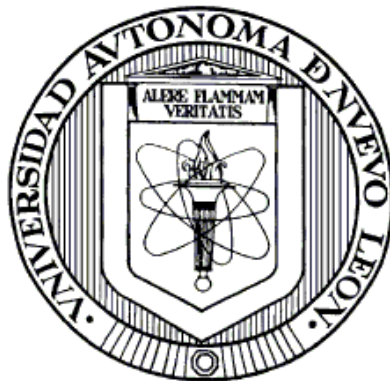


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



Síntesis, caracterización, y determinación de las propiedades
luminiscentes de nuevos carboxilatos de europio(III) y su potencial
aplicación en la obtención de bioimágenes *in vitro*

Por

Jesús Rafael Valenzuela Fiel

Como requisito parcial para obtener el Grado de
Maestría en Ciencias con Orientación en
Química de Materiales

Julio, 2021.

FORMA DE APROBACIÓN

Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro
PRESIDENTE

Dra. Blanca Margarita Muñoz Flores
SINODAL

Dr. Jesús Alberto Gómez Treviño
SINODAL

Dr. Boris Ildusovich Kharissov
SINODAL

Dra. Ma. Elena Cantú Flores
SUBDIRECTORA DE ESTUDIOS DE POSGRADO

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor, Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro, por su esfuerzo, dedicación y paciencia para la realización de este proyecto.

A mis sinodales, Dra. Blanca Muñoz Flores, Dr. Boris Ildusovich Kharissov y Dr. Jesús Alberto Gómez Treviño, por el tiempo dedicado a este trabajo y por sus acertadas contribuciones que ayudaron a mejorar este proyecto.

A CONACyT por la beca otorgada para el estudio de mis estudios de posgrado, No de CVU: 959682.

A mis compañeros de laboratorio: Marlene, Juanita, Diana, Adriana, Andrea, Lizeth, Vladimir, y Ricardo por el apoyo brindado durante los dos años de mi estadía en Nuevo León.

A mis amigos, que han estado presentes en los momentos más importante de mi vida y en los que más los necesito. ¡Gracias por el aguante!

A mi familia, mi mamá y mi papá que siempre me han guiado y apoyado en mis decisiones. Espero devolverles con orgullo todo lo que han hecho por mí. A mi abuela, por enseñarnos tanto. ¡Hasta el cielo!

Con mucho cariño, gracias a todos.

DEDICATORIA

“No demostraré temor porque Dios no me ha dado espíritu de cobardía, sino de poder, amor y dominio propio”

En donde sea está Dios.

CONTENIDO	Página
FORMA DE APROBACIÓN	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
DEDICATORIA	iv
CONTENIDO	v
SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	vii
LISTA DE TABLAS	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE ESQUEMAS	xii
RESUMEN	xiii
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	6
2.1 Complejos lantánidos basados en Eu(III)	6
2.2 Agentes de contraste fluorescente	9
2.3 Síntesis de compuestos de coordinación metal-orgánicos	10
2.3.1 Sonoquímica en la síntesis de complejos de Eu(III)	12
2.3.2 Geometría y número de coordinación: complejos de Eu(III)	13
3. HIPÓTESIS	22
4. OBJETIVOS	22
4.1 General	22
4.2 Específicos	22
5. MATERIALES Y MÉTODOS	24
5.1 Material y equipo	24
5.2 Síntesis de ligantes RVL01-04 por ultrasonido	25
5.3 Síntesis de carboxilatos de Eu(III) asistida por ultrasonido	26
5.4 Caracterización de ligantes RVL01-04	26
5.4.1 Ácido 4-[(fenilimino)metil] benzoico	26
5.4.2 Ácido 4-[(4-metoxifenil) iminometil] benzoico	27
5.4.3 Ácido 4-[[[4-(dimetilamino)fenil]imino]metil] benzoico	27
5.4.4 Ácido 4-[(E)-[(4-hidroxifenil)imino]metil] benzoico	28
5.5 Caracterización de complejos RVC01-04	29

5.5.2 RVC01	29
5.5.3 RVC02	29
5.5.4 RVC03	30
5.5.5 RVC04	30
5.6 Determinación de las propiedades foto-físicas	30
5.7 Disposición de residuos	31
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
6.1 Carboxilatos de Eu(III)	33
6.1.1 Síntesis de ligantes con sistema de transferencia de carga RVL01-	33
6.1.2 Caracterización espectroscópica mediante IR-ATR y RMN ^1H y ^{13}C	34
de ligantes con grupo ácido carboxílico terminal RVL01-04	
6.1.3 Síntesis de compuestos metal-orgánicos de Eu(III)	39
6.1.4 Análisis vibracional	40
6.1.4.1 Espectroscopia de absorción en el infrarrojo	40
6.1.4.2 Espectroscopia de dispersión Raman	41
6.2 Determinación de las propiedades ópticas	43
6.2.1 Espectroscopía de absorción molecular en UV vis	43
6.2.3 Espectroscopía molecular de fluorescencia	45
7. CONCLUSIONES	50
8. PERSPECTIVAS	51
9. REFERENCIAS	52
10. ANEXOS	57

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

ACN	Acetonitrilo
ADN	Ácido desoxirribonucleico
AcOEt	Acetato de etilo
ARN	Ácido ribonucleico
Atm	Atmósferas
ATP	Adenosín trifosfato
<i>B. Subtilis</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
CBB	Azul brillante de Coomassie
(CH ₃) ₄ Si	Tetrametilsilano
CO ₂	Dióxido de carbono
DMSO	Dimetilsulfóxido
EtOH	Etanol
Eu ³⁺	Ion de europio(III)
<i>E. Coli</i>	<i>Escherichia Coli</i>
ε	Coefficiente de absortividad molar
eV	Electron-volts
FHQ	5-formil-8- hidroxiquinolina
g	Gramos
Hex	Hexano
HOMO	Orbital molecular de mayor energía
Hv	Radiación ultravioleta
IR-ATR	Infrarrojo reflexión total atenuada
K	Grados Kelvin
M	Molaridad
MeOH	Metanol
MOFs	Armazones metal-orgánicos
RMN H ¹	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de hidrógeno

L	litros
La (III)	Ion lantánido
LUMO	Orbital molecular de menor energía
λ	Longitud de onda
OLEDs	Diodos orgánicos emisores de luz
pH	Función p de la concentración molar de hidrógenos en una solución
pK_a	Función p de la constante de acidez de un ácido débil
pK_w	Función p de la constante de autoprotólisis del agua
Ppm	Unidad de concentración para una solución partes por millón
RQ%	Porcentaje de rendimiento químico en una reacción
Φ_F	Parámetro óptico de rendimiento cuántico de fluorescencia
RVL01	Ácido 4-[(fenilimino)metil] benzoico
RVL02	Ácido 4-[(4-metoxifenil)iminometil] benzoico
RVL03	Ácido 4-[[[4-(dimetilamino)fenil]imino]metil] benzoico
RVL04	Ácido 4-[(E)-[(4-hidroxifenil)imino]metil] benzoico
US	Radiación de ultrasonido
UV vis	Radiación en la región ultravioleta-visible
τ	Parámetro óptico de tiempo de vida del estado excitado
TBAB	Bromuro de tetra- <i>n</i> -butil amonio
Tb ³⁺	Ion terbio
THF	Tetrahidrofurano
W	Watts
WOLED	Diodos orgánicos emisores de luz blanca

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Tabla comparativa de complejos de Eu(III) y sus propiedades ópticas reportados en la literatura.	16
2	Disposición de los residuos generados durante la síntesis de los carboxilatos de Eu(III).	32
3	Datos espectroscópicos seleccionados de ligantes RVL01-04	38
4	Propiedades ópticas de los ligantes RVL01-04 y complejos metal-orgánicos RVC01-04.	49

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Efecto antena en los compuestos de coordinación con iones lantánidos.	2
2	Compuestos de coordinación usados como agentes de tinción <i>in vitro</i> .	3
3	Estudio del efecto de <i>B. subtilis</i> sobre el crecimiento y resistencia a enfermedades en plantas de tomate. Imágenes de plantas tratadas por <i>B. subtilis</i> en ausencia de patógeno (a), peso fresco (b), longitud del tallo (c). imágenes de plantas tratadas con <i>B. subtilis</i> en condiciones de infección por <i>R. solanacearum</i> (d), gravedad de la enfermedad (e).	4
4	Complejos lantánidos basados en Eu(III) con diversas aplicaciones.	8
5	a) y b) Compuestos de boro aplicados como agentes de tinción <i>in vitro</i>	10
6	Biomágenes obtenidas mediante microscopia confocal de de <i>B. subtilis</i> (parte superior) y <i>E. coli</i> (parte inferior) teñidas con un pentámero de fenilnitetilideno como agente de tinción.	10
7	Equipo de ultrasonido a nivel laboratorio utilizado en la síntesis de materiales luminiscentes.	13
8	Complejo de Eu(III) con geometría de antiprisma tetragonal	15
9	Complejo de Eu(III) con geometría de bipirámide cuadra plana de doble capa.	16
10	Ecuación del cálculo de rendimiento cuántico	32

11	Interacción entre el grupo carboxilo con el catión divalente en el polímero metal-orgánico.	35
12	Espectro de IR-ATR del ligante RVL03.	36
13	Espectro de RMN ¹ H del ligante RVL03.	37
14	Espectro de RMN ¹³ C del ligante RVL03.	39
15	Espectro de IR-ATR de RVC03.	42
16	Espectro RAMAN de RVC03.	43
17	Espectro de UV vis de ligantes RVL01-04 en MeOH a una concentración 1x10 ⁻⁴ M.	45
18	Espectro de UV vis de los compuestos metal-orgánicos de Eu(III) (10 mM, MeOH grado espectroscópico).	46
19	Espectro de fluorescencia de ligantes RVL01-04 (10 mM, MeOH grado espectroscópico).	47
20	Espectro de fluorescencia de RVC01-04 (10 mM, MeOH grado espectroscópico).	48
21	Fotografía de los carboxilatos de Eu(III) sin exposición a la luz y con exposición a la luz ultravioleta en THF a una longitud de onda de 365 nm (RVC01 en el lado izquierdo, RVC02 en la parte central izquierda, RVC03 en la parte central derecha y RVC04 en la parte derecha de la fotografía).	49
22	Espectro de IR-ATR de los ligantes RVL01-04.	59
23	Tipificación de la estructura molecular de los ligantes para la identificación de los carbonos e hidrógenos en RMN.	60
24	Espectro de RMN ¹ H del ligante RVL01.	60

25	Espectro de RMN ^{13}C del ligante RVL01.	61
26	Espectro de RMN ^1H del ligante RVL02.	61
27	Espectro de RMN ^{13}C del ligante RVL02.	62
28	Espectro de RMN ^1H del ligante RVL04.	62
29	Espectro de RMN ^{13}C del ligante RVL04.	63

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema		Página
1	Síntesis de ligantes bidentados con grupos ácido terminales RVL01-04 asistidos por ultrasonido.	25
2	Síntesis de carboxilatos de Eu(III) vía ultrasonido en medio polar catalizado por una base débil.	26
3	Síntesis vía ultrasonido de los ligantes RVL01-04	27
4	Mecanismo de formación del grupo imino	57

RESUMEN

En el presente proyecto de investigación, se sintetizaron una serie de compuestos de Me (Eu(III)) derivados de ligandos bidentados con un sistema molecular de transferencia de carga. La síntesis asistida por ultrasonido de los ligandos con grupos ácidos carboxílicos terminales RVL01-04 permitió obtener los productos con rendimientos cuantitativos en un rango de 84-95% con tiempos de reacción del orden de los 120 minutos. Para los ligandos derivados de la quinolina JFL01-04 obtenidos vía microondas los materiales se obtuvieron con rendimientos cuantitativos (89-96%) con tiempos de reacción de 30 minutos. En el caso de la síntesis asistida por ultrasonido catalizada en presencia de una base débil para los compuestos de Eu(III) RVC01-04 permitieron obtener las moléculas con rendimientos cuantitativos del orden del 68-90% en tiempos relativamente cortos de reacción (120 minutos). El análisis de los espectros de RMN de ^1H para lo ligantes orgánicos bidentados RVL01-04 revelaron la presencia de una señal resonante en un rango de 9.50 a 8.20 ppm así como la presencia de una señal en un rango de 160-154 ppm corroboró la formación de los compuestos de azometino. Asimismo, el espectro de IR-ATR de confirma la presencia de una banda de estiramiento característico de un grupo carboxílico ($\nu_{\text{COOH}} = 1676\text{-}1679 \text{ cm}^{-1}$) en los productos de condensación resultantes. El espectro de absorción de los ligantes RVL01-04 reveló la presencia de una banda a una longitud de onda máxima en la región del UV-Vis atribuida a las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ a través de la molécula. Adicionalmente, se observó el efecto electrónico de los grupos donadores de electrones sobre el máximo de absorción, observándose una modulación del máximo de absorción de la región del ultravioleta al azul (RVL01:272; RVL02:346; RVL04:349 nm) de la región del visible (RVL03:401 nm) en el orden $\text{H} < \text{MeOH} < \text{OH} < \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Asimismo, en los estudios de fluorescencia en solución mostraron un comportamiento batocrómico de alrededor de 80 nm para RVL03 en comparación con RVL01-02. En el caso de los compuestos de Eu(III), las moléculas muestran una banda principal de emisión en un rango de 400 a 600 nm, característicos de las transiciones electrónicas $f \rightarrow f^*$ con

rendimientos cuánticos en el rango de 0.40-4.9. En la caracterización química de los complejos RVC01-04, en espectroscopia vibracional IR-ATR se presenta una señal en el rango de 2870-2900 cm^{-1} que corresponde a las moléculas de agua coordinadas, enseguida, en el rango de 1660-1680 cm^{-1} se observa una banda que corresponde al grupo carbonilo, y por último, en el rango de 1260-1280 cm^{-1} se observa una señal asimétrica que aplica para un grupo nitrato, al igual en 800-825 cm^{-1} se observa su contraparte simétrica. En lo que respecta a la espectroscopia vibracional RAMAN para los complejos RVC01-04, en el rango de 1150-1180 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico del carboxilato mientras que en el rango de 1560-1595 cm^{-1} corresponde al movimiento antisimétrico. De la misma forma, en el rango de 700-1500 cm^{-1} se observan los estiramientos correspondientes a los nitratos coordinados al Eu(III).

1. INTRODUCCIÓN

Los complejos fluorescentes basados en iones lantánidos han sido ampliamente estudiados debido a sus propiedades de emisión atribuidas a las transiciones electrónicas originadas por los orbitales 4-f (Wei Chen, 2018), lo que ha permitido explorar sus potenciales aplicaciones en áreas tales como: nanomateriales, líquidos iónicos, materiales para el almacenamiento y conversión de energía, diodos orgánicos emisores de luz así como en medicina han sido aplicadas como agentes de contraste y sondas luminiscentes para la obtención de imágenes *in vivo* e *in vitro* (Svetlana V. Eliseeva, 2009). Sin embargo, es importante mencionar que los iones lantánidos difícilmente son excitados directamente debido a que presentan una pobre transición electrónica de orbitales f-f, por lo tanto, frecuentemente se recurre al uso de grupos cromóforos orgánicos que actúan como alternativa para solucionar esta desventaja mediante la excitación indirecta por parte de un grupo cromóforo orgánico que transfiere la densidad electrónica desde la antena al ion lantánido, provocando la excitación mediante la transferencia de energía intramolecular. Por ejemplo, los iones lantánidos como terbio(III) (Tb^{3+}) y Eu(III) exhiben una emisión en el espectro visible, mientras que Er^{3+} , Nd^{3+} y Yb^{3+} emiten en la región cercana al infrarrojo (Xiaohui Wang, 2014). En particular, el Eu(III) presenta una importante fluorescencia en la región del visible en comparación con otros lantánidos debido a que sus orbitales f desocupados le confieren la capacidad de acomplejarse con una diversidad de ligandos orgánicos (Yang, 2016). Se ha reportado que sus complejos poseen rendimientos cuánticos (Φ_F) elevados con moderados coeficientes de absorción molar (Lines Amanda M., 2016) por lo que han sido aplicados en sondas luminiscentes, agentes electroluminiscentes, sensores de pH, y agentes de contraste (Yang, 2016).

Por otra parte, con base al análisis de la literatura reciente enfocada al estudio de complejos lantánidos, se ha observado que un aspecto fundamental que determina el éxito en sus propiedades luminiscentes es la naturaleza del ligando

orgánico que actúa como antena. Por lo tanto, resulta importante diseñar el tipo de ligantes que se va a unir al ion lantánido porque de sus características electrónicas dependerá la naturaleza de las interacciones, la eficiencia de la transferencia de carga de la antena al ion lantánido, así como la solubilidad y estabilidad del complejo resultante. Además, las características del ligando pueden influir en otras propiedades tales como: el comportamiento óptico, electroquímico así como la estabilidad térmica (Lines Amanda M., 2016). Entre los sistemas quelantes reportados en la literatura destacan las β -dicetonas, análogos de piridina, compuestos de azometino, las quinolinas y sus derivados así como compuestos orgánicos con carboxilatos terminales (Xiaohui Wang, 2014).

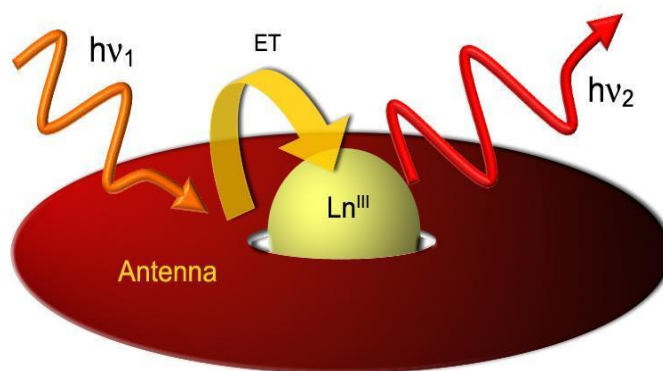


Figura 1. Efecto antena en los compuestos de coordinación con iones lantánidos.

En particular, los derivados de ácidos benzoicos han llamado el interés como agente quelante, ya que este grupo funcional puede actuar como ligante bidentado o monodentado para la formación de compuestos de coordinación. Además, la reactividad del grupo ácido puede ser modificada en presencia de una base débil desplazando el equilibrio hacia la forma carboxilato más reactiva en presencia de iones metálicos del grupo principal, metales de transición, así como iones lantánidos. Es importante mencionar que la luminiscencia de los derivados de ácido benzoico puede ser modulada fácilmente mediante la modificación del ligante o mediante la selección del ion metálico (Noboa, 2013). Una interesante alternativa que se ha explorado recientemente es la funcionalización química mediante reacciones de condensación las cuales además de poseer una

eficiencia atómica elevada, ya que el único subproducto de la reacción es agua, permite introducir sustituyentes de carácter electrodonador así como electrostractor que además de conferirle estabilidad química y térmica al ligante permite modular las propiedades del complejo resultante (Jímenez Pérez Victor M., 2015).

Asimismo, el desarrollo de agentes de contraste en combinación con técnicas de imagen no invasivas ha permitido a los investigadores generar herramientas para la visualización de células para el diagnóstico oportuno de enfermedades. En la última década distintos avances revelan que los materiales basados en estaño(IV), boro(III), aluminio(III), iridio(II), y rodio(IV) han demostrado presentar la habilidad de penetrar la membrana celular y teñir el citoplasma, inclusive compuestos como platino(II) han teñido al núcleo y mitocondria de las células (Gasser, 2012).

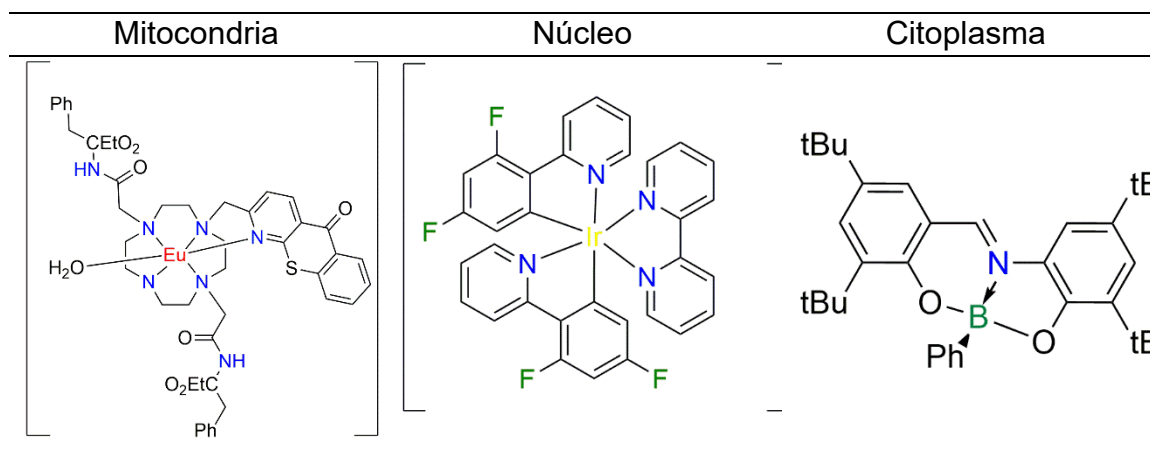


Figura 2. Compuestos de coordinación usados como agentes de tinción *in vitro*.

Sin embargo, los estudio de bioimágenes de microorganismos, en particular bacterias, hongos o parásitos, han sido escasamente explorados. Desafortunadamente, los agentes de tinción comerciales como nitrato de plata ST, azul brillante de Coomassie (CBB), y rubí SYPRO® aplicados en la actualidad presentan una baja selectividad con una elevada toxicidad (Boua at col, 2011) mientras que los métodos moleculares son costosos y de difícil acceso,

por lo tanto, el diseño de agentes de contraste eficientes, fáciles de manipular y con la capacidad de generar imágenes específicas mediante óptica de imagen sería una contribución muy útil para evidenciar la presencia de bacterias así como otros microorganismos.

Por otra parte, en el sector agrícola, las enfermedades originadas por bacterias en los cultivos causan millones de pérdidas anualmente, en particular el grupo de investigación de Gao *et al.* reportó que la presencia de *Bacillus subtilis* (*B. subtilis*) en los cultivos de tomate favorecía la protección ante hongos y productos naturales atribuido a que *B. subtilis* segrega subproductos que actúan como biopesticidas (ver Figura 3) (S. Gao, 2013; Yun Chen, 2012). Asimismo, debido su presencia libre en humanos y animales, *Escherichia coli* (*E. coli*) es una de las causas más comunes de infecciones en vías urinarias. Además se ha reportado que su diseminación en el torrente sanguíneo puede causar choque endotóxico asociado a la liberación de toxinas en el huésped (Kenneth J. Ryan, 2011).

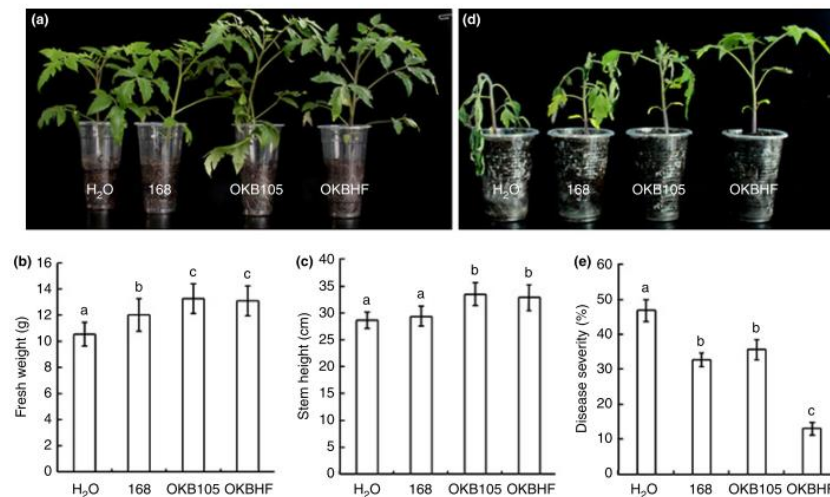


Figura 3. Estudio del efecto de *B. subtilis* sobre el crecimiento y resistencia a enfermedades en plantas de tomate. Imágenes de plantas tratadas por *B. subtilis* en ausencia de patógeno (a), peso fresco (b), longitud del tallo (c). imágenes de plantas tratadas con *B. subtilis* en condiciones de infección por *R. solanacearum* (d), gravedad de la enfermedad (e).

La principal diferencia entre las bacterias gran-positivas y gram-negativas radica en la pared celular y al contenido de peptidoglicano. La pared celular bacteriana es un polímero de malla de peptidoglicano formado por hebras de glicanos lineales reticulados por péptidos flexibles, estos en conjunto determinan la forma celular y proporcionan protección física (Beeby, 2013). En una gran cantidad de investigaciones se ha determinado que las hebras de glicanos en bacterias gram-negativas es más delgada y se ubican circunferencialmente alrededor de la célula, mientras que las bacterias gram-positivas contienen una mayor cantidad de peptidoglicano. Considerando que *B. subtilis* y *E. coli*, son bacterias grampositiva y gramnegativa, respectivamente; las cuales han sido estudiadas ampliamente y se han utilizado para la producción de proteínas (Kleiner-Grote Gabriele R. M., 2018) así como el impacto que tienen estas bacterias en el ámbito clínico y agrícola, son seleccionados como microorganismos representativos adecuados para el desarrollo de estudios de tinción fluorescente con los nuevos complejos de Eu(III). Por lo tanto, en este proyecto de investigación se propone la síntesis, caracterización y determinación de las propiedades luminiscentes de cuatro nuevos complejos de Eu(III) con potencial aplicación como un agente de contraste fluorescente de una bacteria de importancia en agricultura y medicina.

2. ANTECEDENTES

2.1. Complejos lantánidos basados en Eu(III)

Los complejos de lantánidos presentan propiedades ópticas muy atractivas, así como largos desplazamientos de Stokes ($>50000\text{ cm}^{-1}$), largos tiempos de vida luminiscentes (milisegundos), bandas de emisión estrechas con una alta pureza monocromática. Estas propiedades han ampliado en gran medida el interés y estudio acerca de estos compuestos, por lo tanto, se han utilizado en diversos campos para el reconocimiento de distintos analitos como: iones metálicos, especies reactivas de oxígeno, y biomoléculas; esto para su detección, diagnóstico y bioimágenes (Xiaohui Wang, 2014).

En particular, los análogos de Eu(III) se han utilizado ampliamente en investigación científica debido a sus interesantes propiedades. Por ejemplo, un estudio de Mailhot *et al.* reportó la síntesis de complejos de Eu(III) con un Φ_F de 23% y tiempos de vida (τ) de 0.51 ms, capaces de monitorear las concentraciones de adenosina trifosfato (ATP) en la mitocondria en células vivas (Romain Mailhot, 2018). También y con el fin de conocer como interaccionan los complejos de Eu(III) con biomoléculas, el grupo de Alfi *et al.* reportó una serie de complejos de Eu(III) derivados de la 1,10-fenantrolina, los cuales mostraron interaccionar con las cadenas de ADN a través de interacciones electrostáticas, principalmente fuerzas de van der Waals así como enlaces de hidrógeno, en este estudio los materiales exhibieron una interesante actividad antimicrobiana (Nafiseh Alfi, 2017). Asimismo, las propiedades electroluminiscentes de los compuestos de Eu(III) en dispositivos de emisión de luz blanca (WOLED por sus siglas en inglés) han sido probadas, por ejemplo, los complejos de Eu(III) derivados de β -dicetonas han exhibido emisiones de la región del rojo con una cromaticidad de elevada pureza y un Φ_F del 67% con un τ del orden milisegundos (0.56 ms). En consecuencia, los complejos basados en Eu(III) son considerados

materiales electroluminiscentes alternativos ya que contribuyen a como el ahorro de energía y por lo tanto en la protección del medio ambiente (Yang, 2016).

Por otra parte, Wang *et al.* reportaron la preparación de líquidos iónicos con terpiridinas funcionalizadas con Eu(III), los cuales presentaron τ igual a 1.1 ms, Φ_F del 14.7% con una eficiencia en la transferencia de carga del 43%. Los autores encontraron que debido a las características de los materiales, las moléculas pueden ser aplicadas como recubrimiento de superficies en pantallas flexibles (Dongyue Wang, 2013). Recientemente, el grupo de Kataoka *et al.* reportó que las nanopartículas de fosfatos de calcio funcionalizadas con complejos de Eu(III) del orden nanométrico con τ igual a 3.1 ms poseen un potencial uso en el área médica tales como: generación de imágenes así como agente liberador de fármacos (Takuya Kataoka, 2018). Una novedosa aplicación explorada en los compuestos de Eu(III) es su utilidad como sensor molecular de pH, Al-Qaysi y Duerkop sintetizaron una serie de complejos de Eu(III) con análogos del ácido gálico, así como ácidos dicarboxílicos de piridina respectivamente, los cuales funcionaron como antenas con la capacidad de actuar como indicador de pH. Entre las parámetros claves reportados destacan el desplazamiento de Stokes de 38,461 cm^{-1} y bandas de emisión de 615 nm (Duerkop, 2018). Además, el grupo de Munirathnappa *et al.* sintetizó nanopartículas de Eu(III) vía solvotermal, con el fin de evaluar el efecto luminiscente y citotóxico frente a *E. coli*, *Staphylococcus aureus* (*S.aureus*) y *Candida albicans* (*C. albicans*). Cabe señalar, que las moléculas no mostraron una citotoxicidad significativa en los estudios *in vitro*, por lo tanto; podrían ser utilizados en un futuro con fines terapéuticos (Archana K. Munirathnappa, 2018).

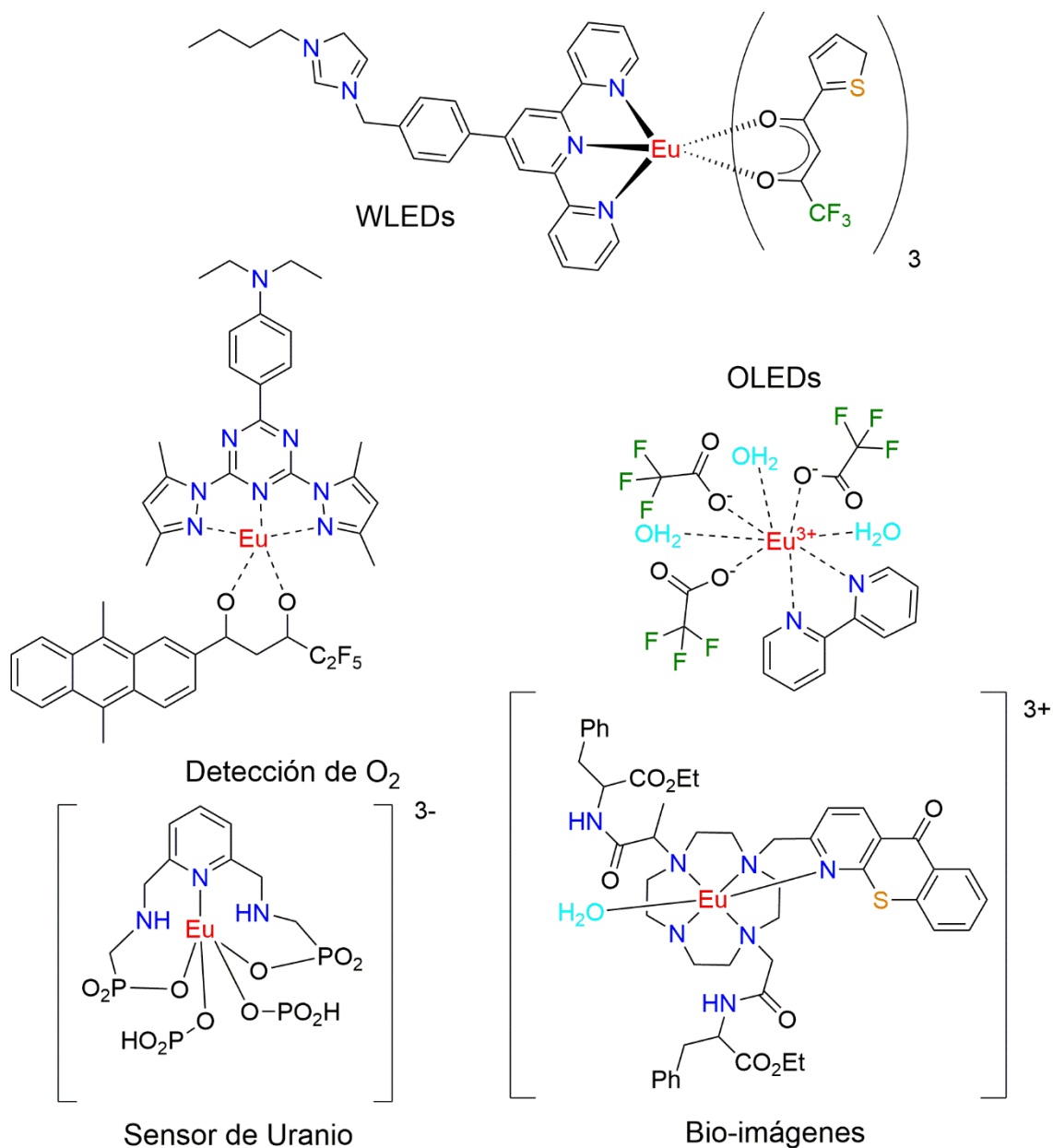


Figura 4. Complejos lantánidos basados en Eu(III) con diversas aplicaciones.

Los agentes de tinción tienen un rol muy importante e indispensable en la identificación de proteínas. En 2018, el grupo de investigación de Zhou *et al.* sintetizaron una serie de complejos metálicos luminiscentes de iridio (III), los cuales exhiben la habilidad de identificar la parte histamínica de las proteínas. Además, se ha reportado el uso de complejos de platino (III) en el reconocimiento molecular, en la fabricación de OLEDs, la detección de iones y en la liberación

de fármacos (Yuyang Zhou, 2018). Las propiedades de los compuestos organometálicos han propiciado una nueva generación de agentes de contraste en la identificación de proteínas y células vivas, no obstante, en la literatura hay muy poca información acerca de cómo tales compuestos pueden teñir a diferentes microorganismos en la obtención de bioimágenes.

2.2. Agentes de contraste fluorescente

En los últimos años, la obtención de bioimágenes basadas en moléculas de bajo peso molecular han recibido mucha atención, esto se debe a que es considerada una poderosa herramienta no invasiva para la visualización oportuna de estructuras celulares en tejidos con aplicación en la práctica clínica. Se han reportado diferentes marcadores de citoplasma tales como: compuestos de boro (Wolfbeis, 2015), puntos cuánticos (Wegner & Hildebrandt, 2015; Zrazhevskiy, 2010), complejos de lantánidos (Rajendran, Yapici, & Miller, 2014), entre otros. En el caso de los compuestos de boro, las moléculas exhibieron baja fluorescencia, pero una adecuada capacidad hidrolítica en solución acuosa. Asimismo, los estudio de bioimágenes (Figura 5) revelaron que las moléculas exhiben la capacidad de penetrar la membrana celular y teñir el citoplasma con una baja toxicidad (María M. Corona-Lopez 2017).

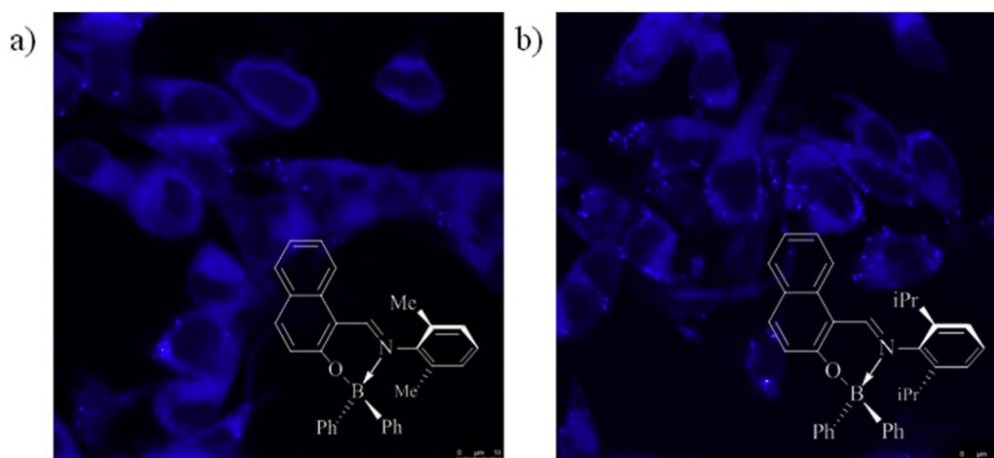


Figura 5. a) y b) Compuestos de boro aplicados como agentes de tinción *in vitro*.

Recientemente, García *et al.* reportaron que el uso de oligómeros de feniletilideno como agente de tinción fluorescente de bacterias. Los autores encontraron que el pentámero exhibe un Φ_F del 77% con τ de 0.57 ns, lo cual permitió explorar su aplicación en la tinción de *B. subtilis* y *E. coli*, respectivamente (Figura 6) (García M. C., 2018).

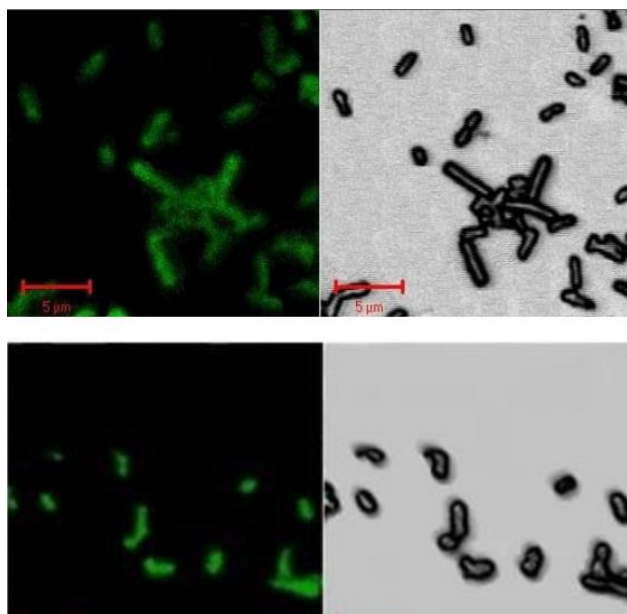


Figura 6. Bioimágenes obtenidas mediante microscopia confocal de *B. subtilis* (parte superior) y *E. coli* (parte inferior) teñidas con el pentámero de fenilenetilideno.

2.3. Síntesis de compuestos de coordinación metal-orgánicos

Por otra parte, en la síntesis de nuevos materiales se recurre a una gran variedad de técnicas, por ejemplo: termólisis, coprecipitación, sol-gel, hidrotermal, entre otros; donde se ha obtenido un éxito indiscutible y un gran aporte científico (Zhao et al., 2019). No obstante, estos métodos presentan algunos aspectos a mejorar, tales como: procedimientos laboriosos, condiciones de reacción demandantes (tiempo, presión y temperaturas), generación de subproductos, uso de solventes orgánicos convencionales tóxicos. Por lo tanto, es importante tomar en cuenta de manera práctica y ecológica la síntesis de sustancias químicas a través de métodos verdes, así como la incorporación de

medios de reacción alternos. En ese sentido, la química verde tiene el propósito de reducir y evitar el uso de precursores y solventes tóxicos para un manejo seguro en proceso de síntesis más seguro (Sheldon, Arends, & Hanefeld, 2007).

Este nuevo panorama de la química se basa en 12 principios que se mencionan a continuación:

1. Prevención de residuos en vez de eliminación
2. Eficiencia atómica
3. Productos químicos menos peligrosos y tóxicos
4. Productos más seguros por diseño
5. Disolventes y auxiliares inocuos
6. Eficiencia energética
7. Uso de materias primas renovables
8. Síntesis más breves
9. Reactivos catalíticos en vez de estequiométricos
10. Diseñar productos para la degradación
11. Metodologías analíticas para la prevención de la contaminación
12. Procesos intrínsecamente más seguros

Entre las ventajas que ofrece este nuevo enfoque de la química en los procesos de síntesis incluyen: la simplicidad de la configuración experimental, la exclusión de solventes orgánicos volátiles, adecuada escalabilidad, altas tasas de conversión y menor impacto ambiental (Alammar et al., 2020). En México, el desarrollo de la química verde no escala del sector académico al industrial, en general las actividades de prevención de la contaminación sólo están sujetas a cumplir los términos de normatividad establecidos. Por ejemplo, en 2019 el grupo de Zhao *et al.* sintetizaron microcristales de $\text{YOF}/\text{Y}_6\text{O}_5\text{F}_8$ dopados con Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb/Er}, \text{Yb/Tm}$) a través de un método solvotermal. Los microcristales mostraron estar conformados uniformemente en microdiscos con buena

disparidad y propiedades porosas. Esta estrategia podría ser considerada para la síntesis de compuestos inorgánicos uniformes.

Por otra parte, en 2020, Alammar *et al.* sintetizaron a través de mecanoquímica carbonatos de lantánidos. Durante la síntesis, al exponerse a la excitación con luz ultravioleta, los compuestos mostraron fuertes emisiones características del ion lantánido ópticamente activo, rojo para Eu(III), verde para Tb³⁺, y naranja-rojo para Sm³⁺. Asimismo, en 2019, Liu *et al.* llevaron a cabo la síntesis verde por ultrasonido de complejos metal-orgánicos de Cu(II) (HKUST-1) a temperatura ambiente, presión atmosférica en un tiempo de reacción de 15 minutos y rendimientos de 45-60%. Para la síntesis de HKUST-1 se siguieron los 12 principios de la química verde, en particular, el principio de diseño para eficiencia energética y el de química más segura para la prevención de accidentes.

2.3.1 Sonoquímica en la síntesis de complejos de Eu(III)

Por otra parte, uno de los métodos de síntesis alternativos que ha llamado la atención de la comunidad científica es la síntesis asistida por ultrasonido, la cual presenta muchas ventajas en comparación con otras fuentes de energía convencionales, por ejemplo: calor, luz y potencial eléctrico. Los efectos químicos del ultrasonido surgen a través de la cavitación acústica, un proceso en el cual se forman burbujas las cuales van aumentando su tamaño y finalmente colapsan implosivamente. Durante el colapso cavitacional, se genera un intenso calentamiento de las burbujas, con temperaturas transitorias extremadamente altas (~5000 K) y presiones (~1000 atm) y enormes velocidades de calentamiento y enfriamiento (~10¹⁰ K/s). Por lo tanto, hay suficiente energía disponible en esas condiciones para completar muchas reacciones químicas a temperatura ambiente (Chatel, 2018; Liu, Myers, Rydahl, & Wang, 2019).

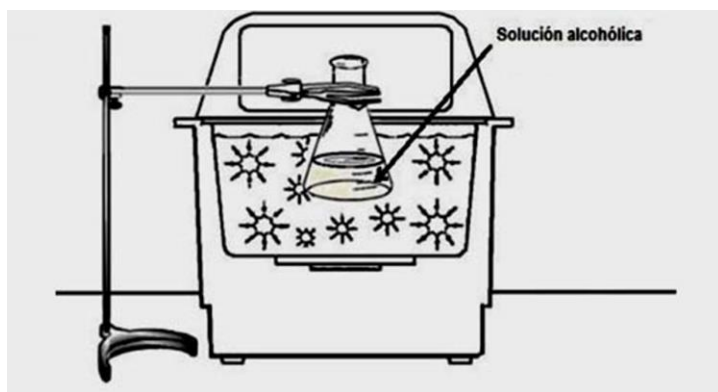


Figura 7. Equipo de ultrasonido a nivel laboratorio utilizado en la síntesis de materiales luminiscentes.

La producción de artículos científicos en relación a la química verde por ultrasonido ha aumentado continuamente de 4.8% en el año 2000 al 33.3% en el 2016 (Chatel, 2018). En la actualidad, la síntesis de complejos metal-orgánicos de Eu(III) basados en métodos de síntesis verdes como la mecanoquímica y sonoquímica no ha sido explorada profundamente, no obstante las ventajas que ofrecen estos métodos son considerables. En base a lo anterior y considerado la experiencia del grupo de investigación en la aplicación de métodos alternos de síntesis para la obtención de complejos de terbio(III), se decidió explorar la aplicación de la sonoquímica como una alternativa para la preparación de compuestos de Eu(III). La síntesis vía ultrasonido se eligió considerando que es una técnica que permite obtener precipitados sólidos cristalinos con altos rendimientos en tiempos de reacción cortos, además que las reacciones son a temperatura ambiente y los subproductos son nulos.

2.3.2 Geometría y número de coordinación: complejos de Eu(III)

El europio es un elemento que pertenece al grupo de los lantánidos situado en el bloque f de la tabla periódica, su número atómico es 63 y su número de oxidación es 3+. Las líneas de los espectros de emisión son generalmente agudas y dependen del campo cristalino alrededor de los iones metálicos. Este hecho puede considerarse en la determinación de la simetría y geometría de los

complejos, y en algunos casos en especies que contengan otros elementos cuando están dopadas con Eu(III). En la naturaleza, se han reportado complejos de Eu(III) con números de coordinación de 6, 7, 8, 9 y 10; en la mayoría de los casos, los monocristales o compuestos isomorfos se han estudiado por análisis de rayos X (G. Vicentini et al, 2000). El grupo de Dobrokhotova *et al*, reportó la síntesis de complejos derivados de tiocianatos de Eu(III) con un número de coordinación de 8 y una geometría molecular de antiprisma tetragonal (Chen, 2021), se realizó un análisis térmico de los complejos de tiocianato donde se comprobó que la ausencia de agua coordinada incrementa notablemente el tiempo de vida de luminiscencia del nivel $5D_0$ y posteriormente su rendimiento cuántico (Dobrokhotova, 2017).

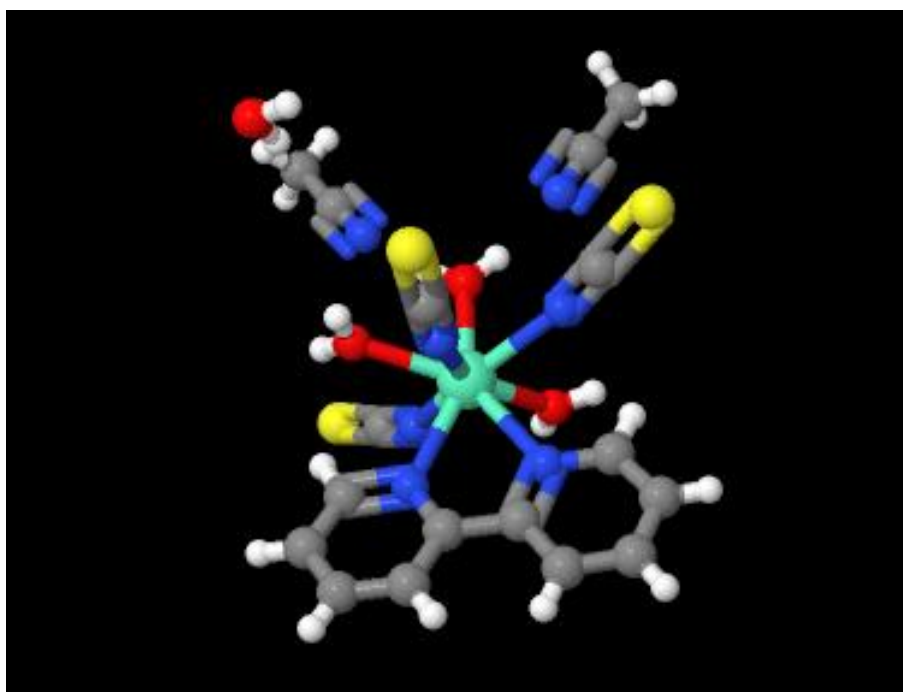


Figura 8. Complejo de Eu(III) con geometría de antiprisma tetragonal.

Por otra parte, el grupo de Elizondo *et al* prepararon películas fotoluminiscentes de poli(metacrilato de metilo) dopado con el complejo $[EuL_2(H_2O)_2(NO_3)_3]$, donde L es el ligando neutro 2,6-bis [2-formilfenoximetil] piridina ($C_{21}H_{17}NO_4$). El análisis de rayos X determinó un número de coordinación de 10 en el complejo de Eu(III) adoptando una geometría de antiprisma cuadrada de bicapa. En la Figura 8 se

observa el análisis de rayos X y la geometría adoptada por el complejo de Eu(III) descrito anteriormente.

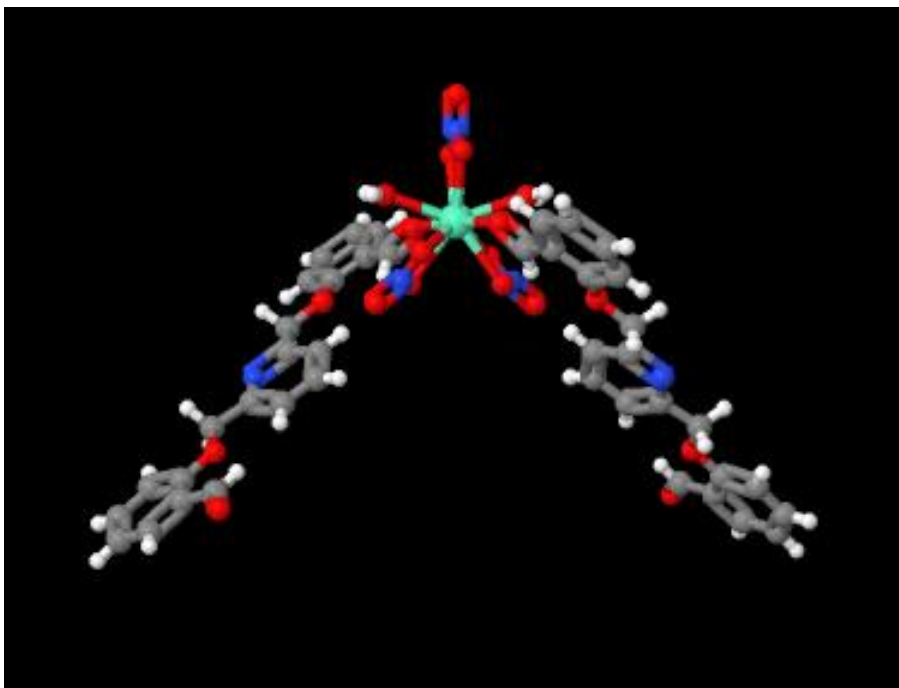
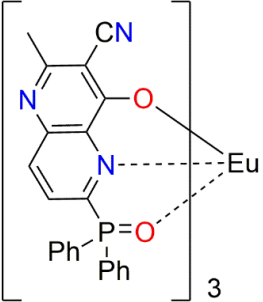
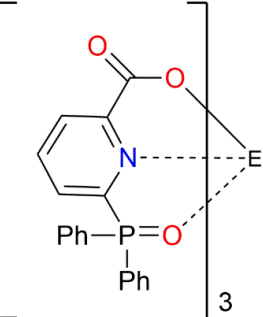
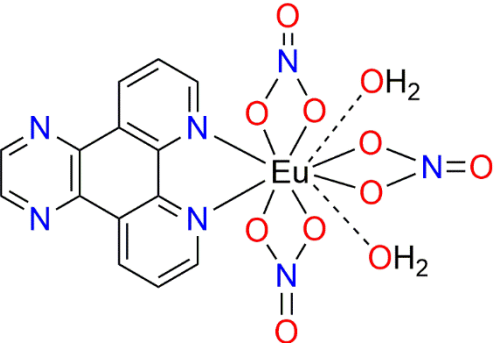
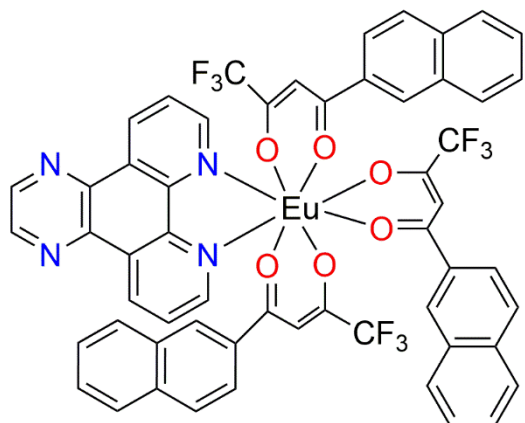


Figura 9. Complejo de Eu(III) con geometría de bpirámide cuadra plana de doble capa.

A continuación, en la Tabla 1 presenta una tabla comparativa de las principales propiedades ópticas de una serie de complejos Eu(III) reportados en la última década.

Tabla 1. Tabla comparativa de compuestos de coordinación de Eu(III) y sus propiedades ópticas reportados en la literatura.

Compuesto	τ (ms)	ϕ_F (%)	ϵ (M cm^{-1})	λ (nm)	Número de coordinación	Geometría molecular	Referencia
	1.65	0.81	-	-	9	Prisma trigonal tricapa	Wei <i>et al</i> (2018). <i>Inorg.</i> <i>Chem.</i> , 57, 7512–7515
	2.44	0.79	-	-	9	Prisma trigonal tricapa	Wei <i>et al</i> (2018). <i>Inorg.</i> <i>Chem.</i> , 57, 7512–7515
	0.85	19	99900	340	10	Antiprisma cuadrado distorsionado	Dasiri <i>et al.</i> (2016) <i>Chem.Eur.J.</i> 22,17387– 17396

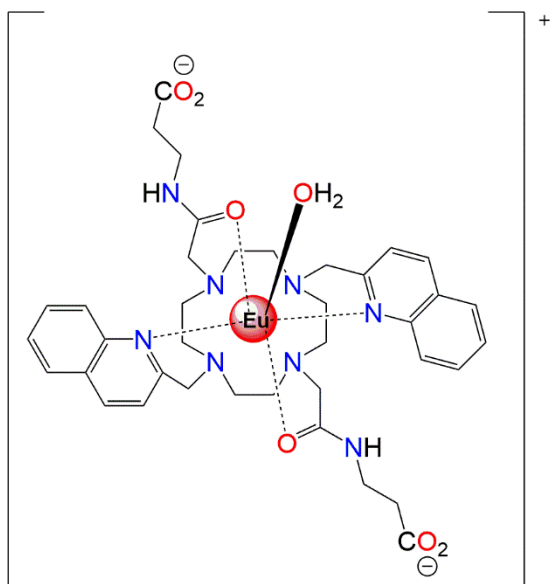


0.40 15 81960 340

8

Antiprisma
cuadrada

Dasiri *et al.*
(2016)
Chem. Eur. J.
22,17387–
17396.

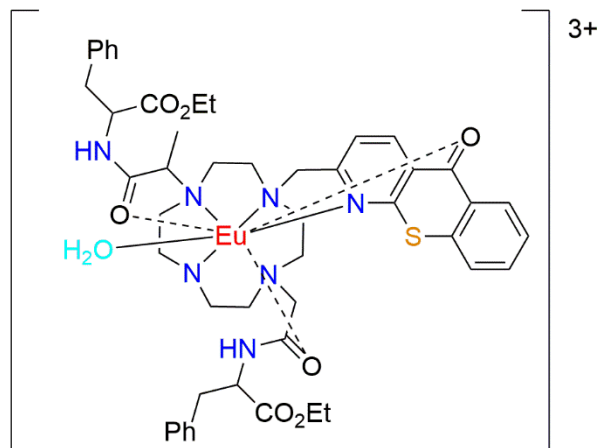


0.60 18 - 318

9

Prisma
trigonal
tricapa

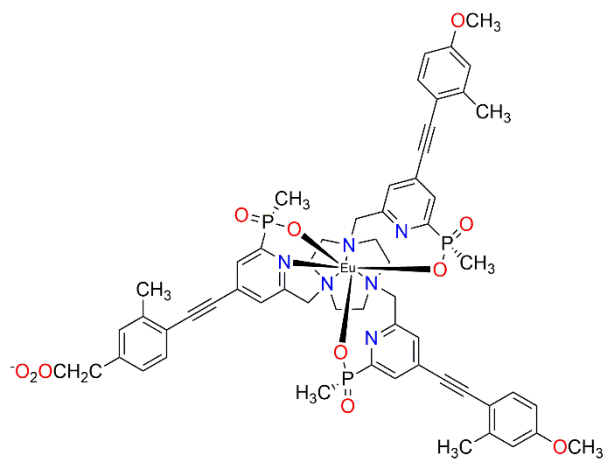
Mailhot *et al.*
(2018).
Chem. Eur. J.
24,10745–
10755



0.32 44 - 384 9

Prisma
trigonal
tricapa

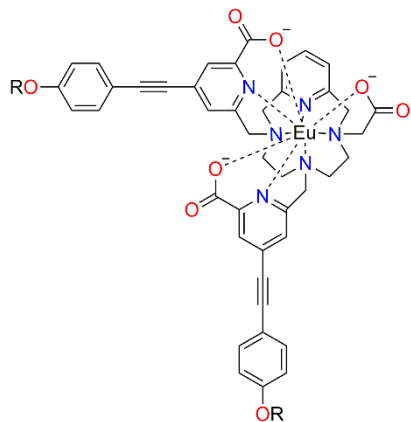
Yu *et al.*
(2006). *J.*
Am. Chem.
Soc. 128,
2294-2299.



1.15 55 - 342 8

Antiprisma
cuadrada

Butler *et al.*
(2014). *J.*
Chem. Sci.
5, 1750-
1756.

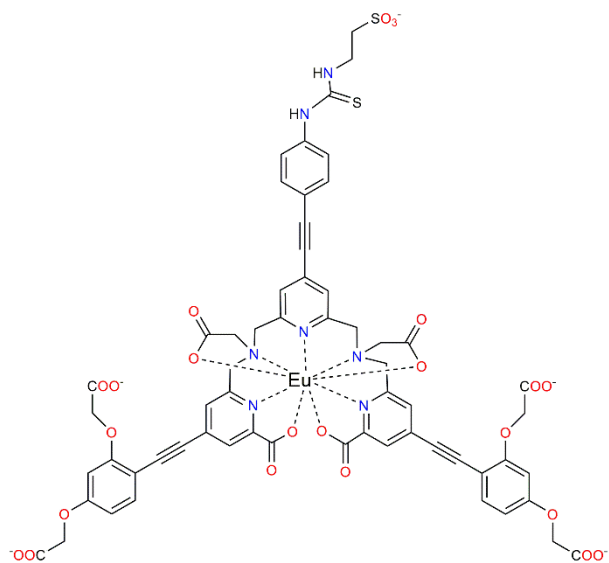


1.15 44 41000 336

9

Prisma
trigonal
tricapa*

Hamon *et al.* (2018).
Chem. Commun.
54, 6173-6176.

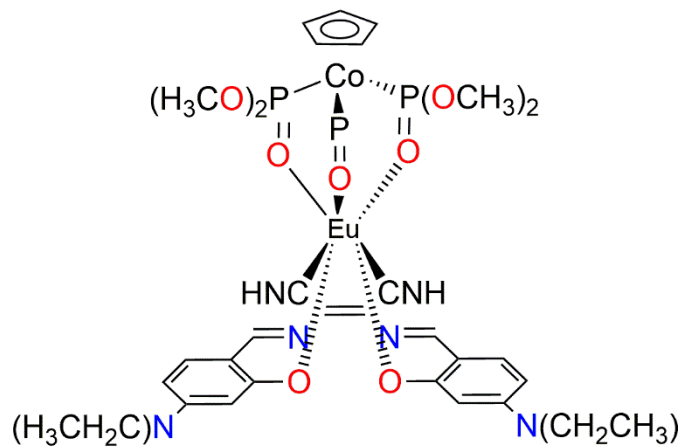


0.86 28 25480 342

9

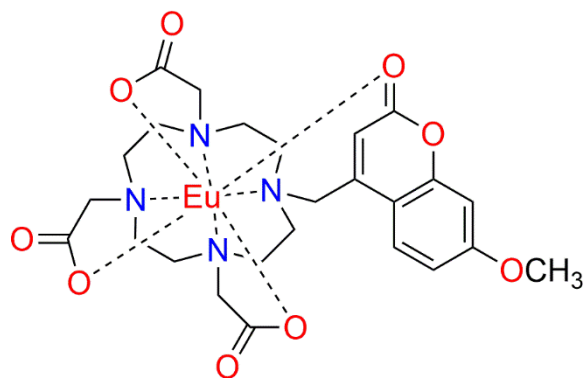
*

Sund *et al.* (2018).
Chem PhysChem.
19, 3318-3324.



2.50 11 381 7

Yao *et al.*
(2019).
Inorg.
Chem. 58,
1806-1914,

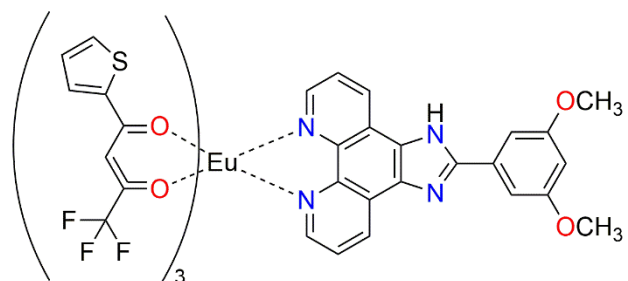


0.53 8 392

8

Antiprisma
cuadrada

Junker and
Sorensen.
(2019). *Eur.*
J. Inorg.
Chem.
1201-1206.



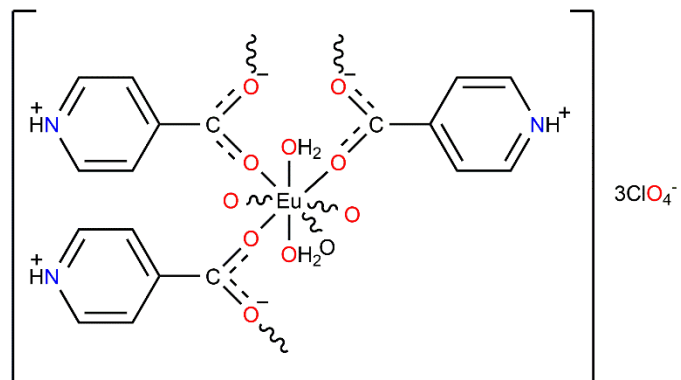
0.29 20.42

350

8

Antiprisma
cuadrada

Song *et al.*
(2020).
*Journal of
Rare
Earths.*



363

8

Antiprisma
cuadrada

Wen-Tong
Chen
(2021).
*Journal of
Solid State
Chemistry.*

*Geometría molecular optimizada mediante estudio semi-teóricos basados en Gaussian.

3 HIPÓTESIS

La síntesis asistida por ultrasonido permite obtener complejos metal-orgánicos de Eu(III) con rendimientos químicos mayores al 60% y tiempos de reacción menores a 150 minutos, además de ser capaces de funcionar como un sistema de transferencia de carga lo que sugiere su potencial aplicación como marcador celular.

4 OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Diseñar y sintetizar cuatro carboxilatos de Eu(III) vía ultrasonido con potencial aplicación como marcador de tinción celular.

4.2 Objetivos específicos

- Sintetizar los ligandos RVL01-04 mediante síntesis asistida por ultrasonido a partir de la reacción de condensación del ácido *p*-aminobenzoico con una serie de anilinas aromáticas sustituidas con grupos donadores.
- Sintetizar mediante ultrasonido cuatro nuevos complejos metal-orgánicos de Eu(III) a partir de la reacción de coordinación entre los ligandos derivados de carboxilatos (RVL01-04) con una sal pentahidratada de Eu(III) en medio básico.
- Caracterizar todos los materiales obtenidos mediante las técnicas espectroscópicas tales como UV vis, infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR-ATR), fluorescencia, resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C . En el caso de los carboxilatos de Eu(III) se caracterizan mediante FTIR-ATR y espectroscopia de dispersión Raman.

- Realizar un estudio comparativo con resultados similares reportados en la literatura que vislumbre su potencial aplicación como agente de tinción hacia microorganismos de interés clínico y agrícola.

5 MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 Material y equipo

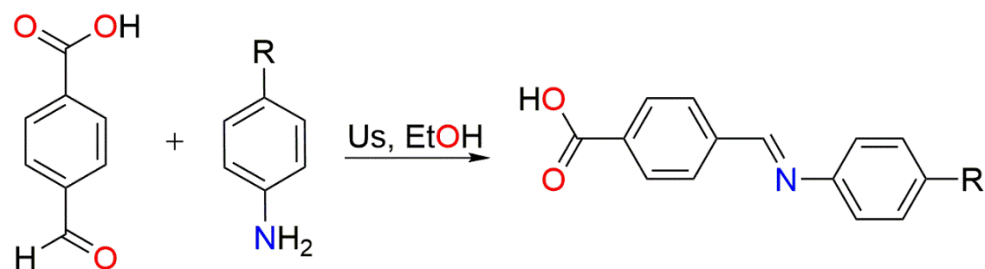
Los reactivos y disolventes que se utilizaron para la síntesis del producto de formilación, ligante orgánico y los complejos de coordinación de Eu(III), respectivamente, fueron adquiridos de la casa comercial Aldrich. Los disolventes se utilizaron sin previa purificación, a excepción que las etapas de síntesis lo requirieran.

Los puntos de fusión se determinaron en el aparato Mel-Temp Electrothermal 1101D. Las reacciones de síntesis asistidas por microondas se realizaron en un equipo de microondas para reacciones químicas modelo CEM Discover System en la modalidad de sistema cerrado dentro de un vial de borosilicato de un volumen de 10 mL con tapa de teflón. La caracterización estructural del precursor FHQ obtenido de la reacción de formilación, el ligante derivado de la base de Schiff y los complejos de Eu(III) se llevaron a cabo en un espectrómetro Bruker Avance DPX-400 MHz. Para los análisis de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C , empleando como disolventes cloroformo deuterado (CDCl_3) y dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6), y como referencia interna se utilizó tetrametilsilano (CH_3) $_4\text{Si}$. Los desplazamientos químicos se describen en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) en Hertz (Hz). El análisis de espectroscopia de absorción en el infrarrojo de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), se realizó en un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum One, para muestras sólidas, los datos se describen en números de onda $\nu(\text{cm}^{-1})$. La obtención de los espectros de absorción UV-vis del ligante, así como los complejos de coordinación, se realizaron en un espectrofotómetro UV-vis Hach DR6000. Para el análisis de las propiedades fluorescentes del ligante y complejos de coordinación, se obtuvieron los espectros de emisión en el espectrofluorómetro Perkin-Elmer LS-55.

Las reacciones de síntesis de precursor y de ligante orgánico bidentado, se monitorearon a través de cromatografía de capa fina, con mezclas de hexano/acetona 7:3 y como revelador físico, se utilizó una lámpara de luz ultravioleta Spectroline ENF-240C. La purificación del material precursor formulado obtenido se llevó a cabo por cromatografía en columna empleando como fase estacionaria gel de sílice y como fase móvil una mezcla de hexano/acetato de etilo en orden de polaridad creciente adecuada para la separación del analito de interés.

5.2 Síntesis de ligantes RVL01-04 por ultrasonido

En un matraz redondo de 50 mL se añadieron 100 mg (0.00079 moles) de ácido 4-formilbenzoico y 0.072 mL (0.00079 moles) de anilina disueltos en 30 mL de etanol (EtOH). Una vez disueltos los reactivos, se colocó el matraz en el ultrasonido durante 2 horas. Después de eliminar el exceso de disolvente, se obtuvieron sólidos de distintos colores, los productos de reacción se estuvieron monitoreando con cromatografía de capa fina. La síntesis del resto de los ligantes se realizó siguiendo el procedimiento descrito anteriormente.

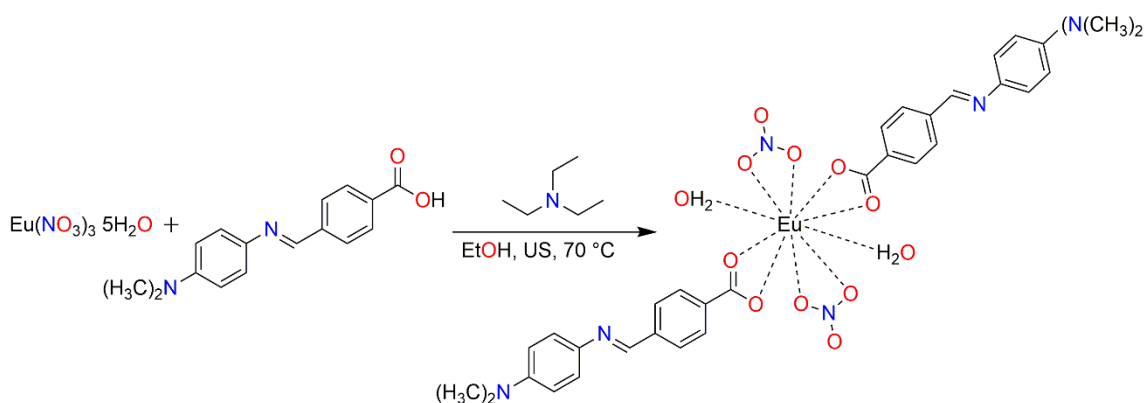


Esquema 1. Síntesis de ligantes bidentados con grupos ácido terminales RVL01-04 asistidos por ultrasonido.

5.3 Síntesis de carboxilatos de Eu(III) asistida por ultrasonido

En un matraz redondo de 50 mL se añadieron 100 mg (0.00044 moles) de RVL01-04, después se añadieron 0.05 mL de trietilamina como catalizador y se

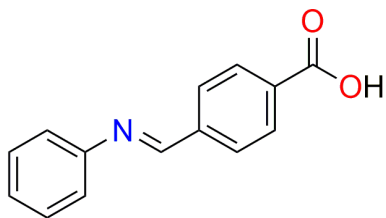
colocó el matraz en el ultrasonido por 20 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadió 0.095 g (0.00022 moles) de nitrato de Eu(III) pentahidratado. Una vez disueltos los reactivos, se colocó el matraz en el ultrasonido durante 2 horas. Después de eliminar el exceso de disolvente, se filtraron y el producto resultante se obtuvo como un precipitado colorido. Para la síntesis del resto de complejos, el procedimiento se repitió para cada ligante manteniendo las mismas condiciones de reacción y la proporción 2:1 de sal de lantánido y ligante (Esquema 2).



Esquema 2. Síntesis de carboxilatos de Eu(III) vía ultrasonido en medio polar catalizado por una base débil.

5.4 Caracterización de ligantes RVL01-04

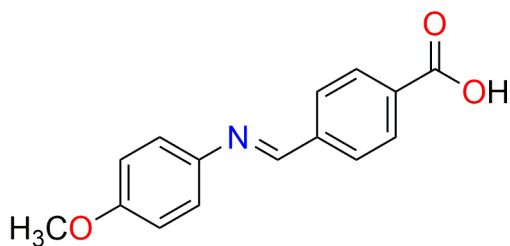
5.4.1 Ácido 4-[(fenilimino)metil] benzoico



Para preparar el ligante RVL01 se llevó a cabo una reacción de condensación entre el ácido aminobenzoico 100 mg (6.66×10^{-4} mol) con anilina 62.07 mg (6.66×10^{-4} mol) disueltos en MeOH. La solución resultante se adiciono en un matraz balón para después someterse a irradiación bajo ultrasonido durante 2 horas. El producto de reacción se enfrió a temperatura ambiente, y el filtrado formado se filtró y lavó con hexano. La molécula resultante se obtuvo como un

precipitado sólido de color amarillo brillante con una masa de 0.1307 g, un rendimiento químico del 87% y un punto de fusión (p.f) igual a 220 °C. IR-ATR: 1569 cm^{-1} (C=N), UV-vis (MeOH): λ_{abs} , $\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^4$: 321 nm, 2.45 M cm^{-1} . RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.11 (s, 1H, H-1) 8.57 (s, 1H, H-8), 8.09 (d, 2H, H-3,5), 8.05 (d, 2H, H-4,6) 7.45 (t, 3H, H-14), 7.33 (dd, 4H, H-10, 11, 12, 13) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.37 (C-1), 160.38 (C-8), 151.51 (C-9), 140.10 (C-7), 133.45 (C-2), 130.30 (C-3,5), 129.46 (C-11,13), 126.94 (C-4,6), 121.59 (C-14), 114.31(C-10,12) ppm.

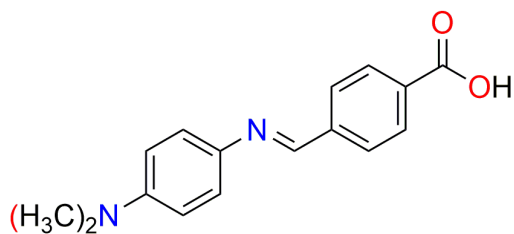
5.4.2 Ácido 4-[(4-metoxifenil)iminometil] benzoico



Para preparar el ligante RVL02 se mantuvieron las mismas condiciones que en la síntesis del ligante RVL01, sin embargo, se sustituyó la amina aromática por la p-anisidina 82.01 mg ($6.66 \cdot 10^{-4}$ mol). Se obtuvo una cantidad

de 0.1613 g y un rendimiento químico de 95% de un sólido de color verde brillante. Punto de fusión: 222 °C. IR-ATR: 1570 cm^{-1} (C=N) UV vis (MeOH): λ_{abs} , $\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^4$: 346 nm, 40.8 M cm^{-1} . RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.05 (s, 1H, H-1), 8.75 (s, 1H, H-8), 8.06 (d, 2H, H-3,5), 8.03 (d, 2H, H-4,6), 7.36 (d, 2H, H-10,12), 7.01 (d, 2H, H-11,13), 3.79 (s, 1H, H-15) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.41 (C-1), 158.84 (C-8), 157.74 (C-14), 144.07 (C-9), 140.47 (C-7), 133.03 (C-2), 130.17 (C-3,5), 128.85 (C-4,6), 123.18 (C-10,12), 114.94 (C-11,13), 55.81(C-15) ppm.

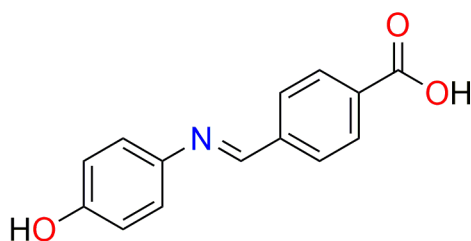
5.4.3 Ácido 4-[[[4-(dimetilamino)fenil]imino]metil] benzoico



Para preparar el ligante RVL03 se mantuvieron las mismas condiciones experimentales que en la síntesis del ligante RVL01, a partir de N, N-dimetil-*p*-fenilenediamina 89.88 mg (6.66×10^{-4} mol).

Se obtuvo una cantidad de producto de reacción de 0.1584 g y un rendimiento químico de 87% de un sólido color verde oscuro. Punto de fusión: 238 °C. IR-ATR: 1507 cm^{-1} (C=N), UV vis (MeOH): λ_{abs} , $\epsilon_{\text{max}} \times 10^4$: 402 nm, 2.12 M cm^{-1} . RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.22 (s, 1H, H-1), 8.75 (s, 1H, H-8), 8.03 (d, 2H, H-3,5), 7.98 (d, 2H, H-4,6) 7.34 (d, 2H, H-10,12), 6.77 (d, 2H, H-11, 13), 2.91 (s, 2H, H-15, 16) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 193.48 (C-1), 154.21 (C-8), 150.21 (C-14), 140.90 (C-9), 139.59 (C-2), 130.13 (C-3,5), 128.39 (C-4,6), 123.20 (C-10,12), 112.95 (C-11,13), 56.50 (C-15,16) ppm.

5.4.4 Ácido 4-[(*E*)-[(4-hidroxifenil)imino]metil] benzoico



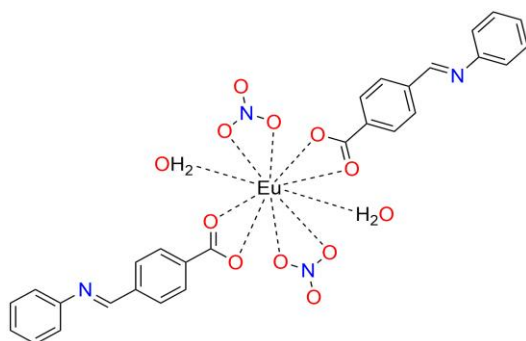
La preparación del ligante RVL04 se mantuvieron las mismas condiciones que en la síntesis del ligante RVL01, a partir de 4-aminofenol (109.13 mg, 6.66×10^{-4} mol). Se obtuvo una cantidad de producto de reacción de 0.1584 g y un rendimiento

químico del 95% de un sólido color amarillo oscuro. Punto de fusión: 244 °C. IR-ATR: 1505 cm^{-1} (C=N) UV vis (MeOH): λ_{abs} , $\epsilon_{\text{max}} \times 10^4$: 349 nm, 1.33 M cm^{-1} . RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.68 (s, 1H, H-15), 8.15 (s, 1H, H-8), 8.06 (d, 2H, H-3,5), 7.99 (d, 2H, H-4,6), 7.27 (d, 2H, H-10,12), 6.83 (d, 2H, H-11,13) ppm. RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.45 (C-1), 157.25 (C-8), 156.49 (C-14), 142.57

(C-9), 140.61 (C-7), 132.92 (C-2), 130.15 (C-3,5), 128.68 (C-4,6), 123.28 (C-10,12), 116.23 (C-11,13) ppm.

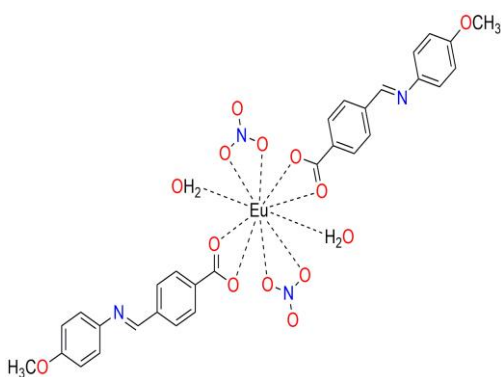
5.5 Caracterización de complejos de Eu(III) RVC01-04

5.5.1 RVC01



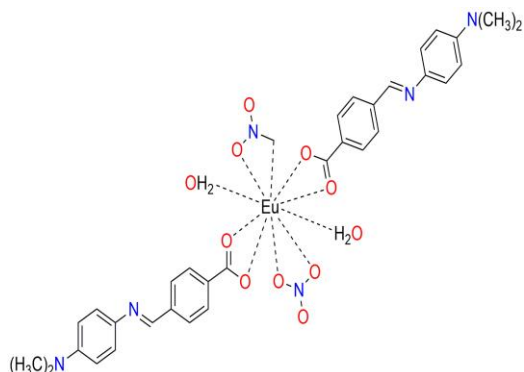
La preparación del complejo RVC01 se llevó a cabo a través de la reacción entre el ligante RVL01 105.3 mg ($4.68E^{-4}$ moles) y el nitrato de Eu(III) pentahidratado 100.2 mg ($2.34E^{-4}$ moles) en relación estequiométrica 2:1 en una solución de EtOH y luego fueron colocados en un matraz redondo para después colocarse en el ultrasonido durante dos horas. El producto de reacción fue enfriado y posteriormente el precipitado fue filtrado y lavado con hexano. Al finalizar, se obtuvo una cantidad de producto de 0.1219 g y un rendimiento químico de 68% de un sólido color blanco. Punto de fusión: >400 °C. UV vis (MeOH): λ_{abs} , $\epsilon_{\text{max}} * 10^4$: 350 nm, 2.41 M cm^{-1} . $\phi_F = 0.40\%$.

5.5.2 RVC02



La preparación del complejo RVC02 se realizó en las mismas condiciones que la síntesis del ligante RVC01, con 119.3 mg ($4.67E^{-4}$ mol) de RVL02 y 100 mg ($2.34E^{-4}$ moles) de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Se obtuvo una cantidad de 0.1665 g y un rendimiento químico de 87% de un sólido de color blanco. Punto de fusión: >400 °C. UV vis (MeOH): λ_{abs} , $\epsilon_{\text{max}} * 10^4$: 324 nm, 3.15 M cm^{-1} . $\phi_F = 4.93\%$.

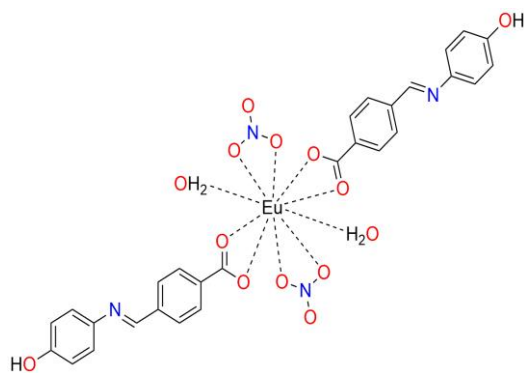
5.5.3 RVC03



La preparación del complejo RVC03 se realizó en las mismas condiciones que la síntesis del ligante RVC01, con 119.3 mg ($4.67E^{-4}$ mol) de RVL03 y 100 mg ($2.34E^{-4}$ moles) de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Se obtuvo una cantidad de 0.1818 g y un rendimiento químico de 90% de un sólido de verde intenso. Punto de fusión: >400 °C. UV vis (MeOH): λ_{abs} ,

$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^4$: 634 nm, 0.942 M cm^{-1} . $\phi_{\text{F}} = 0.04\%$.

5.5.4 RVC04



La preparación del complejo RVC04 se realizó en las mismas condiciones que la síntesis del ligante RVC01, con 57.5 mg ($2.37E^{-4}$ mol) de RVL04 y 100 mg ($2.34E^{-4}$ moles) de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Se obtuvo una cantidad de 0.0774 g y un rendimiento químico de 83% de un sólido de café. Punto de fusión: >400 °C. UV vis (MeOH): λ_{abs} , $\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^4$: 400

nm, 3.93 M cm^{-1} . $\phi_{\text{F}} = 0.06\%$.

5.6 Determinación de las propiedades fotofísicas

Las propiedades fotofísicas en solución se analizarán en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 950 UV-Vis/Near IR o Shimadzu 2401PC usando disolventes de grado espectroscópico. Los espectros de emisión y excitación se determinarán en un fluorómetro Horiba Jobin Yvon, excitando 10 nm por debajo de la banda de absorción de mayor longitud de onda. Los rendimientos cuánticos de fluorescencia en solución (ϕ) se determinarán de acuerdo con el procedimiento descrito en la bibliografía y utilizando sulfato de quinina en H₂SO₄ 1 M ($\phi = 0,54$ a 310 nm) como estándar. Los tiempos de vida se obtendrán con equipo de conteo de fotón sencillo (Single Photon Counting) Horiba Temproware equipado con nanoLEDs.

$$\phi_M = (\phi_{Std}) \left(\frac{Abs_{Std} * A_m}{Abs_m * A_{Std}} \right) \left(\frac{nr_m}{nr_{Std}} \right)^2$$

Figura 10. Ecuación del cálculo de rendimiento cuántico.

Donde: ϕ es el rendimiento cuántico, $A_{muestra}$ ($A_{Estándar}$) son el área de la banda de emisión (nm); $Abs_{Estándar}$ ($Abs_{muestra}$) son la absorbancia en la longitud de onda de máxima absorción, y nr es el índice refractivo del disolvente. El subíndice $\eta_{r_{muestra}}$ ($\eta_{r_{Estándar}}$) denota los coeficientes del solvente usado en las mediciones para la muestra y el estándar, respectivamente.

5.7 Disposición de residuos

Los residuos peligrosos generados durante la parte experimental del proyecto serán dispuestos de acuerdo con el plan de gestión integral de residuos peligrosos establecidos en la Universidad Autónoma de Nuevo León como se indica en la Tabla 2.

Tabla 2. Disposición de los residuos a generados durante el desarrollo del proyecto de tesis.

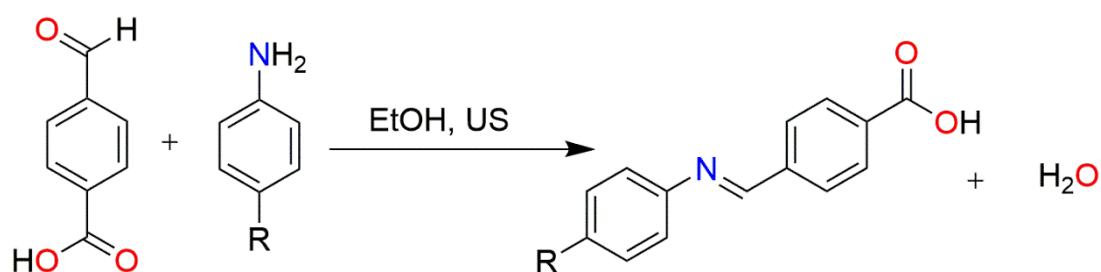
Solvente	Tipo de compuesto químico	Clasificación
Acetonitrilo		
THF		
Éter etílico	Solventes orgánicos	Contenedor B
Hexano		
Compuestos orgánicos		
Diclorometano	Solventes orgánicos halogenados	Contenedor C
Aminas	Aminas	Contenedor C
Sales inorgánicas	Sales	Contenedor C
Ácidos y bases inorgánicos	Ácidos y bases inorgánicos	Contenedor A
Sales de metales lantánidos	Sales inorgánicas tóxicas	Contenedor E

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Carboxilatos de Eu(III)

6.1.1 Síntesis de ligantes con sistema de transferencia de carga RVL01-04

Los ligantes RVL01-04 se obtuvieron mediante una reacción de condensación entre la serie de anilinas *p*-sustituidas y el ácido formilbenzoico en presencia de 10 mL de EtOH a temperatura ambiente empleando el método de síntesis verde de ultrasonido (Esquema 5). Las moléculas resultantes RVL01-04 se obtuvieron como precipitados sólidos coloridos con rendimientos químicos cuantitativos en un rango del 87-95% con puntos de función de 220 a 244 °C (Tushar S. Basu Baul, 2018) y tiempos de reacción del orden de los 120 min. Los resultados obtenidos sugieren que la reacción vía ultrasonido es una alternativa para la obtención de productos de condensación de Schiff en tiempos de reacción relativamente cortos con rendimientos químicos superiores al 87% en donde el único subproducto son moléculas de agua (Jafarpour & Rezaeifard, 2016).



Esquema 3. Síntesis vía ultrasonido de los ligantes RVL01-04.

En un grupo de investigación, se estudiaron las interacciones de la serie de ligantes RVL01-04 frente a iones metálicos, donde la parte carboxílica se coordina con el catión de Zn. Este estudio nos permite conocer como interactúa la parte del carboxilato de la serie de ligantes RVL01-04 frente a iones metálicos

y como se pueden agrupar los ligandos para adoptar una geometría molecular (Piñon-Niño, 2020). A continuación, en el Figura 9 se presenta la interacción entre el carboxilato con un catión metálico divalente.

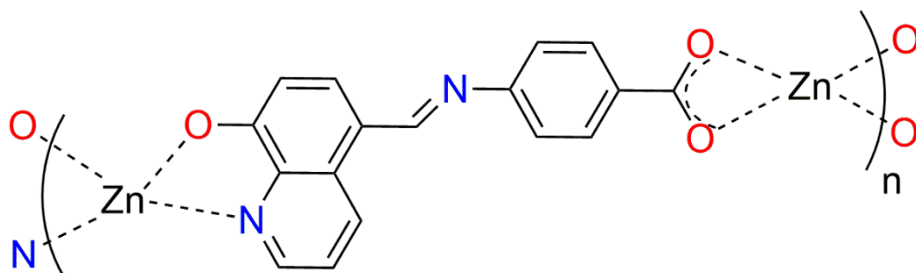


Figura 11. Interacción entre el grupo carboxilo con el catión divalente en el polímero metal-orgánico.

6.1.2 Caracterización espectroscópica mediante IR-ATR y RMN ^1H y ^{13}C de ligantes con grupo ácido carboxílico terminal RVL01-04

Se inicio la caracterización preliminar de los ligandos mediante espectroscopia vibracional de infrarrojo. El análisis de los espectros de infrarrojo para los ligandos RVL01-04 reveló la presencia de una banda aguda en la región de $1669\text{-}1685\text{ cm}^{-1}$ que corresponde al grupo carbonilo presente en los carboxilatos (Srikanth Dasari, 2016; B. Zhang, Yang, & Li, 2020), mientras que en $1505\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$ se observa la banda vibracional característica del doble enlace carbono-nitrógeno del grupo azometino, el cual indica la formación del nuevo enlace a través de la reacción de condensación. A continuación, se presenta en la Figura 10 el espectro de IR-ATR del ligante RVL03 con el grupo electrodonador más fuerte, la información complementaria del análisis mediante infrarrojo para los demás ligantes se encuentra en la sección de Anexos (Figura 20).

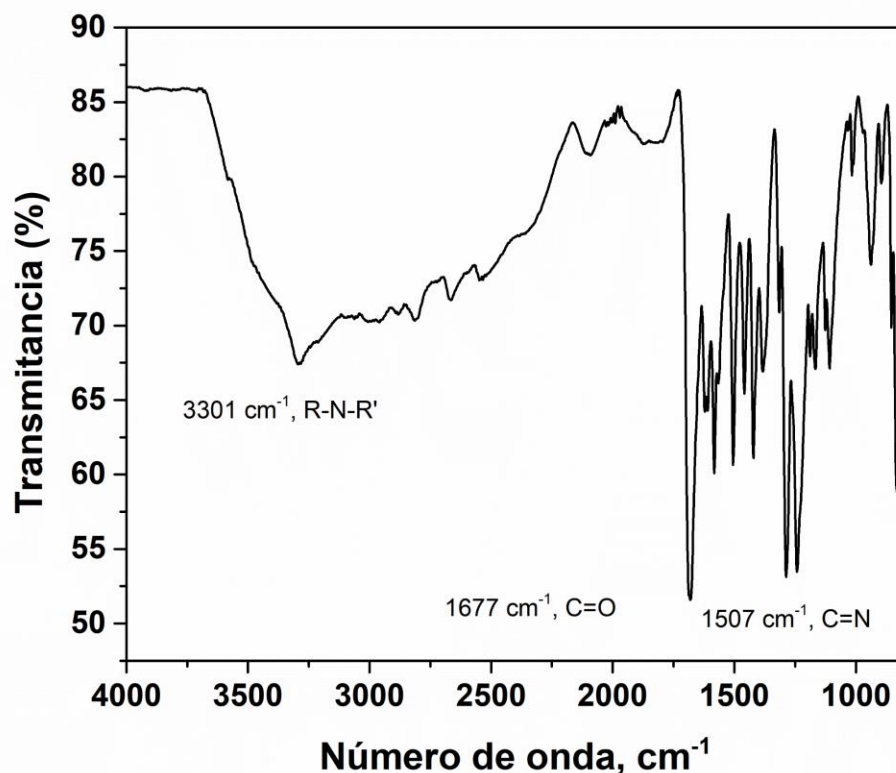


Figura 12. Espectro de IR-ATR del ligante RVL03.

En lo que respecta al estudio por resonancia magnética nuclear de protón y carbono, se analizaron los espectros para la serie de ligandos RVL01-04. En el análisis de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) para los ligandos RVL01-04, se observa una señal resonante simple en el rango de δ 10.16-13.08 ppm en el área de alta frecuencia que corresponde al ácido carboxílico terminal. Por otra parte, en δ 8.57-8.74 ppm se observa un singulete que integra para 1H y corresponde al doble enlace carbono-nitrógeno del grupo azometino (Tushar S. Basu Baul, 2018). Además, en el intervalo de δ 8.01-6.77 ppm se observan las señales características de los grupos aromáticos: en 8.03 se observa un doble propio de H-3,5 con una constante de acoplamiento de 8.0 Hz. Por otro lado, en δ 7.98 se observa una señal doble que corresponde a H-4,6 con una constante de acoplamiento de 8.0 Hz. Asimismo, en δ 7.35 ppm se observa una señal doble

que corresponde a H-10,12 con una constante de acoplamiento de 8.0 Hz. En el δ 6.77 podemos encontrar una señal doble que corresponde a H-11,13 con una constante de acoplamiento de 8.0 Hz. A continuación, y a manera de ejemplo en la Figura 11 se observa el espectro del ligante RVL03, y más adelante en la Tabla 3 se muestra los datos espectroscópicos de la información suplementaria.

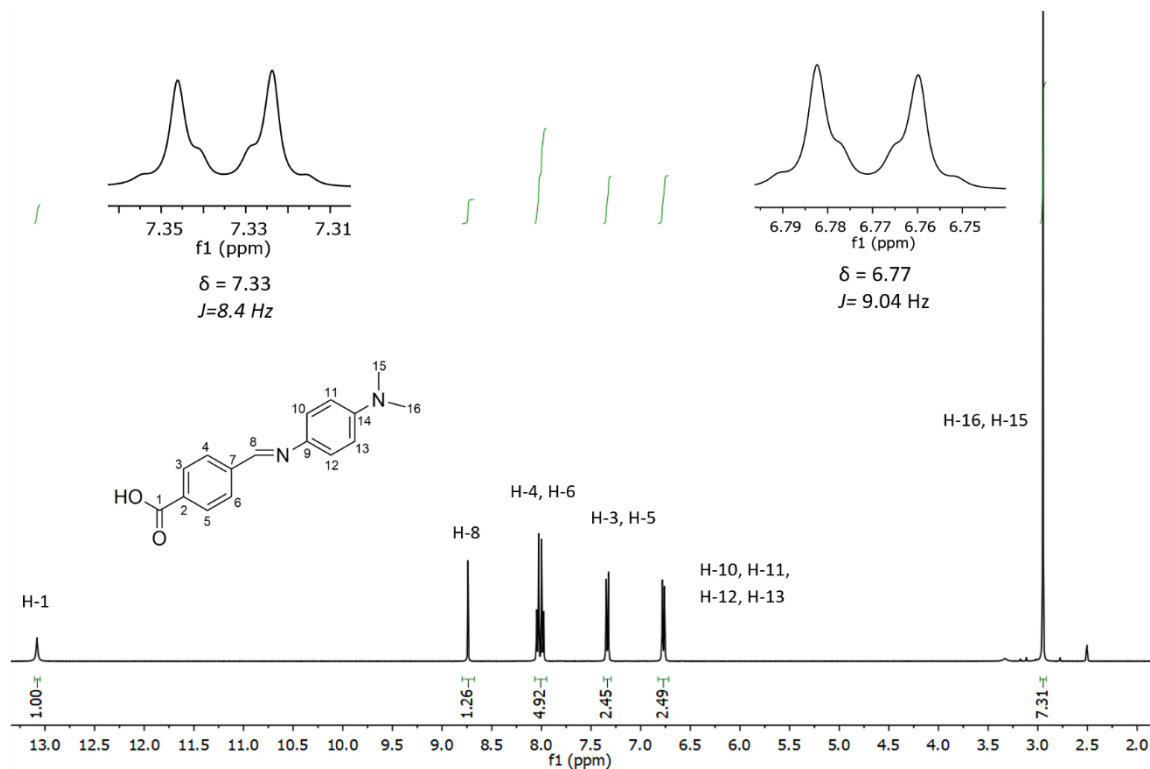


Figura 13. Espectro de RMN ^1H del ligante RVL03.

En el análisis de RMN ^{13}C (100.61 MHz, CDCl_3 , 298 K) se observa un total de 11 señales resonantes, las cuales son las esperadas para cada carbono de la serie de ligantes RVL01-04. La primera señal, se observa en el área de alta frecuencia que aparece en δ 164.46-167.44 ppm que corresponde al ácido carboxilo terminal propio de C-1, por otro lado, en δ 154.19-160.38 ppm se observa la señal de C-8 propia del enlace azometino ($\text{C}=\text{N}$) y que confirma que el producto se formó correctamente a través de la reacción de condensación llevada a cabo en el ultrasonido. Posteriormente, se observan las señales características de los grupos aromáticos: en δ 150.24 ppm se observa la señal dada para C-14, por otro lado en δ 141.02 ppm se observa la señal característica del C-7,9, asimismo en δ 139.60 ppm se observa la señal que corresponde al C-2, mientras que en δ 132.43 ppm se observa la señal dada para C-3,5, de la misma manera en δ 130.14 ppm se observa la señal característica de C-4,6, por lo tanto en δ 128.42 ppm se observa la señal dada para C-10,12, así también en δ 123.21 ppm se observa la señal que corresponde a C-11,13. A continuación, y a manera de ejemplo en la Figura 12 se muestra el espectro de RMN ^{13}C para el ligante RVL03.

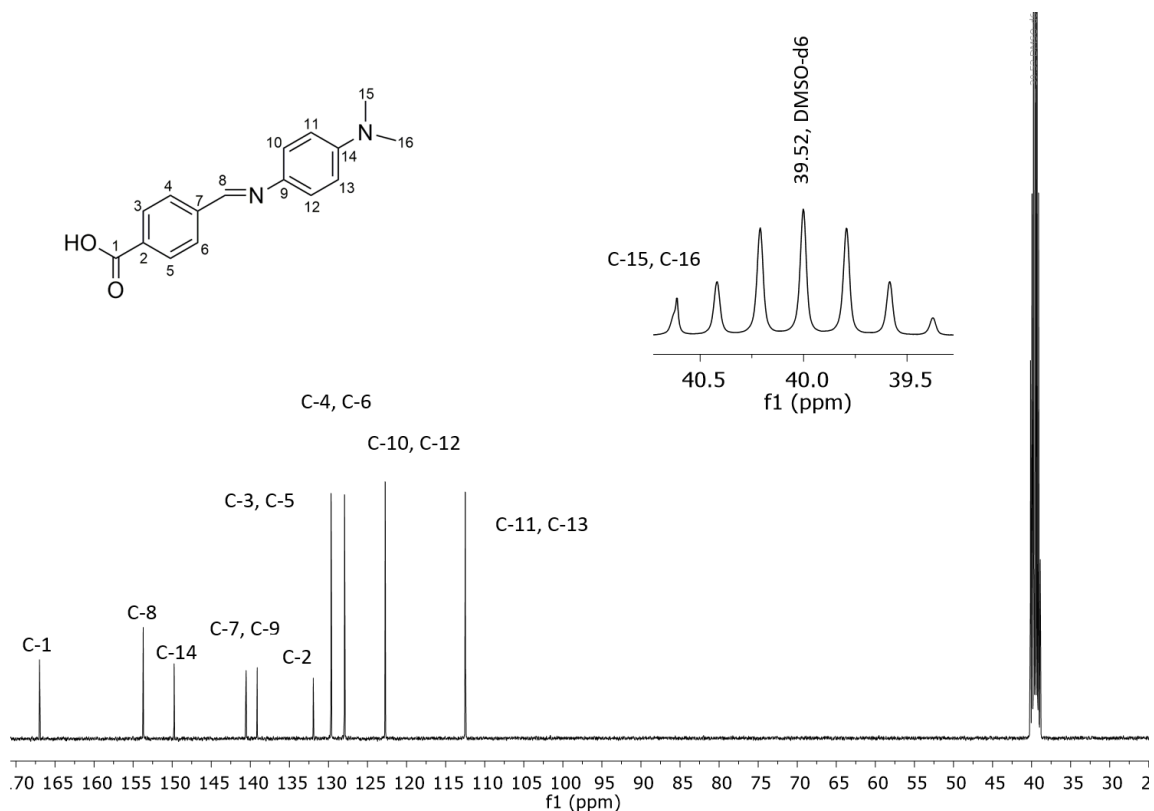


Figura 14. Espectro de RMN ^{13}C del ligante RVL03.

En la Tabla 3 se observa un recopilamiento de los desplazamientos más importantes de los ligantes bidentados RVL01-04 en RMN ^1H y ^{13}C , y de la misma manera el número de onda de la banda vibracional del enlace imino.

Tabla 3. Datos espectroscópicos de RMN de ^1H y ^{13}C (ppm) e IR-ATR(cm^{-1}) seleccionados de ligantes RVL01-04.

Molécula	^1H			^{13}C			IR-ATR
	H-1	H-8	H-15	C-1	C-8	C-16	C=N
1	-	8.59	-	167.37	160.38	-	1569
2	10.16	8.57	3.37	167.41	158.84	55.81	1570
3	13.08	8.74	2.95	164.46	154.19	40.21	1507
4	-	8.70	9.57	167.44	157.25	-	1505

6.1.3 Síntesis de complejos de Eu(III)

Los complejos de Eu(III) fueron obtenidos a través de la reacción de condensación entre los ligandos RVL01-04 con una sal nitrada de Eu(III) pentahidrata ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) vía ultrasonido utilizando EtOH como disolvente (T.B. Emelina, 2019; Yang, 2016). Los complejos se mostraron estables en condiciones ambientales con una elevada solubilidad en solventes polares como DMSO, acetonitrilo y alcoholes (Srikanth Dasari, 2016). A continuación, se presenta a realizar una descripción de las propiedades físicas de cada uno de los complejos de Eu(III): la síntesis del complejo RVC01 dio como resultado un sólido color blanco, un rendimiento químico del 68%, y un punto de fusión superior a los 300°C; asimismo, la síntesis del complejo RVC02 dio como resultado un sólido de color blanco, con un rendimiento químico de 87%, y un punto de fusión superior a los 300 °C; en lo que respecta al complejo RVC03 se obtuvo un sólido color verde, con un rendimiento químico de 90% y un punto de fusión superior a los 300°C, por último, el complejo RVC04 dio como resultado un sólido color amarillo con un rendimiento de 83% y un punto de fusión superior a los 300°C. Al añadirse 0.1 mL de trietilamina el tiempo de reacción y en particular, la síntesis de los carboxilatos de Eu(III) se vio favorecida, ya que funciona como base débil catalizadora que desprotona el grupo carboxilo, favoreciendo el equilibrio químico hacia la forma carboxilato, facilitando la formación de los nuevos enlaces de coordinación.

Por otra parte, considerando los 9 o 10 sitios de coordinación disponibles en los iones de Eu(III), dos diferentes ligandos pueden ser coordinados al ion metálico y por lo tanto, formar una complejo de coordinación estable, donde todos los sitios coordinados estén saturados (Yang, 2016). Con base en los indicios experimentales que se discuten a continuación así como un estudio comparativo de la literatura reportada para materiales similares análisis así como estudios previamente realizados en el grupo de investigación, permiten proponer que los carboxilatos de Eu(III) resultantes presentan un número de coordinación de 10,

donde los oxígenos del carboxilato interaccionen como un ligante doble. En donde la esfera de coordinación se completa con la coordinación con los oxígenos de dos nitratos provenientes de la sal de Eu(III) interactúen también como un ligante doble, y que dos moléculas de agua provenientes del medio se coordinen con el ion lantánido adoptando probablemente una geometría antiprismática cuadrada de bicapa (Elizondo et al, 2018; Ma et al., 2017; Minyaev et al., 2016).

6.2.3. Análisis vibracional

6.1.3.1 Espectroscopía de adsorción en el infrarrojo

En lo que respecta a la caracterización química de los complejos de Eu(III), más específicamente de IR-ATR como se observa en la Figura 13 hay una señal en $3120-3349\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a las moléculas de agua coordinadas, lo cual es una evidencia que el agua se coordina con el ion de Eu(III). Enseguida, en $1677-1683\text{ cm}^{-1}$ se observa una banda que corresponde al grupo carbonilo característico de los ligantes, donde el átomo de oxígeno de los ligantes RVL01-04 se coordina con el ion lantánido. Y por último en $1276-1290\text{ cm}^{-1}$ se observa una señal asimétrica asignada al grupo nitrato, el cual actúa como un ligante bidentado, al igual en $775-833\text{ cm}^{-1}$ se observa su contraparte simétrica para el mismo ligando respectivamente (F. Zhang *et al.*, 2017). Es importante señalar que, la vibración de los complejos de europio(III) se desplaza a menor número de onda en comparación con los ligantes bidentados RVL01-04 y esto se atribuye a que la distancia entre el doble enlace carbono oxígeno (grupo carbonilo) se acorta por la coordinación con el átomo de Eu(III) (Kotlova et al., 2019; Steblevskaya et al, 2020; F. Zhang et al., 2017). De la misma manera, cuando se lleva a cabo la coordinación se observa un ligero desplazamiento de la banda de vibración del carbonilo, siendo más notorio el cambio en la intensidad de la vibración con respecto al ligante. Lo anterior se atribuye a la formación de enlace de coordinación entre el carbonilo y el átomo de Eu(III) (Tushar S. Basu Baul,

2018). Además, se puede observar que la banda de vibración del grupo azometino no presenta ningún cambio en su desplazamiento lo que confirma que participa dentro de la esfera de coordinación del átomo de Eu(III).

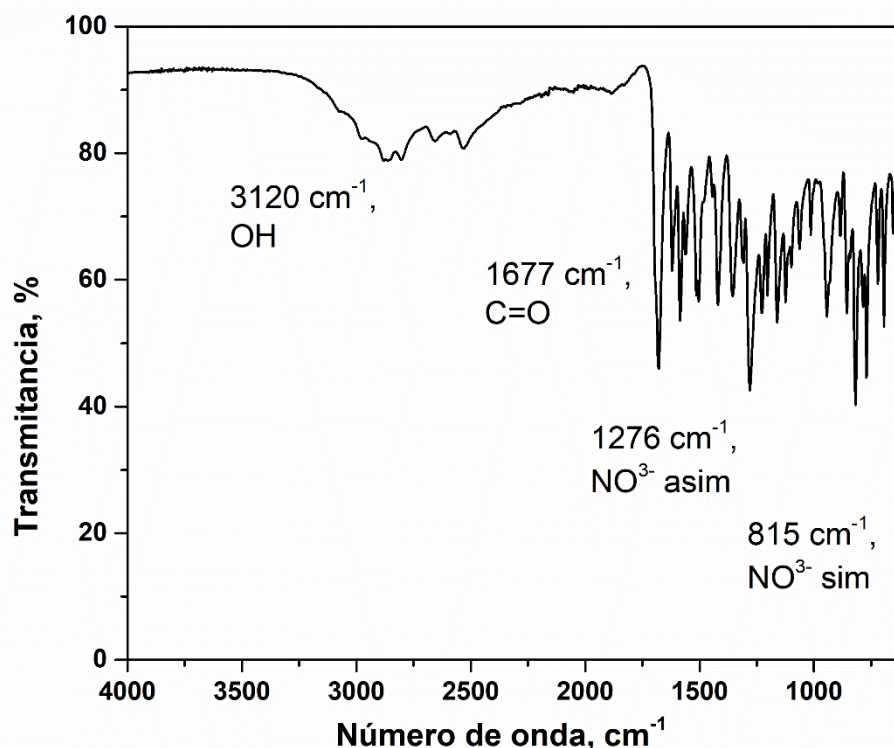


Figura 15. Espectro de IR-ATR de RVC03.

Por otra parte, y para complementar la información de los complejos de europio(III) se obtuvieron los espectros de dispersión Raman en una ventana de trabajo de 400 a 1800 cm^{-1} utilizando un láser de 585 nm. La Figura 14 muestra el espectro RAMAN de RVC03 en un rango de 400-1800 cm^{-1} , como se observa en la figura, hay dos señales representativas las cuales están situadas en 1168 y 1583 cm^{-1} , respectivamente (Anand et al., 2018). Estas bandas se atribuyen a los estiramientos vibracionales simétricos y asimétricos de los carboxilatos coordinados al europio(III). La banda situada en 1168 cm^{-1} corresponde al estiramiento vibracional simétrico del carboxilato, mientras que la banda de 1583 cm^{-1} corresponde al movimiento vibracional asimétrico. De la misma forma, en el rango de 700-1500 cm^{-1} se observan los estiramientos correspondientes a los

nitratos coordinados al Eu(III) (Anand *et al.*, 2018; Elisa *et al.*, 2013; Sokolov *et al.*, 2020). En 1127 cm^{-1} se observa una banda de vibración atribuida a la presencia de grupos nitrato coordinados provenientes de la sal pentahidratada del lantánido (Neves *et al.*, Angelin, Roldão, & Melo, 2019).

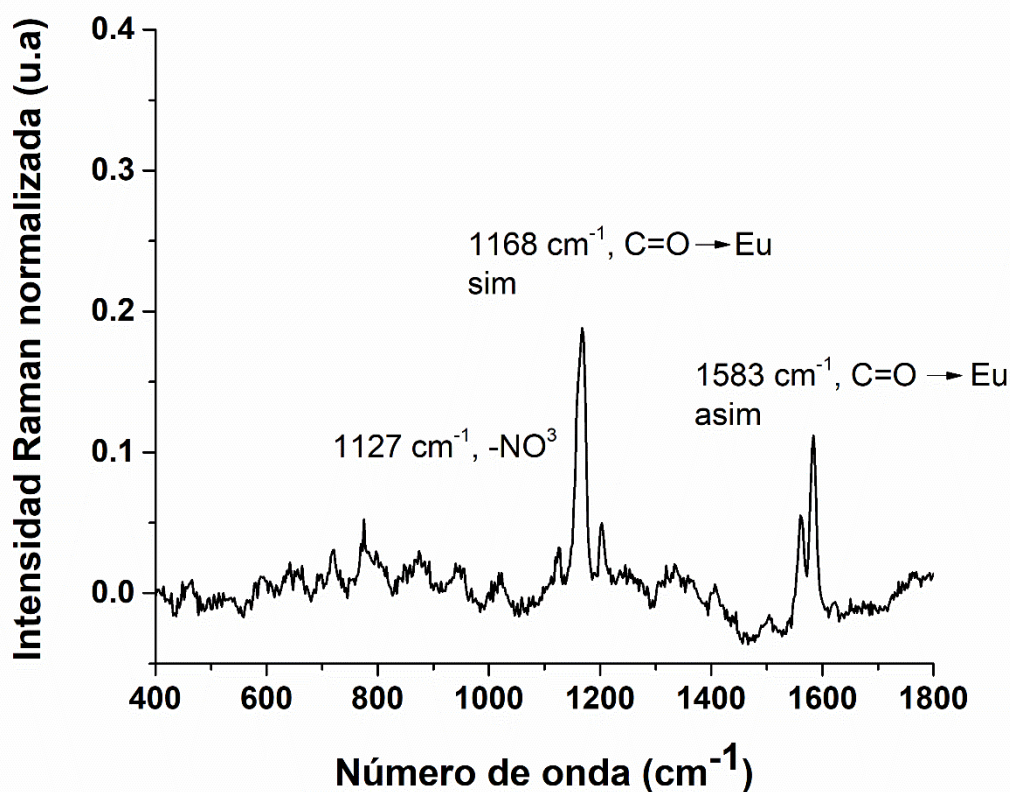


Figura 16. Espectro RAMAN de RVC03.

6.2 Determinación de las propiedades ópticas

6.2.1 Espectroscopía de absorción molecular en UV vis

Para determinar las propiedades ópticas de los complejos metal-orgánicos y de sus perspectivas ligantes, estos se disolvieron en MeOH grado espectroscópico como disolvente común que disuelve a todas las moléculas bajo estudio (Song, Liu, Fan, & Pu, 2020). Se llevó a cabo el análisis de los ligantes y complejos de Eu(III) mediante espectroscopia UV/Vis con el fin de identificar los

máximos de absorción relacionados con las transiciones electrónicas. La Figura 15 muestra el espectro de absorción electrónica de los ligantes RVL01-04. En general, los ligantes RVL01-04 exhiben una absorción electrónica en el rango de longitud de onda de 253-402 nm presentando dos bandas de absorción principales ligante atribuidas a las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ a través de la molécula. Como se pueden observar en el espectro al cambiar un sustituyente electrodonador se modula la absorción, lo cual es lo esperado ya que observamos como la región va cambiando en el espectro electromagnético desde el ultravioleta hasta el visible y esto es en función del carácter electrodonador de los sustituyentes, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2 > -\text{OH} > -\text{OCH}_3 > -\text{H}$.

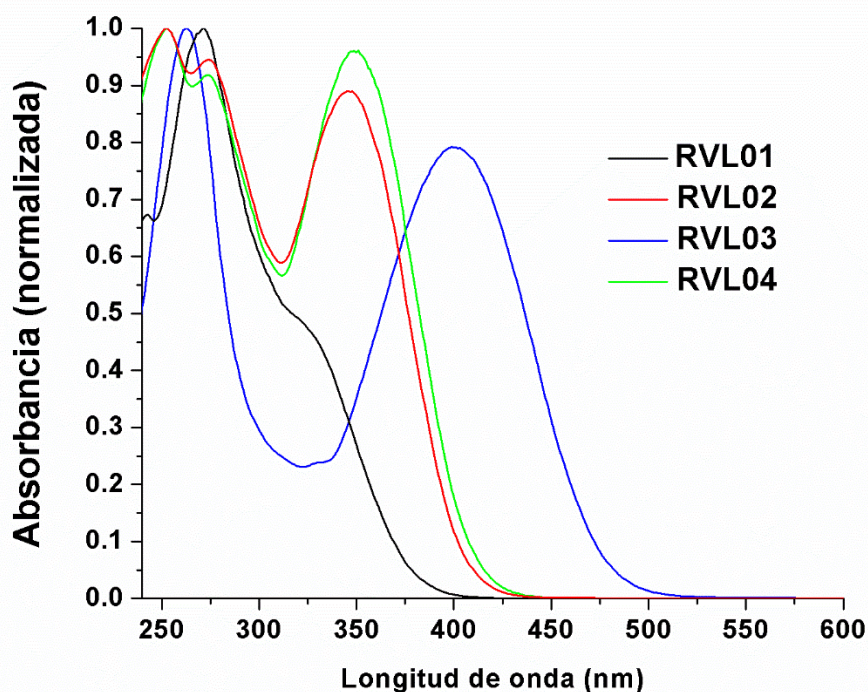


Figura 17. Espectro de UV vis de ligantes RVL01-04 en MeOH a una concentración $1 \times 10^{-4} \text{M}$.

La absorción de la luz ultravioleta por parte de los complejos metal-orgánicos ocurre a través de una transferencia de carga, debido a que las absortividades molares son muy altas ($\epsilon > 10,000$). Las propiedades ópticas de los iones $\text{Eu}(\text{III})$

se originan a través de las transiciones f-f entre los orbitales 4f que comprenden alrededor de 3003 estados electrónicos. De acuerdo, a la teoría del campo cristalino, las transiciones f-f están teóricamente prohibidas por paridad y se permiten parcialmente (Datao Tu, 2019). En el caso de los complejos de Eu(III), ver Tabla 4, estos absorben la radiación electromagnética entre 259-472 nm, en este rango es muy común que se encuentren las transiciones electrónicas de compuestos lantánidos, específicamente Eu(III) funcionalizados con ligantes cromóforos (Hua Ma, 2018), por ejemplo: En 2019, Emelina y cols, reportaron la síntesis de $[\text{Eu}(\text{TFA})_3\text{bipy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ bipy, donde la absorción por parte de los complejos de bipyridinas oscila entre 234 y 285 nm. El espectro de absorción de UV-Vis de los complejos metal-orgánicos en EtOH mostraron una banda centrada entre 310-410 nm asignadas al complejo de Eu(III) (Denis A. Turchetti, 2019; Duerkop, 2018; Srikanth Dasari, 2016). En el caso de RVC03 se observó la presencia de una banda de emisión centrada en 634 nm atribuida a la transición electrónica $\pi \rightarrow f$ (Liu et al, Jian, Liang, & Wu, 2017).

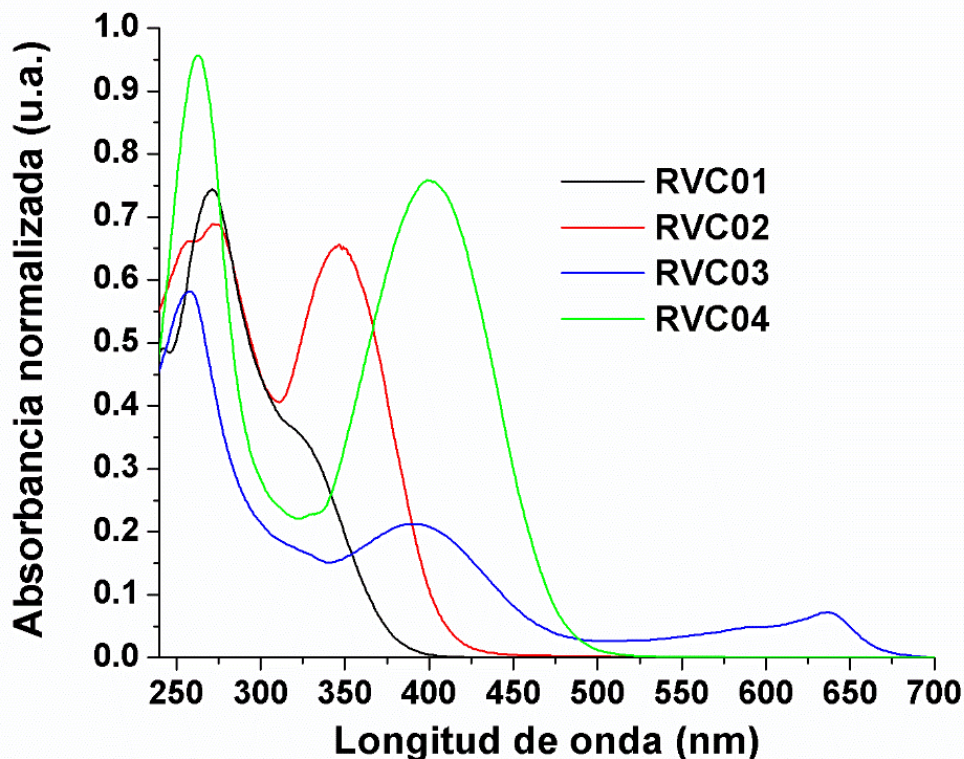


Figura 18. Espectro de UV vis de los compuestos metal-orgánicos de europio(III) (10 mM, MeOH grado espectroscópico).

6.2.2 Espectroscopía molecular de fluorescencia

Los espectros de fluorescencia de los ligantes RVL01-04 y los carboxilatos de Eu(III) se muestran en las Figuras 15 y 16, respectivamente. Para llevar a cabo los estudios de fluorescencia se utilizó como referencia el sulfato de quinina, el cual tiene un coeficiente de extinción molar de $5,700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 347.5 nm, un rendimiento cuántico de 0.546 ($\lambda=310 \text{ nm}$) (Piñon-Niño, 2020). Es importante señalar que, acorde a las longitudes de onda que emiten los ligantes RVL01-04, es decir, en la región de 270-425 nm no presentan emisión en el espectro visible, además y como se observa en la Figura 17 el ligante RVL04 no presenta fenómeno de fluorescencia. En el caso de los espectros de excitación y absorción

de los ligantes y carboxilatos de Eu(III) son idénticos y esto se debe a que sólo hay un estado de excitado relacionado con la emisión observada.

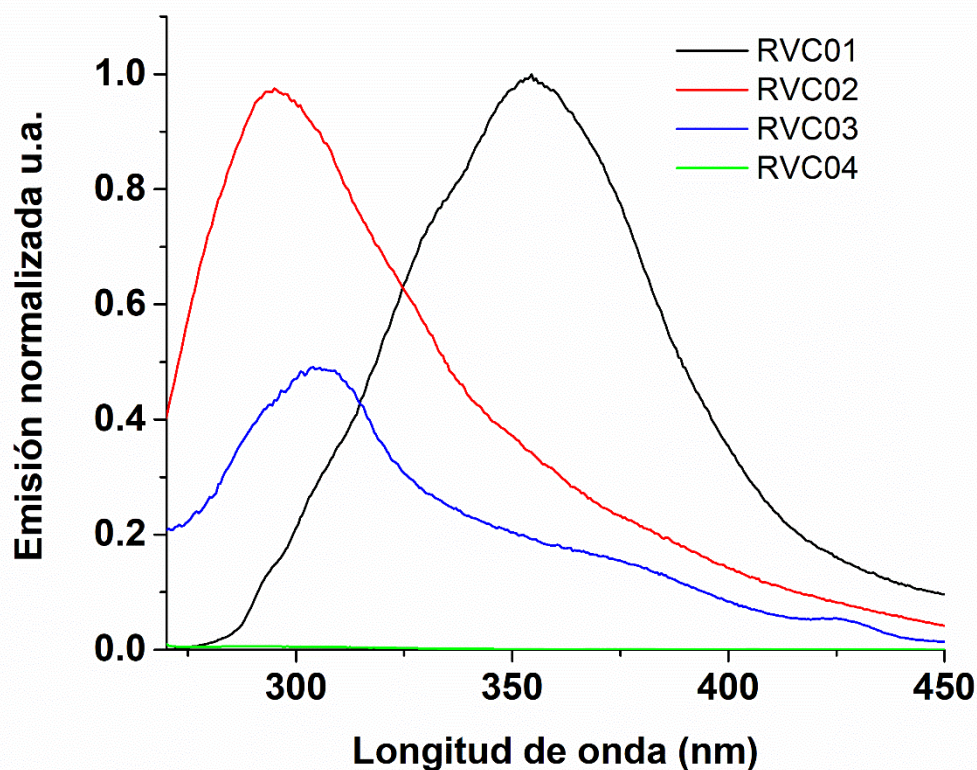


Figura 19. Espectro de fluorescencia de ligantes RVL01-04 (10 mM, MeOH grado espectroscópico).

Por otra parte, en los espectros de fluorescencia para RVC01-04 se pueden observar, específicamente en 490-530 nm las cinco señales agudas de emisión con diferentes intensidades (transiciones f-f), las cuales son características del Eu(III) cuando forma complejos metal-orgánicos (Denis A. Turchetti, 2019; T.B. Emelina, 2019; Yang, 2016). Es importante aclarar que el efecto de los sustituyentes electrodonadores y del ion lantánido influyen en la manera de interactuar con la radiación electromagnética de tal manera que se notan desplazamientos en las longitudes de onda de absorción y emisión entre los ligantes RVL01-04 y los complejos metal orgánicos RVC01-04.

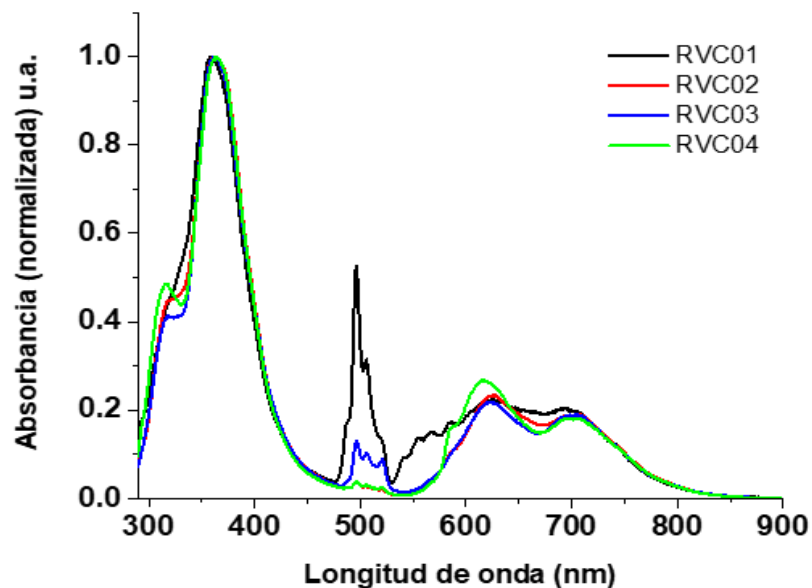


Figura 20. Espectro de fluorescencia de RVC01-04 (10 mM, MeOH grado espectroscópico).

En la Figura 19 podemos observar el efecto del ligante y su efecto antena en la transferencia de carga, donde si comparamos la magnitud de la señal del ligante (izquierda) con la del complejo (derecha) se aprecia que la transferencia de carga es deficiente y está se ve reflejada en el rendimiento cuántico en la Tabla 4.

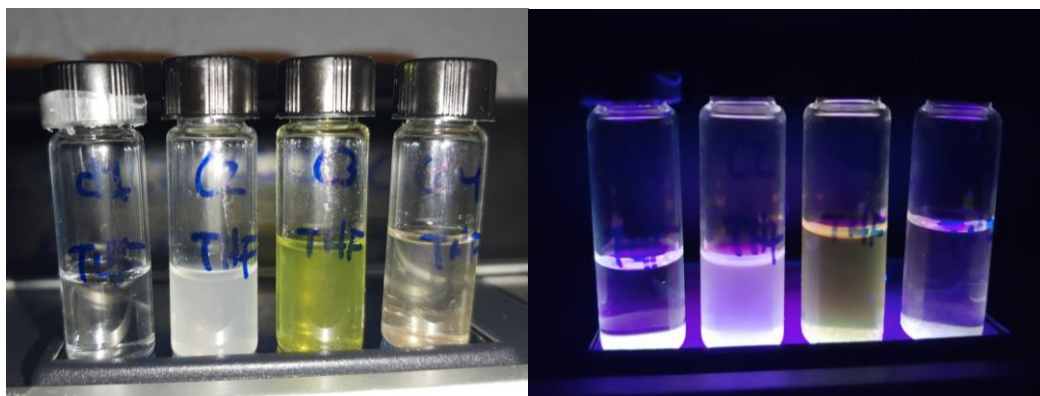


Figura 21. Fotografía de los carboxilatos de Eu(III) sin exposición a la luz y con exposición a la luz ultravioleta en THF a una longitud de onda de 365 nm (RVC01 en el lado izquierdo, RVC02 en la parte central izquierda, RVC03 en la parte central derecha y RVC04 en la parte derecha de la fotografía).

En los estudios correspondientes a las propiedades ópticas se ha podido analizar que la transferencia de carga por parte de los ligandos no se lleva a cabo de la manera más eficiente al ion lantánido y esto se puede observar en la Figura 18, donde las señales de emisión del europio(III) se encuentran a una intensidad muy baja en comparación a las señales emitidas por el ligando. De la misma forma y como se observa en la Tabla 4, la energía de los compuestos de europio(III) se pierde en forma no radiante debido al choque entre las moléculas en solución, esto en contraste con los valores de desplazamiento de Stokes, los cuales están en el rango de 19,065-23,573 señalan que no ocurre una reabsorción de la energía entre los estados vibracionales excitados de los complejos de europio(III) (López-Lugo, Rivera-Medina, & Alonso-Huitrón, 2021). Otro parámetro importante en la modulación de las propiedades ópticas es el rendimiento cuántico, el cual varía entre 0.04-4.93% para los complejos de europio(III), estos valores nos indican que la transferencia de carga no es completa y por lo tanto no se obtienen rendimientos cuánticos más elevados. Como se señala en la Tabla 4, el complejo RVC03 el cual tiene el grupo electrodonador más fuerte ($-N(CH_3)_2$) tiene el menor rendimiento cuántico y esto se debe a que la transferencia de carga no es muy efectiva.

Es importante señalar que este tipo de compuestos no presenta modulación de las bandas de emisión porque presenta emisiones monocromáticas fijas definidas, y que el efecto del sustituyente se evidencia por el incremento en la intensidad y en las propiedades ópticas (Chan-Navarro, 2018).

Tabla 4. Propiedades ópticas de los ligantes RVL01-04 y complejos metal-orgánicos RVC01-04.

Molécula	λ de absorción (nm)	ϵ ($M\text{ cm}^{-1} * 10^4$)	Brecha energética óptica (eV)	λ de emisión (nm)	Desplazamiento Stokes	ϕ (%)
RVL01	269, 321	2.45, 1.17	3.28	355	9005	3.17
RVL02	346, 273, 251	0.91, 38.6, 40.8	3.02	368	12666	1.01
RVL03	261, 402	2.68, 2.12	2.53	435	12474	0.24
RVL04	253, 349	1.35, 1.33	2.96	-	-	-
RVC01	272, 350	2.41, 2.27	3.05	565	19065	0.40
RVC02	275, 324	3.15, 1.46	3.26	673	21505	4.93
RVC03	259, 391, 634	0.942, 0.36	2.69	665	23573	0.04
RVC04	262, 400	3.93, 1.33	2.58	667	23175	0.06

7. CONCLUSIONES

Se confirmó la obtención de los ligantes RVL01-04 mediante ultrasonido, el método de síntesis resultó muy eficiente en cuanto a altos rendimientos químicos (87-95%) y tiempos de reacción reducidos (2 horas).

En los estudios de espectroscopia de IR-ATR los ligantes RVL01-04 mostraron una banda estrecha en el rango de 1484-1507 cm^{-1} característica del doble enlace carbono-nitrógeno del grupo azometino.

La espectroscopia de RMN ^1H señaló un singulete a δ 8.5-8.7 ppm que corresponde al grupo imino y en el espectro de RMN ^{13}C se observó la señal resonante en δ 154-160 ppm que corresponde al grupo imino de los ligantes RVL01-04.

En los estudios de propiedades ópticas, los ligantes mostraron bandas de absorción a una longitud de onda de 251-402 nm, bandas de emisión de 355-435 nm y rendimientos cuánticos de 0.24-3.17%.

La síntesis de complejos mediante ultrasonido catalizada con una base débil permitió obtener los nuevos materiales con tiempos de reacción reducidos y rendimientos químicos cualitativos de 68-90% donde el único subproducto fue agua.

La espectroscopia de fluorescencia evidencia la formación de los complejos debido a la presencia de señales monocromáticas, los cuales mostraron una banda de emisión principal en un rango de 400 a 650 nm la cual es característica de las transiciones electrónicas $f \rightarrow f^*$ mientras que se mostraron rendimientos cuánticos en el rango de 0.40-4.93%.

8. PERSPECTIVAS

Los compuestos sintetizados presentaron una caracterización química inequívoca mediante RMN ^1H y ^{13}C , en donde se pudo comprobar que los productos de reacción están puros y los cuales fueron utilizados para la determinación de las propiedades ópticas. Es importante señalar que los ligantes RVL01-04 no se habían utilizado para la síntesis de compuestos de coordinación metal-orgánicos con iones lantánidos, asimismo, no se había empleado el método de síntesis verde vía ultrasonido, el cual resultó muy eficiente en cuanto a rendimientos y tiempos de reacción.

Con el fin de mejorar las propiedades ópticas de los complejos de europio(III) y con ello aumentar el rendimiento cuántico y la fluorescencia, se tiene que modificar la estructura molecular de los ligantes. El diseño de la estructura molecular de los ligantes tiene que ser rígida, plana, conjugada por donares de electrones π , y tener grupos aromáticos que sean capaces de coordinarse con el ion lantánido y actuar como antena para aumentar la fluorescencia y que la energía intramolecular pueda transferirse de la mejor manera.

Sin embargo, a pesar de que los rendimientos cuánticos son bajos, cabe la posibilidad de determinar la toxicidad de los complejos de europio(III) y posteriormente realizar los estudios *in vitro* para evaluarlos como agentes de tinción. Esto se debe a que en el área de óptica de imagen el rendimiento cuántico no es definitivo debido a los diversos mecanismos de absorción que se pueden dar en las células, tal como ha sido demostrado en otros estudios donde compuestos de fenilnetilidenos con rendimientos menos al 5% hay demostrado ser muy eficientes en la tinción celular de microorganismos grampositivos y gramnegativos

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alammar, T., Hlova, I. Z., Gupta, S., Biswas, A., Ma, T., Zhou, L., . . . Ames Laboratory, A. I. A. (2020). Mechanochemical synthesis, luminescent and magnetic properties of lanthanide benzene-1,4-dicarboxylate coordination polymers (Ln 0.5 Gd 0.5) 2 (1,4-BDC) 3 (H 2 O) 4 ; Ln = Sm, Eu, Tb. *New Journal of Chemistry*, 44(3), 1054-1062. doi:10.1039/c9nj02583a

Anand, V., Sakthivelu, A., Kumar, K. D. A., Valanarasu, S., Ganesh, V., Shkir, M., . . . Algarni, H. (2018). Rare earth Eu³⁺ co-doped AZO thin films prepared by nebulizer spray pyrolysis technique for optoelectronics. *Journal of sol-gel science and technology*, 86(2), 293-304. doi:10.1007/s10971-018-4646-6

Archana K. Munirathnappa, A. K., A. K. Sinha, and Nalini G. Sundaram. (2018). Effect of Solvent on the Red Luminescence of Novel Lanthanide NaEu(WO₄)₂ Nanophosphor for Theranostic Applications. *Cryst. Growth Des.*, 18, 253–263. doi:10.1021/acs.cgd.7b01177

Boua at col. (2011). Métodos de identificación bacteriana en el laboratorio de microbiología. *Enfermedades infecciosas y Microbiología clínica*, 29, 601–608. doi:10.1016/j.eimc.2011.03.012

Chatel, G. (2018). How sonochemistry contributes to green chemistry? *Ultrasonics sonochemistry*, 40(Pt B), 117-122. doi:10.1016/j.ultsonch.2017.03.029

Datao Tu, W. Z., Ping Huang, Xueyuan Chen. (2019). Europium-activated luminescent nanoprobe: From fundamentals to bioapplications. *Coordination Chemistry Reviews*, 378, 104–120. doi:10.1016/j.ccr.2017.10.027

Denis A. Turchetti, A. J. S., Luís G.T.A. Duarte, Teresa D.Z. Atvars, Raquel A. Domingues, Leni Akcelrud. (2019). Ratiometric thermochromism in europium-containing conjugated polymer. *Polymer*, 177, 65–72. doi:10.1016/j.polymer.2019.05.069

Dongyue Wang, H. W., and Huanrong Li. (2013). Novel Luminescent Soft Materials of Terpyridine-Containing Ionic Liquids and Europium(III). *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(13), 6268-6275. doi:10.1021/am401318a

Duerkop, W. W. A.-Q. a. A. (2018). A luminescent europium complex for wide-range pH sensors and sensor microtiterplates. *The Royal Society of Chemistry*, 3176–3183. doi:10.1039/c8an00775f10.1039/

Elisa, M., Sava, B. A., Vasiliu, I. C., Monteiro, R. C. C., Veiga, J. P., Ghervase, L., . . . Iordanescu, R. (2013). Optical and structural characterization of samarium and europium-doped phosphate glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 369, 55-60. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2013.03.024

Elizondo et al, M. C. G.-L., Rosa Martha Jiménez-Barrera, Nancy Pérez, Ma. Guadalupe-Sánchez, Luis A. Garza. (2018). Synthesis, structural characterization and fluorescent sensing properties of terbium(Tb³⁺) complex derived from dialdehyde ligand. *Polyhedron*, 149, 66-72. doi:10.1016/j.poly.2018.04.026

G. Vicentini et al. (2000). Luminescence and structure of europium compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 196, 353–382.

García M. C., G. T., Ivana Moggio, Eduardo Arias, J. Humberto Valenzuela, Mónica Hernández, Geraldina Rodríguez and Ronald F. Ziolo. (2018). Synthesis and photophysical properties of conjugated (dodecyl) benzoateethynylene macromolecules: Staining of *Bacillus subtilis* and *Escherichia Coli* rhizobacteria. *New J. Chem.*, 43, 3332-3340. doi:10.1039/C8NJ05892J

Gasser, M. P. a. G. (2012). Organometallic Compounds: An Opportunity for Chemical Biology? *ChemBioChem*, 13(9), 1232-1252. doi:doi:10.1002/cbic.201200159

Hua Ma, X., Bo Song, LiuWang, Zhixin Tang, Tianlie Luoc and Jingli Yuan. (2018). Extending the excitation wavelength from UV to visible light for a europium complex-based mitochondria targetable luminescent probe for singlet oxygen. *The Royal Society of Chemistry*, 47, 12852–12857. doi:10.1039/c8dt02829j

Jafarpour, M., & Rezaeifard, A. (2016). A zirconium Schiff base complex immobilized on starch-coated maghemite nanoparticles catalyzes heterogeneous condensation of 1,2-diamines with 1,2-dicarbonyl compounds. *Transition metal chemistry (Weinheim)*, 41(2), 205-211. doi:10.1007/s11243-015-0012-5

Jímenez Pérez Victor M., R. C.-N., Jessica C. Berrones-Reyes, H. V. Rasika Dias, Ivana Moggio, Eduardo Arias, Jesús Arturo Chavez-Reyes, María C. García López, Blanca M. Muñoz Flores, Jesús A. Serrano Mireles. (2015). New application of fluorescent organotin compounds derived from Schiff bases: synthesis, X-ray structures, photophysical properties, cytotoxicity and fluorescent bioimaging. *Journal of Materials Chemistry B*, 3, 5731-5745. doi:10.1039/C5TB00717H

Kenneth J. Ryan, C. G. R. (2011). *Sherris Medical Microbiology* (I. McGraw-Hill Companies Ed. Fifth Edition ed.).

Kleiner-Grote Gabriele R. M., J. M. R., and Karl Friehs. (2018). Secretion of recombinant proteins from *E. coli*. *Eng. Life Sci*, 18, 532–550. doi:10.1002/elsc.201700200

Kotlova, A., I., Kolokolov, F. A., Dotsenko, V. V., Aksenov, N. A., & Aksenova, I. V. (2019). Synthesis and Luminescent Properties of Eu³⁺, Gd³⁺, and Tb³⁺ Complexes with Quinoline-4-carboxylic Acids. *Russian journal of general chemistry*, 89(12), 2413-2419. doi:10.1134/S1070363219120144

Lines Amanda M., Z. W., Sue B. Clark and Samuel A. Bryan. (2016). Electrochemistry and Spectroelectrochemistry of Luminescent Europium Complexes. *Electroanalysis*, 2109–2117. doi:10.1002/elan.201600034

Liu et al, Jian, Liang, Q. B., & Wu, H. B. (2017). Synthesis, photophysics, electrochemistry, thermal stability and electroluminescent performances of a new europium complex with bis(β -diketone) ligand containing carbazole group. *Luminescence (Chichester, England)*, 32(3), 460-465. doi:10.1002/bio.3206

Liu, Y., Myers, E. J., Rydahl, S. A., & Wang, X. (2019). Ultrasonic-Assisted Synthesis, Characterization, and Application of a Metal–Organic Framework: A Green General Chemistry Laboratory Project. *Journal of Chemical Education*, 96(10), 2286-2291. doi:10.1021/acs.jchemed.9b00267

López-Lugo, V. H., Rivera-Medina, M. J., & Alonso-Huitrón, J. C. (2021). Quantitative assessing of crystal field, nephelauxetic, and Stokes shift effects on the blue luminescence of Eu²⁺ ions incorporated in ZnS films. *Materials Research Express*, 8(3), 36406. doi:10.1088/2053-1591/abee00

Ma, D., Wang, J., Qin, L., Guo, H., Li, S., Huang, M., . . . Xu, J. (2017). A New 2D Europium(III) Coordination Polymer Based on 4-Bromoisophthalate Ligand: Synthesis, X-ray Structure, Luminescent and Magnetic Properties. *Journal of inorganic and organometallic polymers and materials*, 27(5), 1514-1520. doi:10.1007/s10904-017-0611-z

María M. Corona-Lopez , V. M. J. P., Blanca M. Muñoz Flores, Marisol Ibarra-Rodríguez, H.V. Rasika Dias, Arturo Chan-Navarro, Arturo Chávez-Reyes. (2017). Synthesis, characterization, photophysical properties of new fluorescent boron Schiff bases (BOSCHIBAs) and their application as cytoplasm staining dyes in vitro. *Journal of Organometallic Chemistry*, 852, 64-73. doi:10.1016/j.jorganchem.2017.10.003

Minyaev, M. E., Vinogradov, A. A., Roitershtein, D. M., Lyssenko, K. A., Ananyev, I. V., & Nifant'ev, I. E. (2016). Di- and triphenylacetate complexes of yttrium and europium. *Acta crystallographica. Section C, Structural chemistry*, 72(7), 578-584. doi:10.1107/S2053229616009748

Nafiseh Alfi, M. K.-M., Ali Reza Rezvani, Meissam Noroozifar, and Kresimir Molcanov. (2017). Synthesis, characterization, crystal structure, DNA/BSA binding ability and antibacterial activity of asymmetric europium complex based on 1,10-phenanthroline. *Journal of Molecular Structure*, 1137, 771-783. doi:10.1016/j.molstruc.2017.02.078

Neves et al, A., Angelin, E. M., Roldão, É., & Melo, M. J. (2019). New insights into the degradation mechanism of cellulose nitrate in cinematographic films by Raman microscopy. *Journal of Raman spectroscopy*, 50(2), 202-212. doi:10.1002/jrs.5464

Piñon-Niño, R. C.-N., Rosa M. Jiménez-Barrera, Roberto Rodríguez-Ortiz, María C. García-López, E. Soto-Regalado, M. Loredó-Cancino. (2020). Microwave and conventional synthesis, characterization, photophysical properties, toxicity and bacterial staining of new mesoporous zinc(II)-based luminescent coordination polymer. *Optical Materials*, 102, 109802. doi:10.1016/j.optmat.2020.109802

Rajendran, M., Yapici, E., & Miller, L. W. (2014). Lanthanide-Based Imaging of Protein–Protein Interactions in Live Cells. *Inorganic Chemistry*, 53(4), 1839-1853. doi:10.1021/ic4018739

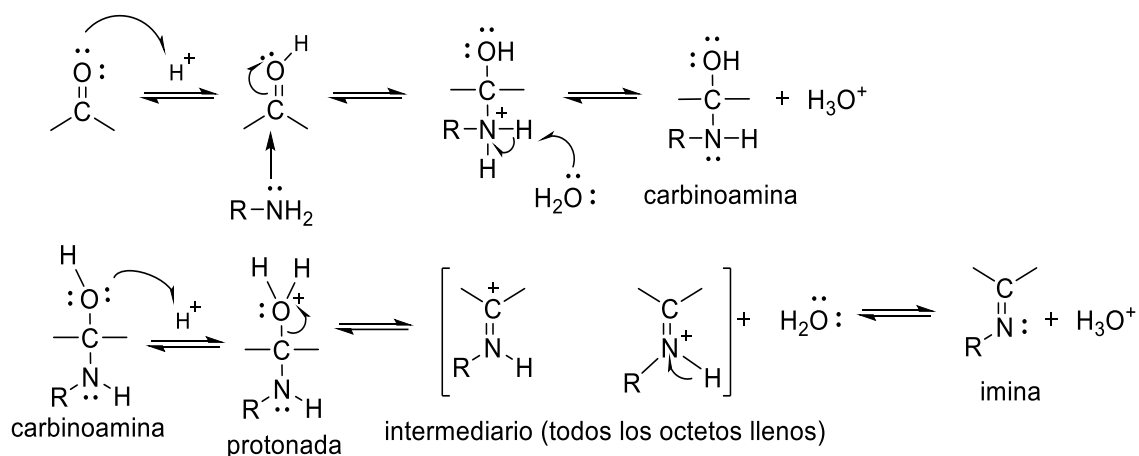
Romain Mailhot, T. T.-P., Robert Pal, and Stephen J. Butler. (2018). Cationic Europium Complexes for Visualizing Fluctuations in Mitochondrial ATP Levels in Living Cells. *Chem. Eur.J.*, 24, 10745–10755. doi:10.1002/chem.201801008

- S. Gao, H. W., W. Wang, Y. Yang, S. Xie, Y. Xie and X. Gao. (2013). Efficient colonization and harpins mediated enhancement in growth and biocontrol of wilt disease in tomato by *Bacillus subtilis*. *The Society for Applied Microbiology*, 57, 526-533. doi:10.1111/lam.12144
- Sheldon, Arends, & Hanefeld. (2007). Introduction: Green Chemistry and Catalysis *Green Chemistry and Catalysis* (pp. 1-47).
- Sokolov, M. R., Enakieva, Y. Y., Yapryntsev, A. D., Shiryaev, A. A., Zvyagina, A. I., & Kalinina, M. A. (2020). Intercalation of Porphyrin-Based SURMOF in Layered Eu(III) Hydroxide: An Approach Toward Symbiotic Hybrid Materials. *Advanced Functional Materials*, 30(27), 2000681-n/a. doi:10.1002/adfm.202000681
- Song, H., Liu, G., Fan, C., & Pu, S. (2020). A novel fluorescent sensor for Al³⁺ and Zn²⁺ based on a new europium complex with a 1,10-phenanthroline ligand. *Journal of Rare Earths*. doi:10.1016/j.jre.2020.02.020
- Srikanth Dasari, S. S., Sri Sivakumar, and Ashis K. Patra. (2016). Dual-Sensitized Luminescent Europium(III) and Terbium(III) Complexes as Bioimaging and Light-Responsive Therapeutic Agents. *Chem. Eur. J.*, 22, 17387–17396. doi:10.1002/chem.201603453
- Steblevskaya et al. (2020). Complex Formation of Europium(III) with Photoditazine According to Luminescence and IR Spectroscopy. *Russian journal of inorganic chemistry*, 65(3), 329-334. doi:10.1134/S0036023620030171
- Svetlana V. Eliseeva, J. C. G. B. (2009). Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. *Chemical Society Reviews*, 39, 189–227. doi:10.1039/b905604c10.1039/TB.Emelina, I. V. K., and A.G. Mirochnik. (2019). Europium(III) complex with powerful antenna ligands: Interligand interaction. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 207, 222–228. doi:10.1016/j.saa.2018.09.012
- Takuya Kataoka, K. S., Shigeaki Abe, and Motohiro Tagaya. (2018). Preparation of calcium phosphate nanoparticles hybridized with europium (III) complex for novel luminescent organic-inorganic systems. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 122, 218–226. doi:10.1016/j.jpcs.2018.06.031
- Tushar S. Basu Baul, I. L., Andrew Duthie, Priya Singh, Biplob Koch and M. Fátima C. Guedes da Silva. (2018). Triphenylstannyl((arylimino)methyl)benzoates with selective potency that induce G1 and G2/M cell cycle arrest and trigger apoptosis via ROS in human cervical cancer cells. *Dalton Trans.*, 47, 1993. doi:10.1039/c7dt04037g
- Wegner, K. D., & Hildebrandt, N. (2015). Quantum dots: bright and versatile in vitro and in vivo fluorescence imaging biosensors. *Chemical Society Reviews*, 44(14), 4792-4834. doi:10.1039/C4CS00532E
- Wei Chen, M. L., Wei HuiBo, Liu ZhiWei, Bian ZuQiang and Huang ChunHui. (2018). Advances in luminescent lanthanide complexes and applications. *Sci China Tech Sci*, 61, 1265-1285. doi:10.1007/s11431-017-9212-7

- Wolfbeis, O. S. (2015). An overview of nanoparticles commonly used in fluorescent bioimaging. *Chemical Society Reviews*, 44(14), 4743-4768. doi:10.1039/C4CS00392F
- Xiaohui Wang, H. C., Juan Xie, Baozhou Zhao, Botong Liu, Shuilin Xu, Wenbo Pei, Na Ren, Ling Huang, Wei Huang. (2014). Recent developments in lanthanide-based luminescent probes. *Coordination Chemistry Reviews*, 201–212. doi:10.1016/j.ccr.2014.02.001
- Yang, Y. X., Yalan Yao, Jinhui Zhang, Jing Wang, and Yige Wang. (2016). A red light-emitting ionic europium (III) complex applied in near UV LED. *Synthetic Metals*, 221, 236–241. doi:10.1016/j.synthmet.2016.08.016
- Yun Chen, H. L., Fang Yan, Yunrong Chai, Roberto Kolter, Richard Losick and Jian-hua Guo. (2012). Biocontrol of tomato wilt disease by *Bacillus subtilis* isolates from natural environments depends on conserved genes mediating biofilm formation. *Society for Applied Microbiology*, 15, 848–864. doi:10.1111/j.1462-2920.2012.02860.x
- Yuyang Zhou, J. J., Leilei Cai and Yinhao Huang. (2018). Protein staining agents from low toxic platinum(II) complexes with bidentate ligands. *The Royal Society of Chemistry*, 47, 693–699. doi:10.1039/c7dt02970e
- Zhang, B., Yang, J., & Li, H. (2020). Multiple color emission of solid-state hybrid material containing carbon dots and Europium(III) complexes. *Journal of Luminescence*, 220, 116959. doi:10.1016/j.jlumin.2019.116959
- Zhang, F., Zhang, G., Yao, H., Wang, Y., Chu, T., & Yang, Y. (2017). A europium (III) based nano-flake MOF film for efficient fluorescent sensing of picric acid. *Mikrochimica acta (1966)*, 184(4), 1207-1213. doi:10.1007/s00604-017-2127-1
- Zhao, X., Shao, B., Tang, J., Li, X., Zhang, F., Zhang, C., . . . Jia, G. (2019). Green synthesis and luminescence properties of lanthanide ions doped yttrium oxyfluoride microdiscs. *Applied Surface Science*, 484, 285-292. doi:10.1016/j.apsusc.2019.04.086
- Zrazhevskiy, P. S., Mark Gao, Xiaohu. (2010). Designing multifunctional quantum dots for bioimaging, detection, and drug delivery. *Chemical Society Reviews*, 39(11), 4326-4354. doi:10.1039/B915139G

10. ANEXOS

El mecanismo de formación de iminas comienza con una adición nucleofílica catalizada por ácido de amina al grupo carbonilo. El ataque por la amina, seguida por la desprotonación del átomo de nitrógeno, produce un intermediario inestable llamado carbinolamina. Una carbinolamina se convierte en una imina por pérdida de agua y formando un enlace doble: deshidratación. Esta deshidratación sigue el mismo mecanismo que la deshidratación de un alcohol catalizada por ácido. La protonación del grupo hidroxilo lo convierte en un buen grupo saliente y sale como agua. El catión resultante es estabilizado por formas de resonancia, incluyendo una con todos los octetos llenos y la carga positiva en el nitrógeno. La pérdida de un protón forma la imina.



Esquema 7. Mecanismo de formación del grupo imino

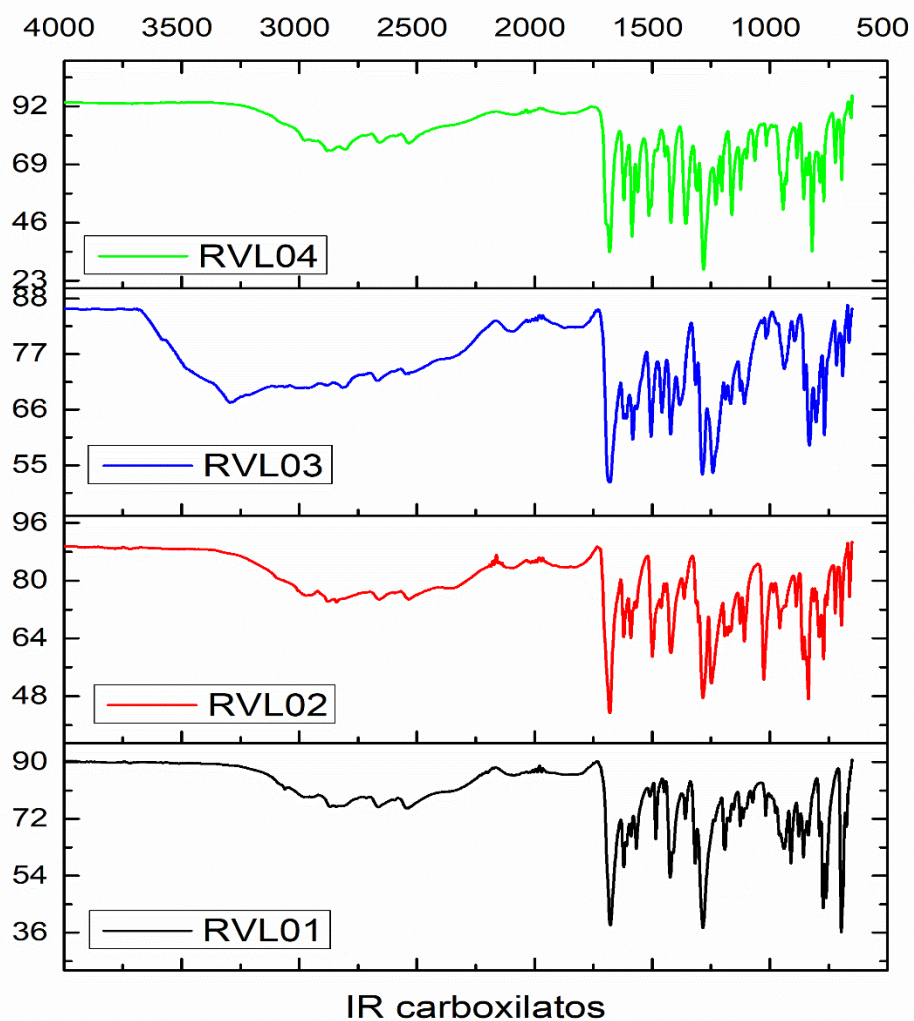


Figura 22. Espectro de IR-ATR de los ligantes RVL01-04.

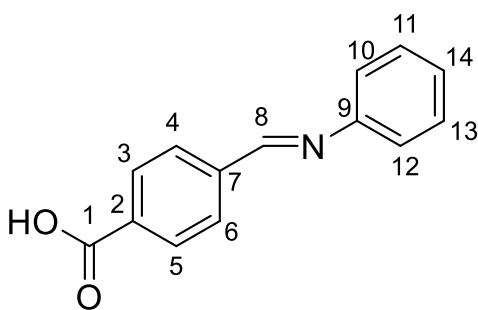


Figura 23. Tipificación de la estructura molecular de los ligantes para la identificación de los carbonos e hidrógenos en RMN.

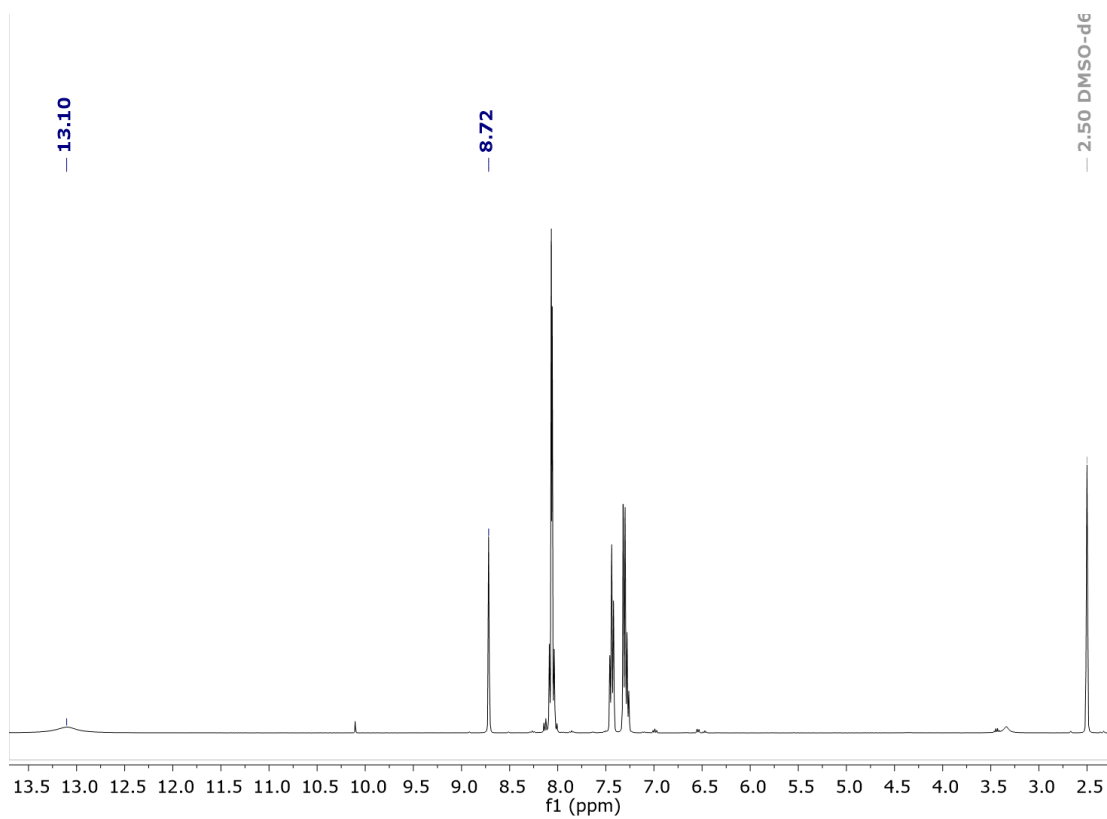


Figura 24. Espectro de RMN ¹H del ligante RVL01.

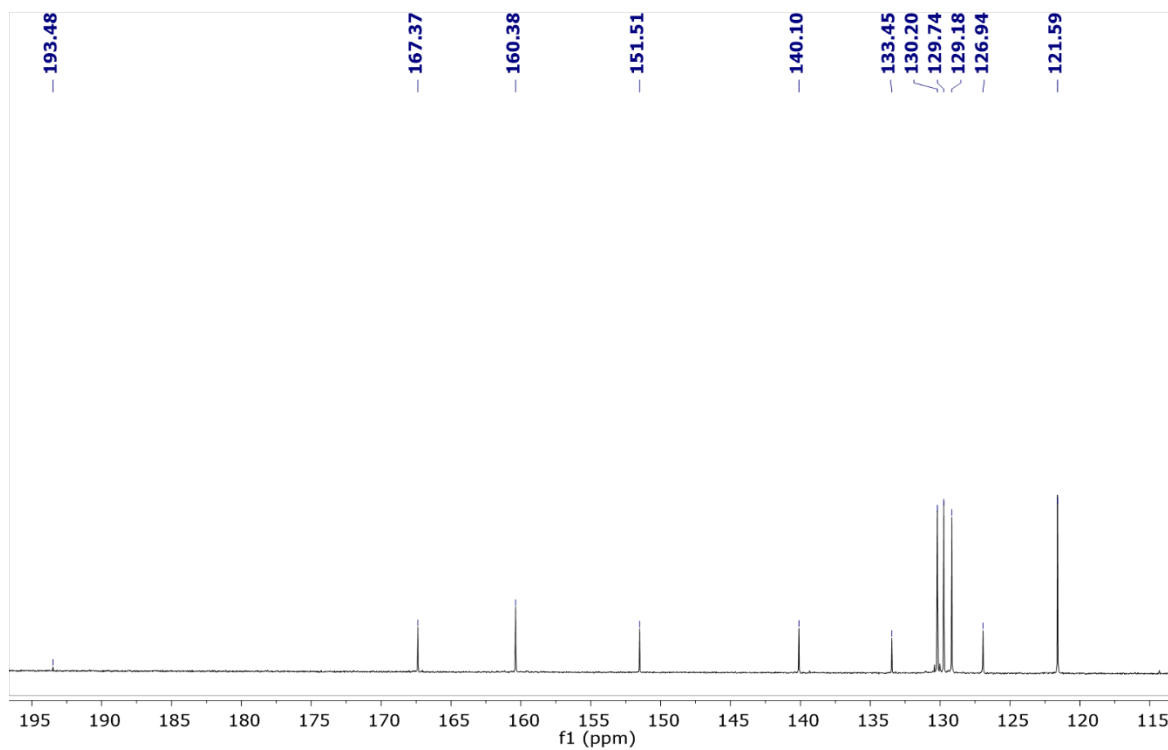


Figura 25. Espectro de RMN ^{13}C del ligante RVL01.

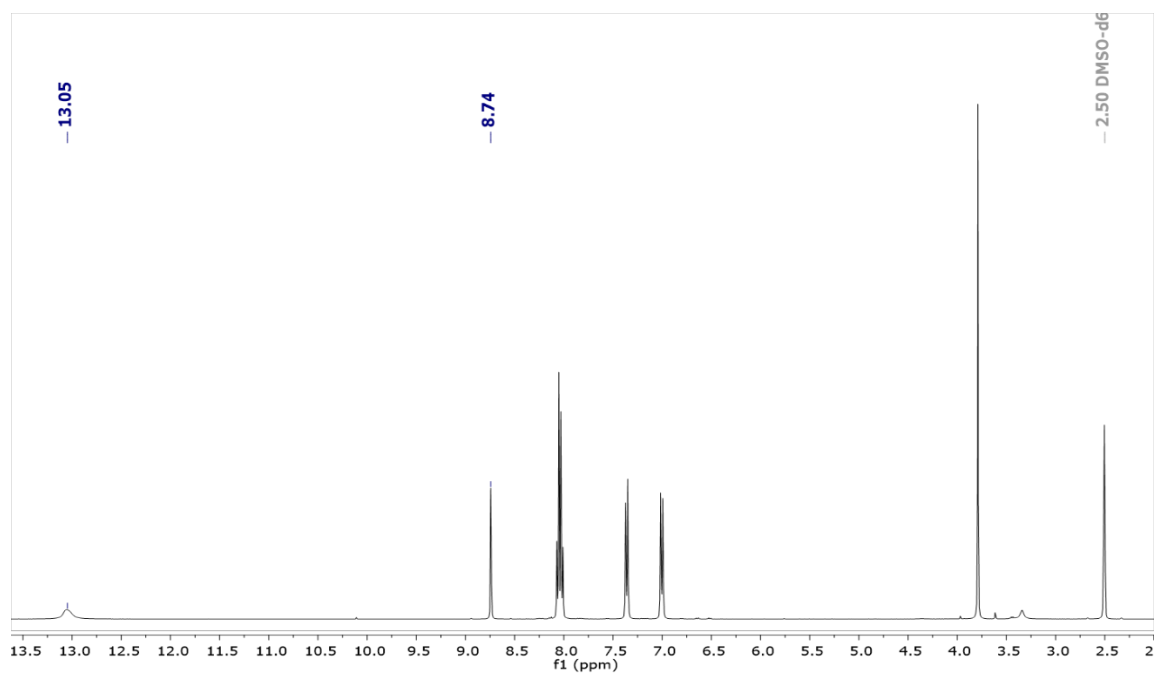


Figura 26. Espectro de RMN ^1H del ligante RVL02.

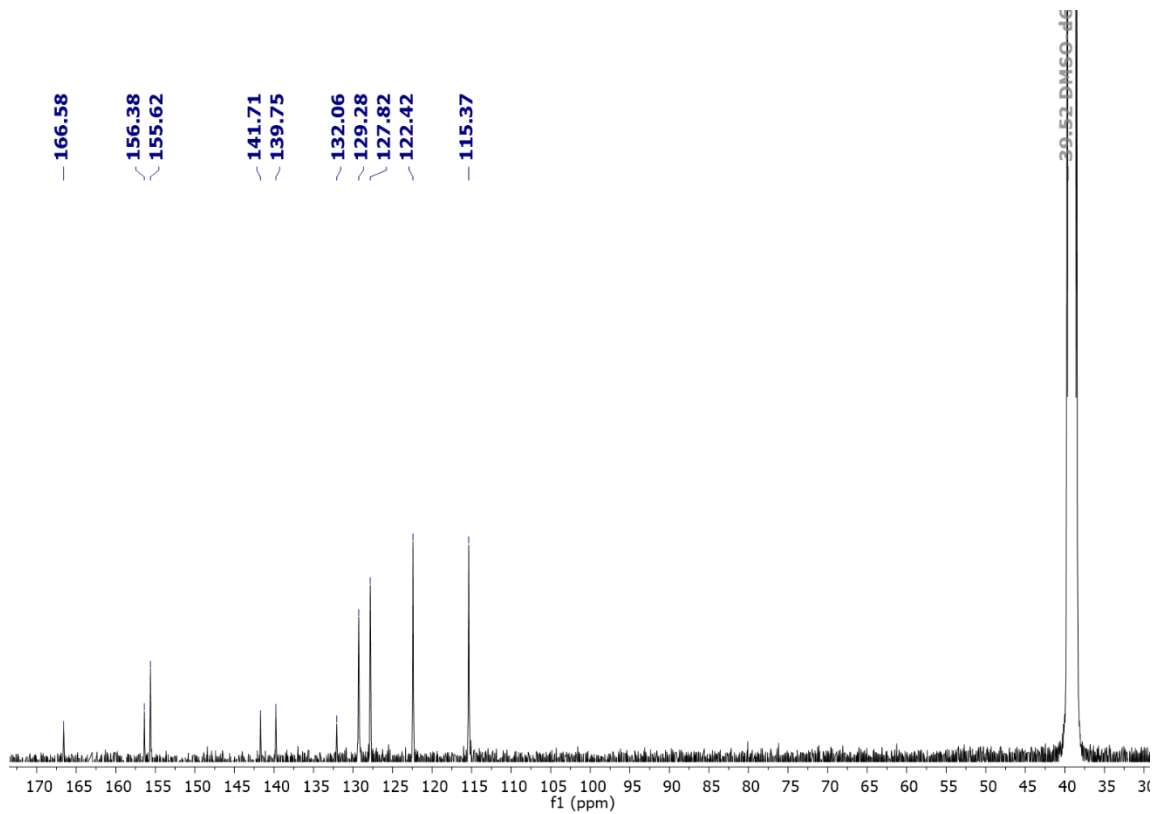


Figura 27. Espectro de RMN ^{13}C del ligante RVL02

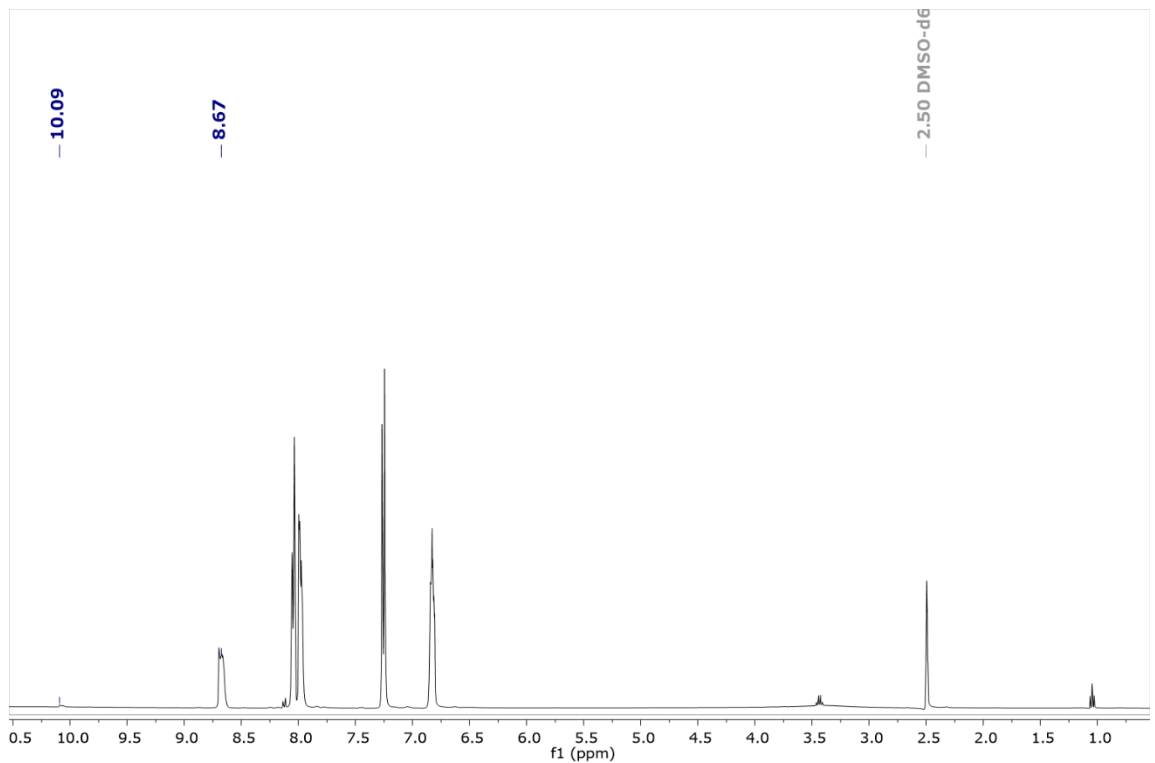


Figura 28. Espectro de RMN ^1H del ligante RVL04.

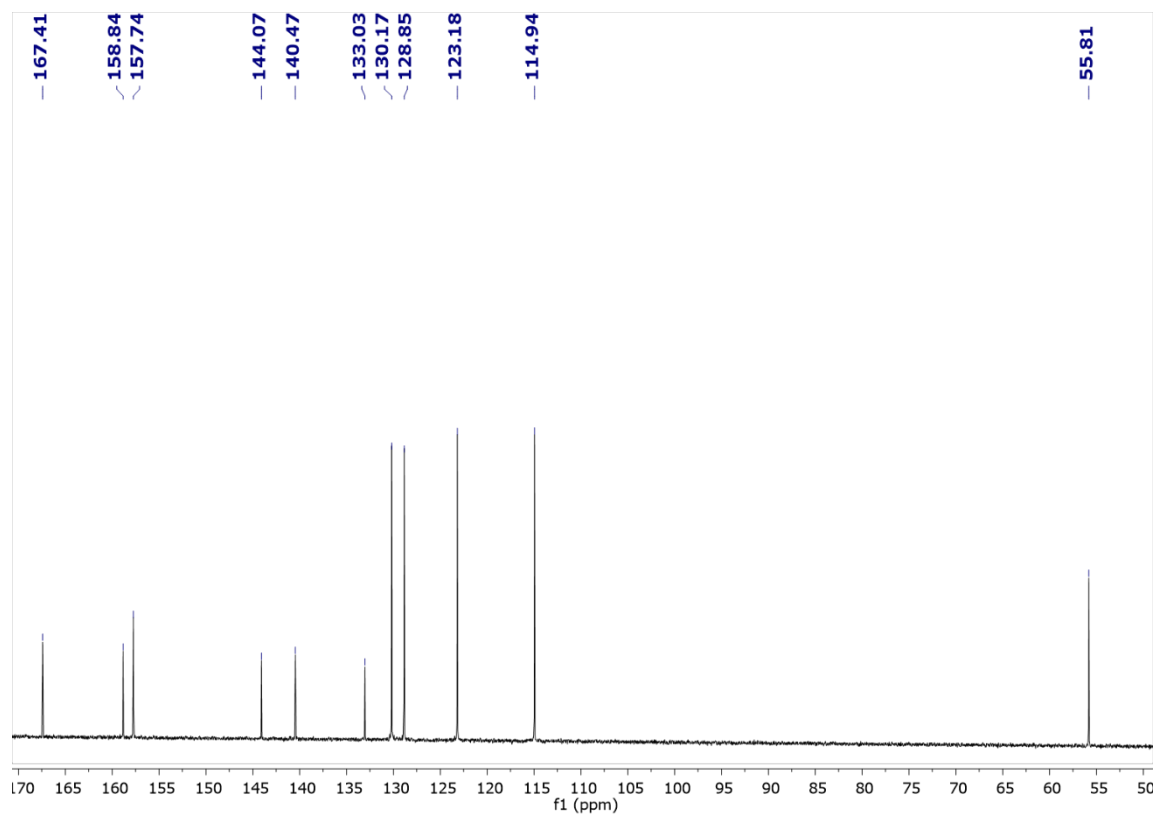


Figura 29. Espectro de RMN ¹³C del ligante RVL04.