

Síntesis, caracterización y propiedades luminiscentes de nuevos complejos de Eu(III) y Tb(III) con el ligandotripiridil imidazolina

Alberto Báez-Castro¹, Hector Peinado-Guevara¹, Jorge Guerrero-Alvarez², Adriana Cruz-Enríquez¹, Miguel Parra-Hake³, José J. Campos-Gaxiola^{1*}

Facultad de Ingeniería¹, Centro de Investigaciones Químicas², Centro de Graduados e Investigación³
Universidad Autónoma de Sinaloa¹, Universidad Autónoma del Estado de Morelos², Instituto Tecnológico de Tijuana³
Los Mochis, Sinaloa, México¹; Cuernavaca, Morelos, México²; Tijuana B.C. México³
gaxiolajose@yahoo.com.mx

Abstract—Two novel photoluminescent complexes have been successfully synthesized. Both complexes were characterized by IR spectroscopy, thermal analysis and EDS. Additionally one complex was characterized by ¹H-RMN, ¹³C-RMN and FAB+ mass spectrometry suggesting they have the formula [Eu^{III}(L)(CH₃OH)(CH₃CN)(H₂O)Cl₃] and [Tb^{III}(L)(CH₃OH)₂(H₂O)Cl₃] where L=cis-(±)2,4,5-tri(pyridin-2-yl) imidazoline. The photophysical properties of both complexes were studied experimentally by UV-Vis and fluorescence spectroscopy in solution and solid state.

Keyword—Lanthanide, europium, terbium, complex, photophysical properties.

Resumen— Se han sintetizado satisfactoriamente dos nuevos complejos fotoluminiscentes. Ambos complejos fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo, análisis térmico y EDS. Adicionalmente uno de los complejos fue caracterizado por ¹H-RMN, ¹³C-RMN y espectrometría de masas FAB⁺ sugiriendo que su fórmula es [Eu^{III}(L)(CH₃OH)(CH₃CN)(H₂O)Cl₃] y [Tb^{III}(L)(CH₃OH)₂(H₂O)Cl₃] donde L=cis-(±)2,4,5-tri(2-piridil) imidazolina. Las propiedades fotofísicas de ambos compuestos fueron analizadas experimentalmente por espectroscopia de UV-Vis y fluorescencia en solución y en estado sólido.

Palabras clave—Lantánido, europio, terbio, complejo, propiedades fotofísicas.

I. INTRODUCCIÓN

Las propiedades de los lantánidos han fascinado a los investigadores durante las últimas décadas [1-4], debido a sus múltiples aplicaciones en diversas áreas, destacando su uso como material contrastante en estudios biomédicos [5], en la obtención de materiales con propiedades magnéticas [6] y especialmente en el diseño y construcción de dispositivos fotoluminiscentes [7-9], siendo europio y terbio los más comúnmente utilizados debido a sus bandas de emisión finas y definidas [10-12]. Debido a que los iones lantánidos sufren de una débil absortividad molar, y la luminiscencia no sólo es proporcional al rendimiento cuántico sino también a la cantidad de radiación absorbida, su intensidad de luminiscencia es débil [13]. Este problema puede ser sobrellevado mediante el llamado efecto antena, el cual se observa en complejos de lantánidos con ligandos orgánicos donde se aprecia una gran intensidad de emisión centrada en el metal al excitar las bandas de absorción de los ligandos.

Uno de los principales intereses de nuestro grupo de investigación ha sido el diseño, síntesis y caracterización de complejos de coordinación con iones metálicos y ligandos polipiridínicos [14-17], así como el estudio de sus aplicaciones potenciales.

II. EXPERIMENTAL

Todos los reactivos fueron utilizados tal como se recibieron sin ninguna purificación. La síntesis del ligando L fue realizada de acuerdo a la metodología reportada [18] y la síntesis de los complejos se realizó en condiciones ambientales. Los espectros de Infrarrojo se obtuvieron en un espectrofotómetro de infrarrojo FT-IR marca Tensor 27 Bruker formando comprimidos con KBr. El análisis térmico se

realizó en un equipo SDT Q-600 en atmósfera de nitrógeno con una rampa de 10 °C/min. El análisis de fluorescencia en estado sólido y en solución se realizó en un Espectrofotómetro de Luminiscencia PERKIN-ELMER LS55 con lámpara de Xenón, mientras que la obtención de los espectros de absorción se llevó a cabo por medio de un espectrómetro de UV-Vis marca Shimadzu modelo 1800. El espectro de ¹H-RMN se obtuvo en un equipo marca Varian de 400 MHz, disolviendo previamente las muestras en dimetilsulfóxido deuterado (d₆-DMSO). Los desplazamientos químicos se midieron con respecto a las señales del disolvente residual y se expresan en ppm. El estudio de espectrometría de EDS se realizó utilizando un equipo marca JEOL JSM-5300.

A. Síntesis de 1

Al aire, se disolvió el ligando (0.05 g, 0.1661 mmol, 1 eq) en 6 mL de acetonitrilo y 1 mL de metanol, se agregó EuCl₃·6H₂O (0.061 g, 0.1661 mmol, 1 eq) y se agitó por 120 min a 25 °C para dar una disolución incolora. Terminada la reacción, el material se cristalizó por difusión gaseosa de éter dietílico sobre la mezcla de reacción a temperatura ambiente resultando cristales incoloros. (0.097 g, 87%). IR (KBr): 3383, 2470, 1606, 1563, 1539, 1465, 1439, 1339, 1294, 1260, 1217, 1162, 1059, 1010, 757, 631. ¹H-RMN (d₆-DMSO 400 MHz): δ 10.564 (sa), 9.838 (sa), 9.421 (sa), 8.731 (sa), 8.227 (sa), 8.011 (sa), 7.655 (sa), 7.411 (sa), 6.963 (sa), 5.590 (sa), 4.850 (sa), 4.248 (sa), 2.105 (sa), -0.184 (sa), -9.576 (sa). ¹³C-RMN (d₆-DMSO 100 MHz): δ 172.661, 168.322, 164.621, 159.342, 155.640, 148.056, 145.264, 137.164, 135.677, 125.786, 121.872, 114.743, 110.859, 105.762, 97.024. EMFAB+m/z= 651 ([M+H]⁺), 608 ([M-MeCN+H]⁺), 489 ([L+Eu+Cl]₂⁺) y 302 ([L+H]⁺).

B. Síntesis de 2.

Al aire, se disolvió el ligando (0.05 g, 0.1661 mmol, 1 eq) en 6 mL de acetonitrilo y 1 mL de metanol, se agregó TbCl₃·6H₂O (0.062 g, 0.1661 mmol, 1 eq) y se agitó por 120 min a 25 °C para dar una disolución incolora. Terminada la reacción, el material se cristalizó por difusión gaseosa de éter dietílico sobre la mezcla de reacción a temperatura ambiente resultando cristales incoloros. (0.092g, 82%). IR (KBr): 3397, 3180, 3129, 2891, 1675, 1608, 1552, 1475, 1441, 1294, 1264, 1219, 1166, 1056, 1011, 790, 759, 688, 633, 601.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el espectro de IR de 1, se observa una banda ancha en el intervalo 2800 a 3600 cm⁻¹, correspondiente a los enlaces O-H (~3500 cm⁻¹), N-H amina (~3350 cm⁻¹), C-H aromático (~3000 cm⁻¹) y C-H alifático (~2800 cm⁻¹). Adicionalmente se observan bandas de vibración a 1627 cm⁻¹ (C=N imina), 1606-1439 cm⁻¹ (C=N, C=C piridinas). El desplazamiento de las vibraciones para el C=N imina (~27 cm⁻¹), C=N y C=C de las piridinas (~14 y 14 cm⁻¹ respectivamente) hacia frecuencias más altas se atribuye a la coordinación del ion Eu^{III} con el ligando. En el espectro de 2, se muestran las siguientes bandas de vibración: 3560cm⁻¹, (O-H), 3397 (N-H amina), 3180-3119cm⁻¹ (C-H aromático), 2891cm⁻¹ (C-H alifático), 1675 cm⁻¹ (C=N imina), 1608-1441cm⁻¹ (C=N, C=C piridinas). De igual manera, el desplazamiento de las vibraciones para el N-H (~75cm⁻¹), C=N imina (~75cm⁻¹) C=N y C=C de las piridinas (~29 y 27 cm⁻¹ respectivamente) hacia frecuencias más altas se atribuye a la coordinación del ion Tb^{III} con el ligando.

Tabla I. Señales de IR de los complejos 1 y 2.

Complejo	OH	N-H _{amina}	C-H _{aromático}	C-H _{alifático}	C=N _{imina}	C=N, C=C _{piridinas}
1	~3500	~3350	~3000	~2800	1627	1606-1439
2	3560	3397	3180-3119	2891	1675	1608-1441

En el espectro de ¹H-RMN del 1, se observa un claro ensanchamiento de las señales, así como desplazamientos inusuales (21.15, 17.43, -0.02, -9.61 ppm) debido a la coordinación del ion europeo al

ligando[19, 20]; los protones aromáticos que fueron afectados en menor medida por el ion lantánido se encuentran en el intervalo 10.5-6.9; se propone que los protones alifáticos están en el intervalo de 5.6 a 4.8 ppm.

El espectro de masa FAB+ de 1, muestra el ion $[M+H]^+$ a 651 uma, el fragmento $[M-MeCN+H]^+$ a 608 uma, el fragmento $[L+Eu+Cl_2]^+$ a 489 uma y el fragmento $[L+H]^+$ a 302 uma, lo que sugiere que 1 es del tipo $[Eu^{III}(L)(CH_3OH)(CH_3CN)(H_2O)Cl_2]Cl$.

En el espectro de EDS (Figura 1) de ambos complejos, se puede observar la presencia de carbono que es un elemento que forma parte del ligando orgánico, cloro y el ion lantánido (Europio y Terbio para 1 y 2, respectivamente), que sugiere que el centro metálico y sus respectivos contraiones forman parte de la estructura del compuesto, así como átomos de oxígeno por lo que es posible proponer que en ambos compuestos están presentes algunas moléculas de metanol.

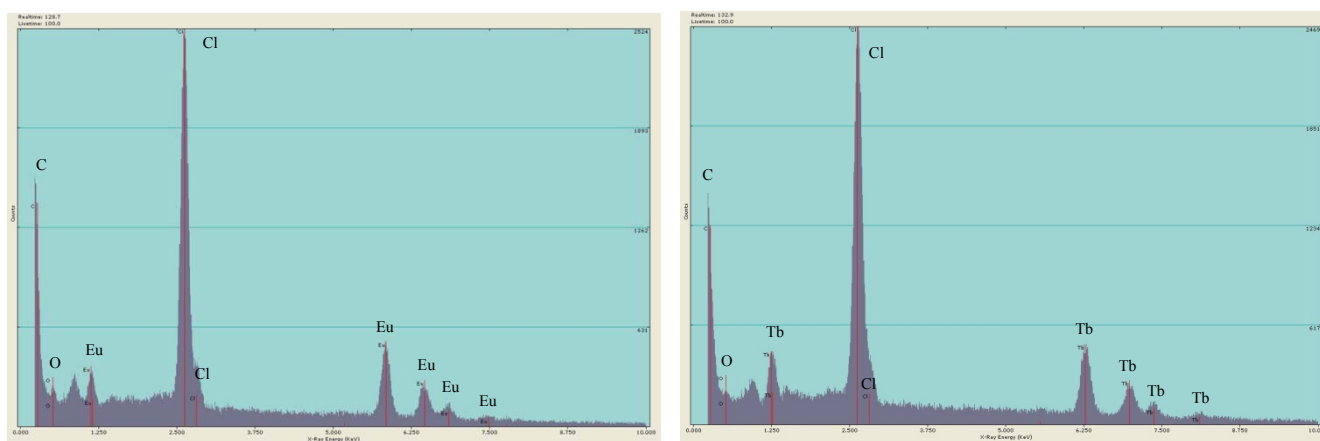


Fig. 1. Espectros EDS de los complejos 1 (izquierda) y 2 (derecha).

En el termograma de 1 (Figura 2), se observa el desprendimiento de una molécula de metanol, una molécula de agua y una molécula de acetonitrilo entre 25 y 150 °C, mostrando en la curva DSC una fuerte señal endotérmica en tres pasos con un máximo a 146 °C (calculado: 13.99%, observado: 13.32%, error: 0.67%). En un segundo paso entre 150 y 600 °C se presenta la descomposición de una molécula de ligando con una señal endotérmica ancha e intensa en la curva DSC (calculado: 46.31%, observado: 46.4%, error: 0.069%). En el termograma de 2 (Figura 2) se aprecia una primera caída equivalente al 13.6% en masa, la cual corresponde a dos moléculas de metanol y una de agua (calculado: 12.7%) y una segunda pérdida de 11.7 % de masa correspondiente a la pérdida de una molécula de Cl_2 (calculado: 10.9 %) con un error de 0.9 y 0.8%, respectivamente. La evaporación de tres moléculas de solvente se sustenta también en los tres picos endotérmicos que acompañan la primera pérdida [21].

A. Propiedades fotosísicas

Los espectros de emisión de ambos complejos fueron obtenidos en el estado sólido y en disolución con una concentración de 2×10^{-5} M en metanol $\lambda_{exc} = 330$ nm en todos los casos.

El espectro de emisión en estado sólido de 1 (Figura 3) muestra las bandas de emisión características del ion europio $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, y $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ en 589, 615, 651 y 692 nm, respectivamente[22], siendo la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ la más intensa otorgándole su típico color rojo con un tiempo de vida media $\tau = 230 \mu s$.

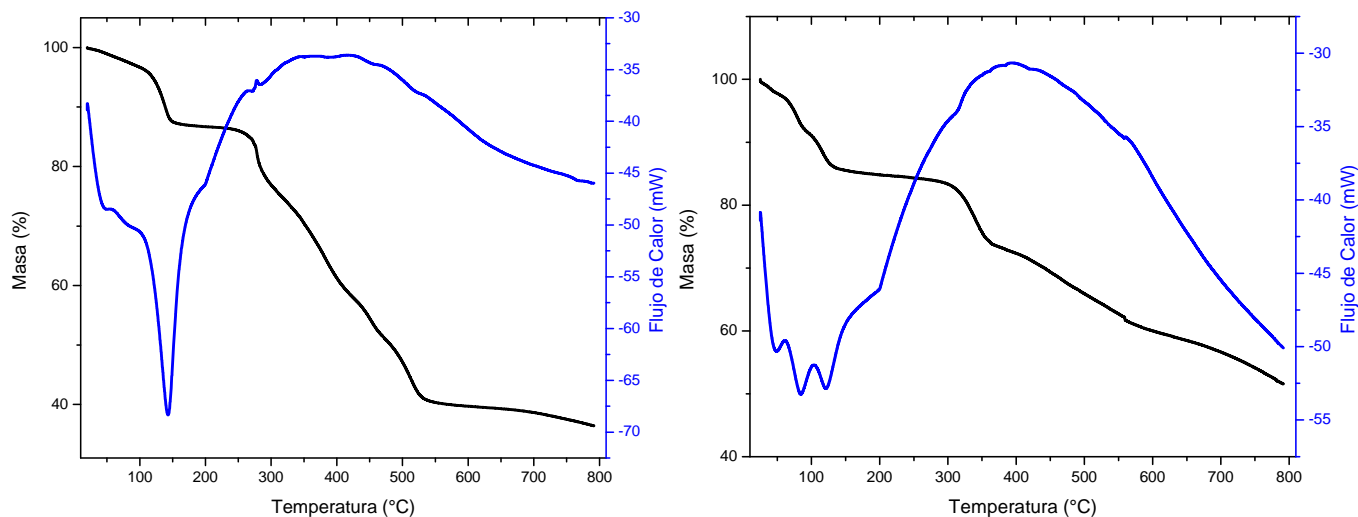


Fig. 2. Termograma de 1 (izquierda) y 2 (derecha).

De igual manera en el espectro de emisión en estado sólido de 2 (Figura 3) se pueden observar cuatro bandas de emisión definidas en 489, 541, 583 y 620 nm debidas a las transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ y $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$, respectivamente, características del ion terbio[23] con una banda intensa en 541 nm responsable de su color verde y un tiempo de vida media $\tau = 860\mu s$.

La ausencia de la señal característica del ligando orgánico en el espectro de emisión de ambos complejos indica que la transferencia energética entre el ligando y el centro metálico se realiza en forma eficiente.

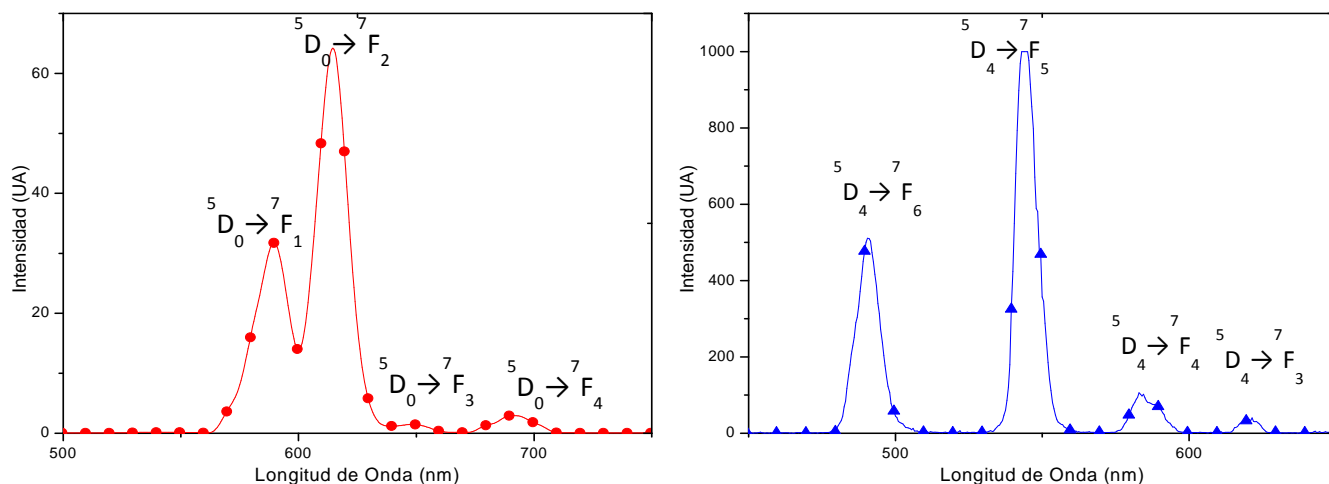


Fig. 3. Espectro de emisión en estado sólido de 1 (izquierda) y 2 (derecha).

En la Figura 4 se puede apreciar que la intensidad de emisión de 1 se abate en gran medida en comparación con 2. Este fenómeno es explicable haciendo alusión al efecto del átomo pesado [21], el cual se observa cuando se tiene la presencia de átomos voluminosos como es el caso del contraión cloruro, los cuales afectan de mayor manera la capacidad de emisión de los complejos con europio [24]. En el espectro de fluorescencia en solución (Figura 5) se pueden apreciar las mismas bandas de emisión así como un comportamiento similar al observado en estado sólido lo que sugiere que el complejo es estable y no se disocia en disolución.

En el espectro de absorción (Figura 6) se puede apreciar que tanto el ligando como los dos complejos presentan dos bandas de absorción en la región ultravioleta en el intervalo 250-330 nm con un máximo de absorción a 264 nm ($\epsilon=9700$) para el ligando libre y a 264 nm ($\epsilon=4650$) y 265 nm ($\epsilon=9250$) para los complejos 1 y 2, respectivamente, que son características de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ centradas en el ligando. Es notorio que el comportamiento de los dos complejos es idéntico al del ligando libre lo que sugiere que el estado singulete excitado del ligando libre no es afectado de manera significativa por los iones lantánidos [25].

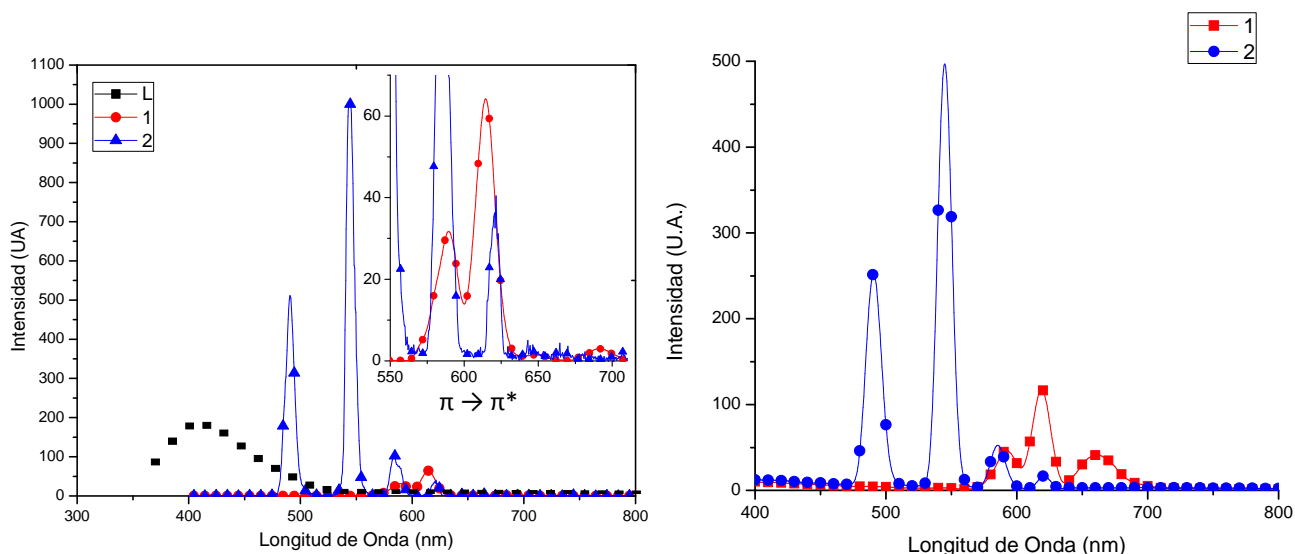


Fig. 4. Espectros de emisión en estado sólido de 1, 2 y el ligando (izquierda) y en solución de 1 y 2 (derecha).

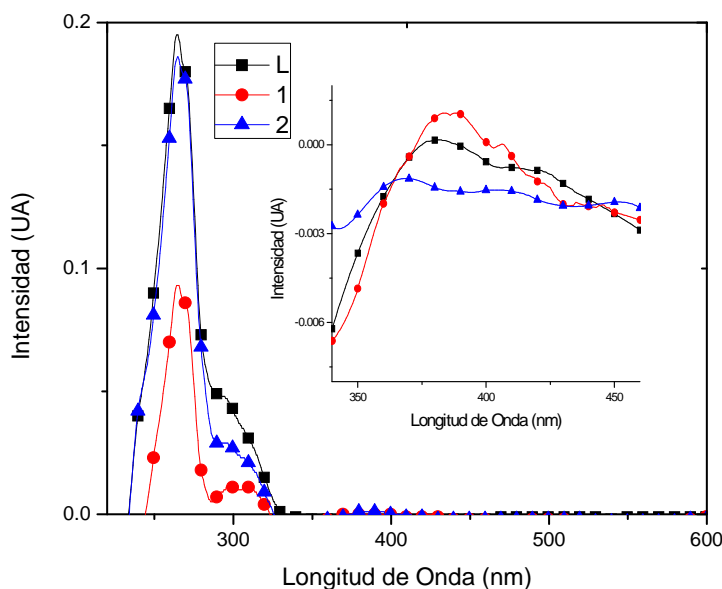


Fig. 5. Espectros de absorción de ligando y los complejos 1 y 2.

IV. CONCLUSIONES

Se sintetizaron dos nuevos complejos de coordinación con el ligando *cis*-(±)2-((2,5-di(pyridin-2-yl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-4-yl)pyridine y los iones metálicos trivalentes de europio y terbio, los cuales presentaron propiedades fluorescentes con un tiempo de vida media de 230 y 860 μs, respectivamente. Ambos complejos resultaron estables bajo condiciones atmosféricas. Su caracterización por IR, TGA y EDS sugiere que los complejos son del tipo $[\text{Eu}^{\text{III}}(\text{L})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ y $[\text{Tb}^{\text{III}}(\text{L})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (Figura 7).

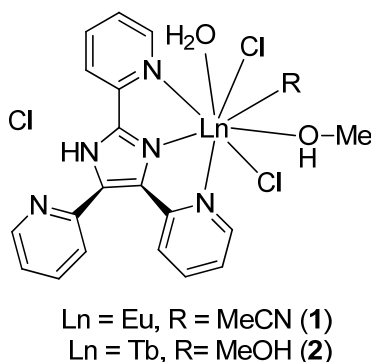


Fig. 6. Estructura propuesta para los complejos 1 y 2.

RECONOCIMIENTOS

Se agradece a la Dirección General de Investigación y Posgrado (DGIP) de la Universidad Autónoma de Sinaloa por el apoyo otorgado a través del proyecto PROFAPI 2012/031. ABC agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada (No. 248950).

REFERENCIAS

- [1] Kenyon, A. *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.* 2003, 7, 143-149.
- [2] Mao, Y.; Tran, T.; Guo, X.; Huang, J. Y.; Shih, C. K.; K. L. Wang; Chang, J. P. *Adv. Funct. Mat.* 2009, 19, 748-754.
- [3] Dingemans, G.; Clark, A.; van Delft, J.; van de Sanden, M.; Kessels, W. J. *Appl. Phys.* 2011, 109, 113-107.
- [4] Fratini, A.; Richards, G.; Larder, E.; Swavey, S. *Inorg. Chem.* 2008, 47, 1030-1036.
- [5] Aime, S.; Fasano, M.; Terreno, E. *Chem. Soc. Rev.* 1998, 27, 19-29.
- [6] Lin, P. H.; Burchell, T. J.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Wernsdorfer, W. Murugesu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 9489-9492.
- [7] Rao, R.; Devine, D. J. *Lumin.* 2000, 87, 1260-1263.
- [8] Kido, J.; Okamoto, Y. *Chem. Rev.* 2002, 102, 2357-2368.
- [9] Tung, Y.-L.; Wu, P.-C.; Liu, C.-S.; Chi, Y.; Yu, J.-K.; Hu, Y.-H.; Chou, P.-T.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H.; Tao, Y. *Organometallics* 2004, 23, 3745-3748.
- [10] Richardson, F. S. *Chem. Rev.* 1982, 82, 541-552.
- [11] Beeby, A.; Faulkner, S.; Parker, D. Williams, J. G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2001, 2, 1268-1273.

- [12] Mukkala, V. M.; Helenius, M.; Hemmilä, I.; Kankare, J.; Takalo, H. *Helv. Chim. Acta* 1993, 76, 1361-1378.
- [13] Binnemans, K. *Chem. Rev.* 2009, 109, 4283-4374.
- [14] Baez-Castro, A.; Hopfl, H.; Parra-Hake, M.; Cruz-Enriquez, A.; Campos-Gaxiola, J. *J. Acta Crystallogr. E* 2012, 68, m815-m816.
- [15] Campos-Gaxiola, J.; Höpfl, H.; Parra-Hake, M. *J. Mex. Chem. Soc.* 2007, 51, 27-32.
- [16] Campos-Gaxiola, J. J.; Höpfl, H.; Parra-Hake, M. *Inorg. Chim. Acta* 2008, 361, 248-254.
- [17] Campos-Gaxiola, J. J.; Höpfl, H.; Parra-Hake, M. *Inorg. Chim. Acta* 2010, 363, 1179-1185.
- [18] Larter, M. L.; Phillips, M.; Ortega, F.; Aguirre, G.; Somanathan, R.; Walsh, P. J. *Tetrahedron Lett.* 1998, 39, 4785-4788.
- [19] Yang, X.; Jones, R. A.; Wiester, M. J.; Oye, M. M.; Wong, W. K. *Cryst. Growth Des.* 2009, 10, 970-976.
- [20] Horrocks Jr, W. D. W.; Sipe III, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 93, 6800-6804.
- [21] Skoog, D. A.; Crouch, S. R.; Holler, F. J.; *Principios de Análisis Instrumental*, 2001, McGRAW-HILL, España.
- [22] Jayasundera, A. C. A.; Finch, A. A.; Townsend, P.; Lightfoot, P. J. *Mater. Chem.* 2007, 17, 4178-4183.
- [23] Zhang, X. J.; Xing, Y. H.; Han, J.; Zeng, X. Q.; Ge, M. F.; Niu, S. Y. *Cryst. Growth Des.* 2008, 8, 3680-3688.
- [24] Yamada, T.; Shinoda, S.; Tsukube, H. *Chem. Commun.* 2002, 1218-1219.
- [25] Lucky, M.; Sivakumar, S.; Reddy, M.; Paul, A. K.; Natarajan, S. *Cryst. Growth Des.* 2011, 11, 857-864.