. Espectro de ¹ H RMN de L1	53
Figura 18. Espectro de ¹³ C RMN de L1	55
Figura 19. Espectro de masas FAB ⁺ de L1	56
Figura 20. 2[3,21-dioxa-6,9,12,15,18-pentaaza-4,10,17,20-tetrabenzo-23-piridinaclohexadecafano]-1-aminobencil)tris-(2-aminoetil)imina (L2).	57
Figura 21. Espectro de IR de L2	59
Figura 22. Espectro de ¹ H RMN de L2	60
Figura 23. 2,6-bis[2-(1,3-diamino-2-propil)-2-azaetil-2-formilfenoximetil]piridina (L3).	61
Figura 24. Espectro de IR a) de L b) de L3	63
Figura 25. Espectro ¹ H RMN en CDCl ₃ a 400 MHz de L3	64
Figura 26. TGA/DTA de L2Eu	68
Figura 27. Espectro IR de L2Eu	69
Figura 28. Espectro de IR de L3Eu	71
Figura 29. Espectro de absorción y emisión de L1	73
Figura 30. Espectro de emisión de L1 variando el pH.....	74
Figura 31. Espectro de emisión a) y diagrama de distribución b) de L1 variando el pH.....	75
Figura 32. Espectro de emisión de CuL1 variando el pH.....	76
Figura 33. Diagrama de distribución de CuL1 variando el pH.....	77
Figura 34. Espectro de emisión de ZnL1 variando el pH.....	78
Figura 35. Diagrama de distribución de ZnL1 variando el pH.....	79
Figura 36. Espectro de emisión de CdL1 variando el pH.....	80
Figura 37. Espectro de emisión de L2 y los complejos de Eu(III) y Tb(III).....	81
Figura 38. Espectro de emisión de L2Eu	82
Figura 39. Espectro de emisión de L2Tb	82
Figura 40. Espectros de emisión L2 variando la cantidad de ion metálico.....	83
Figura 41. Espectros de emisión L2Eu variando la cantidad de ion metálico.....	84
Figura 42. Espectros de emisión L2Tb variando la cantidad de ion metálico.....	86
Figura 43. Espectro de emisión de L3 y L3Eu	87
Figura 44. Espectros de emisión L3Eu	88
Figura 45. Espectros de emisión L3Tb	88
Figura 46. Espectros de emisión L3 variando la cantidad de ion metálico.	89
Figura 47. Película polimérica en presencia de luz natural.	90
Figura 48. Películas Poliméricas bajo luz UV de 365 nm.	91
Figura 49. Películas poliméricas vistas en microscopio óptico.	91
Figura 50. Espectros de ultravioleta de PMMA y PMMAL2 y sus complejos.....	92
Figura 51. Patrones de difracción de rayos X de polvos de las películas poliméricas.	93

Figura	Página
Figura 52. a) IR de PMMA y PMMAL2Eu. b) IR de L2Eu.....	94
Figura 53. a) TGA de PMMA, b) TGA de PMMAL2Eu.	95
Figura 54. Espectro de emisión de L2Eu y PMMAL2Eu	96
Figura 55. Espectro de emisión de L2Tb y PMMAL2Tb	97

ABREVIATURAS

ABT	<i>N,N,N'</i> -(2-aminobencil)tris-(2-aminoetil)imina
Ar	Arilo
ATR	Reflectancia total atenuada
calc	Calculado
CHCl₂	Diclorometano
CHCl₃	Cloroformo
CH₃CN	Acetonitrilo
DTA	Análisis térmico diferencial
DP	1,3-diamino-2-propanol
Eq	Equivalente
Exp	Experimental
EtOH	Etanol
g	Gramos
h	Hora
IR	Infrarrojo
L	2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina
L1	2,6-bis[4-(3,6,9-triazo-1(2,6)piridinaciclodecafan-6-il)-2-azabutil-2-formilfenoximetil]piridina
L2	2[3,21-dioxa-6,9,12,15,18-pentaaza-4,10,17,20-tetrabenzo-23-piridinaciclohexadecafano]-1-aminobencil)tris-(2-aminoetil)imina
L3	2,6-bis[2-(1,3-diamino-2-propil)-2-azaetil-2-formilfenoximetil]piridina
L2Eu	Complejo de Eu derivado de L2
L2Tb	Complejo de Tb derivado de L2
L3Eu	Complejo de Eu derivado de L3
L3Tb	Complejo de Tb derivado de L3
Ln	Lantánido
MeOH	Metanol
mL	Mililitro
mmol	Milimol
nm	nanómetros
pf	Punto de fusión
PMMA	Polimetilmetacrilato
PMMAL2Eu	Película polimérica de L2Eu
PMMAL2Tb	Película polimérica de L2Tb
Py	Piridínico
Pytren	6-(2-aminoetil)-3,6,9-triaza-1(2,6)-piridinaciclodecafanano
¹H RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
¹³C RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono
T	Temperatura
TGA	Análisis termogravimétrico
TREN	Tris-(2-aminoetil)amina
UV-Vis	Espectroscopia Ultravioleta-Visible
δ	Desplazamiento químico

λ	Longitud de onda
ν	Número de onda

Capítulo 1.

Introducción

1.1 Introducción

En la actualidad la detección y cuantificación de especies iónicas, moléculas neutras y gases son actividades realizadas en la mayoría de los sectores económicos como el agrícola, farmacéutico, médico, alimenticio, petroquímico, textil, ambiental, etc.¹ Por ejemplo en la industria de la transformación, estos análisis son llevados a cabo en las materias primas, producto final, desechos e intermediarios, para garantizar la calidad de los procesos y productos obtenidos.² Particularmente la detección de especies catiónicas es de especial interés para químicos, biólogos, médicos, bioquímicos, ambientalistas, etc. ya que están presentes en prácticamente todos los lugares y ambientes, pero se resalta aún más la importancia de poder detectarlos en cantidades trazas.³

1.2 Características generales de los cationes

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de macroligantes y sus complejos con Eu(III) y Tb(III), así como su incorporación en películas de polimetilmetacrilato (PMMA), para la detección de los iones metálicos de transición Cu(II), Cr(III), y de post-transición Cd(II) y Zn(II). A continuación se menciona la importancia de estas especies lo que justifica el desarrollo de metodologías más sensibles para su detección.

1.2.1 Cu(II)

El Cu(II) es un metal abundante en la naturaleza ocupando el vigésimoquinto puesto en el orden de abundancia⁴. En la formación de complejos metálicos, suele aparecer con índices de coordinación de 4, 5 y 6.⁵ En el cuerpo humano, es un oligoelemento que contribuye a la formación de los glóbulos rojos, sin embargo, en altos niveles puede ocasionar daños en el riñón e hígado.⁶ También se encuentra en un gran número de metaloproteínas, como plastocianinas, superóxido-dismutasas, etc; estando asociado a procesos que implican la utilización de oxígeno por parte de sistemas biológicos, así como a sistemas transportadores de electrones. Por otro lado, puede llegar a ser tóxico para bacterias, hongos y algas; por lo que suele formar parte de la formulación de pesticidas.⁷

1.2.2 Cr(III)

El Cromo puede estar presente en los estados de oxidación II, III, IV y VI, siendo los más comunes II y III. El cromo metálico y los compuestos de cromo (III) no se consideran un riesgo para la salud, a diferencia del Cr(VI).⁸ El Cr(III) participa en procesos bioquímicos a nivel celular, además de ser componente esencial en la dieta humana, la ausencia de esta especie a nivel celular ha sido asociada con diabetes y desórdenes cardiovasculares. Además también es empleado en aleaciones para prevenir la corrosión del acero, en el proceso conocido como cromado.⁹

1.2.3 Zn(II)

En el caso del Zn(II) los índices de coordinación más frecuentes son 4 y 5; su geometría más importante es la tetraédrica, sin embargo al tener completo sus orbitales *d* no tiene una geometría preferencial, la cual será determinada por otros factores como la cavidad del ligando o el tamaño del ion metálico.¹⁰

En el aspecto biológico, el Zn(II) se le presta atención ya que es segundo en abundancia en el organismo humano. Es reconocido como uno de los cationes más importantes en los centros catalíticos y cofactores estructurales de una diversidad de enzimas. Pero de especial importancia son las proteínas que son capaces de reconocer secuencias de bases del ADN que presentan dominios típicos, constituidos por aminoácidos coordinados a iones Zn(II) que se conocen como Dedos de Zinc, encontrándose en diversas proteínas de unión al ADN. En ellos el Zn(II) tiene un entorno tetraédrico distorsionado.¹¹

1.2.4 Cd(II)

En los últimos años se ha incrementado la determinación de cationes tóxicos, en agua, suelo y aire, como el Cd(II), Pb(II), Hg(I) o Cr(VI), porque se acumulan en los sistemas naturales y pueden ocasionar graves consecuencias de salud a la comunidad y a los animales. La detección de Cd(II) en el ambiente ha cobrado importancia debido a

las grandes cantidades que se han encontrado a causa de las diversas actividades humanas y este puede llegar a contaminar agua y alimentos y por lo tanto, causar intoxicación en la población ya que es un metal altamente carcinogénico. Puede encontrarse en plásticos, aleaciones, pinturas, baterías eléctricas, etc.¹² Al formar complejos se comporta de manera similar al Zn(II).¹³

1.3 Sensores químicos de fluorescencia

Existen diferentes métodos para realizar los análisis de las especies antes mencionadas, donde podemos encontrar los clásicos e instrumentales, dentro de los instrumentales, los sensores químicos o quimiosensores, son dispositivos que informan de una transformación química mediante señales analíticas medibles. De acuerdo al tipo de respuesta, los sensores se pueden clasificar en: térmicos, magnéticos y ópticos.¹⁴

Un sensor óptico consiste en una molécula que contiene un receptor que actúa como fluoróforo que es un señalizador, un sustrato o analito y un puente que puede ser una unidad coordinante. El fluoróforo es la molécula capaz de exhibir fluorescencia.

La unión entre el analito y el receptor produce cambios en las propiedades ópticas del sensor (absorción, fluorescencia, o ambas) **Figura 1.**

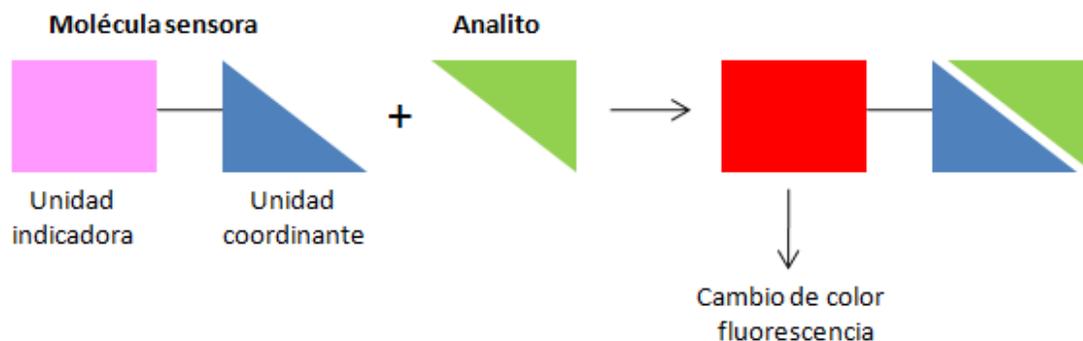


Figura 1. Representación de Sensor Fluorescente.

Entre las ventajas que presentan el uso de fluorosensores se encuentran las siguientes:

- Poca cantidad de muestra utilizada.
- Instrumentación simple y económica.
- Método no destructivo.

La variación en la intensidad de la fluorescencia tras el proceso de coordinación, es el parámetro a medir en este tipo de sensores, la posición del máximo de fluorescencia es afectada por cambios en la estructura de la molécula, ya que implica cambios en las energías del estado fundamental y excitado. Además el disolvente juega un papel importante en la posición espectral y la intensidad de las bandas de fluorescencia. Lo anterior hay que tenerlo en cuenta al diseñar un sensor fluorescente así como el medio donde se realizará la determinación analítica.¹⁵

Los sensores fluorescentes comúnmente toman como respuestas el efecto *CHEF*, *chelation enhancement of the fluorescence emission*, (intensificación por complejación

de la emisión de fluorescencia), y el efecto *CHEQ*, *chelation enhancement of the quenching*, (intensificación por complejación de la desactivación de la fluorescencia).¹⁶

Los mecanismos fotoluminiscentes que participan en la detección de los analitos en los sensores fluorescentes son:

- Transferencia de carga (CT).
 - Transferencia de carga interna (ICT).
 - Transferencia de carga Metal-Ligando (MLCT).
- Por transferencia electrónica fotoinducida (PET).
- Por formación/desaparición de excímeros.
- Por transferencia de energía electrónica (EET).
 - Transferencia de energía por resonancia (FRET o RET).
- Por transferencia de protón en el estado excitado (ESPT).

Uno de los mecanismos que generalmente permite la modificación de la fluorescencia en este tipo de sensores fluorescentes, es la transferencia electrónica fotoinducida o *PET* (*photoinduced electron transfer*). Si el efecto *PET* es el que actúa predominantemente en el sensor, la molécula empleada no emite fluorescencia en ausencia de ion huésped. Un grupo dador de electrones en el receptor libre, por ejemplo una amina, transfiere los electrones de tal modo que llena el orbital HOMO del fluoróforo.¹⁷ La interacción con el huésped impide la donación electrónica, produciéndose la fluorescencia. **Figura 2.**

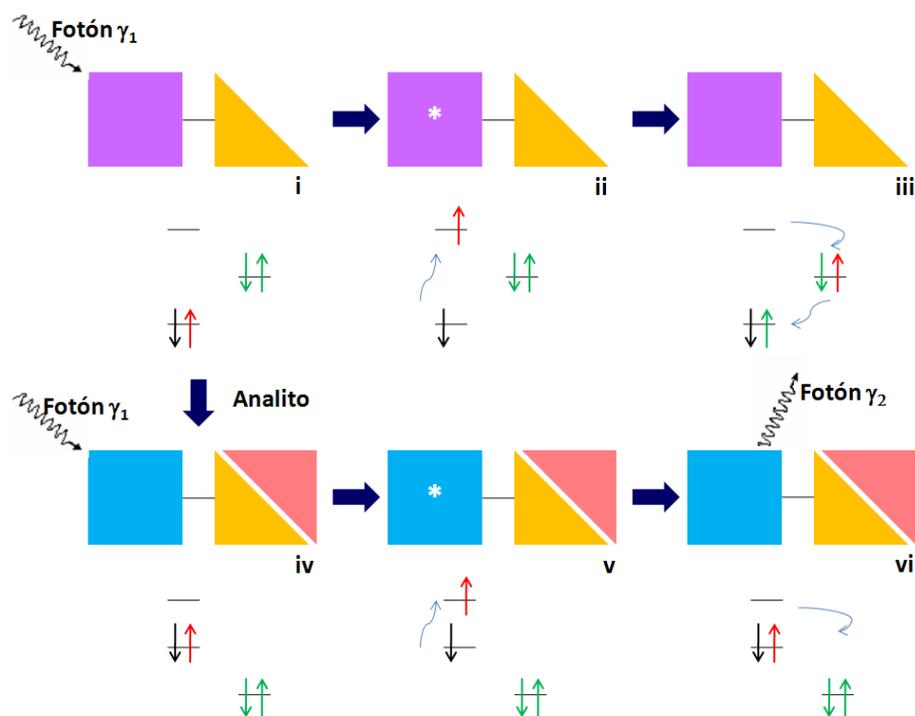


Figura 2. Esquema del reconocimiento molecular a través del mecanismo *PET*.

Se pueden dividir en tres grupos, teniendo en cuenta la naturaleza del ion metálico, como su estado de oxidación y sus características de emisión.¹⁸

1) Complejos altamente fluorescentes en relación con el ligando libre: iones metálicos de transición diamagnéticos como el Zn(II) ([Ar]3d¹⁰), Cd(II) ([Kr]4d¹⁰), Ag(I) ([Kr]4d¹⁰) y Cu(I) ([Ar]3d¹⁰) que forman complejos altamente fluorescentes con la mayoría de los sensores moleculares. Al coordinarse al ligando habitualmente estos iones no introducen un orbital del metal centrado de baja-energía o estados excitados de cargas separadas en las moléculas, por lo tanto, el fenómeno *PET* no se lleva a cabo.

2) Complejos débilmente fluorescentes en comparación con el ligando libre: iones diamagnéticos como el Hg(II) ([Xe]4f¹⁴5d¹⁰) y el Pb(II) ([Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²).

([Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²), que son metales pesados y por efecto de metal pesado tiene lugar una disminución de la emisión.

3) Complejos no fluorescentes: iones paramagnéticos con los orbitales *d* parcialmente llenos como el Cu(II) ([Ar]3d⁹) y Cr(III) ([Ar]3d⁴).

Entre las moléculas que pueden actuar como sensores, se encuentran ligandos fluorescentes¹⁹ o complejos fotoluminiscentes²⁰ de iones lantánidos, estos últimos presentan la ventaja de emitir la luz en un rango estrecho de longitud de onda.

Los complejos fotoluminiscentes formados con iones lantánidos y ligandos que en su estructura presentan grupos cromóforos, mayor conjugación y número de heteroátomos, pueden sensibilizar al ion lantánido incrementando la emisión del mismo, porque favorecerá el efecto antena y de esta manera funcionan como mejores colectores de energía.

El efecto antena se genera tras la irradiación a la longitud de la transición $\pi-\pi^*$ del ligando, un electrón pasa del estado singulete basal a un estado singulete excitado, este puede volver al estado basal directamente (fluorescencia del ligando) o seguir un camino no radiante a un estado triplete del ligando. Ahí podrá regresar al estado fundamental (fosforescencia) o sufrir un cruzamiento entre sistemas de naturaleza no radiante cercano a un estado excitado del ion lantánido de donde puede volver al estado fundamental, ya sea por medio de la emisión no-radiante o involucrando las

transiciones $f-f$ del ion Ln(III) dando lugar al fenómeno de luminiscencia característica del ion metálico.^{21,22}

Por otra parte también se han utilizado macroligandos polidentados, con grupos cromóforos y heteroátomos (especialmente oxígeno y nitrógeno) que presentan fluorescencia y además, son capaces de complejarse con iones metálicos, estos ligandos pueden ver modificada la fluorescencia al contacto con dichos cationes y actuar como sensores hacia ellos. Diferentes receptores orgánicos (**Figura 3**) pueden ser diseñados para dicho efecto, por ejemplo ligandos cíclicos o acíclicos en forma de *pendant arms*²³ (**1**), criptandos²⁴ (**2**), *podand*²⁵ (**3**), o del tipo escorpiando²⁶ (**4**). En este trabajo se sintetizaron ligandos del tipo *podand* y *pendant arms* ya que por trabajos previos de ligandos similares, estos presentan buenas propiedades fluorescentes que los hacen susceptibles para el estudio óptico con metales de transición.²⁷

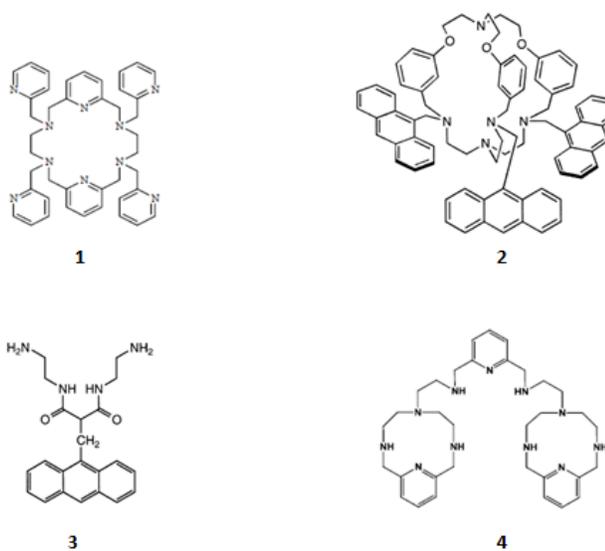


Figura 3. Ejemplo de ligandos que actúan como sensores a cationes.

Entonces un complejo fotoluminiscente de tierras raras o un ligando orgánico polidentado puede llevar a cabo la detección de pequeñas cantidades de cationes, el incremento o decremento de la fluorescencia al contacto con estas especies, dará una señal que implica que determinado ion metálico se ha unido al compuesto. En el aspecto biológico es muy factible utilizar sensores fluorescentes ya que detectan cantidades traza y porque necesitan baja energía para su excitación.²⁸⁻³⁰

1.4 Materiales fluorescentes

Por otro lado en los últimos cinco años se han reportado trabajos donde muestran que los complejos con iones lantánidos son incorporados a matrices,^{31,32} y esto hace que se vean favorecidas sus propiedades fotoluminiscentes. En la gran mayoría de los casos para su aplicación se coloca sobre un sustrato que puede ser vidrio, sílice o diferentes polímeros transparentes y flexibles. Estos últimos han adquirido importancia debido a que el material resultante combina las propiedades fotoluminiscentes de los complejos con las propiedades físicas y químicas de los plásticos, como su transparencia, flexibilidad y resistencia térmica³³, además esta matriz puede actuar como un colector de luz y así favorecer la fotoluminiscencia. Teniendo estos materiales preparados, pueden ser potencialmente usados como un dispositivo fotoluminiscente.

Teniendo en cuenta lo anterior, en este proyecto se llevó a cabo la síntesis de un ligando orgánico polidentado amínico, 2,6-bis[4-(3,6,9-triazo-1(2,6)piridinaciclodecafan-6-il)-2-azabutil-2-formilfenoximetil]piridina **L1**, y dos ligandos del tipo imino, 2[3,21-dioxa-6,9,12,15,18-pentaaza-4,10,17,20-tetrabenzo-23-piridinaciclohexadecafano]-1-aminobenciltris-(2-aminoetil)imina **L2** y 2,6-bis[2-(1,3-diamino-2-propil)-2-azaetil-2-formilfenoximetil]piridina **L3**, así como sus complejos de Eu(III) y Tb(III); todos se obtuvieron mediante condensación de base de Schiff entre el precursor 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina **L** (**Figura 2**) y diferentes aminas. Para **L1** se utilizó una amina del tipo escorpiando el 6-(2-aminoetil)-3,6,9-triaza-1(2,6)-piridinaciclodecafano (**Pytren**), para **L2** la *N,N,N'*-(2-aminobencil)tris-(2-aminoetil)imina (**ABT**) y para **L3** la amina alifática 1,3-diamino-2-propanol (**DP**). Posteriormente se prepararon y caracterizaron películas de los mismos depositadas sobre polimetilmetacrilato (PMMA), y se evaluó la capacidad sensora hacia Cu(II), Cr(III), Cd(II) y Zn(II) de los compuestos aislados y las películas.

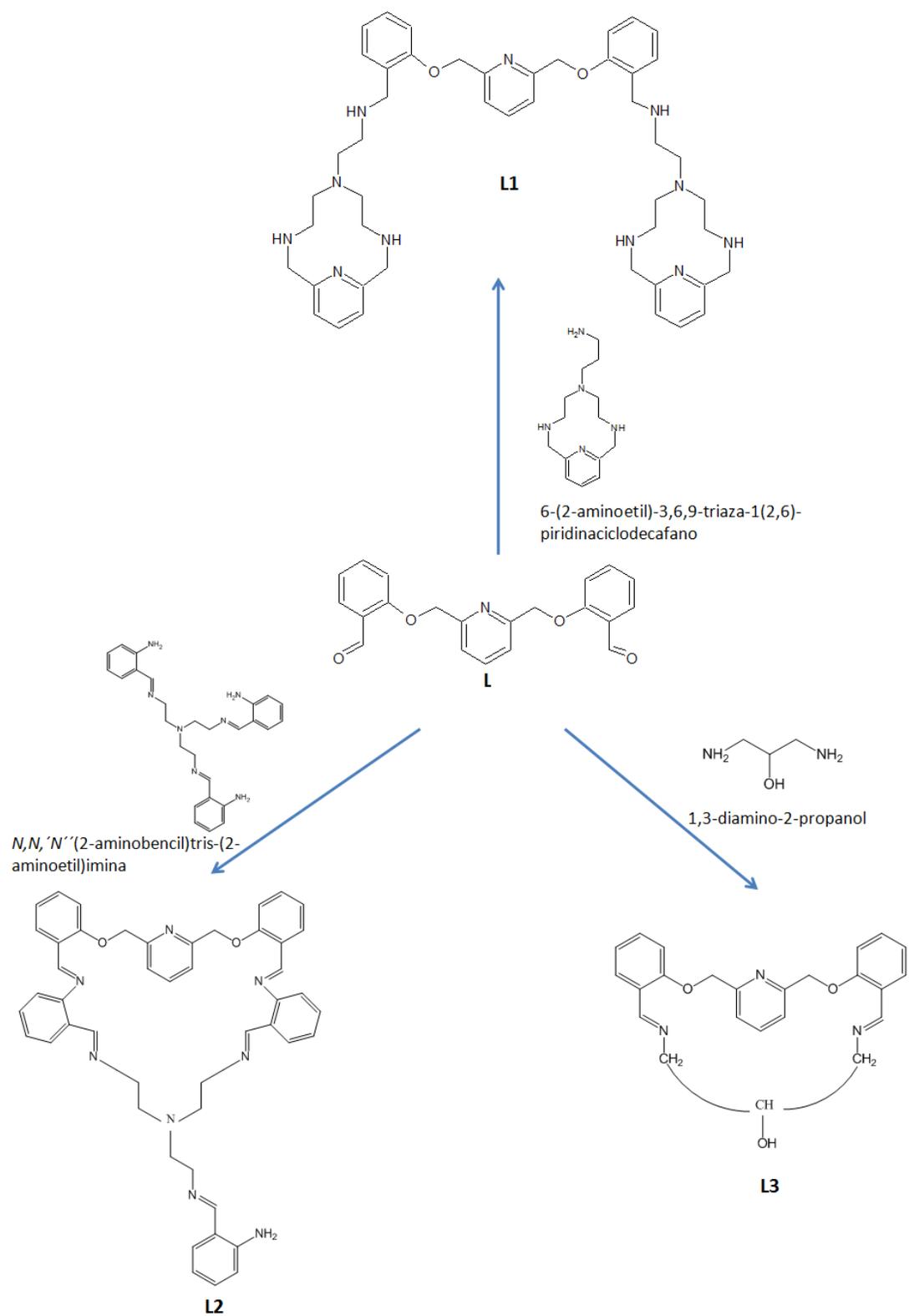
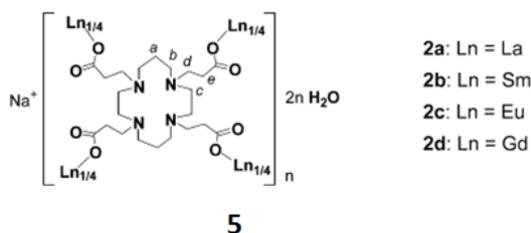


Figura 4. Macroligantes derivados de L.

1.5 Antecedentes

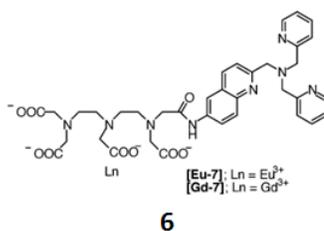
Desde el año de 1990 en el que Lehn³⁴ propuso el término “efecto antena” para describir la absorción, transferencia de energía y la emisión en forma de luz que los complejos con iones lantánidos y ligandos orgánicos polidentados presentan; se ha intensificado el interés hacia el estudio de estas especies y por lo tanto sus aplicaciones en diversas áreas como las fotoluminiscentes en ensayos biomédicos, lámparas fluorescentes, sensores químicos fotoluminiscentes para especies iónicas o moleculares.

Existe una variedad de trabajos reportados como es el uso de materiales fotoluminiscentes para la detección de cationes. Con este enfoque, Liu y col. en el 2004³⁵ formaron complejos de Sm(III), Gd(III), Eu(III) y La(III) con el ácido tetraamino-1,4,8-11-tetraazciclotetradecano-1,4,8,11-tetrapropiónico (**5**) y evaluaron el efecto en la interacción del complejo hacia cationes como Ag(I), Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Hg(II). Mediante la medición de los espectros de fluorescencia concluyeron que el complejo puede funcionar como sensor hacia Ag(I) ya que solamente en este caso se incrementó la fluorescencia, no observando interacción con los demás.



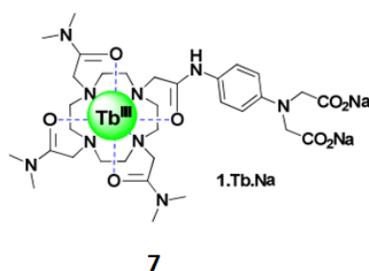
Ese mismo año Zhao y col.³⁶ estudiaron las propiedades fotoluminiscentes en dimetilformamida de complejos de Eu(III) y Tb(III) con el ácido 2,6-dicarboxílico, y encontraron que la intensidad luminiscente se ve incrementada al añadir Zn(II), por lo que pensaron que los complejos podrían funcionar en el reconocimiento selectivo de este ion metálico, ya que con otros cationes como Ca(II), la intensidad de la emisión no se vio modificada.

El primer sensor fotoluminiscente sintetizado y utilizado con fines biológicos fue el complejo de Eu(III) con la *N,N,N',N'*-tetraquis(2-piridilmetil)etilenediamina (**6**) sintetizado por Hanaoka y col. en el 2004³⁷, el cual se utilizó en la detección de Zn(II). En disolución acuosa el complejo fue puesto en presencia del ion metálico posteriormente se obtuvieron los espectros de emisión donde observaron que este dio lugar al incremento de la emisión de la luminiscencia. Los experimentos también fueron realizados en células HeLa, en donde se obtuvieron datos reproducibles al realizar los experimentos hipotéticos, esta consistencia se logró ya que la excitación se llevó a cabo con energía tal que no afectó a las células presentes.



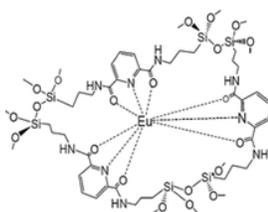
La capacidad sensora hacia Cu(II) y Hg(II) fue evaluada por McMahon y col. en el 2010³⁸ a través de un complejo de Tb(III) con un ligando polioxaaza y una unidad de

iminodiacetato (**7**), este último responsable de la captura de los iones de transición. Encontraron por una parte, que la presencia de estos iones provocan una fuerte disminución en la intensidad luminiscente del complejo, además de que Cd(II), Hg(II), Zn(II), Ca(II) y Mg(II) no interfieren en dicha propiedad, con esto demostraron que el complejo presenta selectividad como fluorosensor hacia Cu(II).

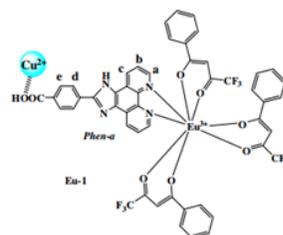


Así como en el caso anterior, se han reportado trabajos por diferentes grupos de investigación de complejos con iones lantánidos (**8**) los cuales han mostrado la capacidad sensora hacia Cu(II), tal es el caso de Barja y col.³⁹ quienes en el 2008 obtuvieron películas mediante la técnica sol-gel (utilizando tetraortometilsilano y un surfactante no iónico). La capacidad sensora de las películas la determinaron por fluorometría con el método de Stern Volmer. Lograron detectar concentraciones del ion metálico hasta de 0.05ppm. El mismo grupo de investigación en el 2011⁴⁰ preparó este tipo de películas pero utilizando como surfactante el bromuro de cetil trimetil amonio, las cuales soportaron sobre vidrio. Ellos además de Cu(II), extendieron el estudio de la capacidad sensora del material hacia Fe(III), Co(II) y Ni(II). El estudio lo realizaron por la misma técnica y encontraron que solo funcionó para Cu(II), logrando detectar hasta 50ppb. En ese mismo año Ma y col.⁴¹ sintetizaron el complejo de Eu(III) con el trifluoroacetato y la 2-(4-carboxifenil)imidazo [4,5-f]-1,10-fenantrolina (**9**),

este complejo presentó emisión violeta bajo luz UV de 365 nm. El estudio de su capacidad sensora hacia Cu(II) se llevó a cabo mediante fluorimetría, además lo probaron para Cd(II), Co(II) o Cr(III), pero solamente el Cu(II) tuvo efecto en la emisión del complejo, disminuyéndola, por lo que este compuesto actúa como potencial sensor a este ion.



8

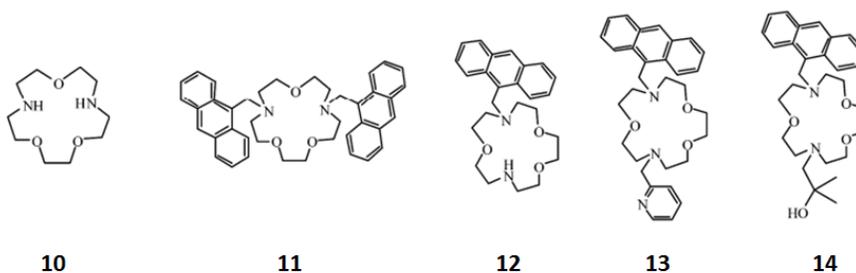


9

Más recientemente en el 2011 An y col.⁴² formaron complejos utilizando como receptores el adeninato y el bifenildicarboxilato con Tb(III), Sm(III), Yb(III) y Eu(III). Los materiales resultaron porosos y fotoluminiscentes, los cuales al estar en contacto en solución acuosa con diversos cationes, permitió el intercambio iónico de los iones lantánidos por el Zn(II), y la intensidad de emisión resultó modificada, por lo que concluyeron que estos compuestos son sensibles a la presencia de este catión. Un avance con respecto a las demás aportaciones es que al llevar a cabo bajo los experimentos bajo corrientes intensas de O₂, el material no sufrió cambios lo que indica la estabilidad del mismo frente a una atmósfera oxidante.

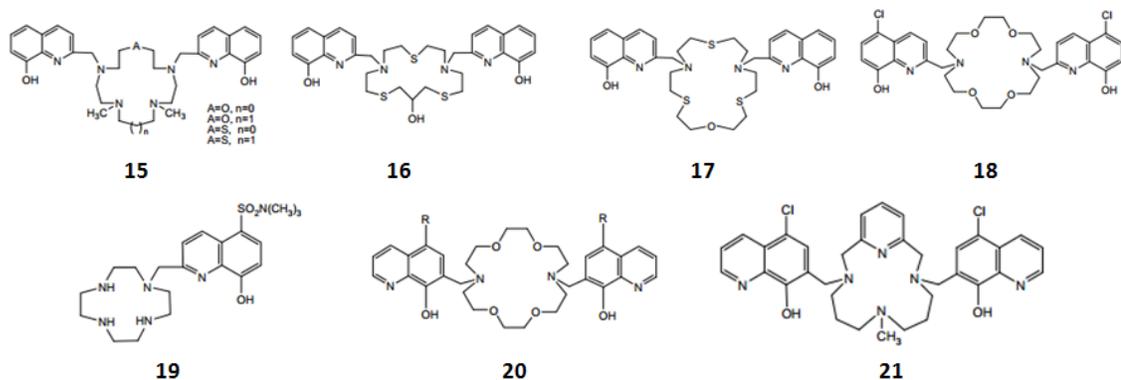
El uso de macromoléculas fluorescentes sensores a cationes ha cobrado importancia tal y como se refleja en el gran desarrollo en las investigaciones en los

últimos años. Por ejemplo, Aragoni y col.⁴³ en el 2007 sintetizaron dos nuevos ligandos del tipo polioxaaza: el 7-antracenilmetil-13-metilpiridil-1,4,10-trioxa-7,13-diazaciclopentadecano y el 7-antracenilmetil-13-(2,2-dimetil-2-hidroxietyl)-1,4,10-trioxa-7,13,diazaciclopentadecano (**10-14**), posteriormente formaron complejos con los iones metálicos Cu(II), Cd(II), Hg(II), Zn(II) y Pb(II). La coordinación fue seguida mediante potenciometría y la capacidad sensora de los macroligandos a través de titulaciones espectrofluorométricas en el mismo disolvente. En los experimentos que realizaron observaron un efecto CHEF solamente en los cationes de Cd(II) y Zn(II), dado que estas dos especies son muy similares químicamente no fue posible discriminar cuando estaba presente una especie o la otra.



Ligandos macrocíclicos del tipo *pendant arm* monosustituidos con una unidad de 8-hidroxiquinolina (**15-21**) fueron sintetizados en el 2009 por Nuñez y col.⁴⁴ Además de formar los complejos con Cu(II), Zn(II), Cd(II), Al(III) y Cr(III), los ligandos se utilizaron en la detección de los iones metálicos. Mediante titulaciones fluorométricas encontraron que para Zn(II), Cd(II), Al(III) se observó el efecto CHEF, y para Cu(II) y Cr(III) el efecto CHEQ, con lo que concluyeron que los ligandos se pueden utilizar para el reconocimiento de los cationes. Por otra parte las titulaciones de los ligandos con los

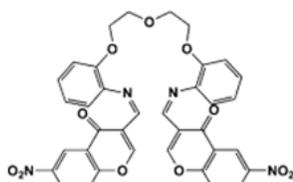
iones metálicos se siguieron también sobre una matriz de MALDI-TOF-MS, lo que confirma la formación de estos complejos en fase gaseosa.



En el 2011, Yang y col.⁴⁵ diseñaron y sintetizaron un macroligando cíclico poliaza el cual funcionó como un sensor que “apaga” la fluorescencia al coordinarse con el Cu(II), fue selectivo solo para este ion entre catorce que se probaron [Li(I), Na(I), K(I), Ca(II), Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Ag(I), Cd(II) y Ba(II)]. La capacidad sensora del receptor fue realizada mediante titulaciones fluorométricas con diferentes cantidades de Cu(II).

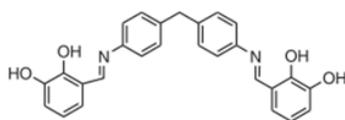
En el 2011 Fernández y col.⁴⁶ sintetizaron mediante condensación con energía ultrasónica, un macroligando polioxaaza a partir del 1,5-bis(2-aminofenoxi)-3-oxopentano con dos unidades colgantes de 6-nitro-4-oxo-4H-cromeno (**22**). El estudio del compuesto como sensor fue llevado a cabo mediante titulaciones fluorométricas en diclorometano, acetonitrilo y dimetilsulfóxido. Utilizaron los iones Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) y Ag(I), los cuales disminuyeron la fluorescencia del macroligando, también se estudiaron los iones como el Na(I), Li(I), K(I), Ca(II) los cuales no presentaron cambios

en los espectros de fluorescencia del ligando. También se estimó la capacidad sensora en estado gaseoso utilizando una matriz activa de MALDI-TOF-MS para los cationes de Cu(II) y Hg(II). Finalmente obtuvieron el sensor sólido, elaborando películas flexibles del ligando soportado sobre PMMA.

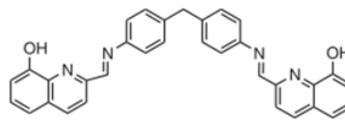


22

Ese mismo año Núñez y col.⁴⁷ sintetizaron dos ligandos derivados de la condensación entre el 2,3-dihidroxibenzaldehído y la 8-hidroxiquinolina-2-carbaldehído con la 4,4'-metilen-dianilina (**23-24**) y sus complejos con los iones Al(III), Ga(III), e In(III). Posteriormente estudiaron la capacidad sensora de estos ligandos hacia los iones trivalentes mediante espectrofotometría UV-Vis y titulaciones fluorométricas. En todos los complejos decreció la fluorescencia comparada con la de los ligandos, por lo que esta modificación se utilizó como un medio para detectar la presencia de estos cationes.



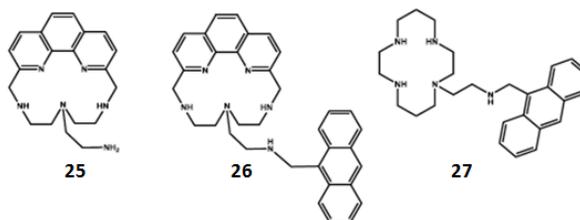
23



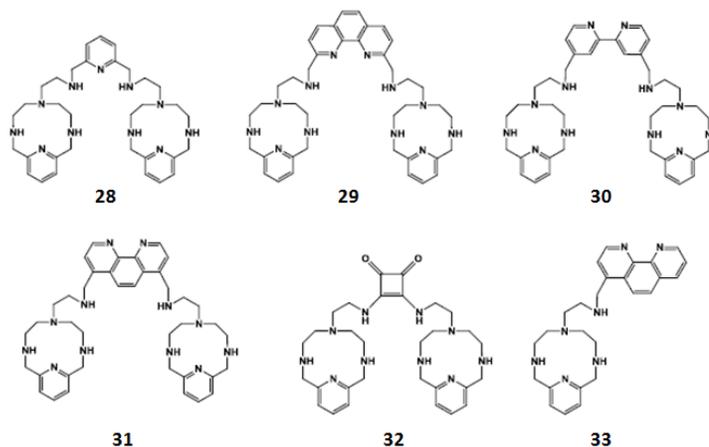
24

Algunos ligandos del tipo escorpiando (**25-27**) fueron sintetizados por Fabrrizzi y col. en 1998²⁶, donde formaron complejos con Ni(II) y Zn(II). Al formarse los complejos, la conformación del ligando depende del grado de protonación de las aminas y de esta

manera se afecta el índice de coordinación del metal y por lo tanto la fluorescencia; lo que resulta en un sensor fluorescente sensible al catión.



En el 2013 González y col.⁴⁸ sintetizaron ligandos poliamínicos politópicos del tipo escorpiando (**28-33**) y estudiaron su interacción con metales y aniones de interés biológico. Determinaron las constantes de basicidad de los ligandos, las especies predominantes en función del pH así como la secuencia de protonación de los receptores. Estos estudios se llevarán a cabo mediante potenciometría, RMN, UV-Vis, fluorescencia y dinámica molecular. Posteriormente la coordinación de los ligandos con los metales Zn(II), Cu(II) y Mn(II) se estudió mediante potenciometría, UV-Vis, fluorescencia, flujo detenido, RMN y difracción de rayos X. Encontraron que las especies predominantes en la formación de los complejos fueron las binucleares, siendo capaces de sensar estos iones metálicos en medio acuoso.



Como se puede apreciar, existen una variedad de sensores químicos a cationes, y se busca mejorar la selectividad y capacidad sensora, así como implementar el diseño del sustrato que es un gran reto y de suma importancia para sostener el complejo fotoluminiscente o el receptor fluorescente, pero además ayuda en que las propiedades ópticas se vean favorecidas y puede aumentar la resistencia térmica de los compuestos que actuarían como huéspedes en la matriz.

A continuación se mencionan algunos trabajos en los cuales se han preparado películas flexibles y transparentes de compuestos con propiedades ópticas.

En el 2006, Yan y col.⁴⁹ prepararon películas delgadas y transparentes de complejos fotoluminiscentes de Tb(III) y Eu(III) con el ácido 2-hidroxinicotínico, el sustrato utilizado fue a base de polimetilmetacrilato (PMMA). La formación del complejo y la polimerización del monómero se realizaron a la vez, quedando una película homogénea. Las propiedades fotoluminiscentes fueron evaluadas y se observó la emisión característica de los iones lantánidos en estudio, y no hubo modificación en la intensidad de la señal, por lo que el material puede utilizarse como sustrato en una aplicación óptica de estos complejos.

La inmovilización de complejos en películas también puede sensibilizar la luminiscencia del lantánido y/o del complejo, tal y como lo reportan algunos investigadores, como Kai y col.³³ quienes en el 2008, reportaron mejora en las

propiedades fotoluminiscentes del complejo diaquatrís(tenoiltrifluoroacetato)europio(III) al incorporarse en una película de polihidroxibutirato (PHB). El complejo se inmovilizó por la interacción del ion metálico con los oxígenos del PHB. Prepararon las películas con diferentes porcentajes de polímero y observaron que conforme aumenta la concentración del PHB la temperatura de descomposición de la película es mayor. La eficiencia cuántica de las películas fue mayor que la del complejo aislado, lo que demuestra que el PHB además del ligando, favorece que el efecto antena se lleve a cabo más eficientemente y lograr la mejora en el proceso luminiscente.

El mismo grupo de investigación en el 2011⁵⁰, se prepararon películas transparentes de PMMA dopadas con dos complejos luminiscentes el diaquatrís(tenoiltrifluoroacetato)-europio(III) y el triaquatrís(acetilacetato)-terbio(III). Al irradiar las películas de Tb(III) con longitud de onda de 254 nm, observaron radiación de color verde y al irradiar con 366 nm, la luz resultó de color rojo, en ambos casos corresponden a las transiciones de los lantánidos utilizados en los complejos respectivamente. Además demostraron que las películas dopadas mejoraron contundentemente las propiedades fotoluminiscentes comparadas con la de los complejos por sí solos. Esto se puede deber a que la matriz polimérica también actúa como un colector de energía y la transfiere, a través de la interacción del oxígeno con el ion lantánido, para que este último la emita mediante las transiciones *f-f*.

Un trabajo sobre materiales fotoluminiscentes fue el realizado por Huang y col. en 2011⁵¹ que sintetizaron complejos de Eu(III) con ligandos del tipo fenantrolina. Posteriormente prepararon un material híbrido de este complejo con una matriz de sílica mediante el método sol-gel y evaluaron sus propiedades fotoluminiscentes, las cuales se vieron favorecidas al dopar el material con polímeros como el PMMA, polivinilpirrolidona y poli(vinilbutiral). Evidenciaron claramente que la emisión, el tiempo de vida media y la eficiencia cuántica, mostrada de cada uno de los materiales se vio favorecida, además se mejoró la estabilidad térmica comparada con el material híbrido sin polímero.

Otro ejemplo en el uso de materiales poliméricos como soportes, es el trabajo de Santos y col. que en el 2012⁵² sintetizaron complejos de Dy(III) con ligandos del tipo corroles, mediante una reacción de Diels-Alder e hicieron un estudio de la fluorescencia de los complejos en presencia de diferentes aniones como halogenuros, cianuro, acetato y fosfato ácido, con la finalidad de determinar su capacidad sensora aislados y en forma de película sobre PMMA. Los materiales sintetizados mostraron fluorescencia y resultaron sensores para todas las especies en estudio.

1.6 Hipótesis

Los complejos de Eu(III) y Tb(III) con **L1**, **L2** y **L3** y en película sobre PMMA, actúan como fluorosensores hacia Cu(II), Cr(III), Cd(II) y Zn(II).

1.7 Objetivos

1.7.1 Objetivo general

Determinar la capacidad sensora de **L1**, **L2** y **L3** y de sus complejos con Eu(III) y Tb(III) hacia Cu(II), Cr(III), Cd(II) y Zn(II) y preparación y caracterización de películas sobre una matriz de PMMA.

1.7.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar los ligandos **L1**, **L2**, **L3** y los complejos de **L2** y **L3** con Eu(III) y Tb(III).
2. Preparar y caracterizar las películas de los ligandos y sus complejos.
3. Evaluar las propiedades ópticas (fotoluminiscencia) de las películas.
4. Establecer la capacidad sensora de los compuestos hacia Cu(II), Cr(III), Cd(II) y Zn(II).
5. Determinar la capacidad sensora de las películas hacia Cu(II), Cr(III), Cd(II) y Zn(II).

Capítulo 2.

Metodología

2.1 Metodología General

1. Síntesis de **L1**, **L2** y **L3** mediante condensación de base de Schiff.
2. Síntesis de los complejos de **L2** y **L3** con Eu(III) y Tb(III) vía plantilla o directa.
3. Caracterización de los compuestos sintetizados mediante punto de fusión (pf), espectroscopia IR (IR) y de resonancia magnética de protón y carbono (RMN), análisis térmico y análisis elemental (AE).
4. Preparación de películas de **L1**, **L2**, **L3** y los complejos con Eu(III) y Tb(III) sobre PMMA mediante la técnica de evaporación o “*solvent casting*”.
5. Caracterización de las películas mediante espectrometría IR, UV-Vis, análisis térmico y microscopia electrónica de emisión de campo.
6. Estudio de las propiedades ópticas de las películas mediante a) la exposición bajo radiación UV con una lámpara de longitudes de onda de 254 y 366 nm y b) la obtención de los espectros de absorción y excitación-emisión.
8. Estudio de la capacidad sensora de **L1** con Cu(II), Cd(II) y Zn(II), mediante potenciometría y fluorometría.
9. Estudio de la capacidad sensora de **L2** y **L3** y sus complejos con Cu(II), Cr(III), Cd(II) y Zn(II) mediante fluorometría.
10. Estudio de la capacidad sensora de las películas, de los compuestos que la presentaron, mediante fluorometría.

2.2 Instrumentación

A continuación, se enlistan los equipos y materiales utilizados para la caracterización y estudio de los ligandos, complejos y materiales poliméricos (**Tabla 1**).

Tabla 1. Equipos y Ubicación

EQUIPO	INSTITUCIÓN	DEPARTAMENTO
Medidor de Punto de Fusión Electrothermal 9100	FCQ, UANL	Laboratorio de Química Industrial
Analizador Elemental Perkin Elmer Inst. Series II 2400 CHNS-O	FCQ, UANL	Laboratorio de Materiales III
Analizador Elemental Carlo-Elba, modelo EA1108 CHNS-O	Universidad de Valencia	SCSIE
Lámpara UV Entela, UVP Upland, CA 91786, U.S.A. 8W Modelo UVLMS- 38. 115V, 60 HZ, 0.16 AMPS	FCQ, UANL	Laboratorio de Química Industrial
Espectrofotómetro UV-Vis 3000 Hanover	PARC CIENTIFIC, UV	Instituto de Ciencia Molecular
Espectrofotómetro UV- Vis Perkin Elmer L2	FCQ, UANL	Laboratorio de Biofarmacia
Espectrofotómetro UV- Vis Shimadzu UV1800	FCQ, UANL	Laboratorio de Materiales I
Espectrofotómetro UV- Vis Varian CARY 100	FCQ, UANL	Laboratorio de Electroquímica
Espectrofotómetro de IR-FT Nicolet 550 Magna-IR Spectrometer	FCQ, UANL	Laboratorio de Química Industrial
Espectrofotómetro de Luminiscencia Perkin Elmer LS55	FCQ, UANL	Laboratorio de Biología Molecular
Espectrofotómetro de Luminiscencia PTI GL-3300	PARC CIENTIFIC, UV	Instituto de Ciencia Molecular
Sonoelectrodo	FCQ, UANL	Laboratorio de Química Industrial
Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo	FCQ, UANL	Laboratorio de Caracterización Microestructural de Materiales Avanzados
Resonancia Magnética Nuclear, Bruker Advanced de 300, 400 y 500 MHz.	Universidad de Valencia	SCSIE

EQUIPO	INSTITUCIÓN	DEPARTAMENTO
Esquire 3000 Bruker	Universidad de Valencia	SCSIE
Analizador Térmico Simultáneo Linseis, STA PT1600 HP	FIME, UANL	CIDET
<ul style="list-style-type: none"> • Potenciómetro (pHmetro) Crison micro pH 2000 • Electrodo de vidrio Orión mod. 91-01 • Electrodo de referencia Ag/AgCl en NaCl 0.5 M Modelo Ingold. • Celda termostataada Vaso de vidrio pyrex (Ingold) con camisa termostataada y volumen aproximado de 70 mL • Termostato Frigiterm-30 JP Selecta • Agitador magnético Crison microstirrer 2038 	PARC CIENTIFIC, UV	Instituto de Ciencia Molecular

2.3 Disolventes

A continuación, se enlistan los disolventes empleados para la síntesis de los compuestos, pruebas de solubilidad, purificación, etc. (**Tabla 2**).

Tabla 2. Disolventes empleados en la síntesis de los compuestos.

DISOLVENTE	PUREZA	CASA COMERCIAL
Acetona	99.9%	Aldrich
Acetonitrilo	99.9%	CHROMANORM
Cloroformo	99.5%	Scharlau
Diclorometano	99.9%	Scharlau
Etanol	99.8%	AnalR NORMAPUR
Metanol	99.9%	Scharlau
Acetato de Etilo	99.9%	DEQ
Tetrahidrofurano	99.9%	Aldrich

Para la caracterización mediante ^1H RMN y ^{13}C RMN, se emplearon disolventes deuterados (**Tabla 3**).

Tabla 3. Disolventes deuterados.

DISOLVENTE	CASA COMERCIAL
Acetonitrilo-d3 (99.80% D)	Euriso-top
Cloroformo-d1 (99.80% D)	Euriso-top
Metanol-d3 (99.96% D)	Euriso-top
Agua-d2 (99.90% D)	Euriso-top

2.4 Reactivos

Todos los reactivos utilizados en la síntesis de precursores, ligandos y complejos (**Tabla 4**) fueron adquiridos de casas comerciales y sin previa purificación.

Tabla 4. Reactivos empleados en la síntesis de los compuestos

REACTIVO	CASA COMERCIAL
2,6-(dimetanol)piridina 98%	Aldrich
Tribromuro de fosforo 99%	Aldrich
Salicilaldehído 98%	Acros Organic
Hidróxido de sodio 99%	DEQ
Fierro	DEQ
Ácido clorhídrico 99.8%	Fermont
2-nitrobenzaldehído 98%	Aldrich
Etilendiamina 98%	Aldrich
Tris-(2-aminoetil)amina 96%	Aldrich
1,3-diamino-2-propanol 98%	Aldrich
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 99.9%	Aldrich
$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 99.9%	Aldrich
Carbonato de potasio	Aldrich
Cloruro de tosilo	Aldrich
HBr/HOAc	Aldrich
HCl/Dioxano	Aldrich
Borohidruro de sodio	Aldrich

2.5 Síntesis de precursores

2.5.1 Síntesis de 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina (L)

El precursor **L** se sintetizó según lo reportado por Rodríguez y col.⁵³ mediante una condensación de Williamson entre un dihalógeno y el alcóxido del salicilaldehído,

Figura 5.

Se disolvieron 92.00 mmol de NaOH en H₂O y se adicionó a una disolución de 92.00 mmol de salicilaldehído en EtOH. La disolución resultante se calentó durante 10 minutos, se añadió a continuación 46.00 mmol de 2,6-bis(bromometil) piridina en 50 mlde EtOH. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 4 horas y bajo atmósfera de N₂. El precipitado obtenido se filtró, se lavó con agua y se recristalizó en una mezcla de éter etílico-cloroformo.

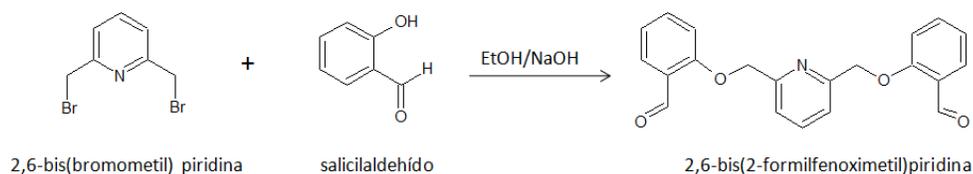


Figura 5. Síntesis de L

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

El precursor ABT se sintetizó según el procedimiento reportado por Elizondo y col.⁵⁴, el cual consiste en una condensación entre el 2-aminobenzaldehído y la tris-(2-aminoetil)amina (TREN), **Figura 6**.

A una disolución de 20.0 mmoles de 2-aminobenzaldehído en 20 mL de MeOH, se añadieron 7.0 mmoles de TREN. La reacción fue llevada a cabo a temperatura ambiente y con agitación durante 30 minutos, hasta la obtención de un sólido color amarillo, el cual se filtró a vacío y se purificó mediante recristalización utilizando CH₃CN como disolvente.

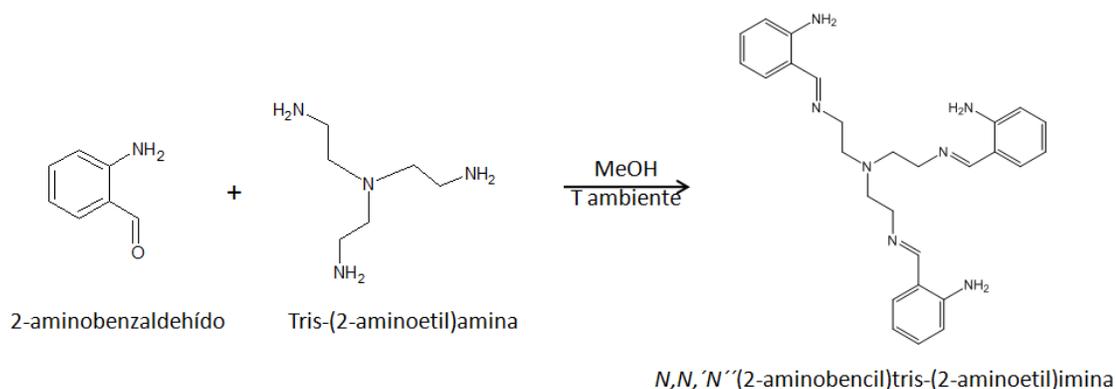


Figura 6. Síntesis de ABT

2.5.3 Síntesis de 6-(2-aminoetil)-3,6,9-triaza-1(2,6)-piridinaciclodecafano (Pytren)

El precursor Pytren se sintetizó según el procedimiento reportado por González y col.⁴⁸, que se lleva a cabo en tres pasos de reacción **Figura 7**, a) una tosilación, que consiste en la protección de las aminas primarias del TREN con el grupo tosilo (*p*-toluensulfonilo), b) la ciclación, que ocurre al reaccionar la poliamina de cadena abierta *N*-tosilada con un reactivo que posee en los extremos buenos grupos salientes frente a la reacción de sustitución nucleófila y finalmente c) detosilación, que consiste en la desprotección de las aminas tosiladas convirtiéndolas en aminas primarias.

a) Tosilación

En un matraz se introducen 6 g (41.00 mmol) de TREN disueltos en 400 mL de THF y 17 g (125.10 mmol) de K₂CO₃ disuelto en 200 mL de H₂O. Se adiciona gota a gota durante una h 24.16 g (123.1 mmol) de TsCl disuelto en 200 mL de THF y se mantiene en agitación durante 24 h. Se separa la fase orgánica y se elimina el disolvente hasta sequedad. El residuo se somete a reflujo de EtOH y el sólido obtenido se filtra y se lava con EtOH.

b) Ciclación

En un matraz se introducen 8 g (13.15 mmol) de la poliamina tosilada T1, junto con 18.16 g (131.40 mmol) de K₂CO₃ en 450 mL de CH₃CN seco. Se adiciona lentamente sobre esta suspensión, una disolución de 3.48 g (12.89 mmol) de 2,6-

bis(bromometil)piridina en 50 mL de CH₃CN seco. La mezcla se sometió a reflujo bajo atmósfera de N₂ durante 24 h. El sólido obtenido se filtra, lavando con CH₃CN seco caliente y al líquido filtrado se elimina el disolvente, obteniéndose un aceite que se somete a un reflujo de etanol para dar un sólido blanco que se filtra.

c) Detosilación

En un matraz de fondo redondo se introducen 4.16 g (5.83 mmol) del receptor tosilado T2 con una mezcla de 222.6 mL de HBr/HOAc y 20.98 g (222.96 mmol) de fenol (PhOH). Se sometió a reflujo a 90 °C durante 24 h. Se detiene el calentamiento y se deja enfriar. El sólido obtenido se filtra y lava con una mezcla de EtOH/CH₂Cl₂ (1:1 v/v) obteniéndose el precursor **Pytren** como su sal de bromohidrato.

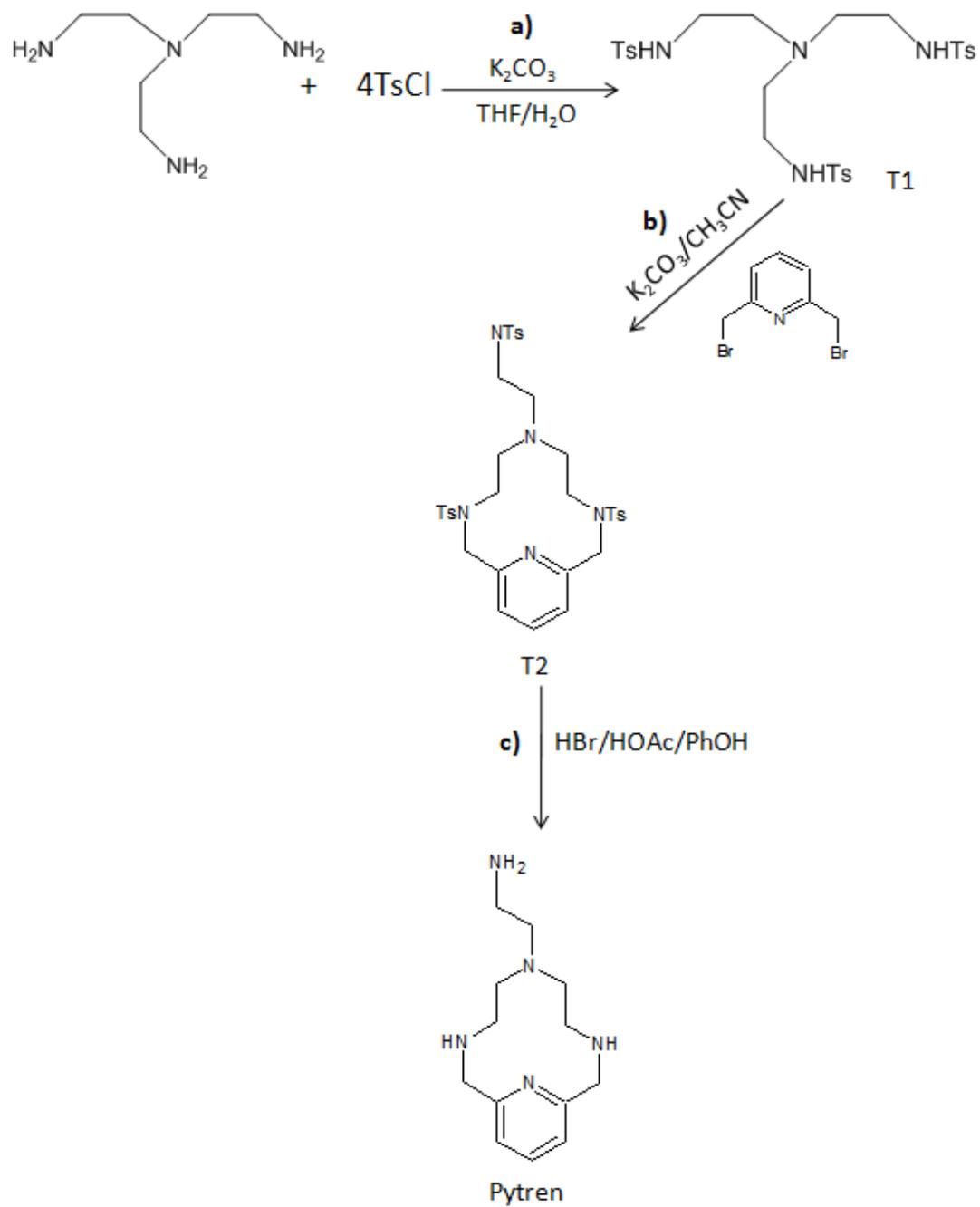


Figura 7. Síntesis de Pytren

2. 6 Síntesis de ligandos

2.6.1 Síntesis de 2,6-bis[4-(3,6,9-triazo-1(2,6)piridinaciclodecifan-6-il)-2-azabutil-2-formilfenoximetil]piridina (L1)

A una disolución a reflujo y atmósfera de N₂ de 0.72 g de **Pytren** en 160 mL de EtOH seco, se adicionó gota a gota una disolución de 0.5 g de **L** en 80 mL de MeOH seco. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 10 h. Se apagó el calentamiento y una vez que se llevó a temperatura ambiente, se añadió NaBH₄ en exceso, la reacción se dejó en agitación durante 10 h. Se realizó una separación con CH₂Cl₂:H₂O. El aceite amarillo pálido resultante se purificó como **L1 (Figura 8)**, posteriormente se precipitó en forma de sal hidrociorada con HCl/dioxano.

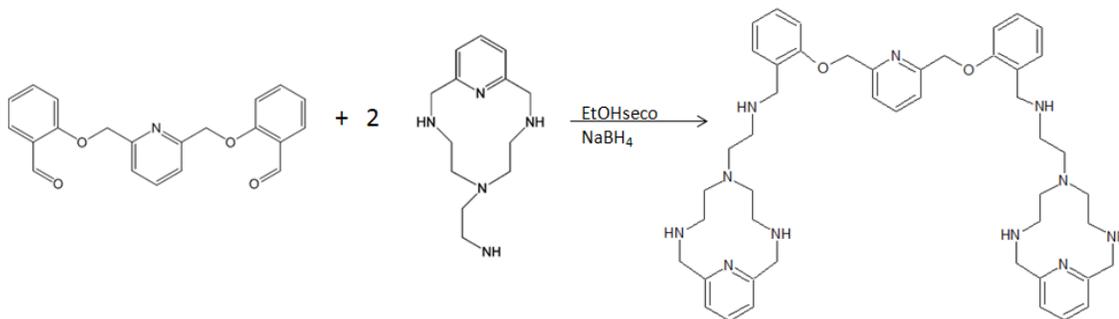


Figura 8. Síntesis de L1

2.6.2 Síntesis de 2[3,21-dioxa-6,9,12,15,18-pentaaza-4,10,17,20-tetrabenzopiridinaciclohexadecafano]-1-aminobenciltris-(2-aminoetil)imina (L2)

La síntesis de **L2** se llevó a cabo a reflujo entre una disolución de **L** y otra de **ABT**, ambas en CH₃CN seco, mediante el siguiente procedimiento: Se mezclan 12 mL de una disolución de 0.0434 g (0.1250 mmoles) de **L**, con 25 mL de una disolución de 0.0569 g (0.1250 mmoles) de **ABT** (gota a gota). La mezcla de reacción se deja a reflujo con agitación magnética durante 24 h bajo atmósfera de nitrógeno. En la **Figura 9**, se muestra el esquema de reacción.

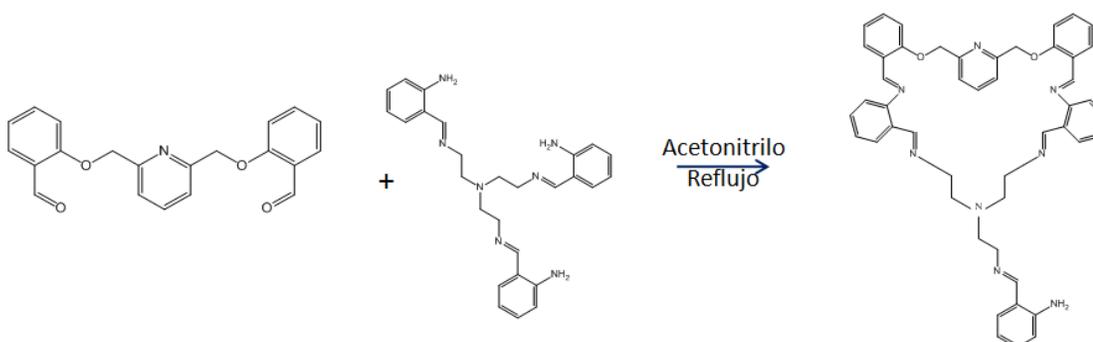


Figura 9. Síntesis de **L2**

El sólido obtenido se separó, se lavó con CH₃CN y fue secado a vacío. El ligante **L2** se obtuvo como un sólido color beige, con punto de fusión de 128°C y con un rendimiento del 85%.

2.6.3 Síntesis de la 2,6-bis[2-(1,3-diamino-2-propil)-2-azaetil-2-formilfenoximetil]piridina (**L3**)

Para la síntesis de **L3** se hizo reaccionar una disolución de **L** y otra de **DP**, ambas en MeOH y a reflujo, mediante el siguiente procedimiento: Se mezclan 60 mL de una disolución de 0.0434 g (0.1250 mmoles) de **L**, con 15 mL de una disolución de 0.1110 g (0.1250 mmoles) de **DP**. La mezcla de reacción se deja a reflujo con agitación magnética durante 4 h. En la **Figura 10**, se muestra el esquema de reacción.

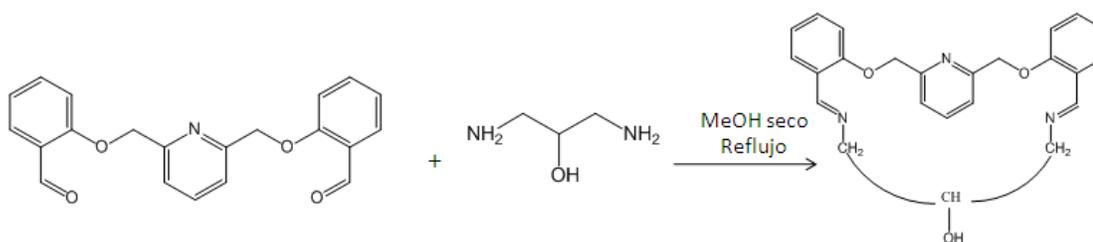


Figura 10. Síntesis de **L3**

El sólido obtenido se separó, se purificó con CH₃CN y fue secado a vacío. El ligante **L3** se obtuvo como un sólido color blanco, con punto de fusión de 176-178°C y con un rendimiento del 87%.

2. 7 Síntesis de complejos

2.7.1 Síntesis de 2[3,21-dioxa-6,9,12,15,18-pentaaza-4,10,17,20-tetrabenzo-23-piridinaciclohexadecafano]-1-aminobenciltris-(2-aminoetil)imina Ln(III) (Ln= Eu, Tb) (L2Eu y L2Tb)

La síntesis se realizó en relación 1:1:1 [L:ABT:Ln(III)], en el caso de los iones lantánidos se partió de la sal de nitrato correspondiente. El esquema de reacción se puede observar en la **Figura 11** y a continuación se describe el procedimiento:

Se disolvieron por separado 0.0434 g (0.1250 mmoles) de **L** en 5.0 mL de CH₃CN, y 0.0546 g de Tb(NO₃)₃·5H₂O o 0.0535 g de Eu(NO₃)₃·5H₂O, equivalentes a 0.1250 mmoles en 2.0 mL de CH₃CN. Ambas disoluciones se mezclaron en un matraz bola de 50 mL y se pusieron en agitación durante 10 minutos a temperatura ambiente. Por otra parte se preparó una disolución de 0.0569 g (0.1250 mmoles) de **ABT** en 12.0 mL de CH₃CN, la cual se fue añadiendo gota a gota durante 20 minutos al matraz anterior. La mezcla se dejó reaccionar durante 4 h y se obtuvo una disolución color naranja con un sólido del mismo color y que fue similar en los tres complejos. Se separó el sólido obtenido y se secó a vacío, se purificó con MeOH y se secó nuevamente a vacío. Se obtuvieron los porcentajes de rendimiento (96% para L2Eu y 94% para L2Tb) y se caracterizaron los complejos.

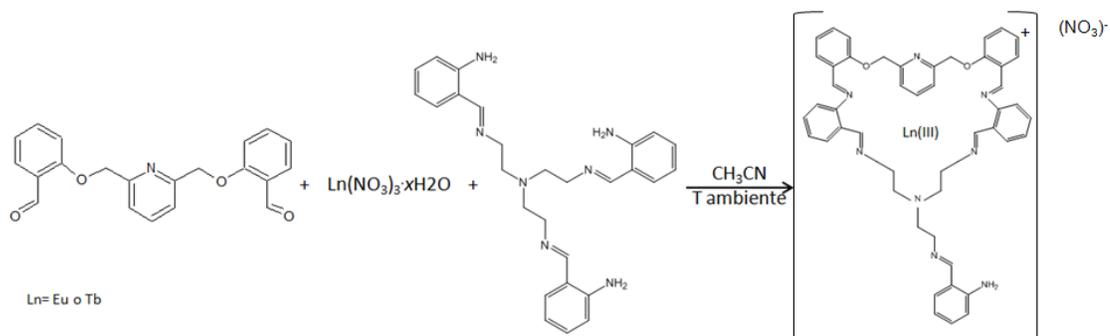


Figura 11. Síntesis de los complejos de **L2**

2.5.6 Síntesis de 2,6-bis[2-(1,3-diamino-2-propil)-2-azaetil-2-formilfenoximetil]piridina Ln(III) (Ln= Eu, Tb) (**L3Eu** y **L3Tb**)

La síntesis se puede observar en la **Figura 12**, esta se realizó en relación 1:1:1 (**L:DP:Ln(III)**), en el caso de los iones lantánidos se partió de la sal de nitrato correspondiente. A continuación se describe el procedimiento:

En un matraz bola de 50 mL, se mezclaron disoluciones a partir de 0.0434 g (0.1250 mmoles) de **L** en 5.0 mL de CH₃CN y 0.0546 g de Tb(NO₃)₃·5H₂O o 0.0535 g de Eu(NO₃)₃·5H₂O (0.1250 mmoles) en 2.0 mL de CH₃CN. La mezcla de reacción se agitó durante 10 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente se añadió al matraz gota a gota durante 20 minutos, una disolución de 0.0111 g (0.1250 mmoles) de **DP** en 12.0 mL de CH₃CN y se dejó reaccionar durante 4 h. En los dos casos los productos de reacción resultaron sólidos de color amarillo oscuro, los cuales se secaron a vacío y purificaron en CH₃CN.

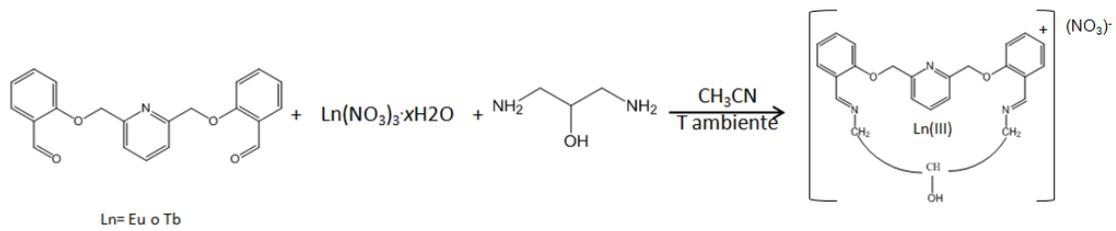


Figura 12. Síntesis de los complejos de L3.

2.8 Estudio de la capacidad sensora hacia iones metálicos

Se realizó el estudio de la capacidad sensora hacia Cu(II), Cr(III), Zn(II) y Cd(II) con **L2** y sus complejos, para los complejos de **L3** no fue posible realizarlo dado que estos no fueron solubles en los disolventes más comúnmente utilizados. Por otra parte, para **L1** también se realizó mediante la evaluación de las constantes de formación de los complejos.

2.8.1 Estudio de L2, L2Eu, L2Tb y L3 con Cu(II), Cr(III), Zn(II) y Cd(II)

Se prepararon disoluciones 4×10^{-5} M de **L2**, **L2Eu** y **L2Tb** en MeOH y **L3** en CHCl₃. Se añadieron cantidades estequiométricamente conocidas de disoluciones, en MeOH o CHCl₃ de Cu(ClO₄)₂, Cr(NO₃)₃, CdCl₂ o Zn(ClO₄)₂. Entre cada una de las adiciones, se obtuvieron los espectros de ultravioleta y emisión.

2.8.2 Estudio de L1 con Cu(II), Zn(II) y Cd(II)

La interacción de **L1** con los iones metálicos, se estudió por potenciometría, espectroscopia de fluorescencia y UV-visible en H₂O desionizada.

2.8.2.1 Estudio potenciométrico

Las valoraciones potenciométricas se realizaron a temperatura constante de 298.1 ± 0.1 K. La fuerza iónica del medio se mantuvo constante, utilizando una disolución de NaCl 0.15 M. Los experimentos se mantuvieron con agitación continua y bajo atmósfera inerte de Ar, de la que se eliminaron previamente trazas de CO₂ y O₂. El contacto entre la disolución problema y el puente salino de NaCl 0.5M, se realizó mediante un capilar en forma de J.

Las constantes de estabilidad de un sistema en equilibrio, pueden determinarse si se conocen las concentraciones en el equilibrio de todas las especies presentes en la disolución, esto no es posible, pero se puede relacionar la concentración de uno de los componentes del sistema con las constantes de estabilidad y las concentraciones iniciales del sistema. Se mide la diferencia de potencial entre un electrodo de referencia de potencial conocido y otro electrodo cuyo potencial sea función de la concentración de la especie correspondiente. La concentración de los iones hidrógeno H⁺ puede medirse con un electrodo de vidrio en disolución acuosa, en aquellos sistemas donde existan especies protonables, como **L1**.

Posteriormente se hace un tratamiento de los datos con el programa HYPERQUAD⁵⁵, en el que debe introducirse un modelo de un sistema en equilibrio, sobre el cual el programa refina los resultados. Aquí se obtienen las constante de

estabilidad de la formación de los complejos y las constantes de protonación del ligando.

Finalmente se introducen los datos de las constantes obtenidas en el programa HYSS⁵⁶, para obtener los diagramas de distribución de las distintas especies formadas.

2.8.2.2 Estudio de fluorescencia y ultravioleta

Se obtuvieron los espectros de fluorescencia y ultravioleta de una disolución de **L1** 3.5×10^{-5} M en H₂O desionizada en un rango de pH de 2-11, en ausencia y en presencia de cada uno de los iones metálicos a evaluar, en relación M:L 1:1, 2:1 y 3:1 en una concentración de 2.5×10^{-3} M, utilizando como sales Cu(ClO₄)₂, CdCl₂ o Zn(ClO₄)₂.

2.9 Preparación de películas

Se prepararon, mediante “*solvent casting*” las películas poliméricas de cada uno de los compuestos obtenidos, en una relación del 10% de compuesto respecto al PMMA, todos en CHCl₃ y evaporando a 60 °C en una estufa de temperatura controlada.

Posteriormente se obtuvieron los espectros de IR, fluorescencia y UV de las películas, así como un estudio por microscopia electrónica de barrido para conocer la relación microestructural del material obtenido.

Capítulo 3. Discusión de Resultados

3.1 Discusión de resultados

A continuación se discuten los resultados derivados por una parte, de las técnicas utilizadas para la caracterización de los compuestos sintetizados y de las películas poliméricas, así como del estudio de la capacidad sensora en disolución de **L1**, **L2**, **L2Eu** y **L2Tb** y **L3** hacia Cu(II), Cr(III), Cd(II) y Zn(II).

3.1.1 Síntesis de precursores

La síntesis y caracterización de los precursores sintetizados, se explica brevemente, los resultados se comparan con lo reportado en bibliografía. Los ligandos sintetizados son

- 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina (**L**)
- *N,N,N'*(2-aminobencil)tris-(2-aminoetil)imina (**ABT**)
- 6-(2-aminoetil)-3,6,9-triaza-1(2,6)-piridinaciclodecafano (**Pytren**)

Caracterización de L

El precursor **L** (**Figura 13**) se obtuvo como un sólido blanco, con rendimiento del 65% y *pf* de 141-142 °C. Los resultados de AE son congruentes con la fórmula molecular de C₂₁H₁₇NO₄. Experimental (teórico): 72.25 (72.61) %C, 4.67 (4.94) %H y 4.23 (4.03) %N; lo que coincidió por lo reportado en bibliografía.⁵³ Además se obtuvo un espectro de ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz), δH (ppm): 10.57-10.56 (d, *J*= 10.56 Hz, 2H), 7.90-7.84 (m, 1H), 7.82-7.78 (dd, *J*= 7.80 Hz, 2H), 7.26-7.06 (m, 8H), 5.35 (s, 4H). La caracterización realizada, nos indica la integridad del compuesto.

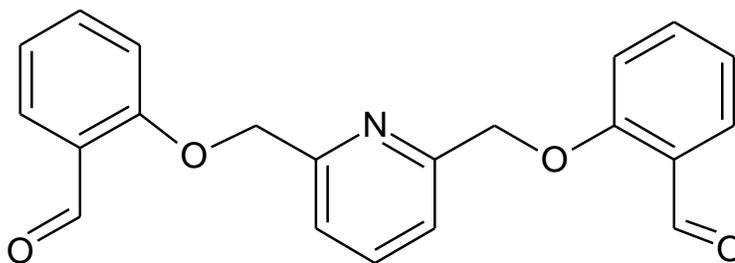


Figura 13. 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina (**L**).

Caracterización de ABT

Se sintetizó el precursor **ABT** (**Figura 14**) y se obtuvo como un sólido cristalino de color beige, con rendimiento del 87% y pf de 144 °C. Los resultados de AE con la fórmula molecular de $C_{27}H_{33}N_7$. Experimental (teórico): 71.02 (71.18) %C, 7.82 (7.30) %H y 22.40 (21.52) %N. Los resultados obtenidos coinciden por lo reportado en bibliografía.⁵⁴

Figura 14. *N,N,N'*-(2-aminobencil)tris-(2-aminoetil)imina (**ABT**).

Caracterización de Pytren

El precursor **Pytren (Figura 15)** se obtuvo como un sólido blanco, con rendimiento del 85% y pf de 201-203 °C. Los resultados de AE son consistentes con la fórmula molecular, $C_{13}H_{23}N_5$. Experimental (teórico): 27.9 (27.3) %C, 5.1 (4.7) %H y 11.9 (12.2) %N. Espectroscopia de 1H RMN (D_2O , 300 MHz), δH (ppm): 7.95 (t, $J = 8$ Hz, 1H), 7.44 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 4.63 (s, 4H), 3.29-3.21 (m, 6H), 3.02 (t, $J = 7$ Hz, 2H), 2.92 (t, $J = 5$ Hz, 4H). Los resultados coinciden con lo reportado en bibliografía,⁴⁸ lo que indica la integridad del producto

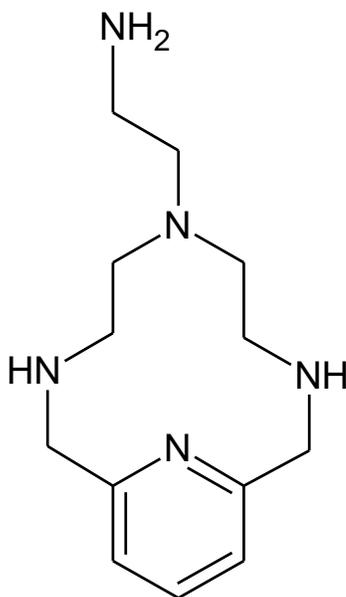


Figura 15. 6-(2-aminoetil)-3,6,9-triaza-1(2,6)-piridinaciclodecafano (**Pytren**).

3.2 Síntesis y caracterización de ligandos

3.2.1 Síntesis y Caracterización del Ligando 2,6-bis[4-(3,6,9-triazo-1(2,6)piridinaciclodecafan-6-il)-2-azabutil-2-formilfenoximetil]piridina (L1)

El compuesto **L1** (**Figura 16**) se obtuvo como un aceite de color amarillo que se purificó haciéndolo pasar a través de una columna de sílice. Posteriormente **L1**, se precipitó en forma de sal de hidrocloreuro con porcentaje de rendimiento del 83%.

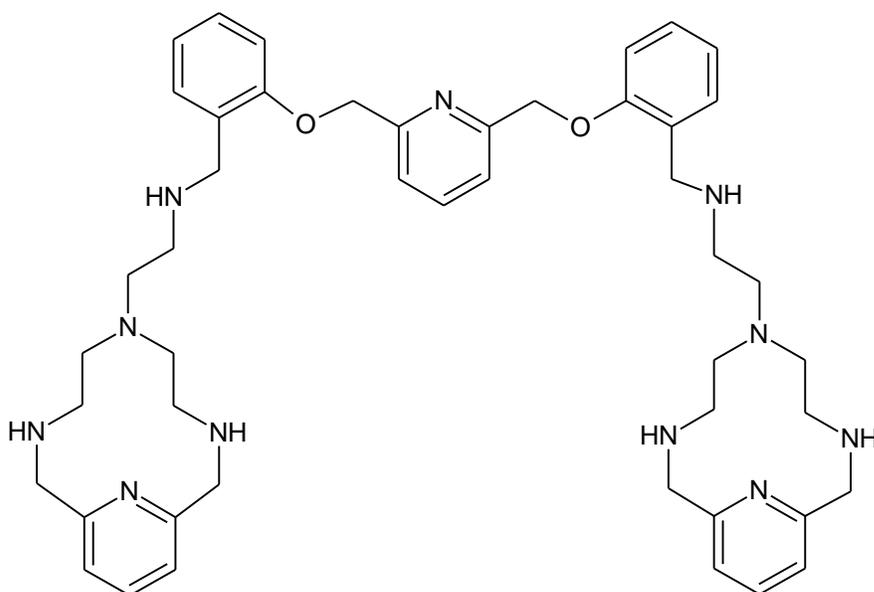


Figura 16. 2,6-bis[4-(3,6,9-triazo-1(2,6)piridinaciclodecafan-6-il)-2-azabutil-2-formilfenoximetil]piridina (**L1**).

En el espectro de ^1H RMN (**Figura 17**) del macrociclo **L1** en D_2O , se detectan señales para 15 tipos de protones con diferentes ambientes químicos, la integración de las señales se ajusta a los 49 protones esperados con base en la fórmula molecular propuesta $\text{C}_{47}\text{H}_{49}\text{N}_{11}\text{O}_2$. En la **Tabla 5** se muestran los desplazamientos químicos y tipo de protones. A frecuencias bajas se observan los protones pertenecientes a los grupos metilenos, protones alifáticos que se encuentran unidos a los anillos aromáticos o piridínicos. Por ejemplo 5.6 ppm se observa la señal perteneciente a los protones bencílicos que integra para 4 y como singulete ya que no tiene protones vecinos próximos; a 4.65 y 4.4 ppm se encuentran los protones bencílicos y unidos a un grupo amino, que están más apantallados que H9 y por lo tanto se desplazan a frecuencias menores y la señal está como singulete ya que no tiene protones vecinos próximos. A frecuencias altas se encuentran los diferentes tipos de protones pertenecientes a los anillos aromáticos y finalmente los correspondientes a los anillos piridínicos. A 8.4-8.5 ppm se tiene una señal triplete perteneciente al protón de la piridina central y a 7.95 el protón de los anillos piridínicos del grupo escorpiando también con una multiplicidad de tres por los protones vecinos. Los protones de los anillos aromáticos se encuentran en una señal multiplete debido a que están traslapados por la cantidad de protones presentes, la señal integra para el total de protones propuestos para la molécula. Se puede observar que en el espectro no aparecen señales asignables a la señal del protón de aldehído $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ del precursor **L** o de $\text{O}-\text{H}$, provenientes de **L** reducido con NaBH_4 , lo que indica que la condensación se llevó a cabo.

Las asignaciones anteriores al espectro de **L1**, se corroboraron con los resultados de los espectros de ^1H -RMN de PyTren (Página 50) y del obtenido de **L** reducido con NaBH_4 , resultados de **L** reducido (CDCl_3 , 300 MHz), δH (ppm): 7.90-7.80 (m, 1H), 7.50-7.75 (dd, $J = 7.81$ Hz, 2H), 6.80-7.01 (m, 8H), 5.45 (s, 4H).

Por otro lado, González y col.⁴⁸ en su trabajo del 2013, reportan un ligando similar a **L1** (Página 21, esquema 28), resultados del espectro de ^1H -RMN (D_2O , 300 MHz), δH (ppm): 7.64 (t, $J = 8$ Hz, 2H), 7.63 (t, 1H), 8.03 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 7.13 (d, $J = 8$ Hz, 4H), 4.32 (s, 8H), 4.18 (s, 4H), 3.16-3.11 (m, 4H), 2.96-2.85 (m, 12H), 2.65-2.62 (m, 8H). Donde observamos que el desplazamiento hacia frecuencias altas que ocurre en el espectro de **L1**, comparándolo con este ligando, se puede deber a que al tener en **L1** más grupos aromáticos y grupos éter, existe un menor apantallamiento en los protones, por todo lo demás, los protones coinciden en el orden de aparición con el reportado.

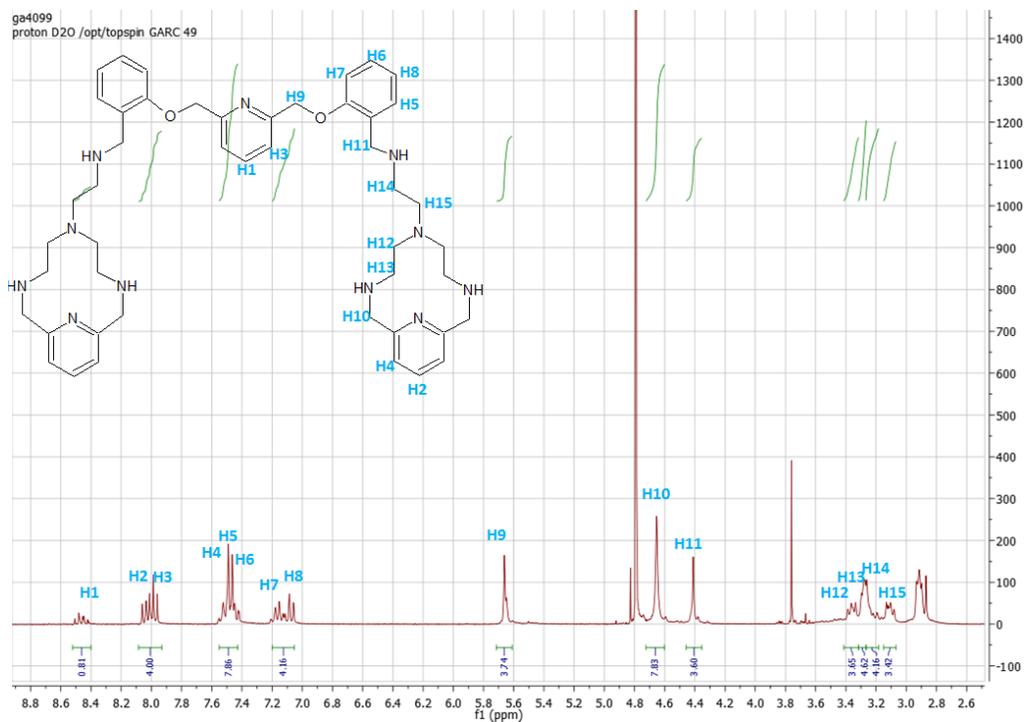


Figura 17. Espectro de ^1H RMN de L1.

Tabla 5. Resultados de ^1H RMN en óxido de deuterio del macroligante L1.

Tipo de protón	$\delta(\text{ppm})$	Tipo de protón	$\delta(\text{ppm})$	Tipo de protón	$\delta(\text{ppm})$
1	8.4-8.5 (dt, $J=8.46$ Hz, 1H, H-Py)	6	7.4-7.6 (m, 2H, H-Ar)	11	4.4 (s, 4H, H-CH-Ar)
2	7.95-8.05 (m, 2H, H-Py)	7	7.05-7.20 (m, 2H, H-Ar)	12	3.35-3.40 (dd, $J=3.36$ Hz, 4H, H-CH-N-R)

3	7.95-8.05 (m, 2H, H-Py)	8	7.05-7.20 (m, 2H, H-Ar)	13	3.25-3.30 (dd, $J= 3.36$ Hz, 4H, H-CH-N-R)
4	7.4-7.6 (m, 4H, H-Py)	9	5.6 (s, 4H, H-CH-Py)	14	3.15-3.20 (dd, $J= 3.37$ Hz, 4H, H-CH-NH)
5	7.4-7.6 (m, 2H, H-Ar)	10	4.65 (s, 8H, H-CH-Py)	15	3.10-3.15 (dt, $J= 3.12$ Hz, 4H, H-CH-NH)

El espectro de ^{13}C RMN (Figura 18) de L1 en agua deuterada, se detectan señales para 19 tipos de carbonos. En la Tabla 6 se muestran los desplazamientos químicos y tipo de carbonos. A campos bajos se encuentran los carbonos pertenecientes a los anillos piridínicos y aromáticos y a campos altos los asignados los grupos alifáticos. En el espectro no aparecen señales asignables a carbono de grupo aldehído del precursor L o de C-O-H, provenientes de L reducido con NaBH_4 , lo que indica que la condensación ocurrió.

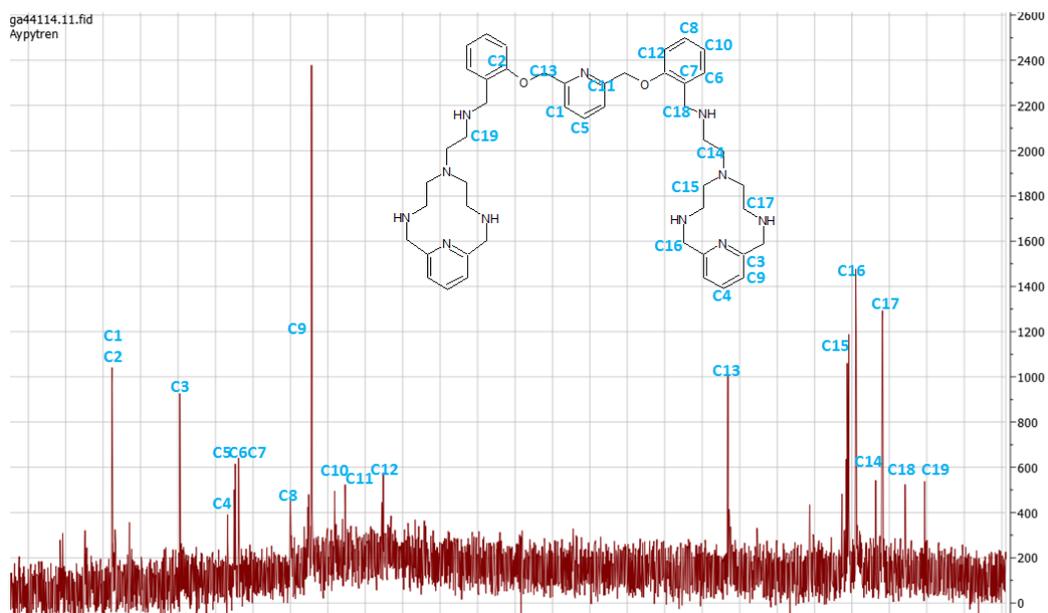


Figura 18. Espectro de ^{13}C RMN de L1.

Tabla 6. Resultados de ^{13}C RMN en óxido de deuterio del macroligante **L1**.

Tipo de carbono	$\delta(\text{ppm})$	Tipo de protón	$\delta(\text{ppm})$
1, 2	148-149	12	113
3	140	13	66
4, 5, 6, 7	133-134	14	48
8	124	15, 16	49-51
9	122	17	46
10	119	18	43
11	117	19	40

El espectro de masas FAB^+ de L1 en forma de sal (**Figura 19**) confirma la presencia de los dos grupos **Pytren** enlazados al precursor **L**, ya que muestra un pico con valor de m/z de 815.5 correspondiente al macroligando protonado $[\text{L1}+\text{H}]^+$. También se encuentra otra fragmentación a m/z de 407.5 que corresponde al macroligando diprotonado $[\text{L1}+2\text{H}]^{2+}$. El resto de las fragmentaciones se encuentran asociadas a la partición de la molécula con los hidrocloruros asociados.

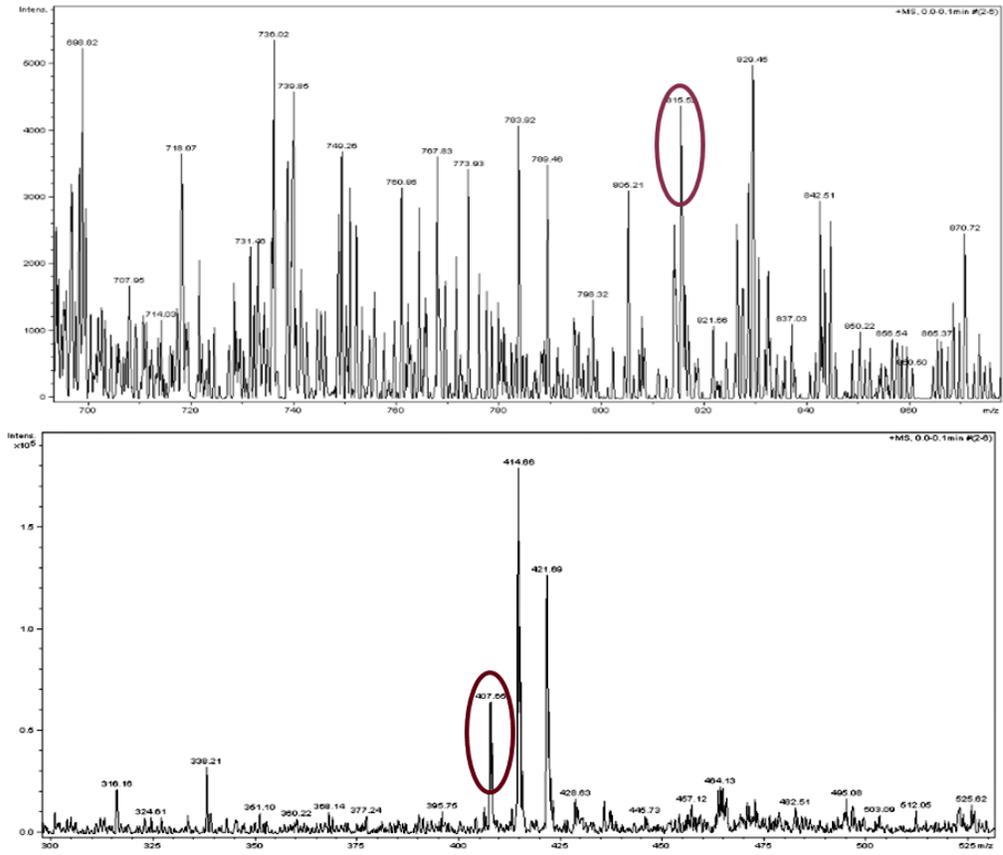


Figura 19. Espectro de masas FAB⁺ de L1.

3.2.2 Síntesis y caracterización de 2[3,21-dioxa-6,9,12,15,18-pentaaza-4,10,17,20-tetrabenzo-23-piridinaciclohexadecafano]-1-aminobenciltris-(2-aminoetil)imina (L2)

Se obtuvo un sólido de color amarillo claro, el cual se identificó como **L2 (Figura 20)**.

Figura 20. 2[3,21-dioxa-6,9,12,15,18-pentaaza-4,10,17,20-tetrabenzo-23-piridinaciclohexadecafano]-1-aminobenciltris-(2-aminoetil)imina (**L2**).

Los resultados del análisis elemental se muestran en la **Tabla 7**, en donde se puede observar que los datos experimentales coinciden con la fórmula molecular propuesta $C_{50}H_{54}N_8O_4$, en esta se incluyen dos moléculas de metanol, las cuales se pueden deber al disolvente utilizado en la reacción y que con la operación de secado previo al análisis no se logró eliminar.

Tabla 7. Resultados del AE del macroligando **L2** % experimental (% teórico).

Compuesto	Fórmula	Análisis Elemental		
		%C Exp (teórico)	%H Exp (teórico)	%N Exp (teórico)
L2·2MeOH	$C_{50}H_{54}N_8O_4$ Masa molecular= 830.00g/mol	72.29 (72.71)	H 6.51 (6.68)	13.49 (13.85)

El espectro de IR-ATR de **L2** (**Figura 21**) muestra en la región comprendida entre los $3250-3450\text{ cm}^{-1}$ una banda que puede ser asignada a las vibraciones de tensión $\nu(\text{OH})$ de las moléculas de metanol asociadas a la estructura, la cual puede encontrarse traslapada con la correspondiente a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica $\nu(\text{NH})$ de amina primaria. En torno a los 2920 y 2850 cm^{-1} se observan bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CH})$ de los grupos metilenos. La señal próxima a los 1631 cm^{-1} es característica de las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ de grupos imino; la banda alrededor de 1596 cm^{-1} puede atribuirse a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ de grupos piridínicos y la localizada a 1237 cm^{-1} a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ de grupos éter. La ausencia de la señal del grupo carbonilo proveniente del precursor **L** y la presencia de la correspondiente al grupo imino sugiere

que la condensación se llevó a cabo. En la **Tabla 8** se condensa la información obtenida del espectro de **L2** así como de los precursores **L** y **ABT** para fines de comparación.

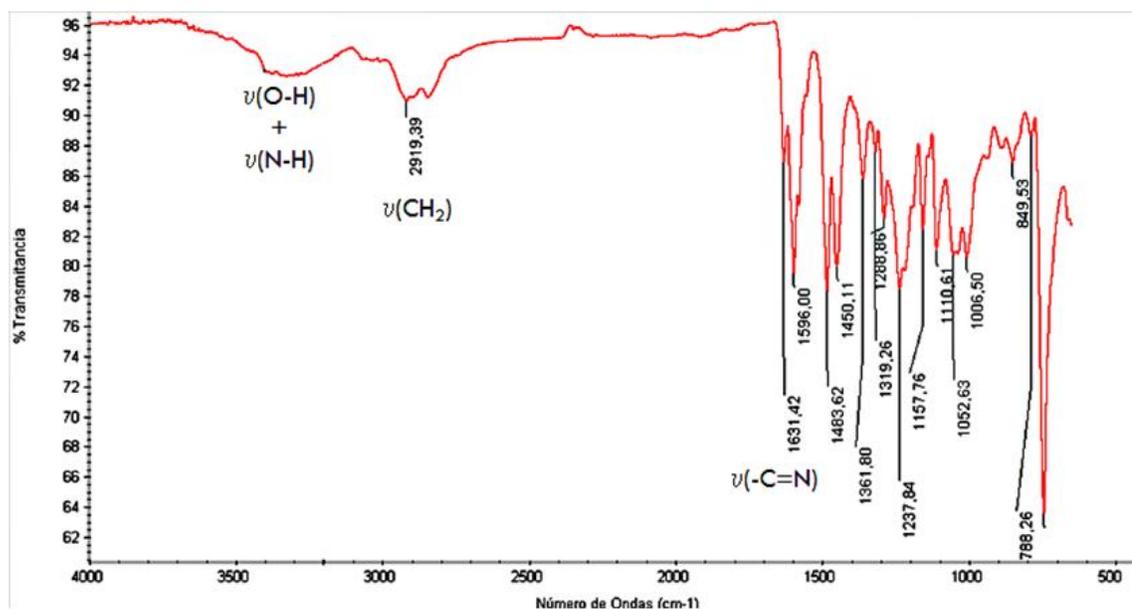


Figura 21. Espectro de IR de **L2**.

Tabla 8. Asignación de bandas principales de los espectros IR de los compuestos **L**, **ABT** y **L2**.

Compuesto	Grupos funcionales (ν , cm^{-1})					
	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$	$\nu(\text{C=N})_{\text{im}}$	$\nu(\text{C-O-C})$
L	-----	-----	1683	1596	-----	1237
ABT	3428	-----	-----	-----	1630	-----
L2	3250-3450		-----	1596	1631	1237

En el espectro de ^1H RMN (**Figura 22**)⁵⁷ de **L2** en CH_3Cl deuterado, se detectan señales para 25 tipos de protones con diferentes ambientes químicos, la integración de las señales se ajusta a los 54 protones esperados con base en la fórmula molecular propuesta de $\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{O}_4$, la ausencia de la señal atribuible al protón aldehído H-C=O indica que se está llevando a cabo con éxito la condensación, lo que concuerda con el

espectro de IR anteriormente descrito. En la **Tabla 9** se muestran los desplazamientos químicos y tipo de protones. A campos altos se observan los protones pertenecientes a los grupos metilenos y los pertenecientes a las moléculas de metanol que están asociadas al ligando, a campos bajos se encuentran los protones del grupo amino en una señal muy tenue a los 6.30 ppm, seguido de los diferentes tipos de protones pertenecientes a los 4 tipos de anillos aromáticos presentes en **L2**, finalmente los correspondientes al anillo piridínico y los grupos imino.

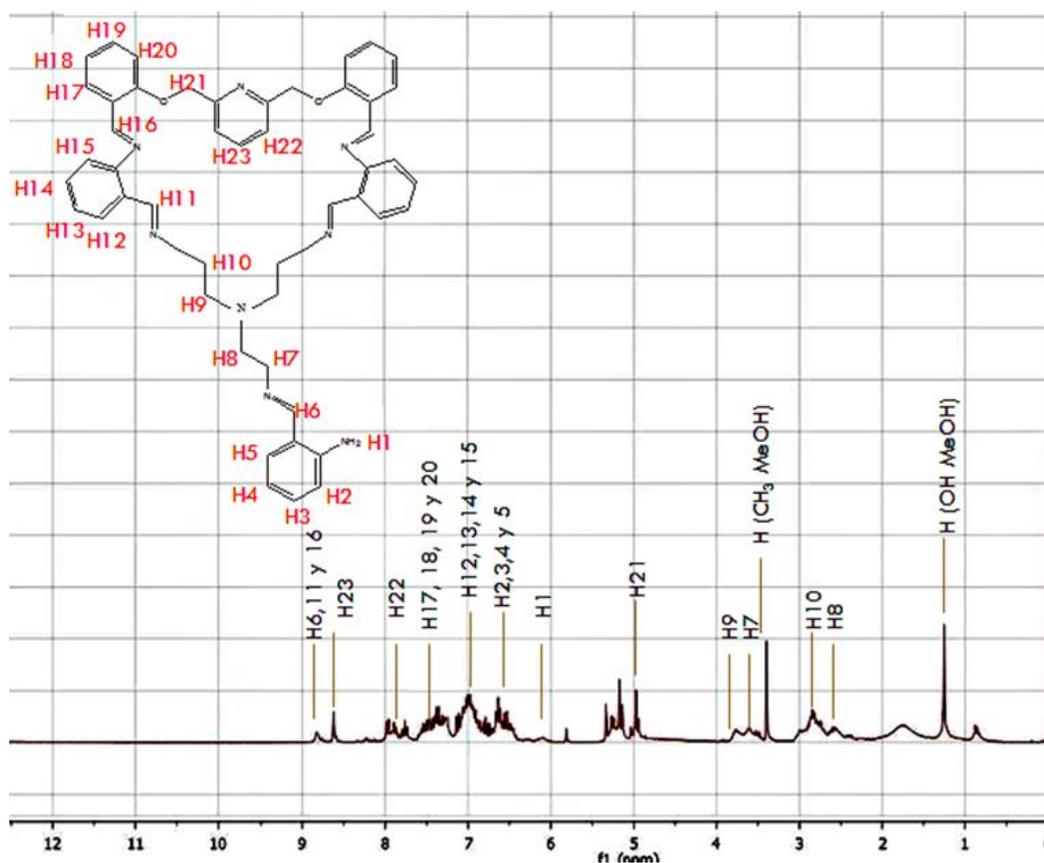


Figura 22. Espectro de ¹H RMN de L2.

Tabla 9. Resultados de ^1H RMN en CHCl_3 deuterado del macroligante **L2**.

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

3.2.3 Síntesis de la 2,6-bis[2-(1,3-diamino-2-propil)-2-azaetil-2-formilfenoximetil]piridina (**L3**)

Se obtuvo un sólido de color blanco, el cual se caracterizó como **L3** (**Figura 23**).

Figura 23. 2,6-bis[2-(1,3-diamino-2-propil)-2-azaetil-2-formilfenoximetil]piridina (**L3**).

Los resultados del análisis elemental que fue realizado a **L3** concuerdan satisfactoriamente con los esperados para la fórmula molecular propuesta **Tabla 10**.

Tabla 10. Características y resultados de análisis elemental de **L3**.

COMPUESTO	COLOR	P. FUSIÓN (°C)	ANÁLISIS ELEMENTAL		
			%C Exp. (teórico)	%H Exp. (teórico)	%N Exp. (teórico)
L3 (C ₂₄ H ₂₃ N ₃ O ₃)	Blanco	176- 178	75.62(75.18)	6.15(6.04)	14.80(14.60)

Con respecto al análisis por espectroscopia de infrarrojo de **L3** (**Figura 24**) se puede observar que no aparecen las señales correspondientes al grupo C=O en torno a 1683 cm⁻¹ y las correspondientes a las aminas primarias, también se encuentra presente la banda característica del grupo imino en torno a 1636 cm⁻¹, lo que sugiere que la condensación se llevó a cabo con éxito. Además se aprecia una banda ancha en 3402 cm⁻¹ asignable al enlace O-H que se deriva de la amina de inicio. También se observan otras bandas como la señal en torno en 1591 y 1595 cm⁻¹ debida al enlace C=N del anillo piridínico, así como la del grupo éter en torno a 1237 y 1239 cm⁻¹. En la **Tabla 11**, se muestra la asignación de bandas principales. Estos resultados y los obtenidos por análisis elemental indican la obtención del ligando.

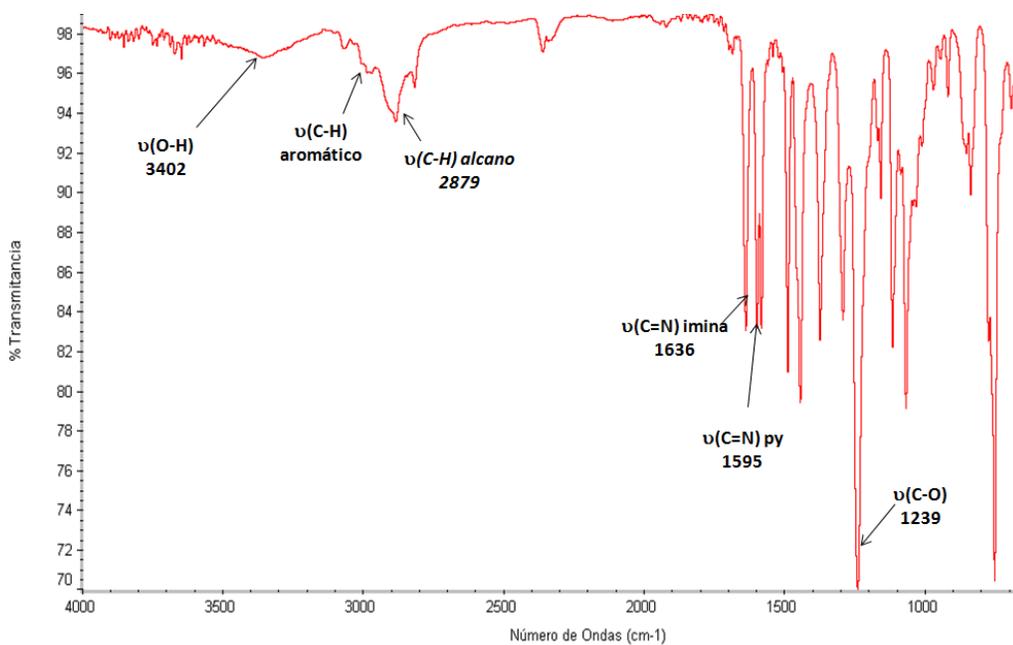


Figura 24. Espectro de IR de L3.

Tabla 11. Resultados de IR de L y L3.

COMPUESTO	GRUPOS FUNCIONALES (ν , cm^{-1})				
	ν O-H	ν C=O	ν C=N _{imi}	ν C=N _{py}	ν C-O-C
L	-----	1683	-----	1591	1237
L3	3402	-----	1636	1595	1239

En el espectro de ^1H RMN (**Figura 25**) del macrociclo **L3** en CDCl_3 , se pueden observar once tipos de protones con diferentes ambientes químicos, la integración de las señales se ajusta a los 23 protones esperados en base a la fórmula molecular $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$, lo cual coincide con los resultados de análisis elemental. Dicho espectro muestra una señal a 4.12 ppm que puede asignarse a protones de alcohol, que presenta la estructura propuesta. También puede observarse un singulete en 5.37 ppm que integra para 4 protones y pueden ser asignados a los grupos metileno unidos al anillo aromático que están desplazados a campos bajos comparando con los metilenos

unidos al grupo imínico, esto por el alto grado de apantallamiento que presentan. Cuatro señales en el rango 7.08- 7.72 ppm asignables a protones aromáticos. El singulete en 8.50 ppm puede atribuirse a los protones imínicos que confirma que la condensación se llevó a cabo.

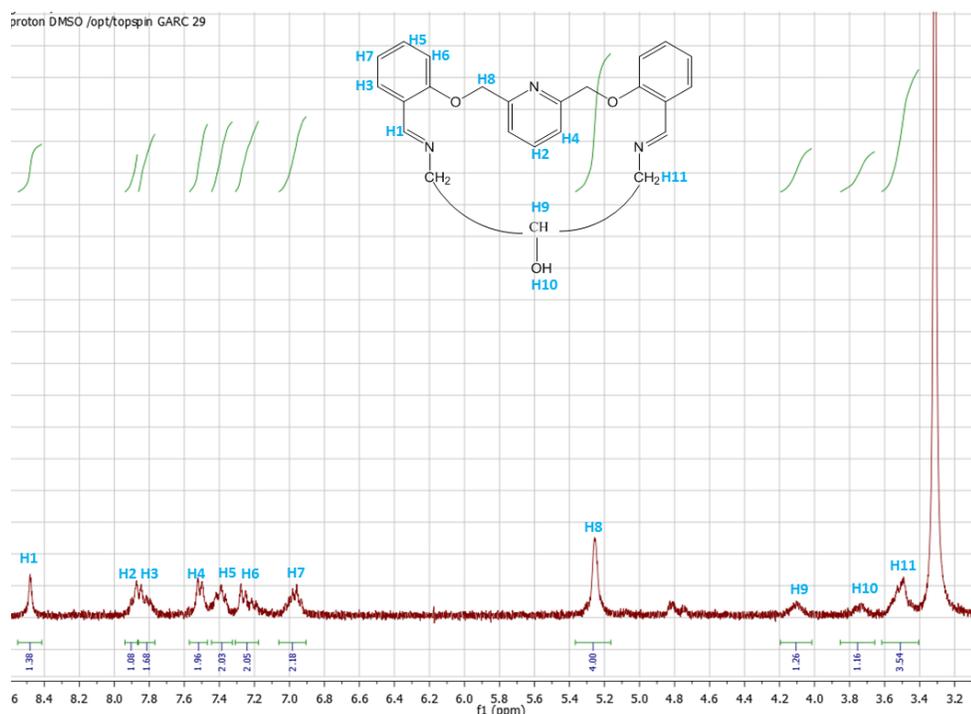


Figura 25. Espectro ^1H RMN en CDCl_3 a 400 MHz de L3.

En la **Tabla 12**, se muestran los desplazamientos y tipos de protones que registró L3.

Tabla 12. Desplazamientos químicos del ^1H RMN (CDCl_3) correspondiente a L3.

Tipo de Protón	$\delta(\text{ppm})$	Tipo de Protón	$\delta(\text{ppm})$
H1	8.48 (s, 2H, H-C=N)	H7	6.97 (d, $J= 8.6$, 2H, H-Ar)
H2	7.89 (s, 1H, H-Py)	H8	5.25 (s, 4H, H-CH-Py)
H3	7.85 (d, $J= 8.43$, 2H, H-Ar)	H9	4.10 (s, 1H, H-CH-OH)
H4	7.51 (d, $J= 7.59$, 2H, H-Ar)	H10	3.80 (s, 1H, H-OH)
H5	7.39 (s, 2H, H-Ar)	H11	3.50 (s, 4H, H-CH ₂ -CH-OH)
H6	7.23 (dd, $J= 18.6$, 2H, H-Ar)		

3.3 Síntesis y caracterización de complejos

3.3.1 Síntesis de 2[3,21-dioxa-6,9,12,15,18-pentaaza-4,10,17,20-tetrabenzo-23-piridinaciclohexadecafano]-1-aminobencil)tris-(2-aminoetil)imina Ln(III) (Ln= Eu, Tb) (L2Eu y L2Tb)

Aprovechando que los lantánidos son buenos agentes de plantilla, se utilizaron para obtener por este método los complejos deseados. Cada una de las reacciones se hizo por triplicado, y en todos los casos se observó que inmediatamente al entrar en contacto la disolución de **ABT** con la disolución de la mezcla de **L** y la sal del ion lantánido correspondiente, la apariencia de la mezcla de reacción cambió de amarillo claro a naranja, formándose sólidos del mismo color. Las características y porcentajes de rendimiento de los complejos sintetizados se presentan en la **Tabla 13**, en la que además se enlistan las características de **L2** y los complejos formados con el precursor **L**, estos últimos obtenidos en estudios previos.^{58, 31}

Tabla 13. Características de los complejos de **L2** con Eu(III) y Tb(III) comparados con los complejos derivados de **L**.

Compuesto	Color	P. Fusión (°C)	% de Rendimiento
L	Amarillo	128	87.3%
LEu	Rojo	153.0-158.0	29.9%
LTb	Amarillo	163.0-164.0	64.0%
L2Eu	Naranja	172.2-173.2	86.6%
L2Tb	Naranja	185.3-186.1	89.3%

De acuerdo a los resultados mostrados en la **Tabla 13** se puede observar que los puntos de fusión de los complejos derivados de **L2** difieren tanto a los de los precursores como a los presentados por los complejos formados con el precursor **L**, esto es importante ya que en el proceso de plantilla, primeramente se mezclan el precursor **L** con las sales de los lantánidos y pudiera ser que no permitiera que se diera la condensación y por consecuencia la formación de los complejos de interés **LnL2**.

Los resultados de análisis elemental se muestran en la **Tabla 14**, en donde se puede observar que los datos experimentales coinciden con la fórmula molecular propuesta $C_{48}H_{46}N_{11}O_{13}Ln$, en esta se incluyen dos NO_3^- y dos moléculas de H_2O .

Tabla 14. AE de los Complejos Derivados de L2

Compuesto	Fórmula	%C Exp (teórico)	%H Exp (teórico)	%N Exp (teórico)
L2Eu	$C_{48}H_{46}N_8O_2 \cdot 2H_2O \cdot 2NO_3Eu$ Masa molecular=1140.0	50.49 (50.53)	4.31 (4.39)	13.98 (13.51)
L2Tb	$C_{48}H_{46}N_8O_2 \cdot 2H_2O \cdot 2NO_3Tb$ Masa molecular=1146.9	50.18 (50.22)	4.21 (4.39)	13.03 (13.41)

Para los complejos **L2** se realizaron análisis termogravimétricos y diferencial hasta 800°C en atmósfera de aire y en crisol de platino, los termogramas resultaron similares en la **Figura 26** se muestra el del complejo L2Eu, en donde se puede observar para el primero que a 120°C aproximadamente, ocurre la pérdida de masa correspondiente a un 3.30% (calc. 3.33%) asignada a dos moléculas de agua, por el valor de la temperatura en que sucede esta pérdida se sugiere que dichas moléculas forman parte de la estequiometría del compuesto, es decir del tipo esencial, (de cristalización)⁵⁹. Estos resultados van de acuerdo a lo obtenido en el análisis elemental. Una segunda pérdida se encuentra en el intervalo de los 240-300°C, corresponde a un 18.57% (calc. 18.45%), esto se atribuye tanto a la pérdida de materia orgánica, en este caso, a una de las ramificaciones de la poliamina como a una molécula de óxido nitroso; la tercera y última pérdida sucede entre los 420-540°C, esto equivale a un 57.93% (calc. 58.91%), y se puede asignar al resto de materia orgánica presente. El porcentaje del residuo (20.17%) es probable que corresponda a dos moléculas de óxido nitroso restante y al Eu_2O_3 (20.86%) debido a la descomposición oxidativa del complejo al óxido del metal por el medio en el que se sometió. También se observa en el DTA el

pico endotérmico de la fusión del compuesto llegando a 200°C, que coincide con la medida del punto de fusión del complejo (**Tabla 13**). Adicionalmente se aprecian los picos exotérmicos de la pérdida de la materia orgánica correspondiente.

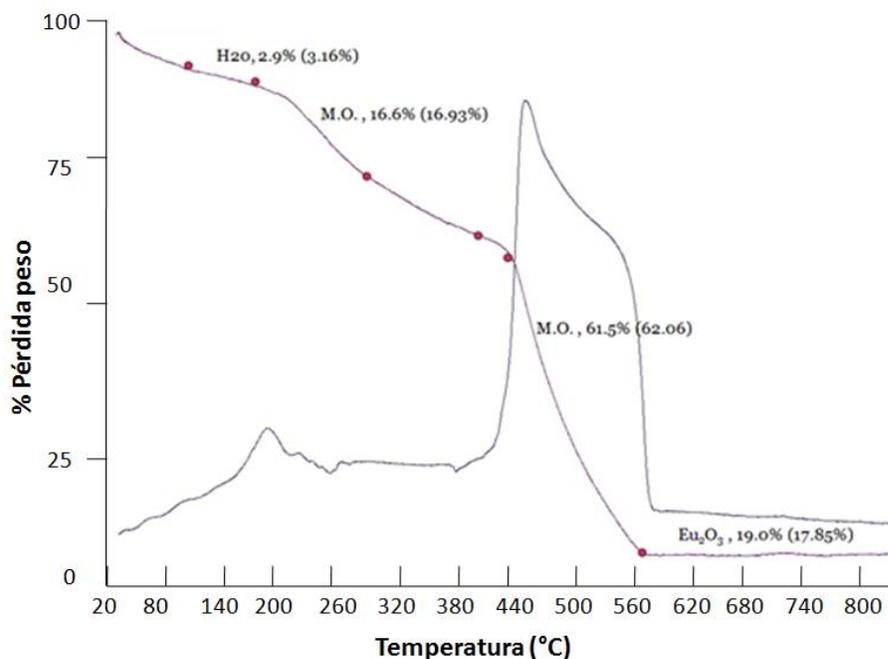


Figura 26. TGA/DTA de L2Eu.

El espectros IR de los dos complejos, obtenidos por ATR, resultaron similares (**Figura 27**) para L2Eu y L2Tb respectivamente, lo que indica que la reacción de complejación es reproducible para los diferentes iones lantánidos en estudio. Se puede observar la desaparición de la banda del grupo carbonilo presente en L, lo que indica que la condensación se llevó a cabo con éxito, además, la banda del enlace C=N de grupo imino en torno a 1637 cm^{-1} sufre un desplazamiento de 6 cm^{-1} en los complejos con respecto a ABT (**Tabla 8**), atribuible a la interacción del ion lantánido con los

heteroátomos presentes en **L2**. Adicionalmente se observa las señales intensas y características del anión nitrato, mostrando un desdoblamiento alrededor de 1300, 1033 y 826 cm^{-1} , lo que sugiere, que al menos uno de ellos podría estar dentro de la esfera de coordinación, ya que el desdoblamiento indica que los nitratos presentes en la molécula pudieran tener diferente interacción cada uno de ellos. La banda ancha que aparece en la región próxima a 3300 cm^{-1} se atribuye a las señales traslapadas de tensión del grupo hidroxilo y de amina primaria, lo que pudiera confirmar la presencia de agua tal y como lo evidencian los resultados obtenidos del análisis elemental y los TGA.

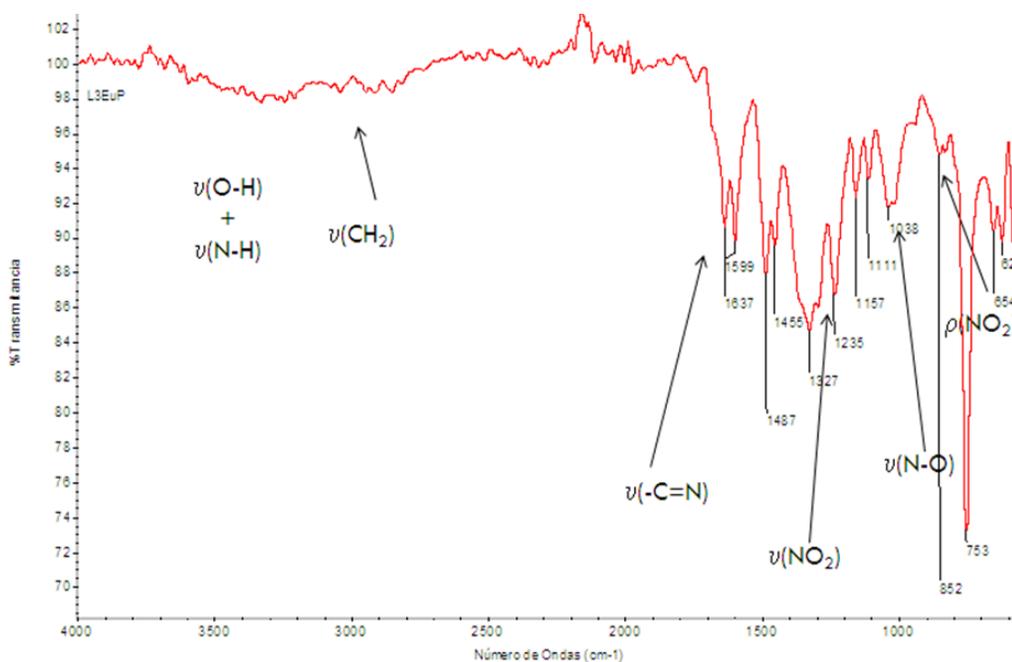


Figura 27. Espectro IR de L2Eu.

3.3.2 Síntesis de 2,6-bis[2-(1,3-diamino-2-propil)-2-azaetil-2-formilfenoximetil]piridina Ln(III) (Ln= Eu, Tb) (L3Eu y L3Tb)

Los complejos de **L3** se obtuvieron como sólidos de color amarillo con punto de descomposición mayor a los 600 °C. De acuerdo a los resultados por análisis elemental, presentan fórmula molecular general $[C_{24}H_{23}N_3O_3(NO_3)_3(H_2O)_3Ln]$ (Ln= Eu(III) y Tb(III)), como se muestra en la **Tabla 15**. Estos resultados indican la obtención de los complejos en relación M-L 1:2, con la presencia en la estructura de tres iones nitrato y tres moléculas de agua.

Tabla 15. Características y resultados de análisis elemental de complejos derivados de **L3**.

COMPUESTO	COLOR	P. FUSIÓN (°C)	ANÁLISIS ELEMENTAL		
			%C Exp. (teórico)	%H Exp. (teórico)	%N Exp. (teórico)
$[C_{24}H_{23}N_3O_3(NO_3)_3(H_2O)_3Eu]$	Amarillo	>600	36.60(36.69)	3.67(3.72)	10.61(10.69)
$[C_{24}H_{23}N_3O_3(NO_3)_3(H_2O)_3Tb]$	Amarillo	>600	36.33(36.40)	3.61(3.69)	10.58(10.61)

En los espectros de infrarrojo de los complejos se observan las señales de vibración de enlaces que corresponden a los grupos característicos del ligante pero existe un ensanchamiento en las bandas de $C=N_{imi}$ en torno a 1639 cm^{-1} , $C=N_{py}$ en 1594 cm^{-1} , $C-O-C$ en torno a 1239 cm^{-1} , lo que sugiere la interacción del metal con el heteroátomo del grupo característico. Adicionalmente se aprecian bandas debidas a iones nitrato alrededor de 1285 y 1030 cm^{-1} que sugieren, debido al desdoblamiento de las mismas, que al menos uno de ellos se encuentra coordinado al ion lantánido.

También se observa la aparición de la banda debida al enlace O-H alrededor de 3400 cm^{-1} que se asigna a moléculas de agua, lo que va de acuerdo con lo obtenido en el AE. Para ejemplificar lo anterior, en la **Figura 28** se muestra el espectro de **L3Eu** y en la **Tabla 16**, la asignación de las señales para los complejos en donde se observa que los resultados obtenidos por espectroscopia de infrarrojo van de acuerdo con los del análisis elemental.

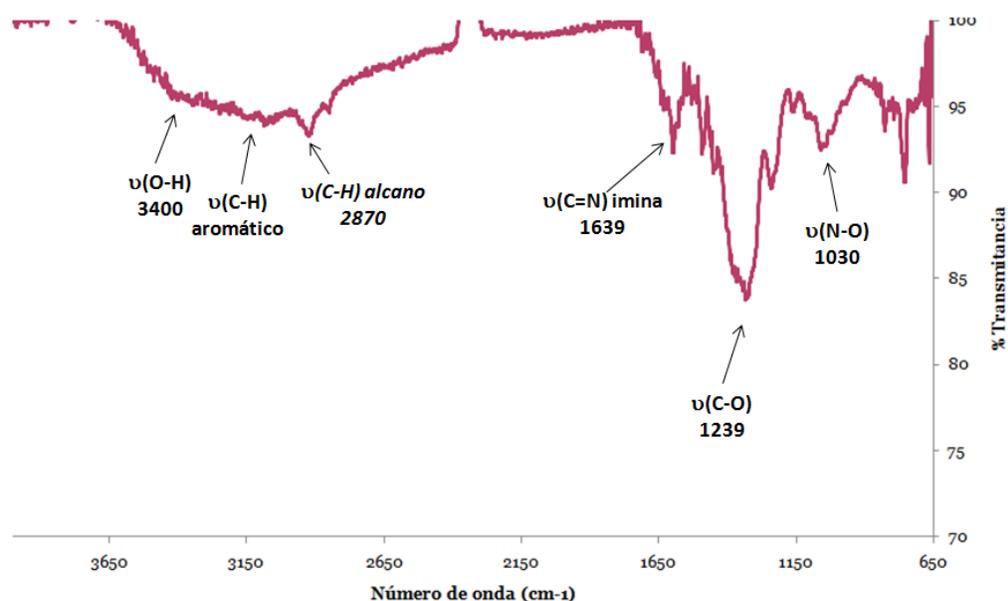


Figura 28. Espectro de IR de **L3Eu**.

Tabla 16. Señales en el infrarrojo para los complejos derivados de **L3**.

COMPUESTO	Grupos funcionales (ν , cm^{-1})				
	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$	$\nu(\text{C=N})_{\text{im}}$	$\nu(\text{C-O-C})$	$\nu(\text{NO}_3^-)$
$[\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Eu}]$	3160	1594	1636	1239	1289,1081,825
$[\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Tb}]$	3160	1594	1636	1239	1289,1080,824

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

3.3 Propiedades fotoluminiscentes de los compuestos

Se realizó un estudio de las propiedades fotoluminiscentes de los ligandos y los complejos de **L1**, **L2** y **L3** en disolución y los complejos de **L3** en estado sólido, para conocer el tipo de emisión que presentarían y las condiciones de trabajo para determinar la capacidad sensora hacia los iones metálicos.

3.3.1 Propiedades fluorescentes de L1

El ligando **L1** contiene grupos amínicos en su estructura y sus espectros de absorción y emisión dependen en gran medida del grado de protonación de estas unidades. El comportamiento ácido-base de **L1** se estudió por fotoquímica, pero además para conocer qué especie es la responsable de la absorción y/o emisión, se han representado los máximos de las señales de espectroscopia con el diagrama de distribución de las diferentes especies protonadas obtenidas con los datos de potenciometría.

En la **Figura 29** se muestra el espectro de absorción y emisión del ligando **L1** en su forma libre en H₂O desionizada a 298 K. En el espectro de absorción se observan dos bandas asignables a la transición π - π^* del anillo de piridina a 260 nm y los anillos bencénicos a 270 nm. Esta última banda puede también llevar asociada otra de menor intensidad asignada a la transición n - π^* de los grupos NH del ligando, porque al realizar

la protonación de **L1** la banda centrada a 270 nm apenas experimenta una variación. El espectro de emisión fue obtenido con una disolución 3.5×10^{-5} M de **L1** en H₂O desionizada, excitando a 275 nm. Como se puede observar, presenta una banda en la región comprendida entre los 295-330 nm, con un máximo alrededor de los 320 nm. Esta banda corresponde al precursor **L**.⁵⁹ Además presenta una banda en la región comprendida entre los 345-385 nm, correspondiente al excímero formado por la molécula de las terminales escorpiando.

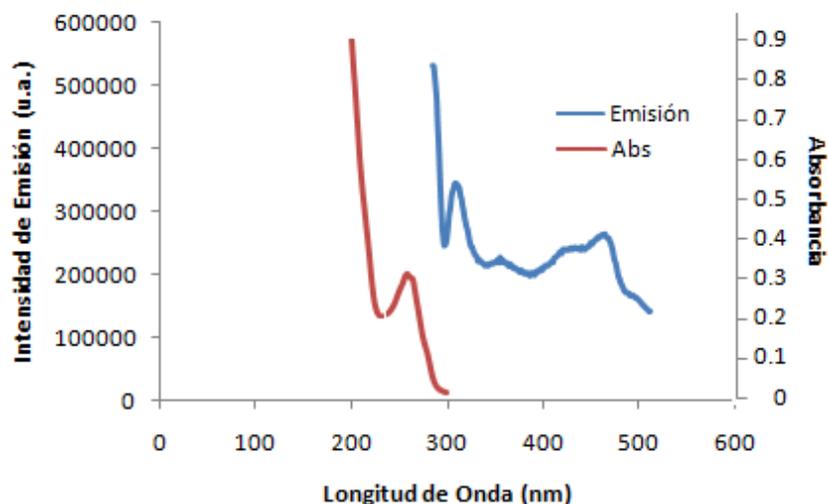


Figura 29. Espectro de absorción y emisión de **L1**.

En la **Figura 30** se representa el espectro de absorción de **L1** en H₂O desionizada a 298 K en función del pH. El espectro de absorción se ve ligeramente afectado por la protonación. La banda situada a 260 nm disminuye y simultáneamente, aparece una nueva banda a 275 nm que corresponde a la forma ácida o protonada de los anillos piridínicos.

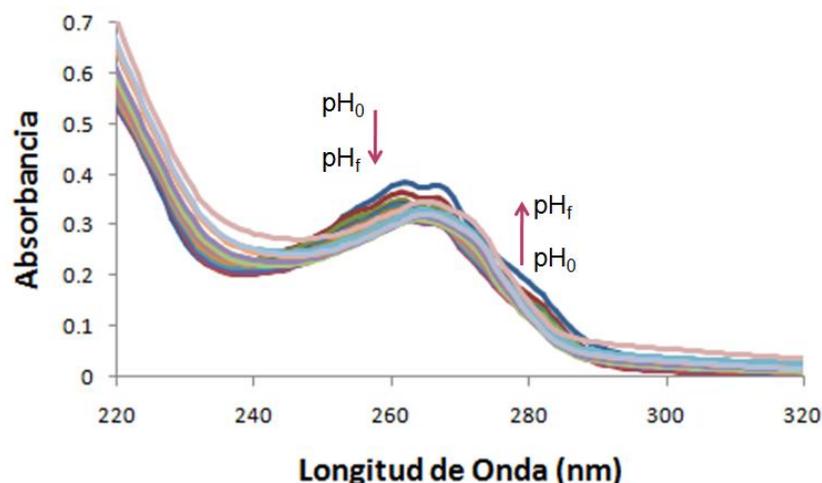


Figura 30. Espectro de absorción de **L1** en función del pH.

El efecto de la protonación en la intensidad de la fluorescencia se ve reflejado en la **Figura 31 a)** y también se puede observar representado junto con los diagramas de distribución de las especies protonadas **31 b)**. en el recuadro se puede observar que la banda de emisión a 308 nm, asignada a los grupos piridínicos y aromáticos del precursor L, disminuyen en intensidad para especies menos protonadas. Este proceso se explica porque los electrones de los nitrógenos secundarios están bloqueados por estar enlazados con un protón, por lo que no se pueden producir procesos de PET y el ligando emite debido a su imposibilidad de desactivarse mediante este proceso. Además a partir de pH=8 cuando se forma la especie triprotonada, la fluorescencia tiende a disminuir debido a la desprotonación de las aminas y el efecto PET puede comenzar a llevarse a cabo.

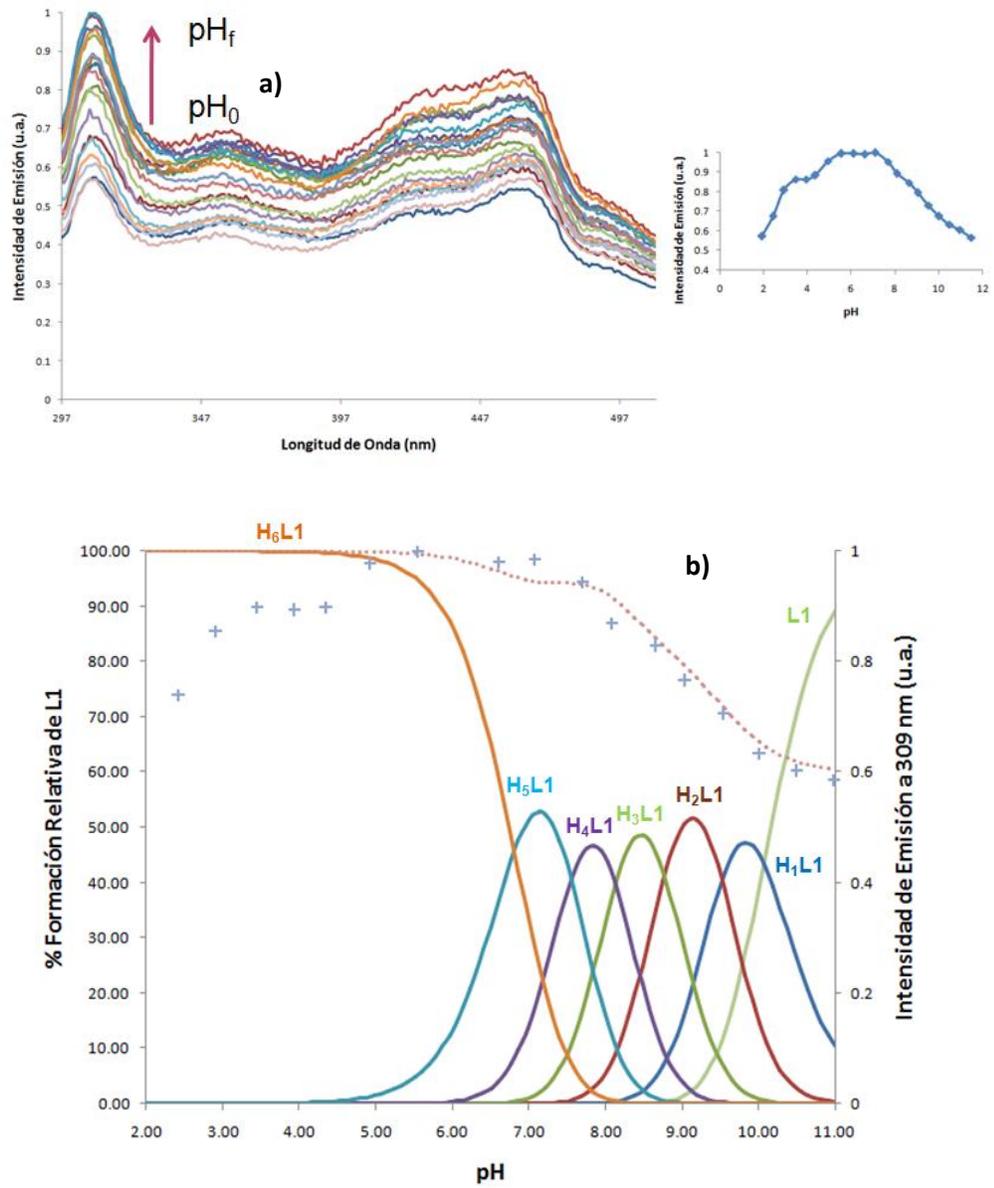


Figura 31. Espectro de emisión (a) y diagrama de distribución (b) de L1 variando el pH.

3.3.2 Estudio de fluorescencia de L1 con Cu(II)

Se midió el espectro de emisión de fluorescencia de **L1** en relación 1:1 y diferentes valores de pH porque pueden modificar su comportamiento fotoquímico por el hecho de protonarse o complejar cationes. La formación de los complejos metálicos de Cu(II) con ligandos poliamínicos conduce, generalmente, a un decremento de la intensidad de emisión de la fluorescencia, produciendo un efecto conocido como *CHEQ*. Esto se explica por el efecto *PET*. El sistema binario Cu**L1** posee la fluorescencia de **L1** con un espectro de emisión de una banda situada a 320 nm. La **Figura 32** muestra las variaciones del máximo de emisión de fluorescencia a 320 nm a diferentes valores de pH y donde se puede observar el decremento de la emisión al desprotonar y formar el complejo, hasta mantenerse estable en un pH= 7.

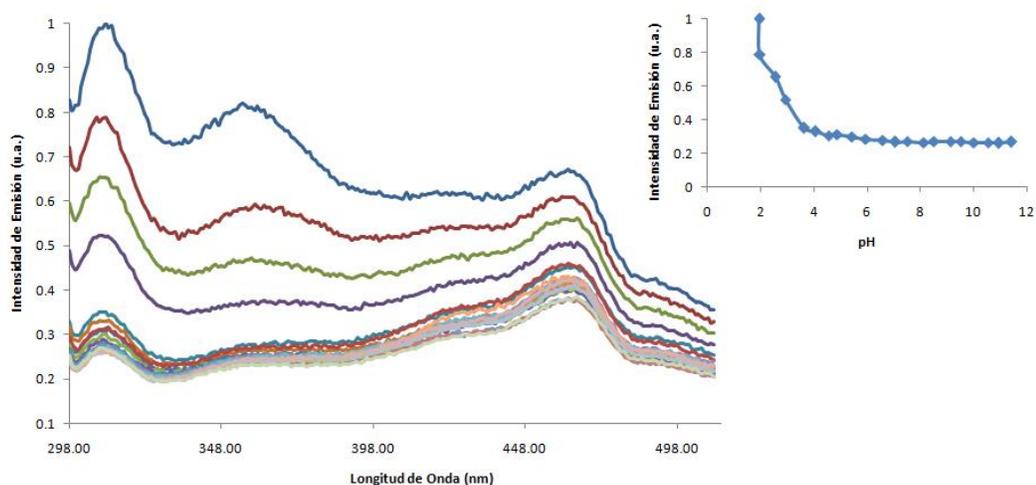


Figura 32. Espectro de emisión Cu**L1** variando el pH.

En la **Figura 33** se encuentra el espectro de fluorescencia superpuesto con el diagrama de distribución obtenido por potenciometría de este sistema. Se obtiene un máximo de intensidad de la emisión para el sistema **CuL1** centrado a 320 nm. Asimismo, el intervalo donde la emisión es máxima corresponde a la especie triprotonada. La fluorescencia aumenta al aumentar el pH ($\text{pH} > 4$) porque las aminos del complejo mononuclear protonado se desprotonan y la emisión de fluorescencia se puede desactivar por efecto *PET*, además por la formación del complejo de **Cu(II)**.

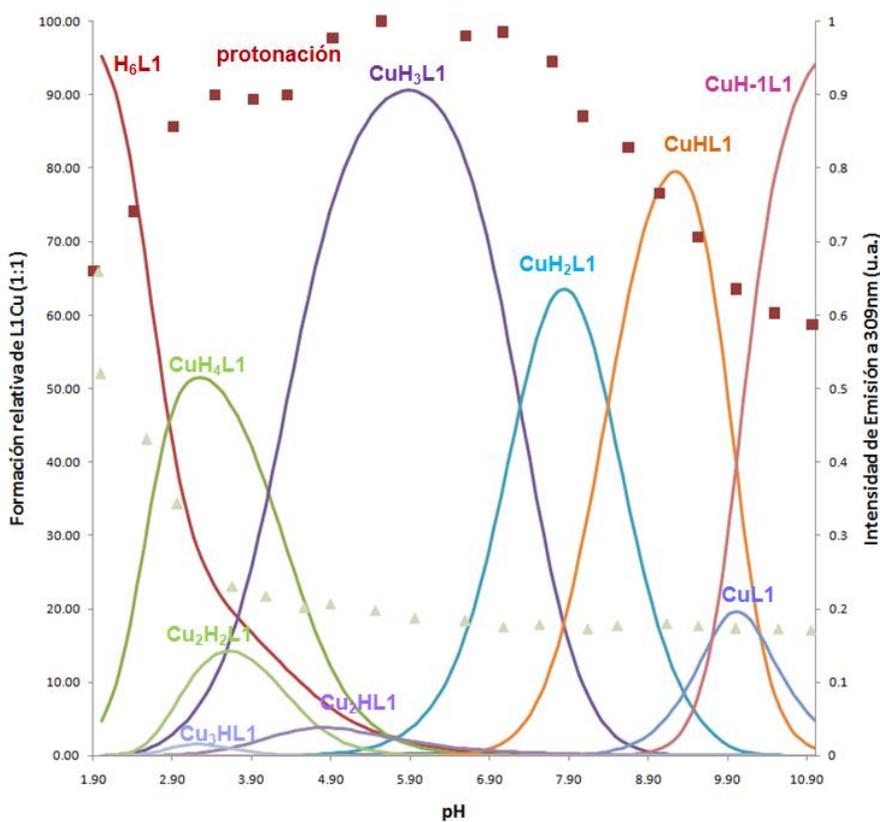


Figura 33. Diagrama de distribución **CuL1** (1:1) variando el pH.

3.3.3 Estudio de fluorescencia de L1 con Zn(II)

La formación de los complejos metálicos de Zn(II) con ligandos poliamínicos generalmente provoca un aumento de la intensidad de emisión de la fluorescencia, mediante el efecto *CHEF*. Este aumento se puede explicar por el mecanismo *PET* desde las aminas al fluoróforo excitado cuando el catión se enlaza a los pares solitarios de los átomos de nitrógeno de los grupos amino. En la **Figura 34** podemos observar el espectro de emisión de ZnL1 en relación molar 1:1, donde a un pH= 3 sucede un aumento de la fluorescencia a 320 nm, para mantenerse constante hasta aproximadamente pH= 9 cuando se da la formación de los hidróxidos.

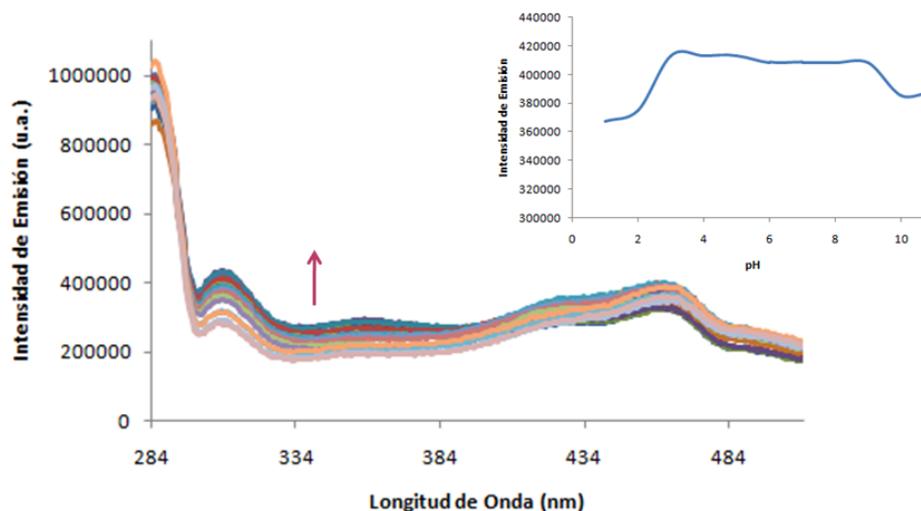


Figura 34. Espectro de emisión ZnL1 variando el pH.

En la **Figura 35** se encuentra el espectro de fluorescencia superpuesto con el diagrama de distribución obtenido por potenciometría de este sistema. Se obtiene un máximo de intensidad de la emisión para el sistema ZnL1 centrado a 320 nm.

Asimismo, el intervalo donde la emisión es máxima corresponde a la especie triprotonada. La fluorescencia disminuye al aumentar el pH ($\text{pH} > 3$) porque las aminas del complejo mononuclear protonado se desprotonan y la emisión de fluorescencia se puede desactivar por efecto PET. La emisión de la fluorescencia alcanza el máximo por debajo de $\text{pH} = 8$ donde se forma la especie mononuclear ZnL1 y se mantiene con una emisión máxima hasta $\text{pH} = 2$ donde comienza a formarse la especie $\text{H}_6\text{L1}$.

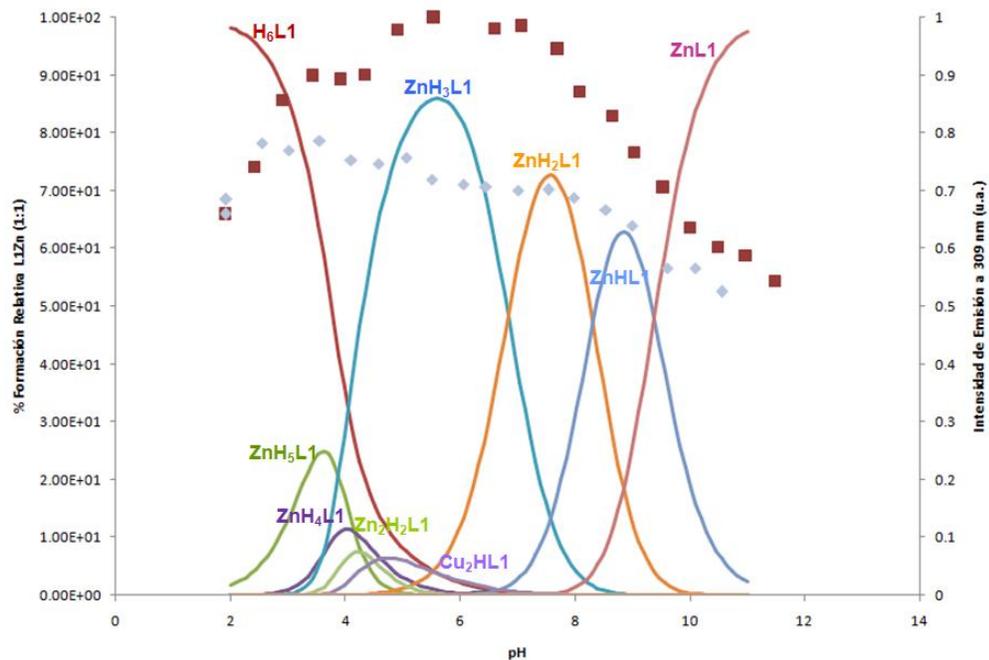


Figura 35. Diagrama de distribución ZnL1 (1:1) variando el pH.

3.3.4 Estudio de fluorescencia de L1 con Cd(II)

Al igual que sucede con el Zn(II), la formación de los complejos metálicos de Cd(II) con ligandos poliamínicos generalmente provoca un aumento de la intensidad de emisión de la fluorescencia, mediante el efecto *CHEF*. En la **Figura 36** podemos observar el espectro de emisión de CdL1 en relación molar 1:1, donde a un pH= 3 sucede un aumento de la fluorescencia a 320 nm, para mantenerse constante hasta aproximadamente pH= 9 cuando se da la formación de los hidróxidos de Cd(II), para este complejo no fue posible realizar un estudio potenciométrico para conocer la distribución de las especies, pero observamos el mismo comportamiento que con Zn(II), esto se puede atribuir a como se explicó anteriormente, estos iones metálicos al ser diamagnéticos no introducen un orbital del metal centrado de baja-energía o estados excitados de cargas separadas en las moléculas, por lo tanto, el fenómeno *PET* no se lleva a cabo.

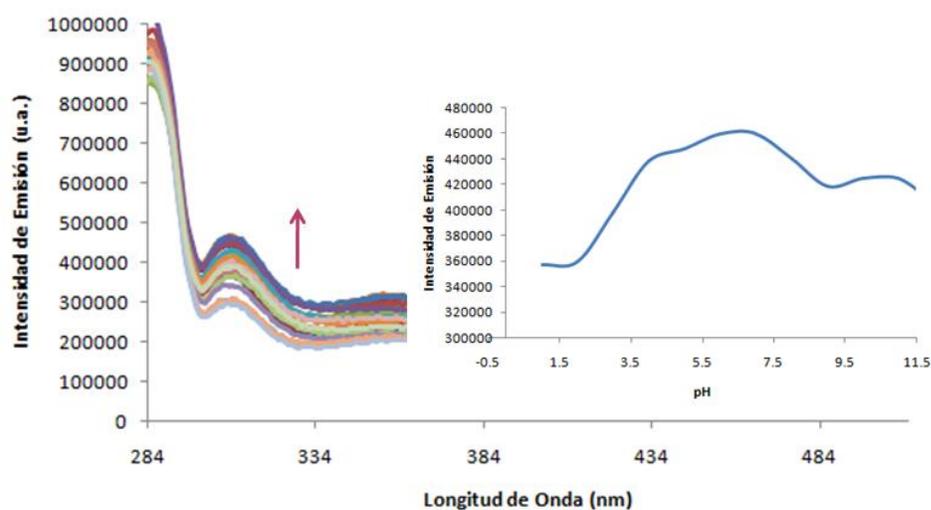


Figura 36. Espectro de emisión CdL1 variando el pH.

3.3.5 Propiedades fluorescentes de L2 y sus complejos

Para el caso del ligando **L2**, se estudiaron sus propiedades fluorescentes en disolución con concentración de 4×10^{-5} M en MeOH. En la **Figura 37**, se muestra el espectro de emisión, al excitarse a 368 nm en donde se puede observar que presenta una banda de emisión muy intensa, en torno a los 450 nm. En lo que respecta a la intensidad emisiva, este ligando presenta las características para ser un buen fluoróforo y potencial para usarse como sensor fluorescente. En la misma figura observamos la emisión de los complejos de L2Eu y L2Tb, que presentan una menor emisión que el ligando a 450 nm.

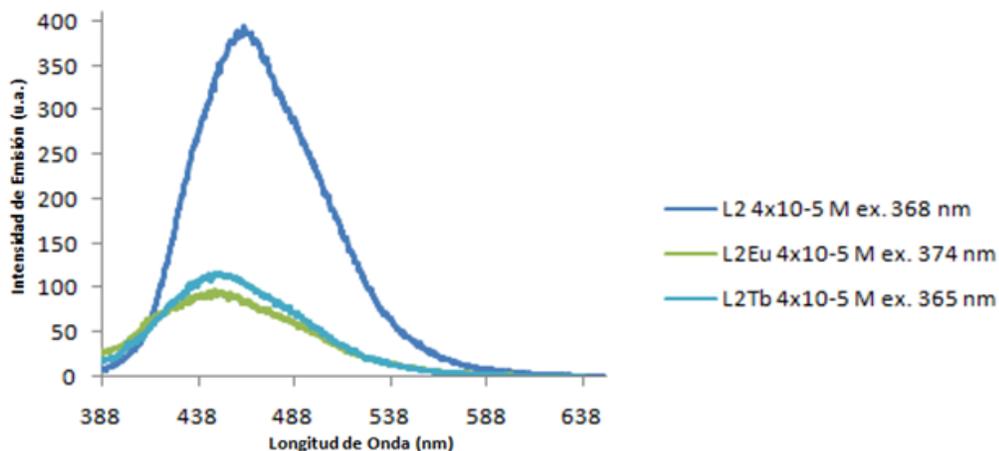


Figura 37. Espectro de emisión de **L2** y los complejos de Eu(III) y Tb(III).

Los complejos se estudiaron en disolución 4×10^{-5} en MeOH. En la **Figura 38** se muestra el espectro de emisión de **L2Eu**, al excitarse a 374 nm. Se observa una banda proveniente a la emisión del Eu(III) con muy baja intensidad, debido a que se aprecia la

banda intensa de emisión de **L2**. Lo que indica que al momento de excitar al complejo, el ligando absorbe la energía, y el mismo la está emitiendo, sin haber una transferencia efectiva hacia el ion lantánido. El espectro de emisión de **L2Tb** **Figura 39**, se puede observar que al excitar a 365 nm, sucede lo mismo que en **L2Eu**, pero al hacerlo a 335 nm las bandas de emisión provenientes del Tb(III), se sensibilizan. En este caso se hizo la medición en ambas longitudes de onda, sin embargo, para efectos del estudio de la capacidad sensora, se usará la de 365 nm, que es la que da mayor emisión.

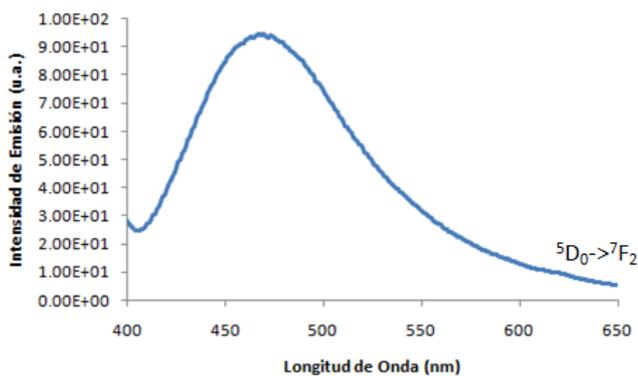


Figura 38. Espectro de emisión de **L2Eu**.

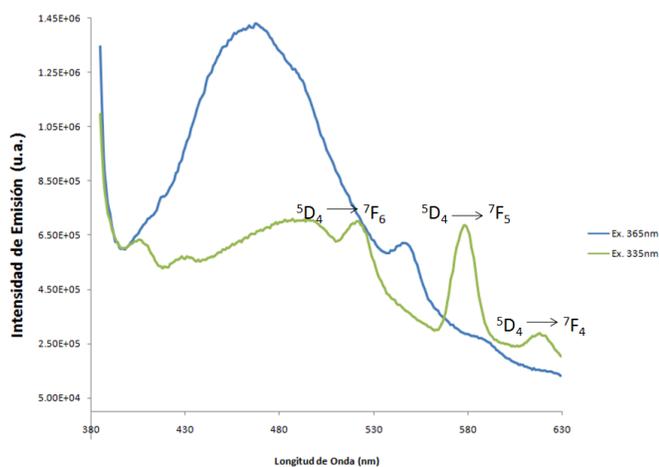


Figura 39. Espectro de emisión de **L2Tb**.

3.3.6 Estudio de fluorescencia de L2, L2Eu y L2Tb con Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Cr(III)

En la **Figura 40**, se presentan los espectros de emisión de **L2** al estar en contacto con equivalentes de cada uno de los iones metálicos y excitados a 368 nm. Los equivalentes de cada una de las disoluciones de los iones metálicos fueron añadiéndose en cantidades equimoleculares, hasta alcanzar una relación de 3:1 de ion metálico: **L2**. La emisión del ligando al interactuar con cada uno de los iones metálicos, se vio modificada con Cu(II) y Cr(III), para ambos casos se observa una disminución de la emisión de fluorescencia. Este comportamiento se puede explicar a que estos iones metálicos al ser paramagnéticos y cuando forman complejos introducen uno de sus orbitales a los orbitales moleculares del ligando, permitiendo el mecanismo *PET*.

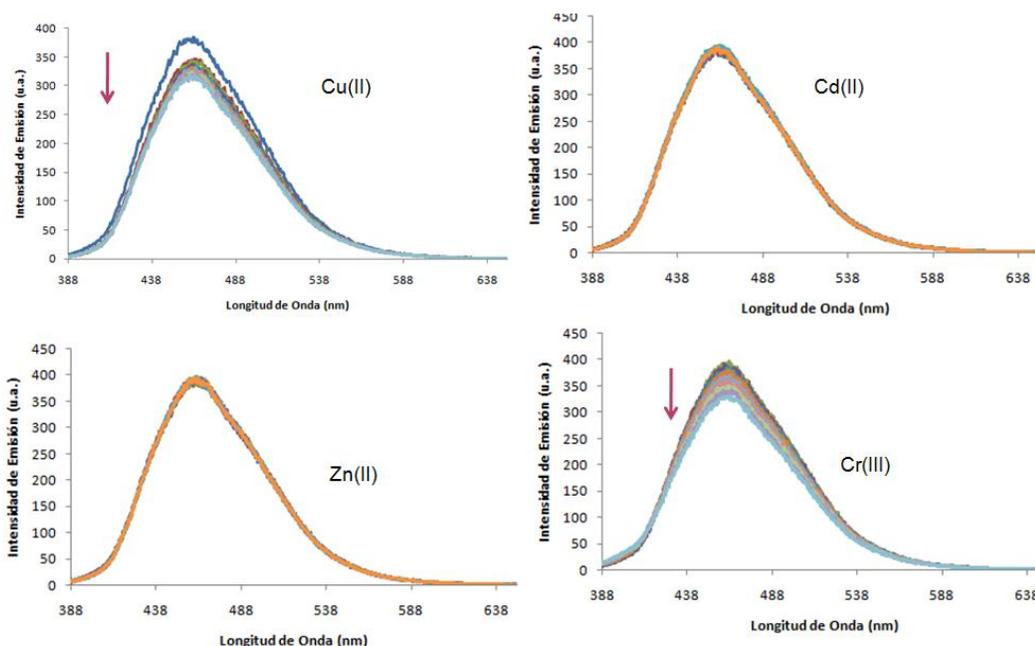


Figura 40. Espectros de emisión **L2** variando la cantidad de ion metálico.

En la **Figura 41**, se presentan los espectros de emisión del complejo **L2Eu** al estar en contacto con equivalentes de cada uno de los iones metálicos y excitados a 374 nm. Los equivalentes de cada una de las disoluciones de los iones metálicos fueron añadiéndose en cantidades equimoleculares, hasta alcanzar una relación de 3:1 de ion metálico: **L2Eu**. Se puede observar que la emisión del complejo al interactuar con cada uno de los iones metálicos, no sufrió cambio. Por lo que **L2Eu** en las condiciones estudiadas no es capaz de sensar a dichos iones de transición.

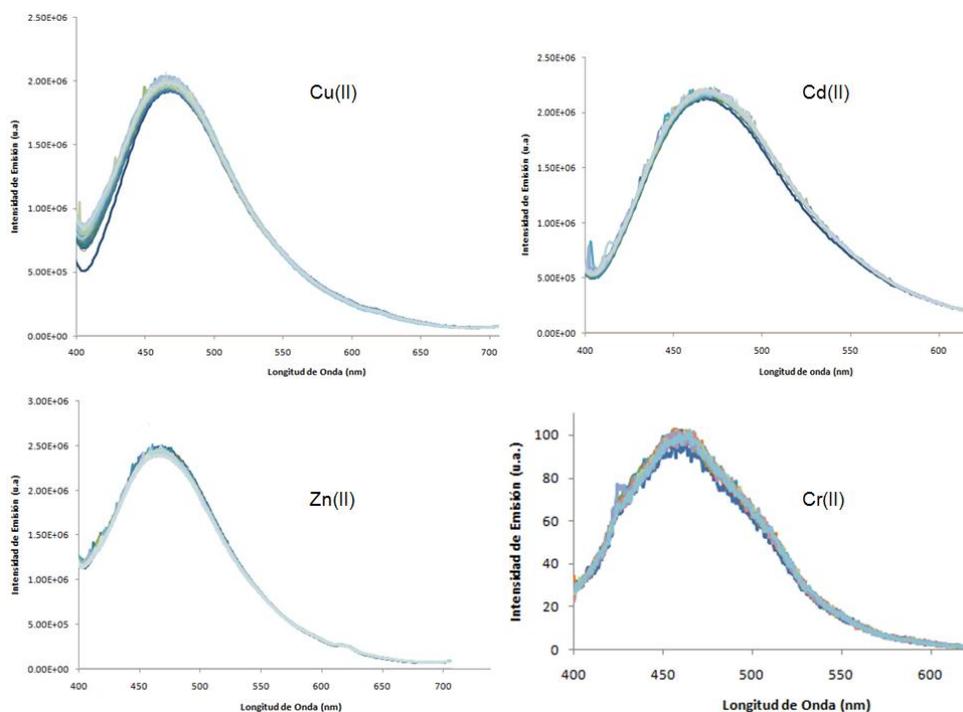


Figura 41. Espectros de emisión **L2Eu** variando la cantidad de ion metálico.

En la **Figura 42**, se presentan los espectros de emisión a 365 nm del complejo **L2Tb** al estar en contacto con equivalentes de los iones metálicos en estudio. Los experimentos se realizaron de igual manera que con los de **L2Eu**. Se puede observar

que la emisión del complejo al interaccionar con el Cu(II), no sufrió cambio en la emisión.

Al estar en contacto con el Cd(II), se aprecia en la figura insertada, que la intensidad en la emisión aumentó. Con respecto al comportamiento del Zn(II), se puede observar que al igual que en la situación del Cd(II) la intensidad en la emisión aumentó, sin embargo en este caso el efecto fue mayor comparado con el Cd(II). Aquí se puede establecer que está ocurriendo el efecto *CHEF*, ya que el ion Zn(II) está ayudando a que la transferencia de energía sea más eficiente. En cada uno de los espectros, se puede observar una pequeña banda en torno a 550 nm, debida al Tb(III) que no se ve modificada, entonces aquí el Tb(III), a diferencia de el Eu(III), puede estar ayudando a que el Zn(II) si pueda interaccionar y hasta el momento se puede concluir que puede ser debido al tamaño del ion y que da una mayor emisión con el Tb(III).

Al realizar el estudio con Cr(III) la intensidad de emisión se vio disminuida, ya que puede estarse llevando a cabo el mecanismo *PET* y ocasionando el efecto *CHEQ*. El Cr(III) es un ion paramagnético que al formar el complejo con **L2Tb** pudiera estar introduciendo un orbital al complejo y de esta manera se estaría llevando a cabo el mecanismo *PET*.

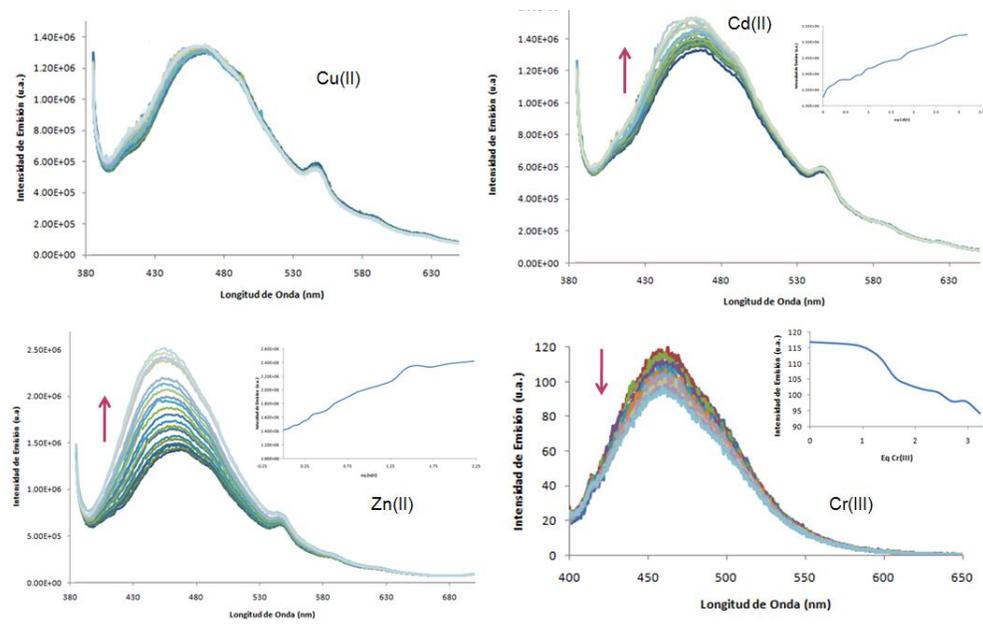


Figura 42. Espectros de emisión L2Tb variando la cantidad de ion metálico.

3.3.7 Propiedades Fluorescentes de L3 y sus complejos

El espectro de emisión (Figura 43) del ligando L3 fue medido en cloroformo en una concentración de 5×10^{-5} M, se aprecia una banda de emisión relativamente alta y ancha, que va de los 390 hasta los 460 nm, con el máximo de emisión en 425 nm aproximadamente, que corresponde al precursor L. Se compara con el espectro de L3Eu, el cual sufre una disminución de la emisión, como sucede con L2 y sus complejos.

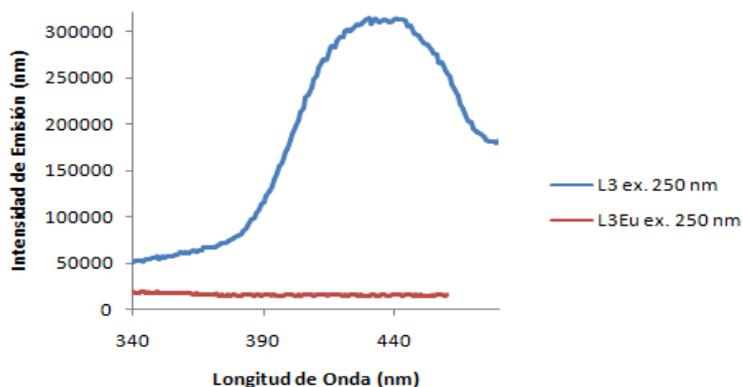


Figura 43. Espectro de emisión de **L3** y **L3Eu**.

En la **Figura 44**, se presenta el espectro de emisión del complejo **L3Eu**, donde se puede observar, las bandas características del Eu(III). La señal de emisión en torno a 422 nm debida a **L3** está ausente en el complejo, por la intensidad alta de las bandas de emisión del complejo. En la **Figura 45**, se muestra el espectro de emisión del complejo **L3Tb**, donde se muestran las bandas características para Tb(III). Aquí **L3**, actúa como una eficiente antena sensibilizadora para las transiciones $f-f$ de los lantánidos en los complejos. Los espectros fueron realizados en estado sólido, ya que fue difícil encontrar un disolvente para solubilizarlo, lo que dificultó en gran medida, el estudio de la capacidad sensora de los complejos derivados de **L3**.

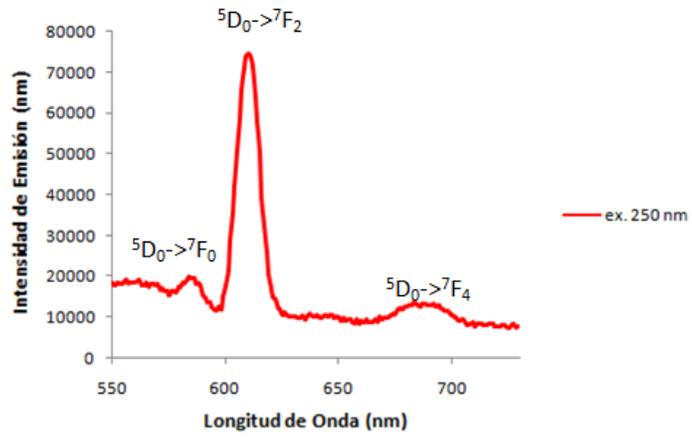


Figura 44. Espectros de emisión L3Eu.

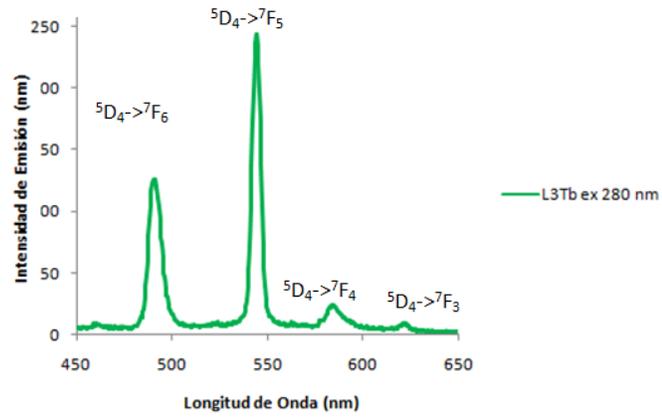


Figura 45. Espectros de emisión L3Tb.

3.3.8 Estudio de fluorescencia de L3 con Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Cr(III)

En la **Figura 46**, se presentan los espectros de emisión de **L3** al estar en contacto con equivalentes de cada uno de los iones metálicos y excitados a 260 nm. Los equivalentes de cada una de las disoluciones de los iones metálicos fueron añadiéndose en cantidades equimoleculares, hasta alcanzar una relación de 3:1 de ion metálico: **L3**. La emisión del ligando al interactuar con cada uno de los iones metálicos, se vio modificada con Cu(II) en donde se observa una disminución de la emisión de fluorescencia. Este comportamiento se puede explicar a que el Cu(II) al ser paramagnético cuando forma complejos, introduce uno de sus orbitales a los orbitales moleculares del ligando, permitiendo el mecanismo *PET*.

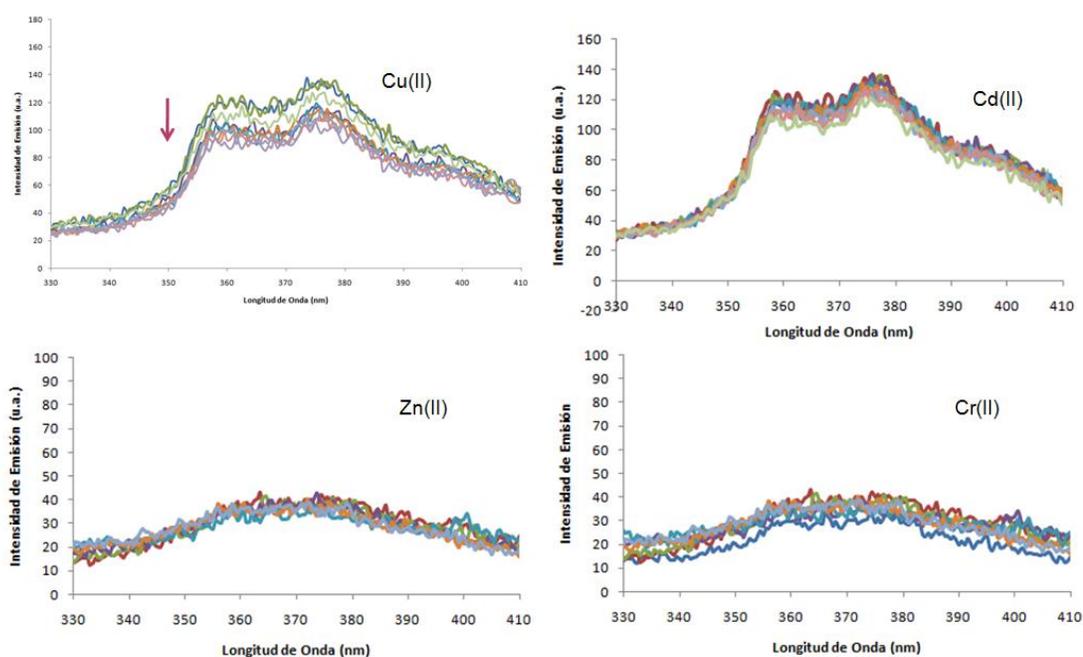


Figura 46. Espectros de emisión **L3** variando la cantidad de ion metálico.

3.4 Estudio de las Películas Poliméricas

Se prepararon las películas de los complejos de **L2** con PMMA en cloroformo, mediante evaporación.

3.4.1 Caracterización de las Películas Poliméricas

Las películas poliméricas a base de PMMA con los compuestos sintetizados, se prepararon mediante evaporación de disolvente (CH_3Cl) a 60°C , con un 10% p/p de cada uno de los compuestos. Todas las películas resultaron incoloras y homogéneas, en la **Figura 47** se observa la película de **L2Eu** en luz natural. En la **Figura 48** se pueden observar las películas con los complejos o ligandos bajo luz UV de 365 nm, presentaron emisión de luz de diferentes intensidades a diferencia del polímero sin el complejo. Lo que indica que el material está actuando como fotoluminiscente y que el polímero se encuentra interaccionando con cada uno de los compuestos.



Figura 47. Película polimérica en presencia de luz natural.

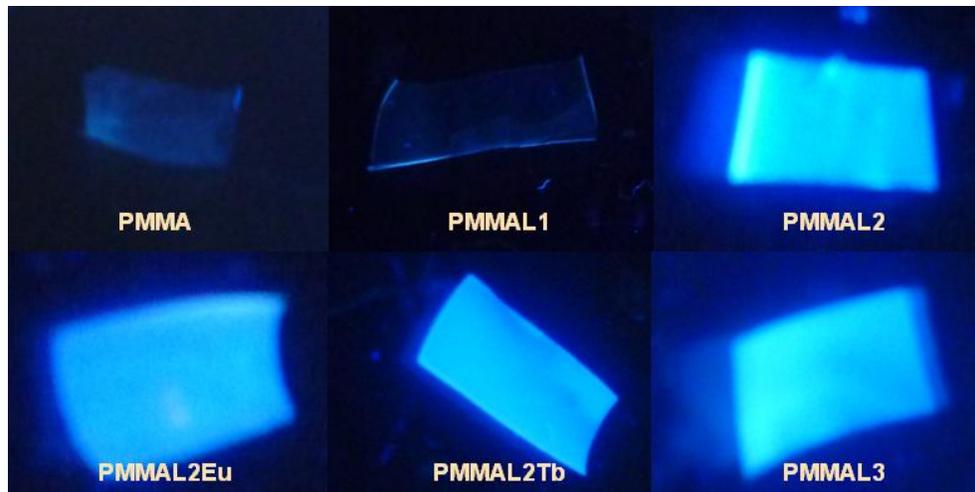


Figura 48. Películas Poliméricas bajo luz UV de 365 nm.

Las películas poliméricas fueron analizadas por microscopía óptica **Figura 49**, en donde se puede observar que mantienen la misma morfología que el PMMA, donde no se aprecia cúmulos de complejo o ligando y esto nos indica la homogeneidad de las mismas.

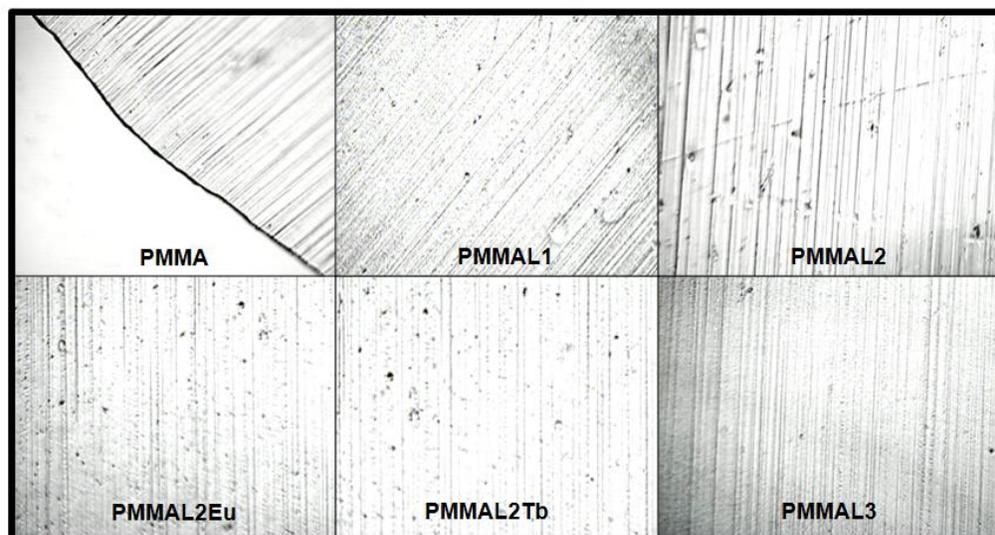


Figura 49. Películas poliméricas vistas en microscopio óptico.

El estudio por espectroscopia de ultravioleta sirve para conocer la transparencia de este tipo de material. Los espectros de ultravioleta de las películas de los complejos, resultaron similares entre ellos, en la **Figura 50** se muestran, a manera de ejemplo los espectros de **PMMAL2**, **PMMAL2Eu** y **PMMAL2Tb**, comparándolos con el PMMA en película, en donde se observa que la transparencia es del 87%, comparando con el PMMA que es de 92% este valor se considera que presenta alta transparencia, presentan homogeneidad e indica que son adecuados para su uso en dispositivos luminiscentes.

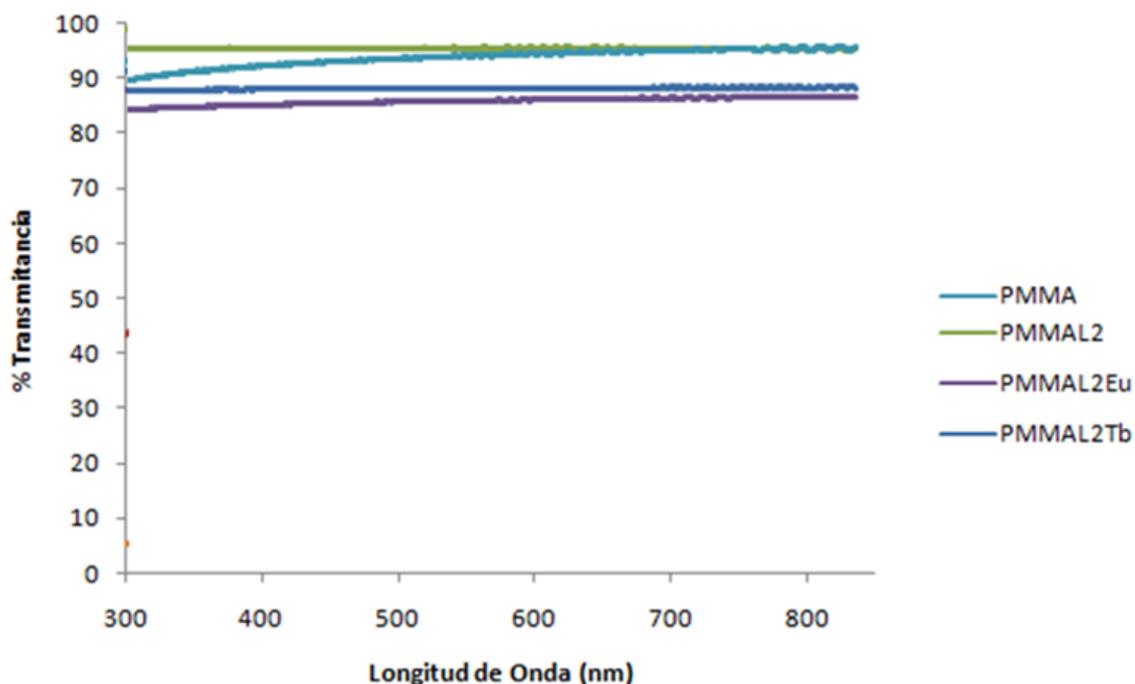


Figura 50. Espectros de ultravioleta de PMMA y PMMAL2 y sus complejos.

Los patrones de difracción de Rayos X de polvos, corridos de 5 a 70°, del PMMA solo y con cada uno de los compuestos se pueden observar en la **Figura 51**. Se observan tres picos característicos del PMMA alrededor de 15°, 30° y 45° y en presencia de los

compuestos, la cristalinidad de las películas aumenta,. Estos resultados confirman la exitosa incorporación de los compuestos en el polímero y la preparación adecuada de las películas. Esto también puso ser corroborado por espectroscopia de infrarrojo.

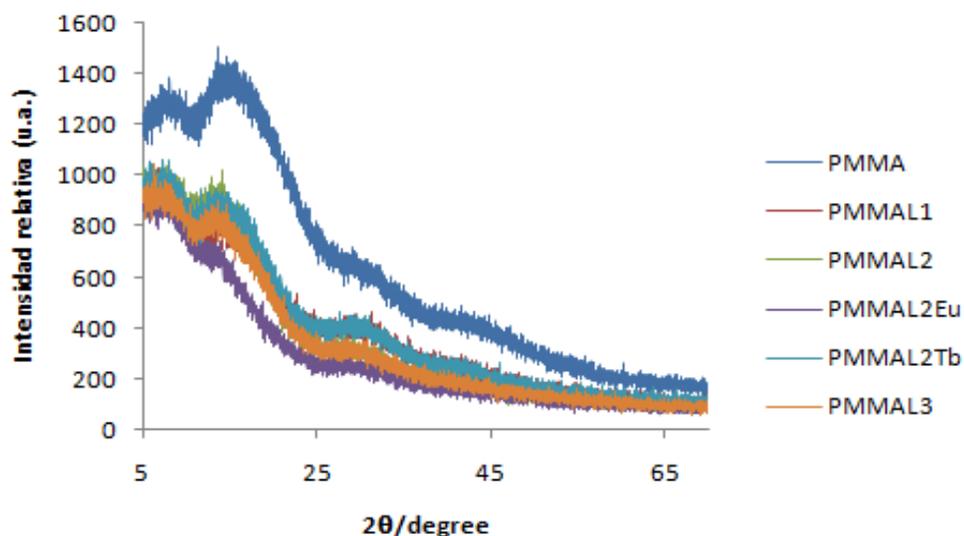


Figura 51. Patrones de difracción de rayos X de polvos de las películas poliméricas.

Las películas fueron analizadas por IR, y a manera de ejemplo se muestran los espectros de PMMA y PMMAL2Eu (**Figura 52a**) comparándolo con L2Eu (**Figura 52b**). En los espectros de PMMA y PMMAL2Eu lo que se resalta es la desaparición de la señal alrededor de los 3100 cm^{-1} , debido al enlace N-H del PMMA en el complejo, lo que sugiere que este enlace está teniendo interacción con el complejo fotoluminiscente y una disminución en la intensidad también lo indica. Por otro lado en el espectro de L2Eu se observa la presencia de una banda ancha alrededor de los 3300 atribuida al enlace O-H de las moléculas de H_2O que se encuentran en el complejo, dicha señal no

aparece en PMMAL2Eu y esto puede indicar el desplazamiento de las moléculas de H₂O del complejo por la interacción con el PMMA^{REF}. Lo anterior también quedó evidenciado por análisis térmicos.

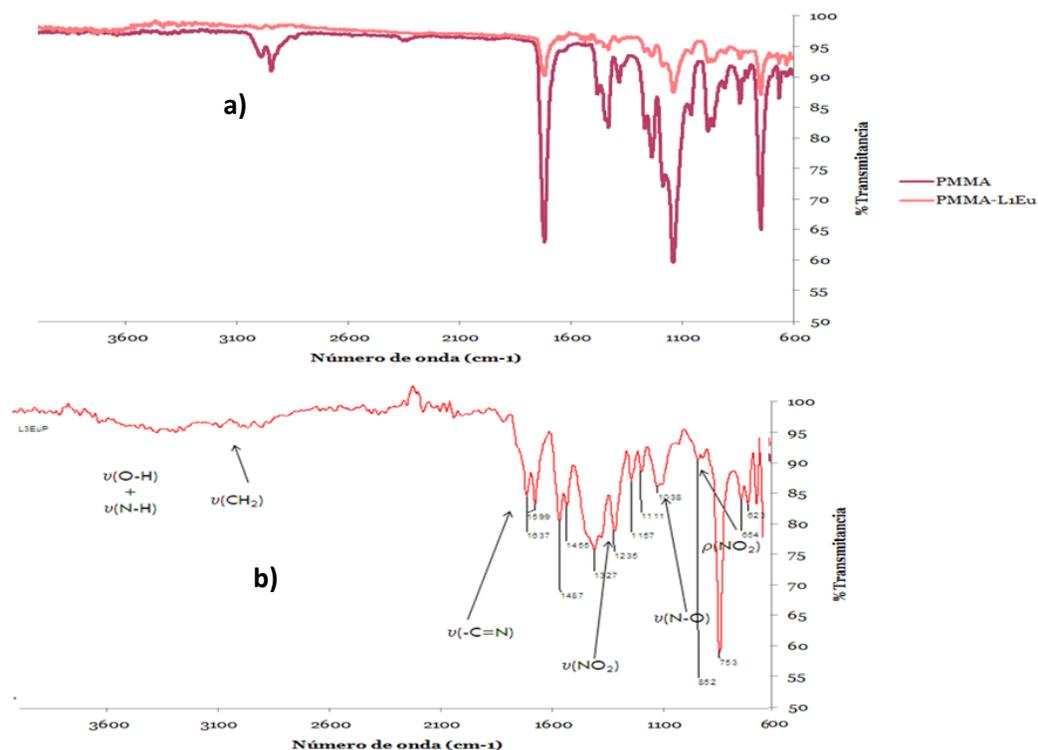


Figura 52. a) IR de PMMA y PMMAL2Eu. b) IR de L2Eu

El análisis termogravimétrico realizado a las películas resultó similar, y a manera de ejemplo en la **Figura 53 a)** observamos la pérdida de masa respecto aumenta la temperatura del PMMA y de PMMAL2Eu, **Figura 53b)**. Aquí se destaca que la pérdida de masa ocurre por encima de los 200°C, lo que indica que no se encuentran moléculas de H₂O en el material polimérico, comparando con el TGA de L2Eu (**Figura 26**).

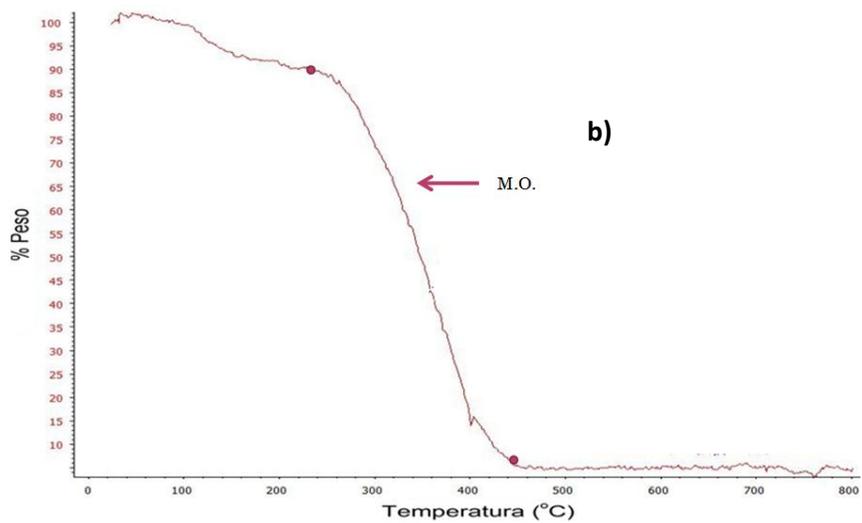
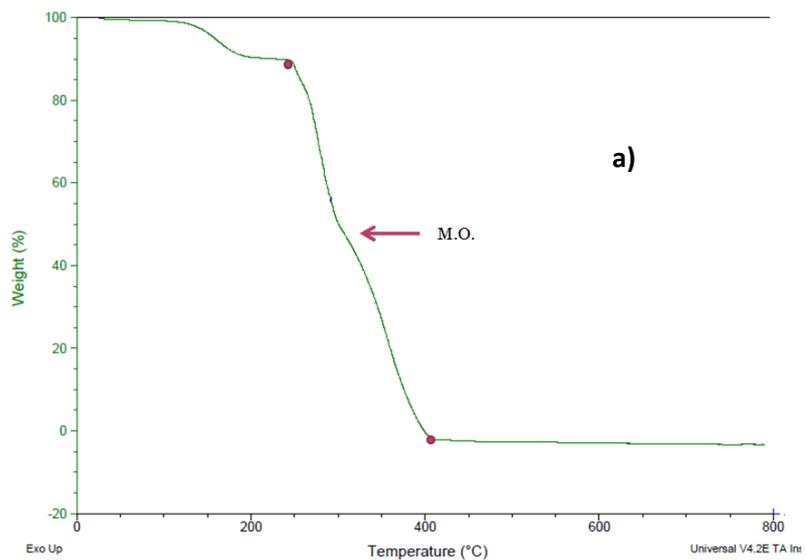


Figura 53. a) TGA de PMMA, b) TGA de PMMAL2Eu.

3.4.2 Fotoluminiscencia de las Películas Poliméricas

Para las películas **PMMAL2Eu** y **PMMAL2Tb**, se obtuvo su espectro de emisión **Figura 54** **Figura 55**, respectivamente. En el complejo de **L2Eu**, como ya se había mencionado anteriormente no se lograron ver con una intensidad de emisión alta las señales características del Eu(III), por lo que este se compara con la banda del ligando, en donde observamos que en **PMMAL2Eu**, la intensidad se ve aumentada hasta a un 180%. Para **PMMAL2Tb** la intensidad de emisión se ve aumentada en un 800% comparando con la banda del ligando en **L2Tb**, **Figura 55 a)**, y en una de las bandas características del Tb(III) a 615 nm de la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, se observó un incremento del 50%, **Figura 55 b)**. Estos resultados indican que el polímero está actuando también como una antena colectora de energía como el ligando, además de que está protegiendo al complejo de otras interacciones que pueden “apagar la intensidad de emisión del mismo”.

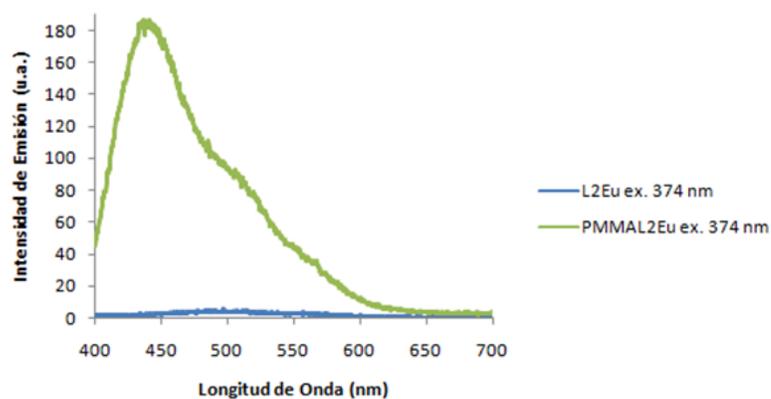


Figura 54. Espectro de emisión de **L2Eu** y **PMMAL2Eu**.

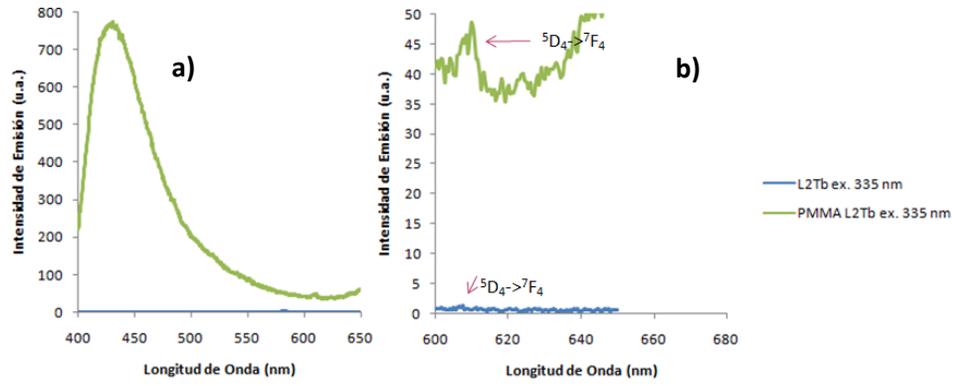


Figura 55. Espectro de emisión de L2Tb y PMMAL2Tb.

Capítulo 4.

Conclusiones

4.1 Conclusiones

- Las técnicas de caracterización de AE, IR, RMN ^1H y ^{13}C , indicaron que la reacción de condensación dio lugar a la formación de **L1**, **L2** y **L3**
- Los complejos de Eu(III) y Tb(III) con **L2** y **L3** se obtuvieron vía plantilla, con fórmula molecular de $[\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{N}_{11}\text{O}_{13}\text{Ln}]$ y $[\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ln}]$ ya que las técnicas de caracterización así lo indican.
- Los complejos sintetizados con **L2** y **L3**, presentan propiedades fotoluminiscentes, ya que al ser excitados con luz UV de longitud de onda de 365nm, emiten radiación en el visible de color naranja, verde y rojo de diferentes intensidades y por la relativamente alta intensidad de emisión presentada.
- Mediante fluorescencia se pudo determinar que solo el complejo de L2Tb fue capaz de sensar a Cd(II) y Zn(II).
- Las mejores condiciones para la preparación de las películas a base de PMMA con **L2** y sus complejos mediante evaporación, fueron en cloroformo a 60 °C.
- Las películas sintetizadas presentaron fotoluminiscencia bajo radiación UV de 365nm.
- El % de transmitancia obtenido de las películas de PMMA resultó de 91% (PMMA) y 88% (PMMA-L1Eu) lo que indica una alta transparencia, comparándolo con el 93% establecido para este polímero.

5. Referencias

- [1]. Binkley, D.; Fisher, R. Ecology and Management of Forest Soils; John Wiley and Sons; **2012**.
- [2]. J. C. J. Bart; Aditives in Polymers Industrial Analysis and Applications; John Wiley and Sons; **2005**.
- [3] Valeur, B.; Leray, I. Design principles of Fluorescent Molecular sensors for Cation Recognition. *Coord. Chem. Rev.*, vol. 205, p. 3-40, **2000**.
- [4] Canham, G., Química Inorganica Descriptiva, Pentice Hall, **2000**.
- [5] Brown, T.; LeMay, E.; Bursten, B., Química la Ciencia Central, Prentice Hall, **1998**.
- [6] Iakovis, I.; Delimaris, I.; Piperakis, S., Copper and Its Complexes in Medicine: A Biochemical Approach, *Molecular Biology International*, vol. 2011, **2011**.
- [7] Tubbing, D.; Admiraal, W.; Cleven, R.; Igabl, M.; Meent, D., The contribution of complexed copper to the metabolic inhibition of algae and bacteria in synthetic media and river water, *Water Research*, p. 37-44, **1994**.
- [8] Cefalu, W.; Hu, F., Role of Chromium in Human Health and in Diabetes, *Diabetes Care*, vol. 27, p. 2741-2751, **2004**.
- [9] Wastech Controls & Engineering, Inc.
http://www.wastechengineering.com/appnotes/chrome_removal.html
15/04/2013 17:00h
- [10] Krizek, B.; Berg, J., *Inorg. Chem.*, vol. 31, no. 13, p. **1992**.
- [11] Chvapil, M., New aspects in the biological role of zinc: A stabilizer of macromolecules and biological membranes. *Life Sciences*, p. 1041-1049, **1973**.

- [12] Kim, H.; Ren, W.; Kim, J.; Yoon, J. Bünzli, J. Fluorescent and Colorimetric Sensors for Detection of Lead, Cadmium, and Mercury Ions. *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, p. 3210-3244, **2012**.
- [13] Sige, A.; Sigel, H.; Sigel, R. Cadmium: From Toxicity to Essentiality: From Toxicity to Essentiality, *Springer*, **2013**.
- [14] García A.; Sensores Químicos Cromogénicos y Fluorogénicos para la Detección de Iones y Moléculas Neutras. Universidad Politécnica de Valencia. Tesis de Doctorado, **2007**.
- [15] Pina, F.; Bernardo, A.; García, E., Fluorescent Chemosensors Containing Polyamine Receptors *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**.
- [16] de Silva, A.; Gunnlaussón, A.; Huxley, J. ; McCoy, C. ; Rademacher, J. ; Rice, T. ; *Chem. Rev.*, 97, **1997**.
- [17] Houston, M.; Akkaya, E.; Czarnik, A.; *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 111, **1989**.
- [18] Nuñez C.; Diseño, Síntesis y Propiedades de Nuevos Receptores aza-, oxaaza- y tioaza- Macrocíclicos y de sus Complejos Metálicos. Universidad de Santiago de Compostela. Tesis de Doctorado, **2009**.
- [19] Prodi, L.; Bolletta, F.; Montalti, M.; Zaccheroni, N. Luminescent Chemosensors for Transition Metal Ions. *Coord. Chem. Rev.* vol. 205, p. 59-83, **2000**.
- [20] Thibon, A.; Pierre, V.; A Highly Selective Luminescent Sensor for the Time-Gated Detection of Potassium, *J. Am. Chem.*, vol. 131, p. 434-435, **2009**.

- [21] Yang, C.; Feng, Z.; Liu, L. Preparation and Luminescence Performance of Rare Earth Agriculture-Used Light Transformation Composites. *J Mater Sci*; vol. 43, p. 1681-1687, **2008**.
- [22] Quici, S.; Scalera, C.; Cavazzini, M.; Accrosi, G.; Bolognesi, M.; Armelao, L.; Bottaro, G. Highly Photoluminescent Silica Layers Doped with Efficient Eu(III) and Tb(III) Antenna Complexes. *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 13, p. 2941-2949, **2009**.
- [23] González S.; Valencia, L.; Fenton, D.; Macías A.; Rodríguez, A.; Synthesis of a new tetra-cyanomethylated macrocyclic ligand with a nanotubular structure. X-Ray crystal structures of mono-, di-nuclear and polymeric metal complexes *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, vol., 18, p. 3551-3558, **2002**.
- [24] Smith, A.; Hesketh, T.; Metcalfe, J., *Biochem J.*, vol. 250, **1988**.
- [25] Parola, J.; Lima, J.; Pina, F.; Seixas, J.; Soriano, C.; García, E.; Aucejo, R.; Alarcón, J., Synthesis and photophysical properties of dansyl-based polyamine ligands and their Zn(II) complexes *Inorganica Chimica Acta*, vol. 360, p. 1200-1208, **2007**.
- [26] Fabbrizzi, L.; Licchelli, M.; Pallavicini, P.; Parodi, L. ; *Chem. Int.Ed.*, vol, 37, **1998**.
- [27] Chadlaoui, M.; Abarca, B.; Ballesteros, R.; Ramírez, C., Properties of a Triazolopyridine System as a Molecular Chemosensor for Metal Ions, Anions, and Amino Acids. *J.Org. Chem.* p. 9030-9034, **2006**.
- [28] Gunnlaugsson, T.; Glynn, M.; Tocci, G.; Kruger, P.; Pfeffer, F. Anion Recognition and Sensing in Organic and Aqueous Media using Luminescent and Colorimetric Sensors. *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 250, p. 3094-3117, **2006**.

- [29] Dos Santos, C.; Harte, A.; Quinn, S.; Gunnlaugsson, T. Recent Developments in the Field of Supramolecular Lanthanide Luminescent Sensors and Self-assemblies. *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 252, p. 2512-2527, **2008**.
- [30] Lodeiro, C.; Capelo, J.; Mejuto, J.; Oliveira, E.; Santos, H.; Pedras, B.; Núñez, C. Light and Colour as Analytical Detection Tools: A Journey into the Periodic Table using Polyamines to Bio-inspired Systems as Chemosensors. *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, p. 2948-2976, **2010**.
- [31] Rodríguez, S. Síntesis y Caracterización de Nuevos Materiales Derivados de la 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina y Iones Lantánidos y su Aplicación en Películas Híbridas con Potenciales Propiedades Luminiscentes. Universidad Autónoma de Nuevo León, *Tesis de Maestría*, **2009**.
- [32] Lunstroot, K.; Driesen, K.; Nockemann, P.; Viau, L.; Mutin, P.; Vioux, A.; Binnemans, K. Ionic liquid as plasticizer for europium(III)-doped luminescent poly(methyl methacrylate) films. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, p. 1879-1885, 2010.
- [33] Kai, J.; Fernandes, D.; Felinto, H. Polymer Matrix Sensitizing Effect on Photoluminescence Properties of Eu^{3+} - β -diketonate Complex Doped into Poly- β -hydroxybutyrate (PHB) in Film Form. *J. Mater. Chem.*, vol. 18, p. 4549-4554, **2008**.
- [34] Lehn, J. Perspectives in Supramolecular Chemistry—From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, vol. 29, no. 11, p. 1304-1319, **1990**.

- [35] Liu, W.; Jiao, T.; Li, Y.; Liu, Q.; Tan, M.; Wang, H.; Wang, L. Lanthanide Coordination Polymers and Their Ag⁺-Modulated Fluorescence. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, p. 2280-2281, **2004**.
- [36] Zhao, B.; Chen, X.; Cheng, P.; Lao, D.; Yan, S.; Jiang, Z. Coordination Polymers Containing 1D Channels as Selective Luminescent Probes *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, p. 15394-15395, **2004**.
- [37] Hanaoka, K.; Kikuchi, K.; Kojima, H.; Urano, Y.; Nagano, T. Development of a Zinc Ion-Selective Luminescent Lanthanide Chemosensor for Biological Applications. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, p. 12470-12476, **2004**.
- [38] McMahon, B.; Gunnlaugsson, T. Lanthanide Luminescence Sensing of Copper and Mercury Ions Using an Iminodiacetate-Based Tb(III)-cyclen Chemosensor. *Tetrahedron Letters*, vol. 51, p. 5406-5410, **2010**.
- [39] Barja, B.; Aramendía, P. Luminescent Eu(III) Hybrid Materials for Sensor Applications. *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 7, p. 1391-1399, **2008**.
- [40] Barja, B.; Bari, S.; Marchi, C.; Iglesias, F.; Bernardi, M. Luminescent Eu(III) Hybrid Sensors for in Situ Copper Detection. *Sensors and Actuators*, vol. 158, p. 214-222, **2011**.
- [41] Ma, L.; Chen, L.; Wen, J.; Wang, Q.; Tan, C. Eu³⁺ Chelate with Phenanthroline Derivative Gives Selective Emission Responses to Cu(II) Ions. *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 696, p. 829-831, **2011**.
- [42] An, J.; Shade, C.; Chengeliz, D.; Petoud, S.; Rosi, N. Zinc-Adeninate Metal-Organic Framework for Aqueous Encapsulation and Sensitization of Near-infrared and Visible Emitting Lanthanide Cations. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, p. 1220-1223, **2011**.

- [43] Aragoni, C.; Arca, M.; Bencini, A.; Blñake, A.; Caltagirone, C.; Danesi, A.; Devillanova, F.; Garau, A.; Gelbrich, T.; Isaia, F.; Lippolis, V.; Hursthouse, B.; Valtancoli, B.; Wilson, C. New Fluorescent Chemosensors for Heavy Metal Ions Based on Functionalized Pendant Arm Derivatives of 7-Anthracenylmethyl-1,4,10-trioxa-7,13-diazacyclopentadecane. *Inorg. Chem.*, vol. 46, no. 19, p. 8088-8097, **2007**.
- [44] Núñez, C.; Bastida, R.; Macías, A.; Bértolo, E.; Fernandes, L.; Capelo, J.; Lodeiro, C. Synthesis, Characterization, and Fluorescence Behavior of Four Novel Macrocyclic Emissive Ligands Containing a Flexible 8-hydroxyquinoline Unit. *Tetrahedron*, vol. 65, p. 6179-6188, **2009**.
- [45] Yang, X.; Liu, X.; Shen, K.; Zhu, C.; Cheng, Y. A Chiral Perazamacrocyclic Fluorescent Sensor for Cascade Recognition of Cu(II) and the Unmodified α -Amino Acids in Protic Solutions. *Org. Lett.*, vol. 13, no. 13, p. 3510-3513, **2011**.
- [46] Fernández, J.; Núñez, C.; Carreira, R.; Santos, H.; López, C.; Mejuto, J.; Capelo, J.; Lodeiro, C. Novel Versatile Iminedeamine Chemosensor Based on 6-nitro-4-oxo-4Hchromene for Ion Detection in Solution, Solid and Gas-Phase: Synthesis, Emission, Computational and MALDI-TOF-MS Studies. *Tetrahedron*, vol. 67, p. 326-333, **2011**.
- [47] Núñez, C.; Fernández, J.; Dinis, M.; Larginho, M.; Capelo, J.; Lodeiro, C. Synthesis and Photophysical Studies of Two Luminescent Chemosensors Based on Catechol and 8-Hydroxyquinoline Chromophores, and their Complexes with Group 13 Metal Ions. *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 14, p. 831-835, **2011**.
- [48] González, J. Química de Coordinación Catiónica y Aniónica de Nuevos Poliazareceptores Politópicos. Universidad de Valencia, *Tesis de Doctorado*, **2013**.

[49] Yan, X. In Situ Composition and Photoluminescence of Tb, Eu Centers / PMMA Hybrid Polymeric Thick Films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 8, no. 5, p. 1931-1934, **2006**.

[50] Kai, J.; Felinto, M.; Nunes, L.; Malta, O.; Brito, H. Intermolecular Energy Transfer and Photostability of Luminescence-Tuneable Multicolour PMMA Films Doped with Lanthanide- β -diketonate Complexes. *J. Mater. Chem.*, vol. 21, p. 3796, 3802, **2011**.

[51] Huang, X.; Wang, Q.; Yan, X.; Xu, J.; Liu, W.; Wang, Q.; Tang, Y. Encapsulating a Ternary Europium Complex in a Silica/Polymer Hybrid Matrix for High Performance Luminescence Application. *J. Phys. Chem.*, vol. 115, p. 2332-2340, **2011**.

[52] Santos, C.; Oliveria, E.; Barata, J.; Faustino, A.; Cavaleiro, J.; Nves, M.; Lodeiro, C. Corroles as Anion Chemosensors: Exploiting their Fluorescence behaviour from Solution to Solid-Supported Devices. *J. Mater. Chem.*, **2012**.

[53] Rodríguez, S.; Garza, L.; Bernès, S.; Elizondo, P.; Pérez, N. Synthesis, cristal structures and luminescence Properties of an Isotypic Series of Rare Earths Complexes with a Dialdehyde Ligand. *Polyhedron*, vol. 29, p. 2048-2052, **2010**.

[54] Elizondo, M. Síntesis de un Nuevo Receptor con Potencial Aplicación en la Extracción de Aniones y Cationes. Universidad Autónoma de Nuevo León, *Tesis de Licenciatura*, **2010**.

[55] HyperQuad 2008 <http://www.hyperquad.co.uk/HQ2008.htm>

Gans, P.- Protonic Software

Sabatini, A.- University of Florence

Vacca, A.- University of Florence

[56] HySS Hyperquad Simulation and Speciation.

<http://www.hyperquad.co.uk/hyss.htm>

[57] Rodríguez, S., Síntesis de un Nuevo Receptor tipo Polioxaaza y sus Complejos de Nd(III), Pr(III) y Tb(III) con Propiedades Fotoluminiscentes. Universidad Autónoma de Nuevo León, *Tesis de Licenciatura*, **2011**.

[58] Garza, L. Síntesis y Estudio de Complejamiento de Nuevos Receptores con Metales Lantánidos y de Transición. Universidad Autónoma de Nuevo León, *Tesis de Doctorado*, **2010**.

[59] Athira, C.; Sindhu, Y.; Sujamol, M.; Mohanan, K. Synthesis and Spectroscopic Characterization of some Lanthanide(III) Nitrate Complexes of ethyl 2-[2-(1-acetyl-2-oxopropyl)azo]-4,5-dimethyl-3 thiophenecarboxyate. *JSCS*, vol. 76, no. 2, p. 249-261, **2011**.