

Universidad del País Vasco/ Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU)

Facultad de Ciencias Químicas/ Kimika Zientzien Fakultatea

Grado en Química

TRABAJO DE FIN DE GRADO

Diseño, síntesis y caracterización de nuevos complejos de coordinación basados en principios activos con actividad biológica conocida.

Autora: Estitxu Echenique Errandonea

Dirigido por: Dr. José Manuel Seco Botana y Dra. Itziar Oyarzabal Epelde

Donostia - San Sebastián, Julio de 2016

ÍNDICE

ABREVIATURAS	1
1.- RESUMEN	2
ABSTRACT	4
2.- INTRODUCCIÓN	6
2.1.- EL LIGANDO Y METALES SELECCIONADOS.....	6
2.2.- MAGNETISMO.....	8
2.3.- LUMINISCENCIA.....	12
3.- EXPERIMENTAL.....	18
3.1.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE COORDINACIÓN.....	18
3.2.- TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	21
3.2.1.- Análisis elemental	21
3.2.2.- Espectroscopía infrarroja (IR)	21
3.2.3.- Difracción de Rayos X en monocristal.....	21
3.2.4.- Difracción de Rayos X en polvo.....	21
3.2.5.- Medidas de magnetismo.....	22
3.2.6.- Medidas de luminiscencia	22
4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	23
4.1- Determinación estructural de los complejos.....	23
4.2.- Propiedades magnéticas.....	33
4.3.- Propiedades luminiscentes.....	34
5.- CONCLUSIONES	43
CONCLUSIONS.....	45
6.- APÉNDICE	47
ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA (FT-IR).....	47
• <i>Diclofenaco sódico</i>	47

• <i>Espectro experimental del complejo 6</i>	48
DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO	49
• <i>Difractograma del complejo 1</i>	49
• <i>Difractograma del complejo 2</i>	50
• <i>Difractograma del complejo 3</i>	50
• <i>Difractograma del complejo 4</i>	51
• <i>Difractograma del complejo 5</i>	51
• <i>Difractograma del complejo 6</i>	52
• <i>Difractograma del complejo 7</i>	52
• <i>Difractograma del complejo 8</i>	53
• <i>Difractograma del complejo 9</i>	53
• <i>Difractograma del complejo 10</i>	54
• <i>Difractograma del complejo 11</i>	54
• <i>Difractograma del complejo 12</i>	55
• <i>Difractograma del complejo 13</i>	55
6.- BIBLIOGRAFÍA.....	56

ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
Ac	Corriente alterna
AINES	Medicamentos Anti-Inflamatorios No Esteroideos
CShM	Medidas continuas de forma
D	Anisotropía magnética
ε	Coefficiente de absorción
H	Campo magnético aplicado
FT-IR	Espectroscopía infrarroja
ISC	Cruce de intersistemas
MMMF	Materiales Magnéticos Moleculares Funcionales
M	Magnetización
Ms	Número cuántico de espín
NIR	Infrarrojo cercano
QTM	Túnel cuántico de magnetización
U	Barrera térmica
UV	Ultravioleta visible
SMMs	Molécula imán
T_B	Temperatura de bloqueo
χ_M	Susceptibilidad magnética molar
χ_M'	Susceptibilidad magnética molar en fase
χ_M''	Susceptibilidad magnética molar fuera de fase

1.-RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo la síntesis y caracterización de nuevos complejos de coordinación partiendo de ligandos con actividad biológica conocida. El principio activo elegido es el diclofenaco sódico, fármaco que pertenece al grupo de medicamentos Antiinflamatorio No Esteroideos (AINES) y se emplea, entre otras cosas, para tratar artritis reumatoide y osteoartritis.¹

Una vez sintetizados, los complejos se caracterizarán empleando diferentes técnicas experimentales como son el análisis elemental, espectroscopía infrarroja (FT-IR) y difracción de rayos X en polvo y en monocristal. Además, se analizarán las propiedades magnéticas y luminiscentes de los complejos obtenidos.

El interés en medir las propiedades magnéticas viene motivado por que los complejos podrían presentar propiedades de molécula imán (o Single Molecule Magnets "SMMs") los cuales, hoy en día, atraen gran interés debido a que son la base de nuevos materiales magnéticos con múltiples aplicaciones industriales como puede ser el almacenamiento de información, el procesamiento cuántico de información y la refrigeración magnética.²

El estudio de la emisión luminiscente de los iones de lantánidos es también un campo con diferentes aplicaciones tecnológicas de gran interés. Entre las posibles aplicaciones, cabe destacar el creciente interés del estudio de los complejos que emiten en el NIR $-\text{[Pr(III), Nd(III), Er(III) e Yb(III)]-}$, debido a que presentan aplicaciones en dispositivos ópticos y electrónicos.³ Además, los complejos formados con los iones metálicos Eu(III) y Tb(III) se emplean en análisis biomédicos.⁴

Por lo descrito anteriormente, en el presente trabajo se recoge la síntesis y caracterización de nuevos complejos de coordinación basados en el ligando diclofenaco sódico, el cual presenta propiedades biológicas conocidas, y un análisis de las propiedades magnéticas y luminiscentes.

ABSTRACT

The principal goal of this work is the synthesis and characterization of new coordination complexes using ligands that present known biological properties. Diclofenac sodium salt will be used as ligand in this work. It belongs to Nonsteroidal Anti-Inflammatory drugs and is employed to treat rheumatic arthritis and osteoporosis among other diseases.¹

Once the complexes are synthesised several characterization techniques will be applied to determine their structures; such as, infrared spectroscopy (FT-IR), elemental analysis, and X ray diffraction in powder and in monocrystal. Analysis of magnetic properties and photoluminescence measurements will be carried out in order to enrich and extend information about these complexes.

Due to the fact that molecules could behave as Single Molecule Magnets (SMMs), the measurements of their magnetic properties present an important role in this work. These materials are nowadays becoming more and more famous as they present several possible industrial applications such as information storage, quantum processing or magnetic cooling.²

In addition, photoluminescence emission analysis in lanthanide ions is another powerful field that is being developed and today offers interesting technological applications. The study of complexes that emit in NIR $-\text{[Pr(III), Nd(III), Er(III) and Yb(III)]-}$, must be highlighted occasioned by their application in optic devices.³ Also, Eu(III) and Tb(III) complexes are used in biomedical analysis.⁴

In summary, the present study describes the synthesis and characterization of new coordination complexes that are based on ligands

with known biological properties, so as diclofenac sodium salt, with the final goal of studying and measuring magnetic and photoluminescence properties in the complexes.

2.- INTRODUCCIÓN

2.1.- EL LIGANDO Y METALES SELECCIONADOS

Uno de los principales objetivos de este trabajo de investigación ha sido la búsqueda de nuevos compuestos de coordinación con propiedades innovadoras de interés científico y posible aplicación médica. Para llevar a cabo dicho objetivo se ha diseñado un plan de trabajo en el cual se ha realizado una selección del ligando y del metal.

El plan de trabajo se ha ideado teniendo en cuenta tanto las propiedades biológicas como las estructurales del ligando. El ligando seleccionado para la síntesis de los complejos ha sido el diclofenaco sódico, representado en las Figuras 1 y 2.

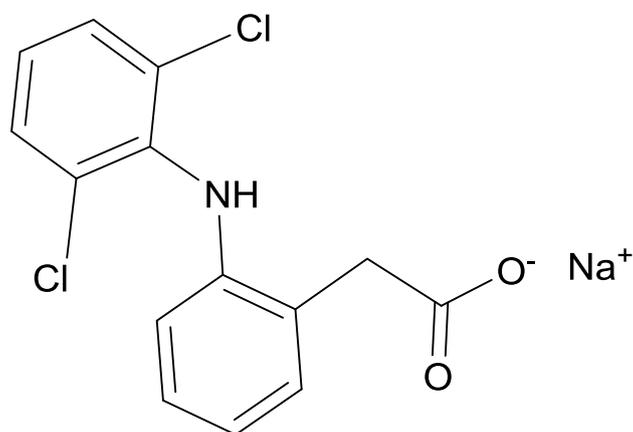


Figura 1.- Estructura del diclofenaco sódico

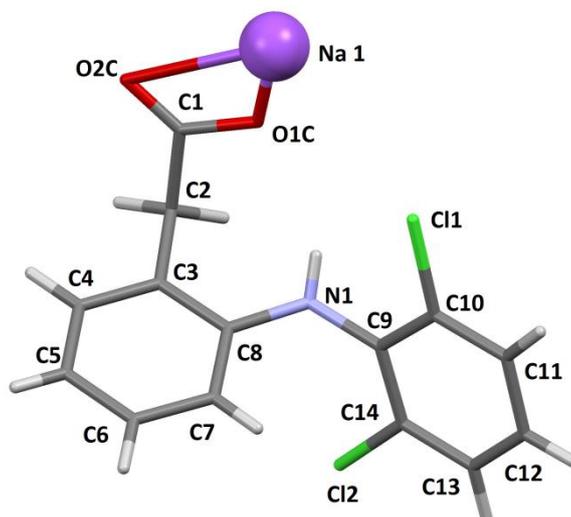


Figura 2.- Representación del diclofenaco sódico. Código de colores C gris, N azul, O rojo, Cl verde, H blanco y Na morado.

Tal y como se aprecia en la Figura 2, el diclofenaco sódico cuenta con un grupo carboxilato que se puede coordinar con gran facilidad a un centro metálico para dar un compuesto de coordinación. Por lo tanto, es un ligando idóneo para la formación de complejos de coordinación con propiedades farmacológicas.

El diclofenaco sódico es un fármaco que pertenece al grupo de los medicamentos AINES –Medicamentos Antiinflamatorios No Esteroideos– (NSAID, Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drug). Estos medicamentos presentan actividad analgésica, anti-inflamatoria y antipirética. Además, se les atribuye la capacidad de presentar un rol sinérgico en la actividad de ciertos medicamentos antitumorales, posiblemente debido a la reducción de la toxicidad y efectos secundarios en el organismo. Este fármaco, entre otras cosas, se emplea para tratar artritis reumatoide y osteoartritis.¹

Respecto a la selección del metal, se consideró interesante experimentar con la serie de lantánidos debido a que ciertos complejos de

coordinación que contienen dichos metales presentan propiedades magnéticas y luminiscentes.

2.2.-MAGNETISMO

Hoy en día uno de los retos de la Ciencia de Materiales es la búsqueda, caracterización y desarrollo, para la posterior aplicación tecnológica, de los Materiales Magnéticos Moleculares Funcionales (MMMF).⁵ Dicho interés se centra en el estudio de moléculas magnéticas que debido a su reducido tamaño presentan propiedades físicas innovadoras, éstas son las denominadas moléculas imán "Single Molecule Magnets" (SMMs) en inglés.⁶

Los SMMs son compuestos de coordinación mono o polinucleares que muestran relajación lenta de la magnetización e histéresis magnética por debajo de cierta temperatura, conocida como T_B (Temperatura de bloqueo).

La histéresis es la tendencia a conservar una propiedad en ausencia del estímulo que la ha generado. Es decir, cuando una molécula paramagnética se encuentra bajo la influencia de un campo magnético, el espín de la molécula tiende a orientarse en la misma dirección del campo. Cuando el campo magnético se invierte, la orientación del espín total de la molécula sufre un cambio de orientación y se alinea de nuevo. Finalmente, cuando el campo magnético se elimina por completo, las moléculas no presentan magnetización. Sin embargo, las moléculas imán muestran cierta resistencia a la reorientación de la magnetización, presentando un ciclo de histéresis como el que aparece en la Figura 3. Este fenómeno

depende de la temperatura, así como de otros factores como puede ser la velocidad de barrido del campo.⁷

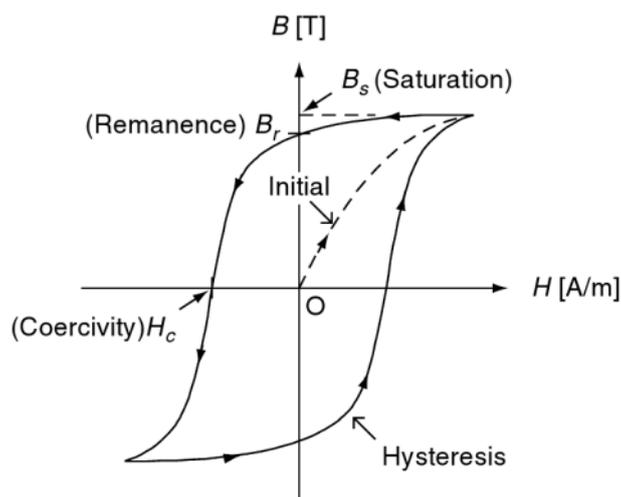


Figura 3.- Ejemplo de ciclo de Histéresis⁸

Dicha histéresis proviene de la combinación de una gran interacción magnética entre los electrones desapareados del complejo (canje magnético grande), y de una anisotropía uniaxial grande (D) provocada por la coordinación al centro metálico. Debido a estos dos factores se crea una barrera térmica (U) que el espín debe superar para volver a la estabilidad inicial.

Tal y como se describe en la Figura 4 cuanto mayor sea la barrera para la inversión de la magnetización, la relajación será más lenta. Por lo tanto, se trata de un proceso que se activa térmicamente ya que el tiempo de relajación dependerá tanto de la magnitud de la barrera como de la temperatura.

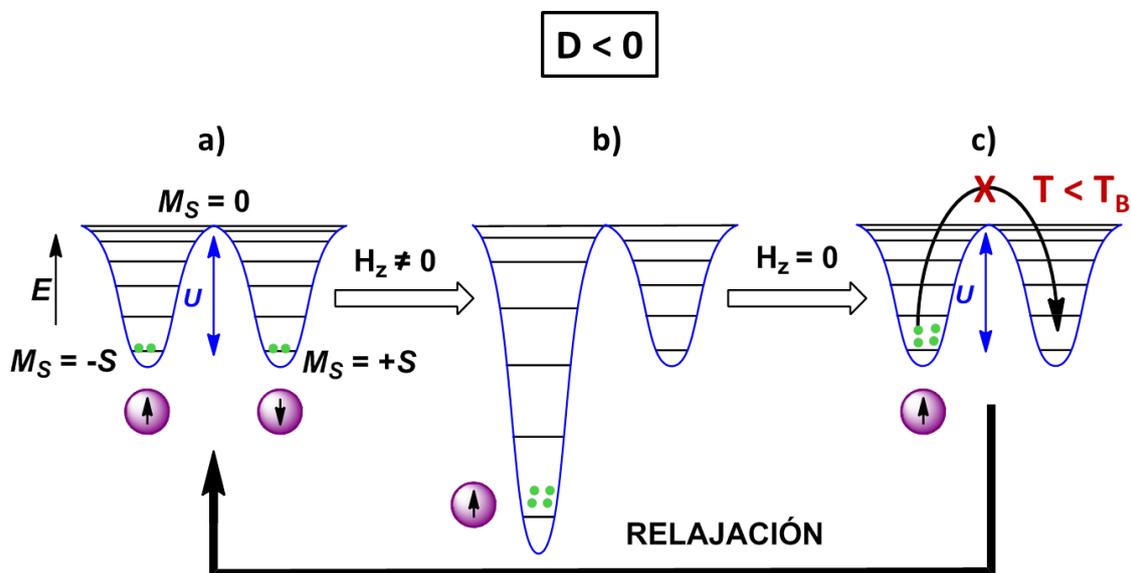


Figura 4.- Representación esquemática de la orientación de la magnetización al enfriar (a), aplicar un campo (b) y el proceso de relajación al eliminar el campo (c) para sistemas con $D < 0$ y S entero.⁷

El proceso de relajación de la magnetización se da concretamente de la siguiente manera:

- Inicialmente se enfría el sistema en ausencia de campo magnético externo, por lo que los estados fundamentales $M_S = \pm S$ tienden a poblarse.
- El complejo se expone a un campo magnético externo. Ésto provoca que el momento magnético de la molécula se oriente con la dirección del campo y es cuando la magnetización (M) se satura (los niveles $M_S = -S$ se estabilizan respecto a los $M_S = +S$) ($D < 0$).

- Al anular el campo externo la magnetización tiende a equilibrarse ($M = 0$). Sin embargo, para que la inversión de la magnetización ocurra debe superar una barrera energética.

En el caso de que la temperatura esté por debajo de la temperatura conocida como temperatura de bloqueo (T_B), la magnetización quedará bloqueada en una de sus orientaciones y por lo tanto tenderá muy lentamente hacia el equilibrio.^{6a,c} En éste caso el material presenta histéresis magnética ya que una vez se elimina el campo se conserva cierta magnetización diferente a cero.

La naturaleza cuántica de las moléculas imán posibilita la inversión del momento magnético por efecto túnel (QTM), es decir, sin necesidad de superar la barrera energética.

Una estrategia para suprimir el túnel cuántico consiste en aplicar un pequeño campo magnético, ya que dicho campo estabiliza los niveles M_S negativos respecto a los positivos y, por tanto, elimina la degeneración de estos estados a ambos lados de la barrera. El sistema queda entonces fuera de resonancia y se elimina el fenómeno.

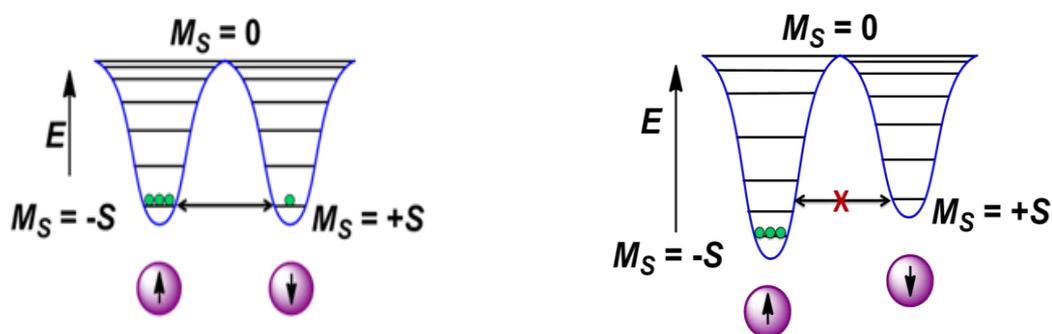


Figura 5.- Estrategia para suprimir el túnel cuántico⁷

Hay dos métodos principales para el estudio de la magnetización.

El primer método consiste en medir la dependencia de la magnetización con el campo magnético y comprobar si hay histéresis. Para ello, se controlan los cambios que se producen en la magnetización cuando el campo varía de $+H$ a $-H$ a temperaturas muy bajas. La aparición de histéresis demuestra que la magnetización se mantiene a pesar de anular el campo ($M \neq 0$ a $H = 0$) y, por consiguiente, el complejo muestra una barrera de energía para la reorientación de la magnetización a la temperatura a la que se ha llevado a cabo la medida.

La temperatura de bloqueo (T_B), será aquella en la que se abre el ciclo de histéresis en las medidas de magnetización con respecto al campo y depende de la velocidad de barrido (barrido más rápido = ciclo más ancho).

El segundo método, consiste en medir la susceptibilidad magnética del complejo en campo alterno (ac). Es decir, se aplica un campo magnético oscilante y se observa el comportamiento de las moléculas respecto a la frecuencia de cambio de orientación del campo. Las moléculas imán presentan relajación lenta de la magnetización debido a la barrera energética que deben superar. Por consiguiente, el espín de las moléculas no es capaz de invertir su orientación con la misma velocidad con la que cambia el campo, lo que conlleva a la aparición de señales en las gráficas de susceptibilidad fuera de fase (χ_M'').

2.3.- LUMINISCENCIA

Otra de las áreas con destacado interés dentro de los compuestos de coordinación de lantánidos es el estudio de las propiedades luminiscentes.

Ésto se debe al efecto provocado por el campo del ligando, el cual hace que las transiciones electrónicas que ocurren en el visible (UV) e infrarrojo cercano (NIR) sean de tipo f-f y presenten bandas de absorción y emisión muy estrechas, haciendo que los colores de emisión sean muy puros.⁹

Debido a que las transiciones f-f están prohibidas por la regla de Laporte, los espectros electrónicos de los lantánidos presentan una intensidad muy pequeña. Sin embargo, los tiempos de vida media de los estados excitados son largos, esto hace que sean de gran interés para su uso en distintas aplicaciones tecnológicas como por ejemplo los sensores.

Puesto que el coeficiente de absorción (ϵ) de los iones de lantánidos es muy bajo, la excitación directa de los iones lantánidos resulta ineficaz. Por lo tanto, para resolver este problema se ha recurrido al conocido "efecto antena". Este efecto consiste en coordinar los iones de Ln(III) a ligandos orgánicos que presentan bandas de absorción muy intensas como pueden ser las de los anillos aromáticos en resonancia que se dan en el caso del diclofenaco.

La excitación de los ligandos ("antenas") va seguida de un proceso de transferencia de energía desde el ligando a niveles excitados del centro metálico y de la posterior emisión característica del ión lantánido (Figura 6).¹⁰

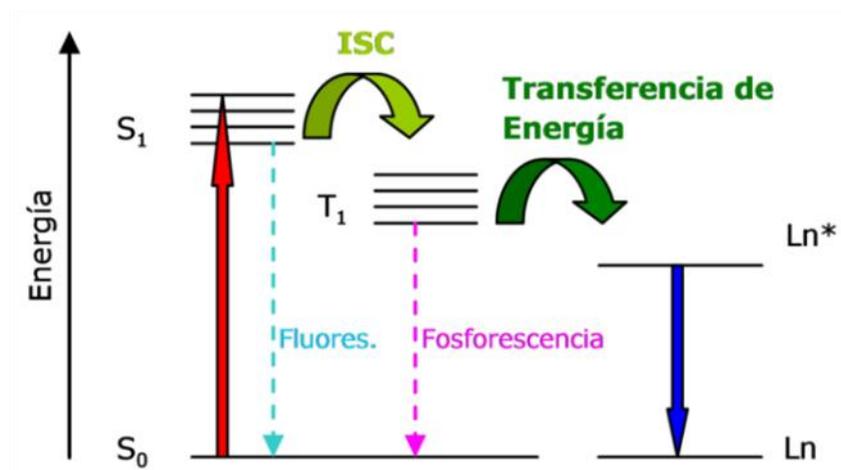


Figura 6.- Diagrama de Jablonsky. Proceso de transferencia de energía¹⁰

Aunque la mayoría de los iones Ln(III) son luminiscentes, no todos emiten con la misma intensidad. La intensidad depende de la facilidad con la que los estados excitados son poblados, así como de la minimización de los procesos de desactivación por vía no radiativa (por ejemplo, por medio de vibraciones de los enlaces del ligando). En la siguiente figura (Figura 7) aparecen los niveles de energía más significativos de ciertos iones lantánidos.^{3b}

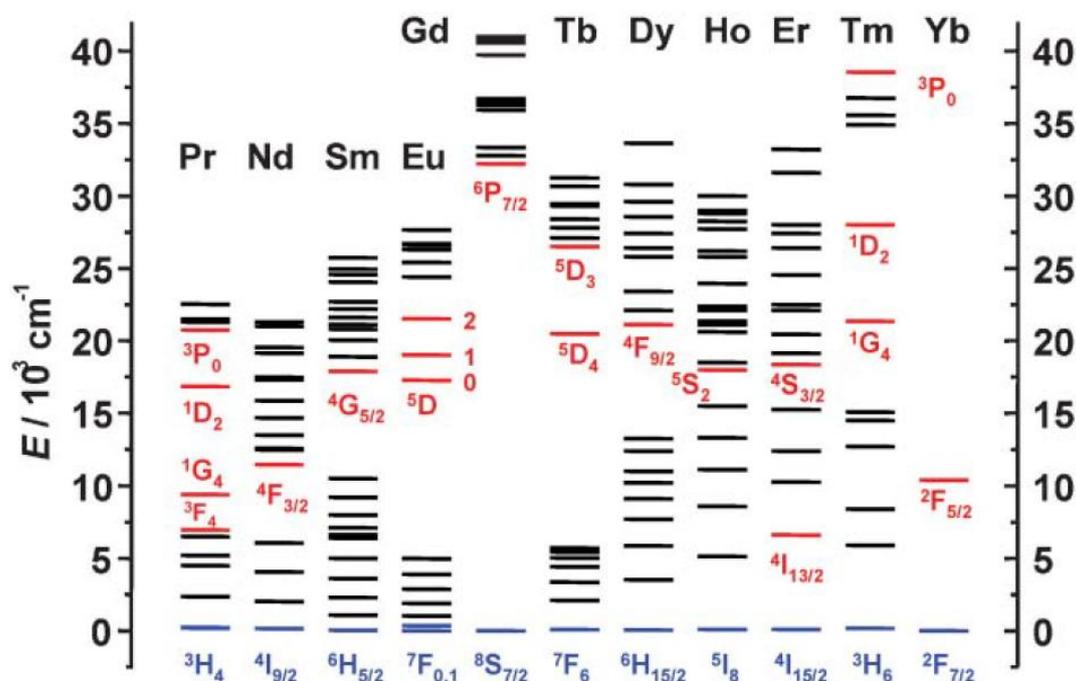


Figura 7.- Nivel de energía de Ln(III). Los principales niveles luminiscentes se representan en rojo, los niveles fundamentales en azul^{3b}

La diferencia energética entre los niveles fundamentales y los principales niveles luminiscentes es inversamente proporcional a la longitud de onda en la que el ión de lantánido emite. Por lo tanto, cuanto mayor sea el salto entre ambos niveles menor es la longitud de onda y por consiguiente emitirá más a la izquierda en el espectro electromagnético, es decir en la región UV. Éste es el caso del ión Gd(III).

Debido a que el efecto del campo ligando sobre los niveles de acoplamiento espín-órbita en los iones lantánidos es relativamente pequeño, las bandas de emisión de los iones de lantánido aparecen a la misma energía en todos sus complejos.¹¹ Como se aprecia en la Figura 8, el tulio, terbio, disprosio, europio y samario emiten en la región visible y el iterbio, neodimio y erbio emiten en el infrarrojo cercano.

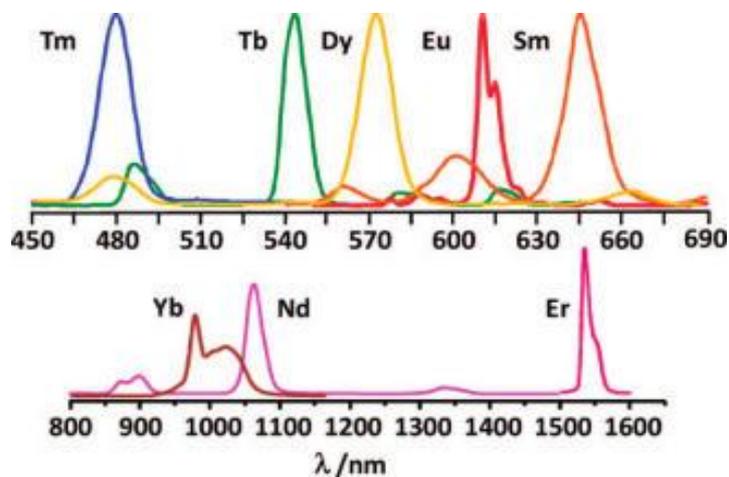


Figura 8.-Espectros de emisión de complejos tris β -dicetonatos de lantánidos⁴

La siguiente tabla (Tabla 1) recoge las longitudes de onda y las respectivas emisiones de los iones de lantánidos.

Tabla 1.-Longitud de onda y región de emisión en el espectro electromagnético de cada ión de lantánido^{3b}

Ln	λ /nm	Emission color
Pr	1300	NIR
	890, 1060	NIR
	525–680	Orange
Nd	1060	NIR
Sm	590	Orange
Eu	620	Red
Gd	312	UV
Tb	550	Green
Dy	570	Yellow-orange
Ho	970, 1450	NIR
	540	Green
Er	1530	NIR
	980	NIR
Tm		
Yb	980	NIR

Entre las posibles aplicaciones, cabe destacar el creciente interés del estudio de los complejos que emiten en el NIR—[Pr(III), Nd(III), Er(III) e Yb(III)]—, debido a que presentan aplicaciones en dispositivos ópticos y electrónicos.³ Además, los complejos de Eu(III) y Tb(III) se emplean en análisis biomédicos.⁴

3.- EXPERIMENTAL

3.1.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE COORDINACIÓN

La síntesis de los complejos obtenidos con los iones lantánidos y el ligando diclofenaco sódico (complejos **1-13**) se llevó a cabo haciendo reaccionar la sal de nitrato o cloruro del lantánido correspondiente y el diclofenaco sódico, en una estequiometría 1:3, empleando metanol como disolvente.

Una disolución de 0,15 mmoles de sal metálica en 4 mL de metanol se añade a otra disolución que contiene 0,45 mmoles de ligando en 4 mL de metanol. La agitación se mantiene durante un par de minutos.

Uno de los sucesos que hay que destacar es que enseguida aparece un precipitado de color blanco que se separa por filtración. El proceso de filtrado se repitió tantas veces como fue necesario para obtener una disolución que se dejó evaporar a temperatura ambiente hasta que se formaron cristales del producto deseado.

Tal y como se puede apreciar en la siguiente tabla (Tabla 2), se empleó sal de nitrato y cloruro indistintamente en la síntesis de los complejos puesto que el contraión no se coordinaba al centro metálico.

La siguiente tabla recoge los ensayos realizados con la serie de lantánidos y diclofenaco sódico:

Tabla 2.- Ensayos realizados con la serie de lantánidos y el diclofenaco sódico

Complejo	Fórmula	Rendimiento %	Análisis elemental		
			%C exp/teo	%H exp/teo	%N exp/teo
1	$C_{86}H_{72}Cl_{12}La_2N_6O_{16}$	62,46	46,61/47,83	3,04/3,36	3,96/3,89
2	$C_{86}H_{72}Cl_{12}Ce_2N_6O_{16}$	65,36	46,65/47,96	3,07/3,35	3,94/3,90
3	$C_{86}H_{72}Cl_{12}Pr_2N_6O_{16}$	68,47	46,62/47,91	2,99/3,37	3,92/3,89
4	$C_{86}H_{72}Cl_{12}Nd_2N_6O_{16}$	60,47	46,61/48,07	2,98/3,38	3,94/3,91
5	$C_{86}H_{72}Cl_{12}Sm_2N_6O_{16}$	67,90	47,38/47,56	2,95/3,34	3,95/3,87
6	$C_{86}H_{72}Cl_{12}Eu_2N_6O_{16}$	68,33	47,37/47,49	3,06/3,34	3,88/3,86
7	$C_{86}H_{72}Cl_{12}Gd_2N_6O_{16}$	64,33	47,21/47,26	3,24/3,32	3,99/3,85
8	$C_{86}H_{72}Cl_{12}Tb_2N_6O_{16}$	67,89	47,15/47,19	3,17/3,32	3,89/3,84
9	$C_{86}H_{72}Cl_{12}Dy_2N_6O_{16}$	65,30	46,98/47,04	3,14/3,30	3,90/3,83
10	$C_{86}H_{72}Cl_{12}Ho_2N_6O_{16}$	67,58	46,87/46,93	2,98/3,30	3,87/3,82
11	$C_{86}H_{72}Cl_{12}Er_2N_6O_{16}$	63,56	46,75/46,83	3,10/3,29	3,86/3,81
12	$C_{86}H_{72}Cl_{12}Tm_2N_6O_{16}$	61,86	46,58/46,76	3,24/3,29	3,83/3,80
13	$C_{86}H_{72}Cl_{12}Yb_2N_6O_{16}$	68,89	46,42/46,59	3,08/3,27	3,85/3,79

Además, se intentó demostrar la influencia que tenía el cambio del disolvente en la estructura del complejo obtenido. Para ello, se repitió un procedimiento análogo al anteriormente detallado para la obtención del complejo 7, variando el disolvente empleado. Para escoger los disolventes, se realizó un previo estudio de solubilidad del ligando en los disolventes propuestos. La Tabla 3 recoge la solubilidad del ligando en diferentes disolventes. En el caso de emplear agua, DMF y DMSO en lugar de mantener los viales a temperatura ambiente, se metieron en el baño de arena que estaba a 40°C para agilizar la evaporación del disolvente.

Tabla 3.-Solubilidad del diclofenaco sódico en diferentes disolventes.

Disolvente	Solubilidad (mg/mL)
DMF	35
DMSO	35
Metanol	24
THF	pobre
2- propanol	pobre
Cloroformo	Insoluble
Éter	Insoluble

La siguiente tabla muestra los ensayos realizados para observar la influencia del disolvente. Así como el efecto del contraión empleado en la síntesis parece no tener relevancia en el complejo final, tal y como se puede observar en la estructura del complejo **14**, el empleo de diferentes disolventes sí influye en la estructura final del complejo y por consiguiente en sus propiedades.

Tabla 4.-Ensayos realizados con la sal de gadolinio y diclofenaco sódico en diferentes disolventes

Complejo	Sal metálica	Ligando	Estequiometría (M:L)	Disolvente	Rendimiento %
14	$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Diclofenaco sódico	1:3	Etanol absoluto	63,56
15				Agua	--
16				DMF	--
17				DMSO	--

3.2.- TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de los complejos obtenidos fueron las siguientes:

3.2.1.- Análisis elemental

La determinación porcentual de carbono, hidrógeno y nitrógeno se llevó a cabo en un microanalizador Leco CHSN-932 para los compuestos **1** y **4**. Para el resto de los complejos, complejos **2**, **3** y **5-13**, las medidas se llevaron a cabo en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada en el microanalizador Fisons Carlo Erba modelo EA 1108.

3.2.2.- Espectroscopía infrarroja (IR)

Los espectros de infrarrojo se realizaron con un espectrómetro Nicolet FT-IR 6700. Se registraron en la región comprendida entre 400 y 4000 cm^{-1} sobre pastillas de KBr.

3.2.3.- Difracción de Rayos X en monocristal

La recogida de datos se realizó en un difractómetro Bruker Smart CCD usando radiación de molibdeno ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Los parámetros de red han sido determinados y refinados por mínimos cuadrados, usando todas las reflexiones.

3.2.4.- Difracción de Rayos X en polvo

La difracción de rayos X en polvo se llevó a cabo en un difractómetro Philips X' PERT utilizando radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) en el rango de $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$ con un incremento progresivo de $0,02^\circ$ y 2,5 s de tiempo de adquisición a 25°C .

3.2.5.- Medidas de magnetismo

Las medidas de susceptibilidad magnética a corriente alterna (ac) se llevaron a cabo con un magnetómetro PPMS (Physical Property Measurement System-Quantum Design Model 6000) con frecuencias entre 60 y 10000 Hz.

3.2.6.- Medidas de luminiscencia

La emisión de fotoluminiscencia y los tiempos de vida se midieron con muestras de polvo policristalino a diferentes temperaturas, desde 10 K hasta temperatura ambiente, empleando un ciclo cerrado de Helio criostático. Para ello se utilizó un espectrofotómetro Edinburgh Instrument. Como fuente de excitación se utilizó un laser IK3552RG HeCd a 325 nm combinado con la lámpara de neón Müller-Elektronik Optik SVX1450. Las medidas de tiempo de vida se llevaron a cabo usando una lámpara de flashes como fuente de excitación. Las fotografías se tomaron con el sistema micro-fotoluminiscente incluido en un microscopio óptico Olympus.

4.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1- Determinación estructural de los complejos

Una de las primeras técnicas experimentales empleadas para determinar la estructura de los complejos obtenidos y descartar que fueran los reactivos fue la técnica espectroscópica FT-IR.

Se realizó una búsqueda bibliográfica para conocer los principales modos de vibración del ligando y poder comparar así qué bandas fueron desplazadas al coordinarse al centro metálico para dar el compuesto de coordinación. La siguiente tabla recoge los principales modos vibracionales del ligando.

Tabla 5.- FT-IR del diclofenaco sódico¹²

Vibration mode								
$\nu(\text{NH})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{CH})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{CH}_2)$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ (cm^{-1})	$\delta(\text{NH})+\text{ring}$ stretching (cm^{-1})	Ring stretch (cm^{-1})	$\delta(\text{CH}_2)$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ (cm^{-1})	$\delta(\text{CH})$ (cm^{-1})
3388 s	3085 m	2980 m	1576 vs	1590 s	1557 s	1453 vs	1390 s	767 vs
3260 br	3040 m	2920 w			1506 sh			748vs

Una vez conocidas las frecuencias de las principales bandas, se realizó una comparación entre los datos bibliográficos¹² y el espectro experimental del ligando (Apéndice, Figura A.1).

Esta técnica experimental se llevó a cabo en todos los complejos obtenidos (complejos **1-13**) pero al variar únicamente el centro metálico, todos los espectros obtenidos fueron similares. Debido a ello, a continuación se explicará uno de ellos detalladamente, el espectro del complejo **6** (complejo de europio sintetizado en metanol) en concreto.

Las bandas que se desplazaron en el espectro de IR del ligando fueron las que correspondían con las bandas de tensión simétrica y

antisimétrica del grupo de carboxilato, con motivo de haberse coordinando al centro metálico. En la siguiente tabla (Tabla 6) se detallan los cambios de frecuencia de dichas vibraciones:

Tabla 6.-Bandas de IR desplazadas debido a la coordinación del ligando al centro metálico

	$\nu_{as}(\text{COO}^-)/\text{cm}^{-1}$	$\nu_s(\text{COO}^-)/\text{cm}^{-1}$
Espectro de bibliografía del diclofenaco sódico	1576	1390
Espectro experimental del diclofenaco sódico	1575	1399
Espectro experimental del complejo 6	1557	1383

Una vez confirmado por FT-IR que el ligando había reaccionado con los iones lantánidos se procedió a analizar la estructura cristalina por difracción de rayos X en monocristal y difracción de rayos X en polvo para los ensayos en los que no se obtuvieron cristales de calidad suficiente como producto final. En concreto se resolvieron cuatro estructuras de diferentes sales metálicas por difracción de rayos X en monocristal, las cuales contenían praseodimio, gadolinio y disprosio como metal central y metanol y etanol como disolventes (complejos **3**, **7**, **9** y **14**).

En los cuatro complejos, se obtuvo una estructura dímica centrosimétrica (Figuras 9 y 11) en el cual se observa la coordinación de seis ligandos de diclofenaco a dos centros metálicos.

Además, en la estructura de los complejos **3**, **7** y **9** se observa una molécula de disolvente y una molécula de agua coordinadas a cada centro metálico.

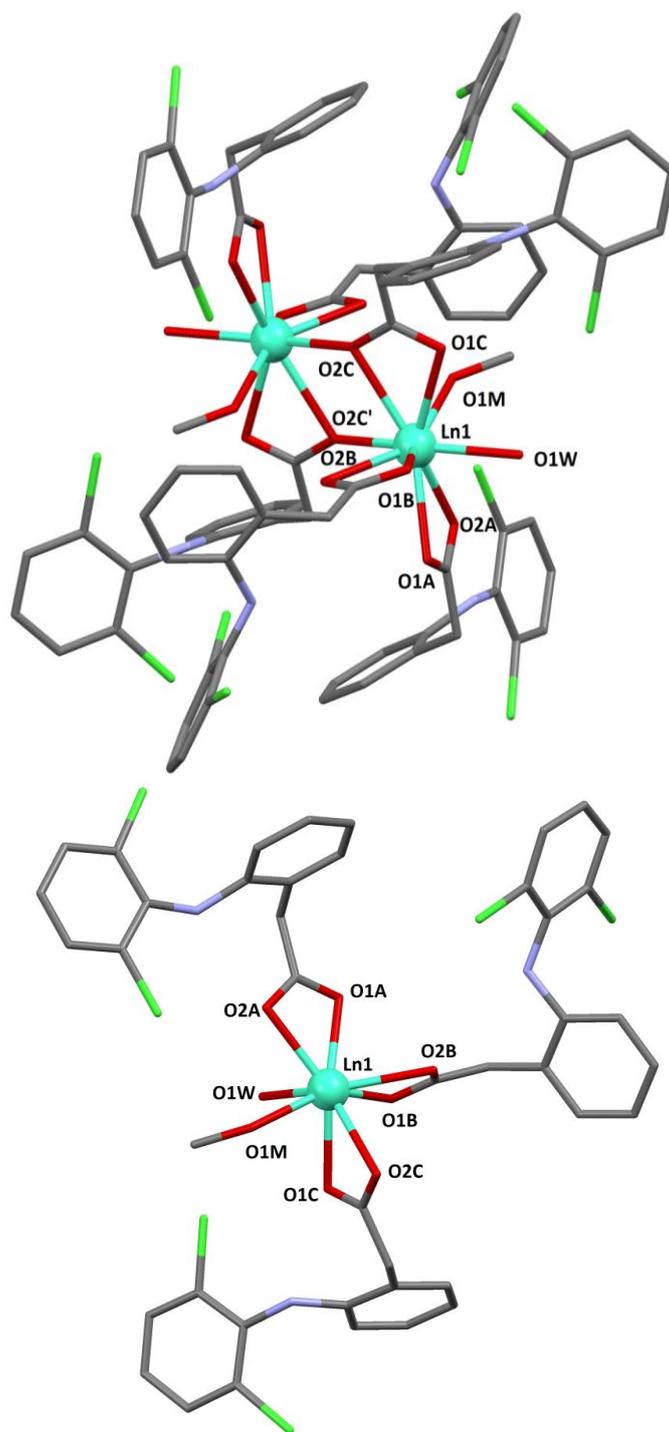


Figura 9.- Arriba: Perspectiva del dímero obtenido en los complejos 3, 7 y 9. Debajo: Unidad asimétrica. Código de colores C gris, N azul, O rojo, Cl verde y Ln turquesa. En ambos casos los átomos de hidrogeno se omiten por claridad.

La siguiente tabla (Tabla 7) recoge distancias de enlaces y ángulos representativos de los complejos de coordinación sintetizados empleando metanol como disolvente.

Tabla 7.- Selección de distancias (Å) y ángulos (°) para los complejos 3, 7 y 9.

	3	7	9
Ln1---O1A	2,501	2,419	2,414
Ln1---O2A	2,504	2,433	2,430
Ln1---O1B	2,521	2,449	2,450
Ln1---O2B	2,593	2,491	2,491
Ln1---O1C	2,528	2,444	2,442
Ln1---O2C	2,421	2,335	2,329
Ln1---O2C'	2,619	2,556	2,548
Ln1---O1M	2,487	2,376	2,375
Ln1---O1W	2,475	2,372	2,361
Ln1---Ln1'	4,513	4,077	4,059
O1A--- Ln1---O2A	52,11	53,63	53,67
O1B--- Ln1---O2B	51,15	53,03	52,84
O1C--- Ln1---O2C	50,46	52,00	51,87
O2C--- Ln1---O2C'	69,09	67,13	67,39
Ln1---O2C---Ln1'	110,91	112,87	112,61
O1W---Ln1---O1M	83,88	82,96	82,63

Tal y como se aprecia en la Figura 9 cada ión de Ln se encuentra coordinado con tres ligandos desprotonados, con lo que la carga queda compensada. Estos ligandos (A, B y C) se coordinan de manera bidentada

por medio de los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato (O1 y O2) formando anillos de cuatro miembros (coordinación syn-syn)

Por otra parte, el átomo de oxígeno 2 del ligando denominado C, es decir O2C, se coordina con el otro centro metálico formando un puente (coordinación syn-anti). El puente que se forma (Ln1 O2C Ln1' O2C') es plano. En cada ligando los planos de los dos anillos forman ángulos diedros que se encuentran en el rango ($69,81^\circ$ - $74,87^\circ$)

Por lo que respecta al centro metálico podemos indicar que presenta un número de coordinación de nueve formado por los seis átomos de oxígeno (2 de cada uno de los tres ligandos), el átomo de oxígeno O2C' correspondiente a un ligando coordinado al otro átomo de lantánido del dímero, un átomo de oxígeno de una molécula de agua y el átomo de oxígeno del metanol coordinado. Esta coordinación nueve se ajusta a una geometría muffin distorsionada (Tabla 10).

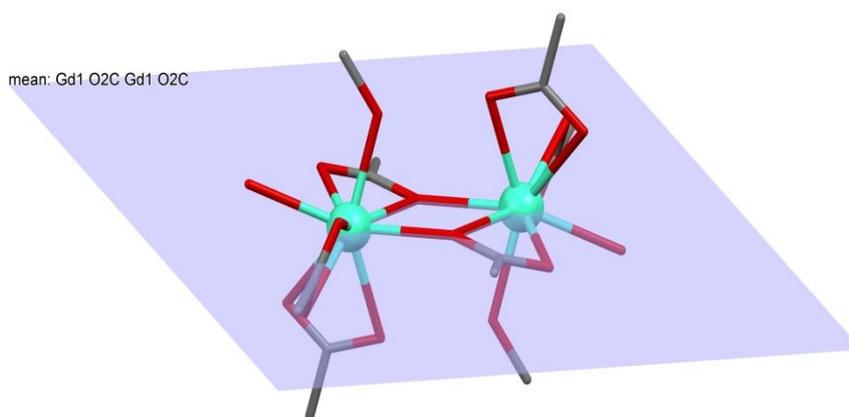


Figura 10.- Entorno de los centros metálicos en los que destaca el puente plano

Se resolvió la estructura del complejo **14** para determinar el efecto que podría tener el cambio de disolvente. La estructura, visible en la Figura 11, es análoga a la descrita para los complejos **3**, **7** y **9** con la única diferencia de que se coordina una molécula de etanol a cada centro metálico en lugar de la molécula de metanol coordinada en los compuestos anteriores.

A continuación se muestra la estructura obtenida para el dímero sintetizado en etanol, complejo **14** (Figura 11).

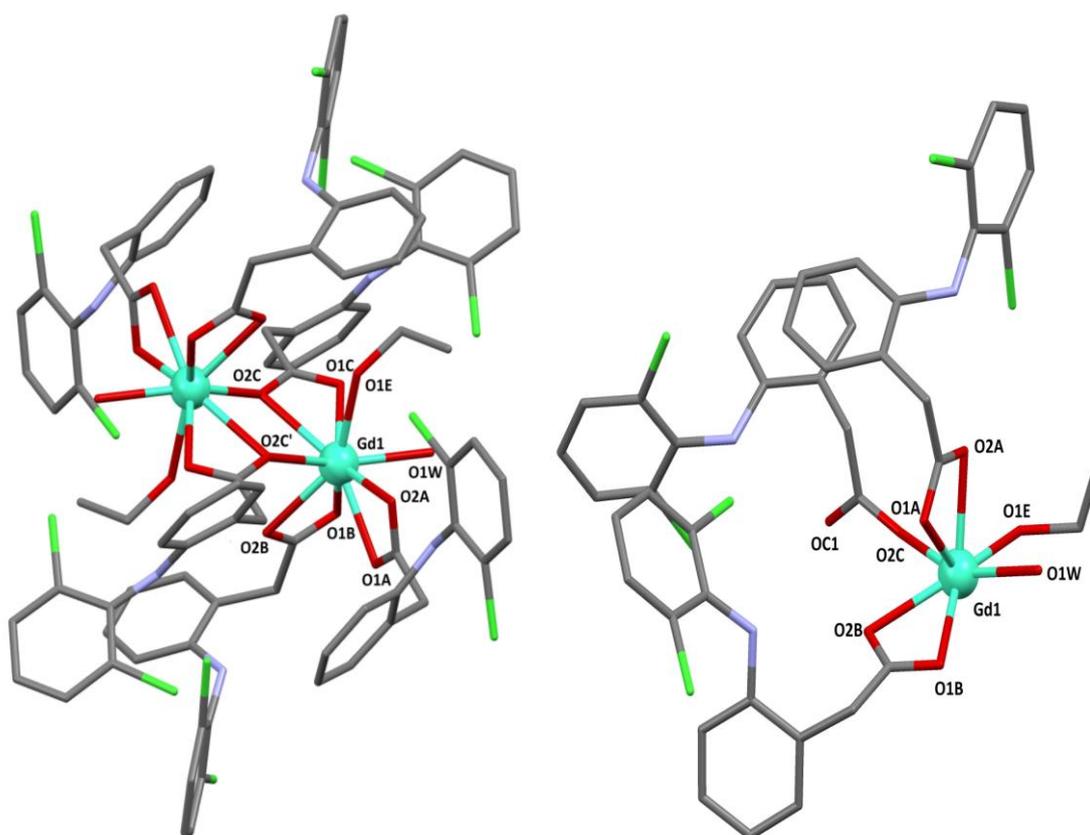


Figura 11.- Izquierda: Perspectiva del dímero. Derecha: Unidad asimétrica para el complejo **14**. Código de colores C gris, N azul, O rojo, Cl verde y Gd turquesa. En ambos casos los átomos de hidrogeno se omiten por claridad.

Las principales distancias y ángulos del complejo de coordinación **14** se recogen en la siguiente tabla.

Tabla 8.- Distancias (Å) y ángulos (°) del complejo 14

	14
Gd1---O1A	2,439
Gd1---O2A	2,464
Gd1---O1B	2,461
Gd1---O2B	2,520
Gd1---O1C	2,466
Gd1---O2C	2,366
Gd1---O2C	2,565
Gd1---O1E	2,392
Gd1---O1W	2,394
Gd1---Gd1'	4,100
O1A ---Gd1---O2A	53,68
O1B--- Gd1---O2B	52,53
O1C--- Gd1---O2C	51,55
O2C--- Gd1---O2C'	67,56
Gd1---O2C---Gd1'	112,45
O1W---Gd1---O1E	84,04

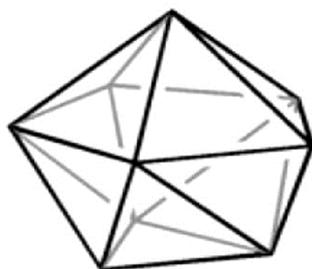
La geometría de los entornos de coordinación de los iones metálicos se puede evaluar a través del programa SHAPE,¹³ que está basado en el método de medidas continuas de forma (CShM, Medidas Continuas de Forma; Continous Shape Measurements en inglés).¹⁴ En este método se comparan las medidas obtenidas respecto a diferentes poliedros ideales a partir de un número de coordinación dado y se elige el que tiene menor

valor de CShM. La siguiente tabla recoge las geometrías de los poliedros ideales para un entorno de coordinación LnO_9 .

Tabla 9.- Geometrías de los poliedros ideales a los que se ajusta el entorno de coordinación del ión de lantánido

EP-9	1 D _{9h}	Enneagon
OPY-9	2 C _{8v}	Octagonal pyramid
HBPY-9	3 D _{7h}	Heptagonal bipyramid
JTC-9	4 C _{3v}	Johnson triangular cupola J3
JCCU-9	5 C _{4v}	Capped cube J8
CCU-9	6 C _{4v}	Spherical-relaxed capped cube
JCSAPR-9	7 C _{4v}	Capped square antiprism J10
CSAPR-9	8 C _{4v}	Spherical capped square antiprism
JTCTPR-9	9 D _{3h}	Tricapped trigonal prism J51
TCTPR-9	10 D _{3h}	Spherical tricapped trigonal prism
JTDIC-9	11 C _{3v}	Tridiminished icosahedron J63
HH-9	12 C _{2v}	Hula-hoop
MFF-9	13 C _s	Muffin

En el caso de las estructuras de los complejos **3**, **7**, **9** y **14** el entorno de coordinación del centro metálico se aproxima a una geometría muffin.



MFF-9
Muffin

Figura 12.- Geometría muffin

Tabla 10.- Medidas tomadas con el programa SHAPE para determinar la geometría del ión de lantánido

Ln(III)-Disolvente	JCSAPR-9	CSAPR-9	TCTPR-9	MFF-9
Pr-MeOH	3,786	2,639	2,842	2,519
Gd-MeOH	3,596	2,489	2,626	2,217
Dy-MeOH	3,594	2,497	2,653	2,228
Gd-EtOH	3,577	2,526	2,591	2,423

En el caso de las síntesis en las que no se obtuvieron monocristales de calidad adecuada para la difracción de rayos X en monocristal, se intentó demostrar que el complejo precipitado en forma de polvo blanco era isoestructural a los monocristales resueltos. Para ello, se empleó el análisis elemental y la difracción de rayos X en polvo.

Los resultados obtenidos en el análisis elemental para los complejos 1-13 parecen indicar que los porcentajes de carbono, hidrógeno y

nitrógeno corresponden con los calculados teóricamente para las estructuras correspondientes a cada ión lantánido (Visible en la Tabla 2).

En cuanto al análisis de los resultados de difracción de rayos X en polvo, se puede deducir que las estructuras de los complejos **5-13** se ajustan bien a los parámetros teóricos obtenidos de los monocristales. Todas las muestras se compararon con el compuesto de gadolinio (complejo **7**). Las figuras se muestran en el apéndice, Figura A 3-A 15. Por consiguiente, teniendo en cuenta que tanto el análisis elemental como la difracción de rayos X en polvo se corresponden con los resultados obtenidos en los complejos **3, 7 y 9**, se puede deducir que los complejos **6, 8 y 10-13** son isoestructurales a los dímeros resueltos.

Sin embargo, en el caso de los complejos **1-4** pese a que los resultados obtenidos del análisis elemental parecen indicar que los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno corresponden con los porcentajes calculados teóricamente para las estructuras correspondientes a cada ión lantánido; los resultados obtenidos del análisis de difracción de rayos X en polvo muestran que los difractogramas experimentales no son análogos al simulado del complejo **7**.

Una explicación a este hecho podría ser que el producto precipitado en forma de polvo no fuera isoestructural a los cristales resueltos debido a la rápida formación y precipitación de los complejos. La hipótesis queda demostrada con el complejo **3**, cuya estructura cristalina ha sido resuelta y es isoestructural a la de los complejos **7 y 9**. Sin embargo, el análisis de difracción de rayos X en polvo demuestra que el difractograma no es análogo al simulado para el complejo **7** debido a que la muestra es bastante amorfa. (Visible en la Figura A.5).

La cristalinidad de los complejos **3** y **4** podría ser mejorada variando las condiciones de reacción (Figura A.5 y A.6). Por ejemplo, realizando la síntesis a reflujo. Partiendo de un producto menos amorfo, se podrían comparar los difractogramas experimentales con los parámetros de los monocristales y determinar con certeza la estructura de dichos complejos. Este hecho se ha comprobado con el complejo de iterbio. Variando las condiciones de reacción, dos horas a reflujo, se obtuvo un producto más cristalino cuyo difractograma se corresponde con el teórico.

En cuanto a los complejos **1** y **2** los difractogramas experimentales no coinciden con el simulado a partir del complejo **7**. Aunque los productos obtenidos muestran suficiente cristalinidad, la posición de los picos no siempre coincide con los del difractograma simulado (Figura A.3 y A.4) por lo que pensamos que han podido precipitar en otra fase cristalina, ya que las otras técnicas de caracterización (AE, IR) indican que se trata de compuestos similares.

4.2.- Propiedades magnéticas

Las medidas magnéticas se realizaron con un campo oscilante de 3,5 Oe, además de sin campo (0 Oe) o aplicando un campo externo de 1000 Oe. Las frecuencias se variaron entre 60 Hz y 10000 Hz.

En las medidas sin campo externo no se apreció ninguna señal, lo que puede ser debido a la presencia de túnel cuántico. Para poder suprimir este efecto se repitieron las medidas aplicando un campo externo de 1000 Oe. En las condiciones descritas, se obtuvo la gráfica que se observa en la Figura 13.

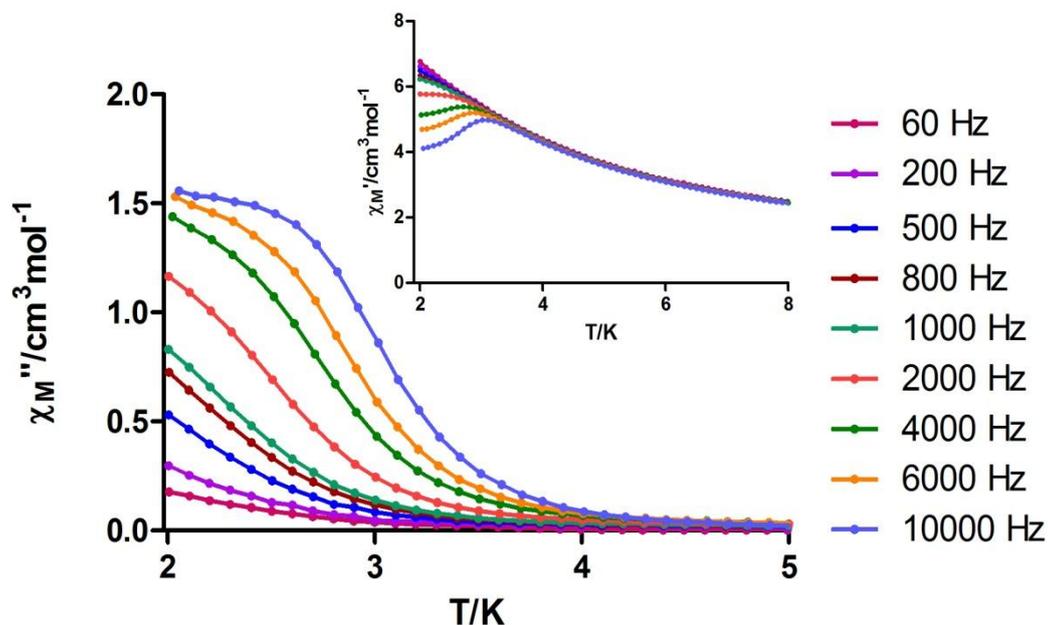


Figura 13.- Resultados de las medidas en ac para el complejo de disprosio

Las señales tienen una ligera dependencia con la frecuencia, ya que las señales tomadas a diferentes frecuencias no están superpuestas. Aún así, este comportamiento es visible a temperaturas muy bajas y coinciden con el límite de detección del aparato. Además este compuesto no es propiamente magnético sino que ha sido magnéticamente inducidos bajo la influencia de un campo magnético.

4.3.- Propiedades luminiscentes

Se analizó la fotoluminiscencia en el complejo de europio, complejo 6. El primer paso para medir la luminiscencia es saber en qué región

absorbe tanto el metal como el ligando por lo que se irradió la muestra policristalina del compuesto en la región UV.

Tal y como se aprecia en el espectro de excitación medido a 10 K, Figura 14, la banda comprendida entre 325-450 nm puede ser asignada a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ del ligando, que comparada con las bandas de excitación intraiónicas del europio, es mucho más ancha y débil. De hecho, el europio muestra picos mucho más intensos y estrechos que se sitúan en ~363 nm, ~377 nm, ~396 nm, ~466 nm, ~487 nm y que se atribuyen a las transiciones ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_{6,2,4}$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_{6,7}$, ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_2$ y ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_1$ del elemento lantánido. Todas estas observaciones parecen indicar que el efecto antena no es demasiado acusado en la excitación del complejo. Es decir, la absorción del centro metálico a través de sus niveles energéticos es más eficiente que la absorción a través del ligando y posterior transferencia al lantánido. Por lo tanto, en este caso se irradiará en el máximo de excitación del centro metálico (396,5 nm) para excitar los electrones de los estados fundamentales hasta niveles excitados, para que éstos al relajarse emitan luminiscencia (vía radiativa), o bien irradiando calor o a través de modos vibracionales del complejo (vía no radiativa). Además se medirán las muestras a diferentes temperaturas para ver qué efecto provoca el aumento de la temperatura de 10-150K (Figuras 15-17).

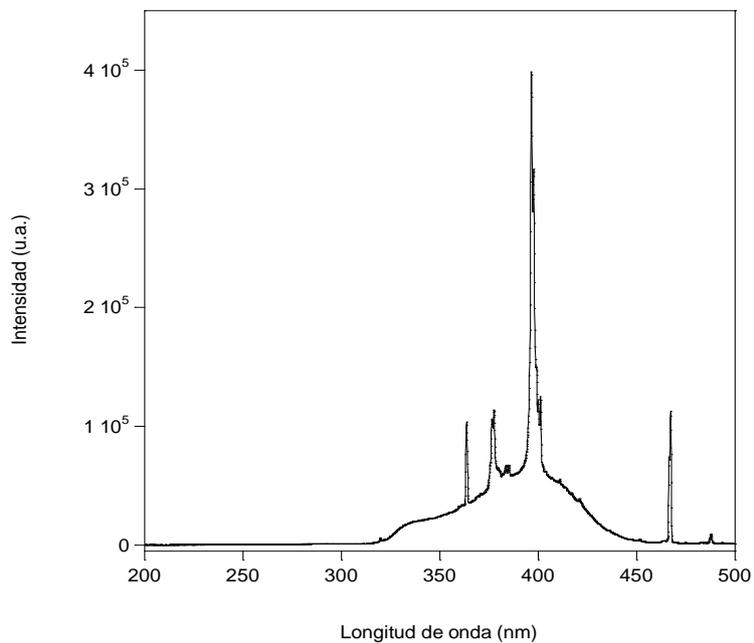


Figura 14.- Espectro de excitación medido a 10K

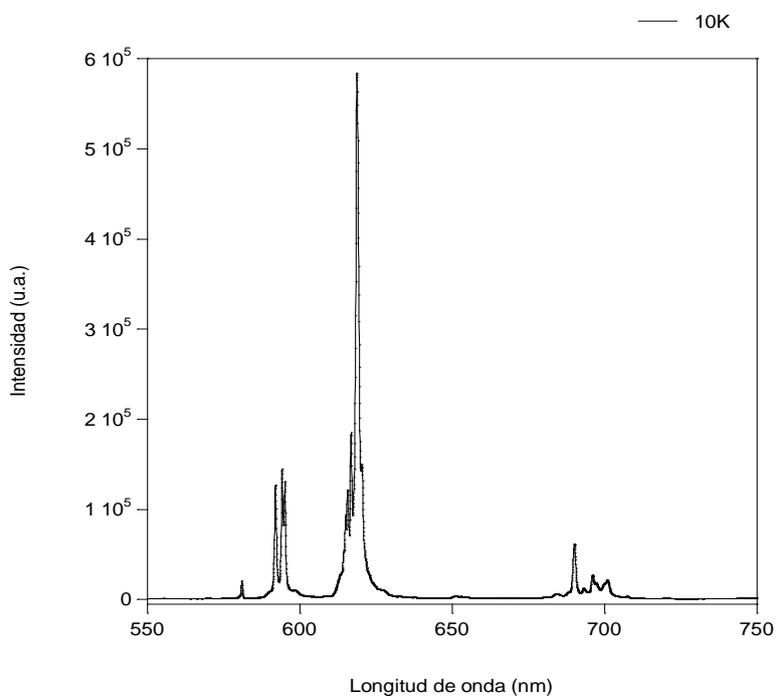


Figura 15.- Espectro de emisión medido a 10K

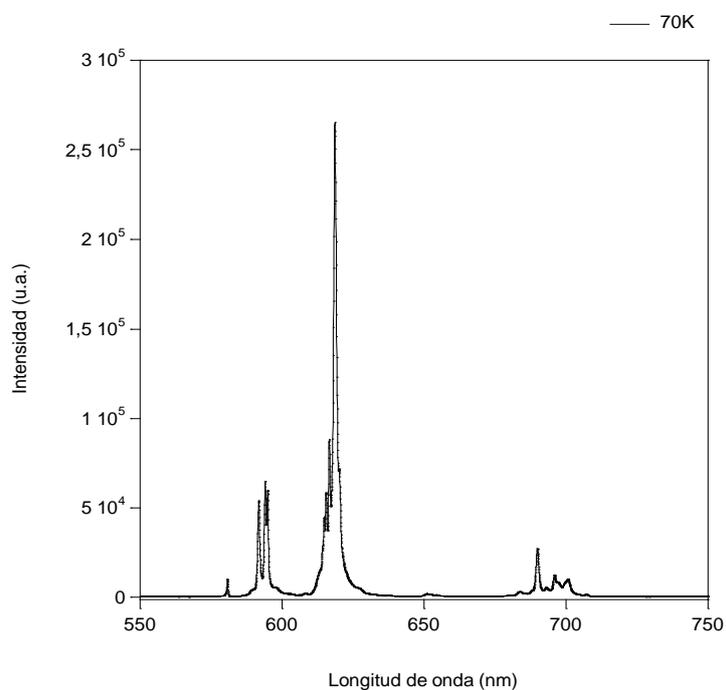


Figura 16.- Espectro de emisión medido a 70K

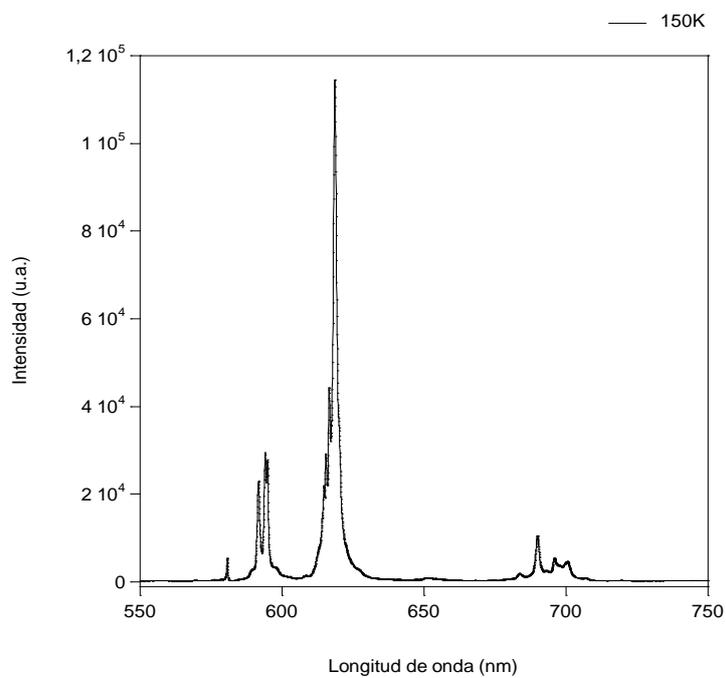


Figura 17.- Espectro de emisión medido a 150K

Las medidas tomadas a diferentes temperaturas muestran que el aumento de la temperatura hace que las moléculas absorban más energía cinética. Por lo tanto, existe mayor probabilidad de que la molécula se relaje vía no luminiscente. Es por ello que al incrementar la temperatura el complejo emite a menor intensidad.

Las transiciones que se ven en los tres espectros corresponden a las transiciones de los estados excitados del europio al estado fundamental 7F_0 . Debido a que la energía y la longitud de onda son inversamente proporcionales, a menor longitud de onda más energética es la transición. La siguiente tabla recoge las principales transiciones del europio y en qué longitud de onda se han dado.

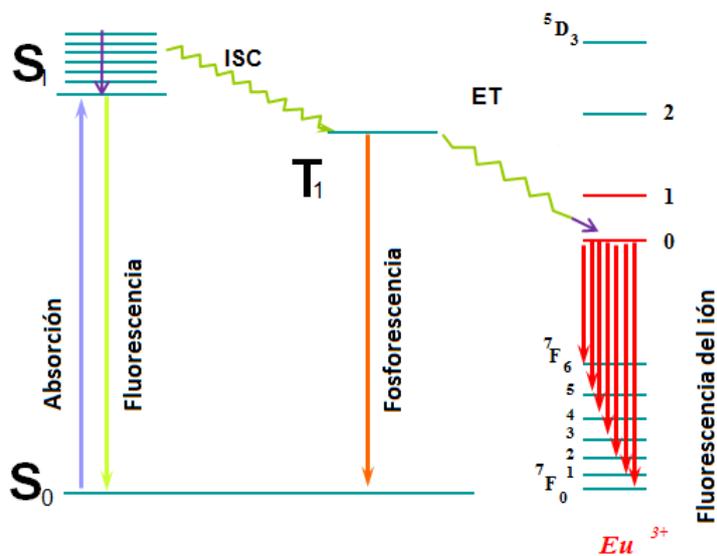


Figura 18.-Diagrama de Jablonsky. Mecanismo de transferencia de energía¹⁰

Tabla 11.- Longitudes de onda de las transiciones luminiscentes de Eu(III)¹⁵

Transición	λ emisión (nm)
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	~580
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	~593
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	~618
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	~688
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	~699

Tal y como se aprecia en la Figura 8 de la página 16 el europio emite color rojo en la región visible del espectro electromagnético. Prueba de ello son las siguientes imágenes de micro-fotoluminiscencia tomadas bajo excitación en diferentes longitudes de onda en la muestra de polvo:

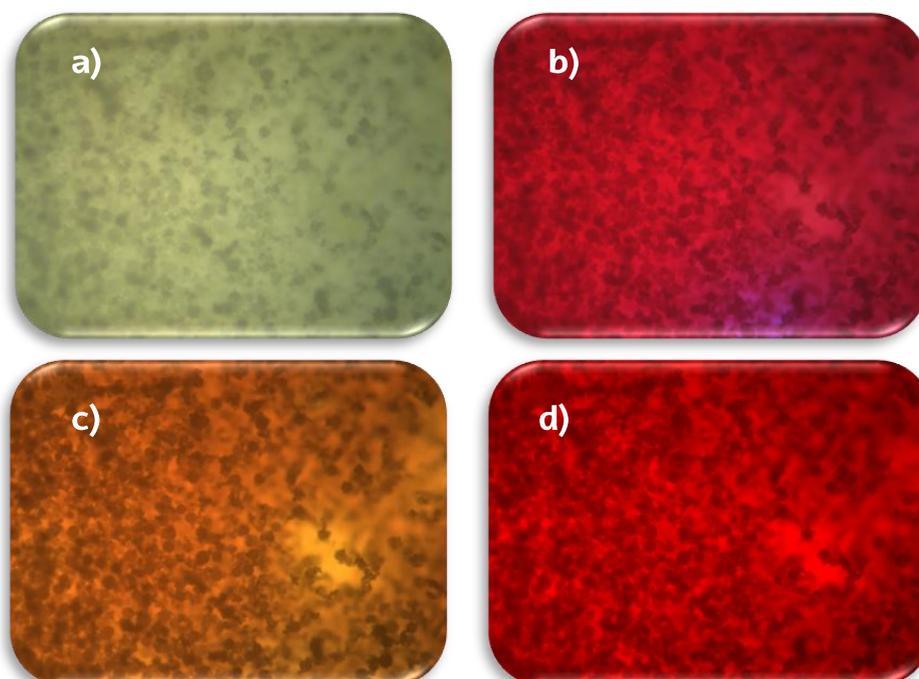


Figura 19.-Colores de emisión del complejo **6** en la muestra policristalina

En la Figura 19 se recogen los colores de emisión de los complejos en muestras policristalinas. La primera imagen a), se ha obtenido excitando el complejo a campo claro, es decir, luz pancromática que contiene todas las longitudes de onda; la imagen b) se ha obtenido excitando en la región UV a 365 nm. La imagen c) excitando a 435 nm, longitud de onda a la que emite el color azul; y por último, excitando a 546 nm, longitud de onda en la cual emite el color verde, se obtiene la imagen d).

A parte de fotografiar la muestra policristalina después de excitarla a diferentes longitudes de onda, también se fotografió un monocristal al ser excitado en las mismas longitudes de onda que la muestra policristalina (Figura 20). De esta manera se obtuvieron las siguientes imágenes en las que además de poder apreciar la emisión del cristal también se puede obtener información sobre las dimensiones del monocristal.

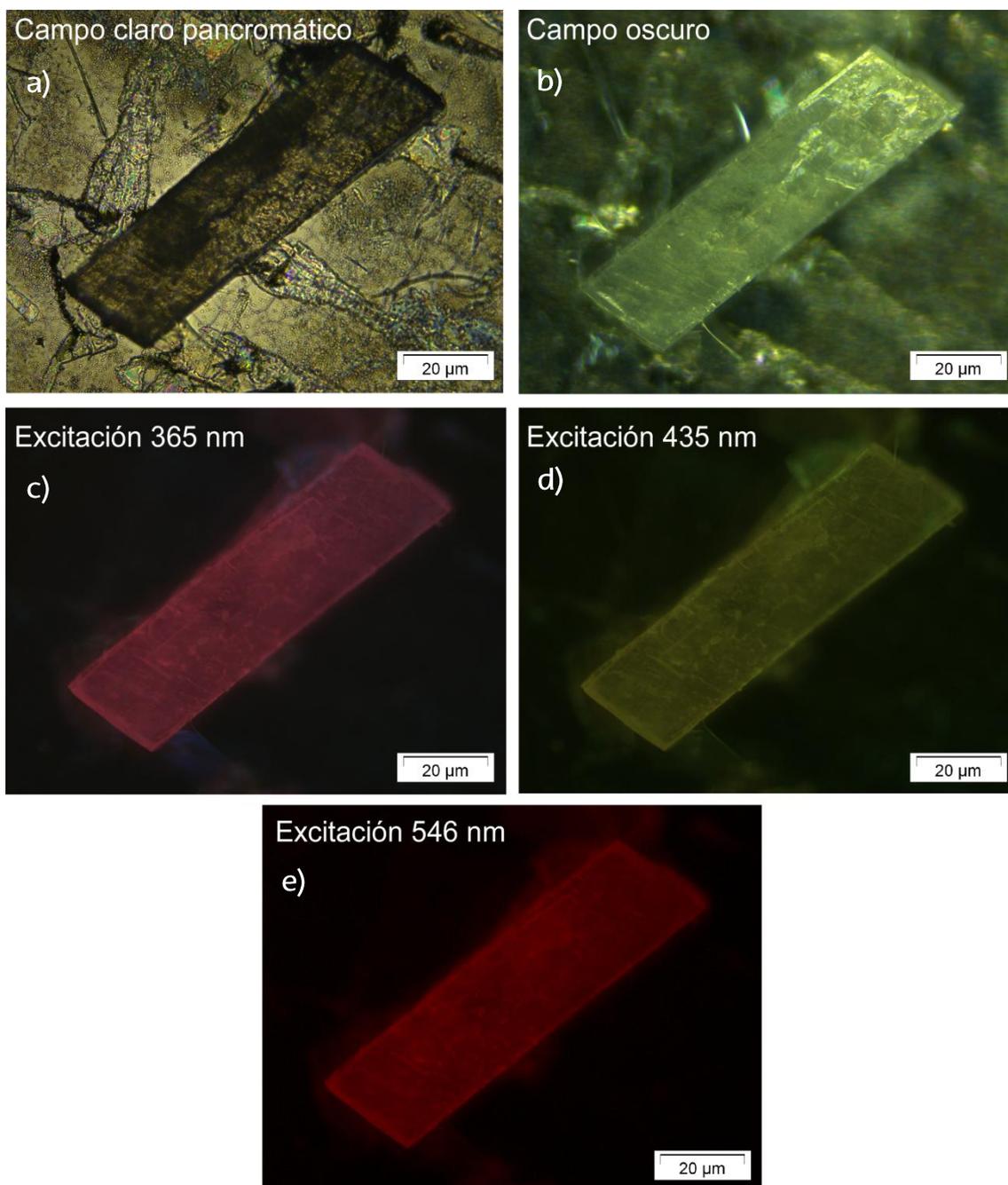


Figura 20.- Fotografías de la emisión del complejo 6 en monocristal

La imagen a) se obtuvo excitando el monocristal a campo claro pancromático; la segunda imagen, b), a campo oscuro (en el que el objeto

iluminado dispersa la luz y se hace así visible contra el fondo); la tercera imagen, imagen c), excitando en la región UV a 365 nm; la imagen d), excitando en la longitud de onda a la que emite el color azul, a 435 nm y por último, excitando en la longitud de onda en la cual emite el color verde a 546 nm, imagen e).

De esta manera se ha logrado tener una visión global de la emisión del complejo de europio. El color de las imágenes varía en función de la longitud de onda de excitación empleada. Esto se debe a que conforme se aumenta la longitud de onda de excitación, la energía de los niveles excitados que se alcanzan es cada vez menor.

5.-CONCLUSIONES

1. En la síntesis de los complejos **1-13** se esperaban obtener compuestos isoestructurales entre sí. Por ello, en la síntesis en las cuales se obtuvieron cristales de calidad adecuada, éstos fueron resueltos (complejo **3, 7 y 9**). Para los compuestos en los que no se obtuvieron cristales de calidad adecuada, se empleó la difracción de rayos X en polvo para comparar los espectros con los teóricos obtenidos a partir de los monocristales resueltos. Este procedimiento resultó satisfactorio en los complejos **5-13** puesto que se determinó que eran isoestructurales a los monocristales.
2. Viendo los difractogramas experimentales para los complejos **1 y 2** se cree que han podido cristalizar en otra fase cristalina.
3. En el caso de los complejos **3 y 4** posiblemente debido a la inmediata formación y precipitación del complejo los productos obtenidos fueron poco cristalinos. Este hecho hizo que los difractogramas experimentales no correspondieran bien con el difractograma simulado a partir del monocristal.
4. La estructura cristalina obtenida para los complejos **3, 7, 9 y 14** muestra un dímero centrosimétrico en el cual tres ligandos diclofenaco se coordinan, por el grupo carboxilato, al centro metálico. Además, también se coordinan una molécula de agua y otra de disolvente dando lugar a una coordinación LnO_9 con geometría muffin distorsionada para el entorno del metal.
5. En el análisis del efecto del cambio de disolvente en la estructura final del complejo, se dedujo que el empleo de diferentes disolventes daba lugar a diferentes, pero similares, estructuras cristalinas debido a las

diferentes moléculas de disolventes que aparecen coordinadas al centro metálico. Complejos **7** y **14**.

6. Respecto a los resultados obtenidos del análisis de las propiedades magnéticas, indicar que el complejo **9** presenta propiedades de imán molecular en el límite de detección del aparato.

7. En el análisis de las propiedades luminiscentes del complejo **6**, complejo de europio, se observa que éste emite el esperado color rojo. Debido a la intensidad de la emisión se pudieron tomar fotografías tanto en muestra en polvo como en monocristal. En estas últimas se puede apreciar con mejor resolución dicha emisión.

CONCLUSIONS

1. According to the synthesis of the complexes **1-13**, it was expected to obtain isoestructral complexes. In the case of complexes **3**, **7** and **9** monocrystals were obtained; therefore, the crystal structure was determined by using monocrystal X ray diffraction. For the other compounds, powder X ray diffraction was employed to determine the structure of the polycrystalline product. The comparison of the experimental diffractograms with simulated patterns showed that the precipitated powder of complexes **5-13** were isoestructral to monocrystals.
2. The powders of complexes **1** and **2** correspond to other crystalline phases, as deduced from the experimental X ray diffractograms.
3. As a consequence of the fast formation and precipitation of complexes **3** and **4** the precipitate showed low crystallinity. Due to this phenomenon, the experimental X ray diffractograms did not completely fit with the simulated ones, even if they were analogous.
4. In case of complexes **3**, **7** and **9** the crystal structures consisted on centrosymmetric dimmers in which three diclofenac molecules were coordinated from carboxylate groups to the metallic centres. Also, a water molecule and a solvent molecule were coordinated to the lanthanide giving rise to a LnO₉ coordination sphere with muffin geometry.
5. The analysis of the role of the solvent performed in complexes **7** and **14** demonstrated that the use of different solvents gave different, but similar, crystal structures due to the coordination of different solvent molecules to the metallic centre.

6. Magnetic properties measurements carried out in complex **9** showed that it presented Single Molecule Magnets (SMMs) behaviour, although the obtained signals were near the detection limit of the apparatus.

7. According to the results obtained from photoluminescence analysis in complex **6**, europium complex emitted red colour as it was expected. Due to the strong emission intensity it enabled to take pictures of the sample in pollicrystalline product, as well as in monocrystal. The photographs obtained from monocrystal sample showed better the intensity of the emission.

6.-APÉNDICE

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FT-IR)

- **Diclofenaco sódico**

- Bandas del espectro teórico

Tabla A.1.- Bandas de FT-IR del diclofenaco sódico¹²

Vibration mode								
$\nu(\text{NH})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{CH})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{CH}_2)$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ (cm^{-1})	$\delta(\text{NH}) + \text{ring}$ stretching (cm^{-1})	Ring stretch (cm^{-1})	$\delta(\text{CH}_2)$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ (cm^{-1})	$\delta(\text{CH})$ (cm^{-1})
3388 s	3085 m	2980 m	1576 vs	1590 s	1557 s	1453 vs	1390 s	767 vs
3260 br	3040 m	2920 w			1506 sh			748vs

- Espectro experimental

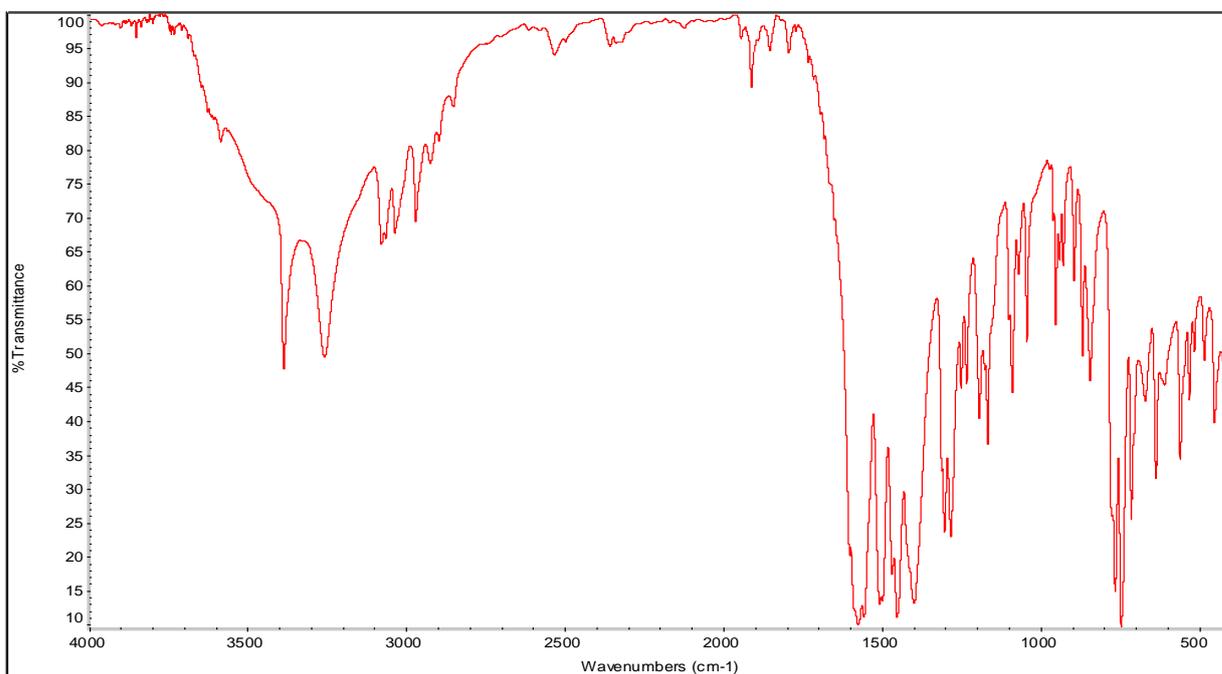


Figura A.1.- Espectro experimental de FT-IR del diclofenaco sódico

- ***Espectro experimental del complejo 6***

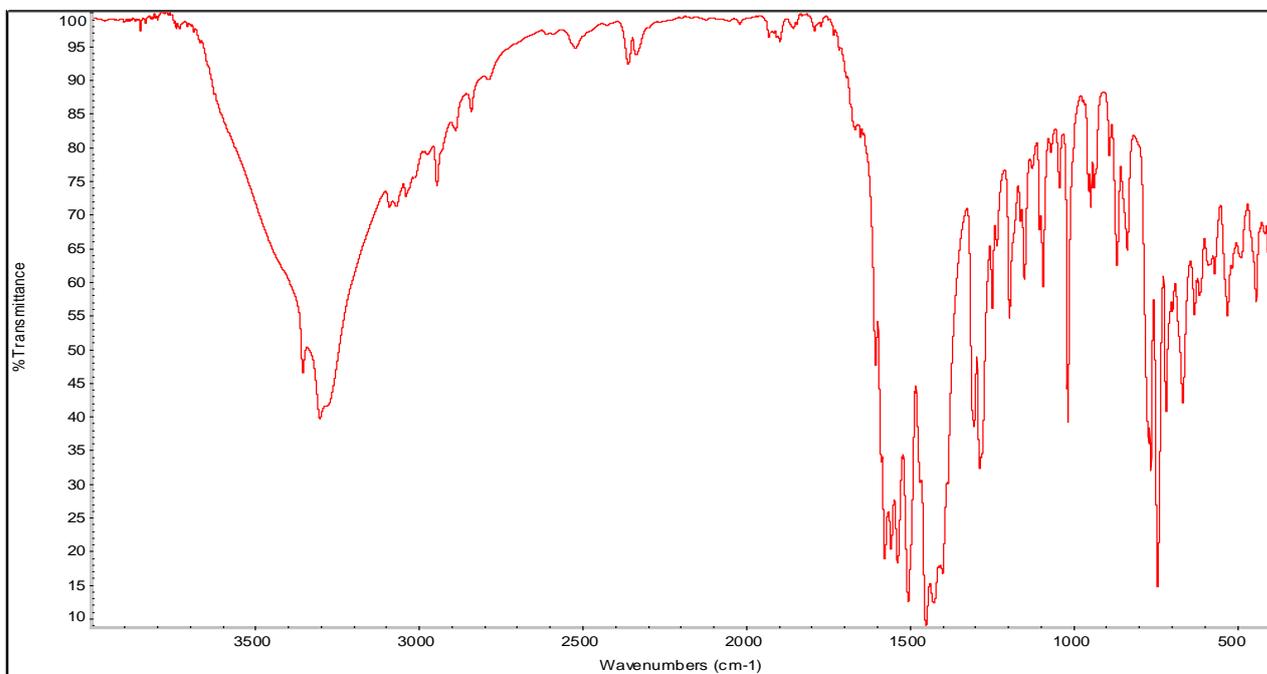


Figura A.2.-Espectro experimental de FT-IR del complejo de europio

DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO

Tabla 12.-Leyenda para interpretación de los difractogramas de rayos X en polvo

Difractograma experimental	Rojo
Simulación calculada a partir de rayos X en monocristal	Negro
Diferencia o desviación entre el resultado experimental y la simulación calculada a partir del rayos X en monocristal.	Azul

- **Difractograma del complejo 1**

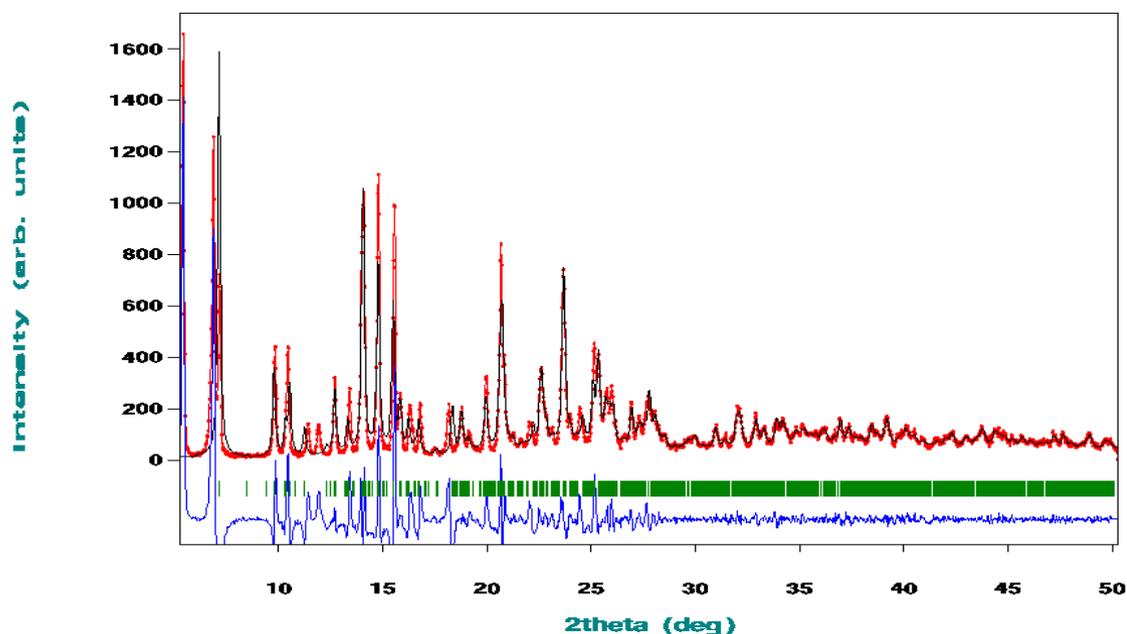


Figura A 3.- Difractograma de rayos X en polvo del complejo de lantano

- **Difractograma del complejo 2**

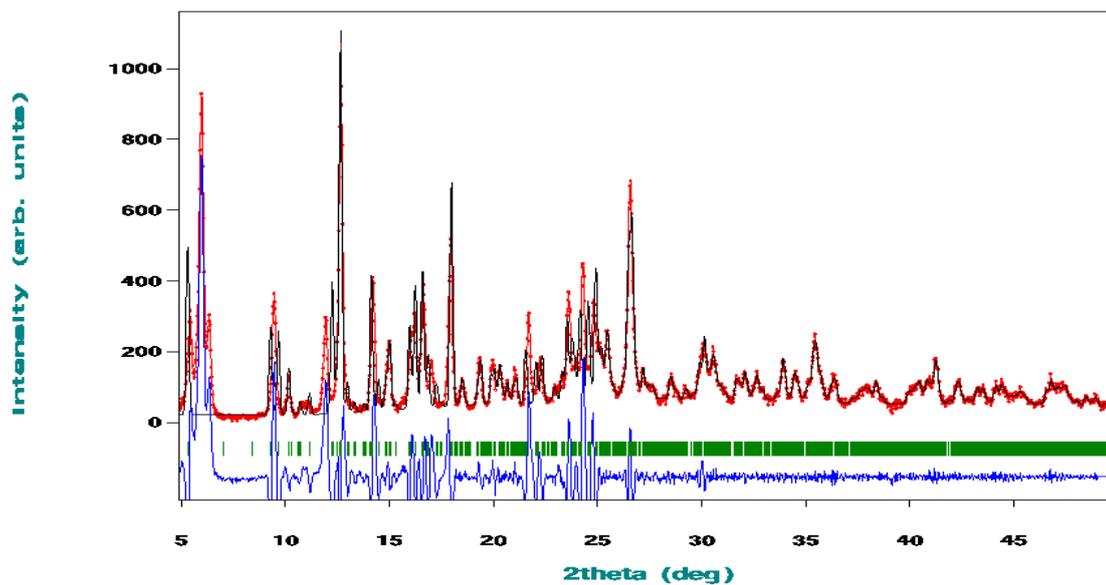


Figura A 4.-Difractograma de rayos X en polvo del complejo de cerio

- **Difractograma del complejo 3**

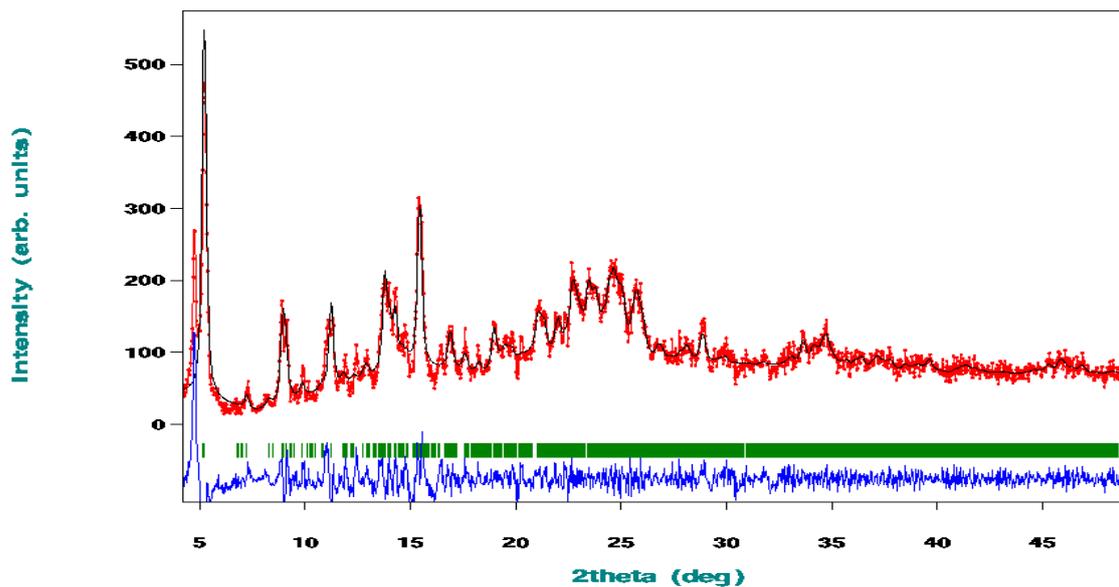


Figura A 5.-Difractograma de rayos X del complejo de praseodimio

- **Difractograma del complejo 4**

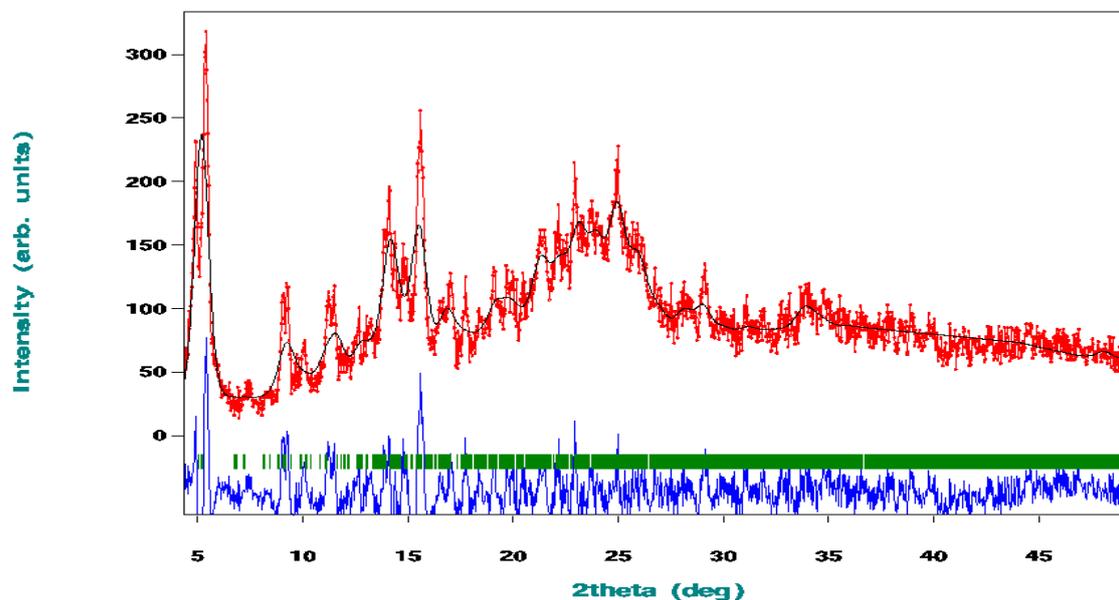


Figura A 6.- Difractograma de rayos X del complejo de neodimio

- **Difractograma del complejo 5**

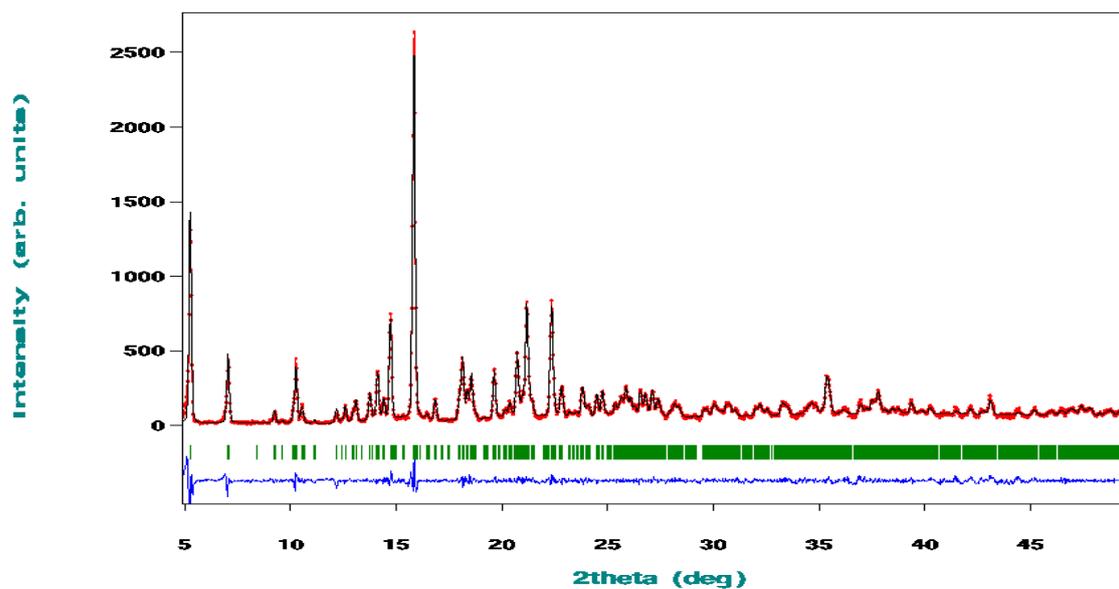


Figura A 7- Difractograma de rayos X en polvo del complejo de samario.

- **Diffractograma del complejo 6**

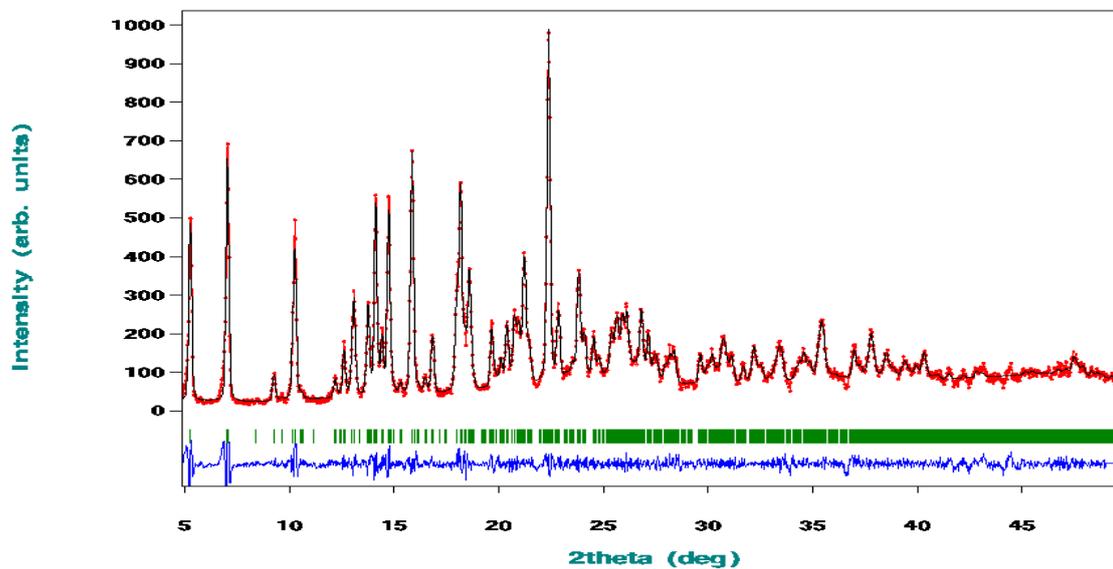


Figura A 8.-Diffractograma de rayos X en polvo del complejo de europio.

- **Diffractograma del complejo 7**

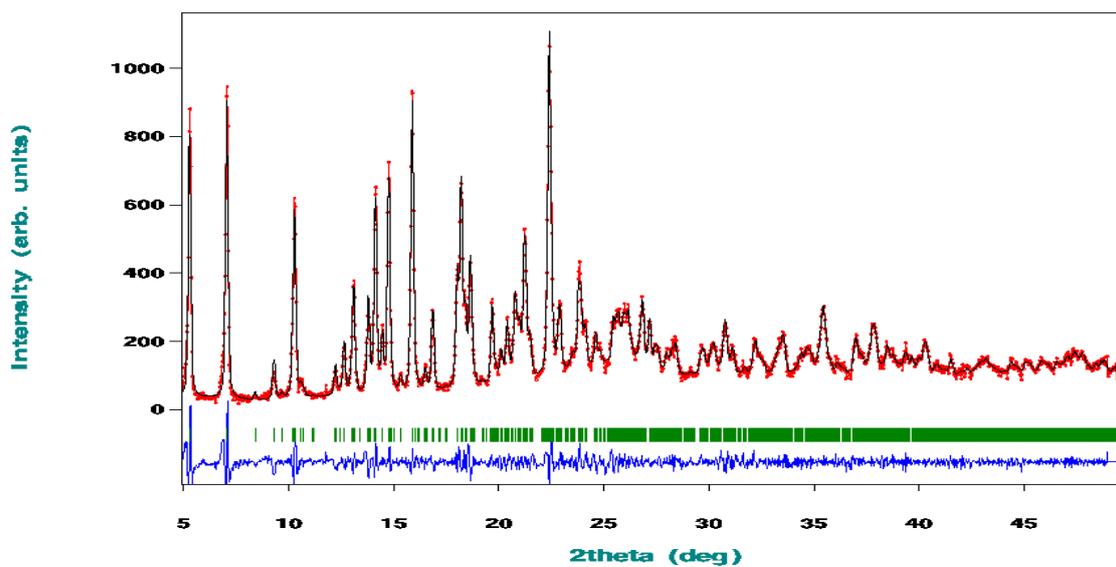


Figura A 9.- Diffractograma de rayos X en polvo del complejo de gadolinio

- **Difractograma del complejo 8**

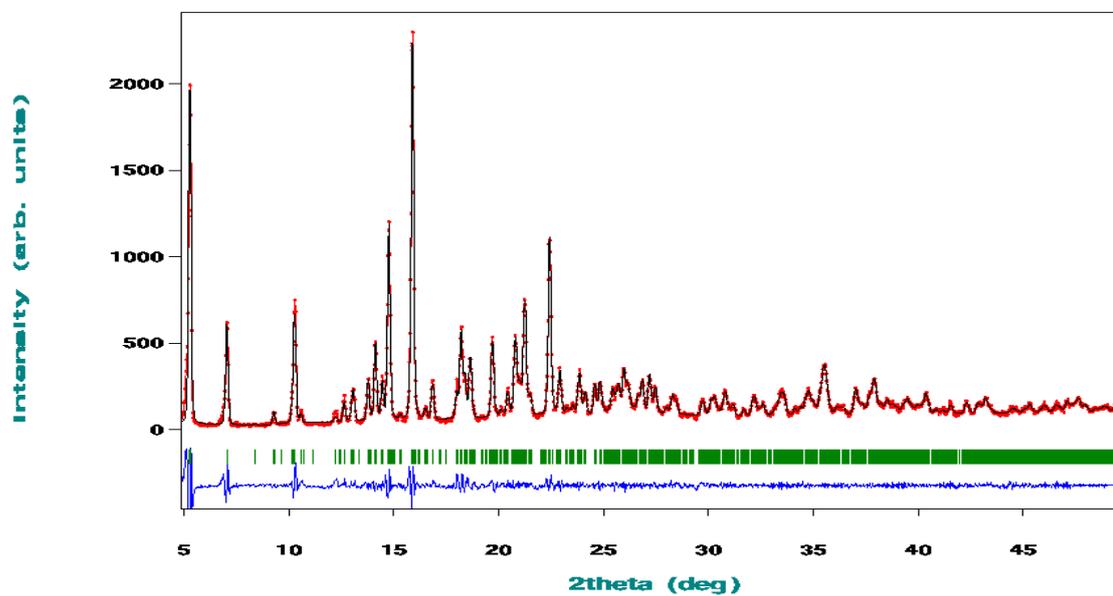


Figura A 10.-Difractograma de rayos X en polvo del complejo de terbio

- **Difractograma del complejo 9**

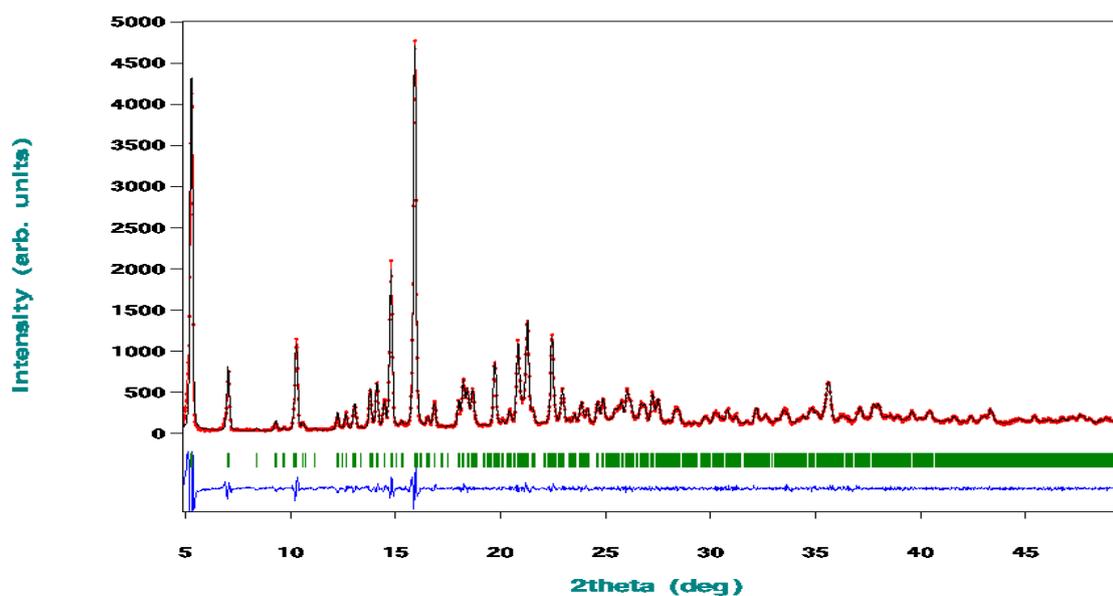


Figura A 11- Difractograma de rayos X en polvo del complejo de disprosio

- **Diffractograma del complejo 10**

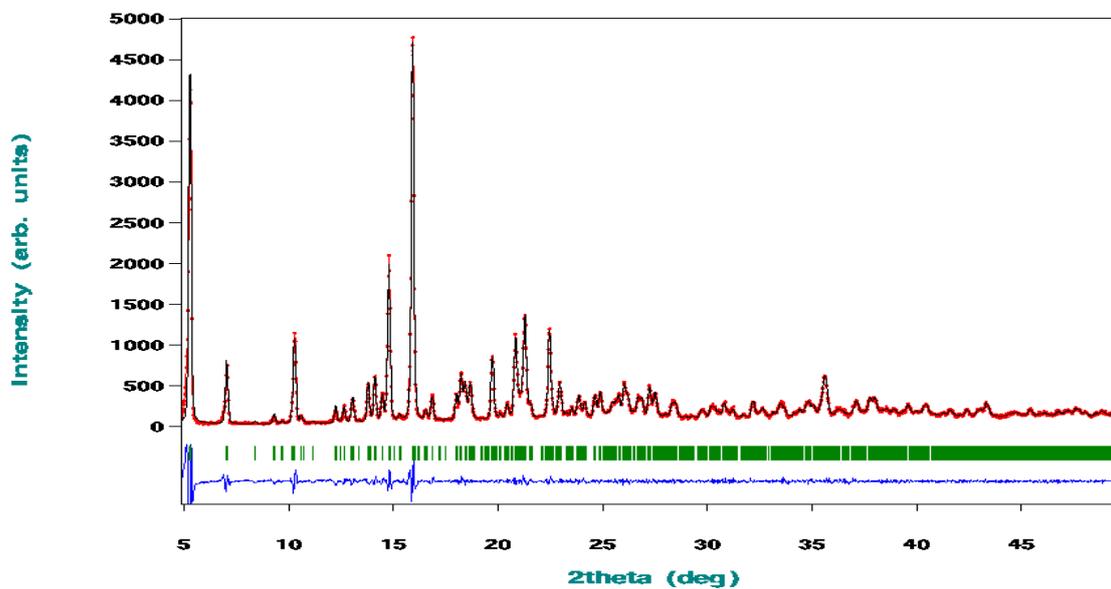


Figura A 12.- Diffractograma de rayos X en polvo del complejo de holmio

- **Diffractograma del complejo 11**

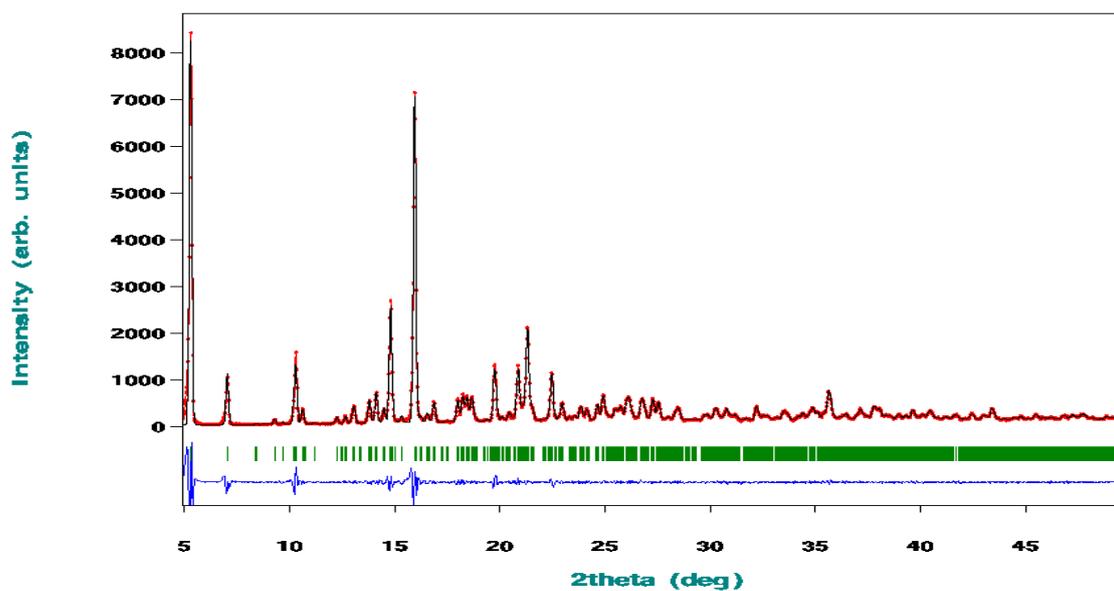


Figura A 13.- Diffractograma de rayos X en polvo del complejo de erbio

- **Difractograma del complejo 12**

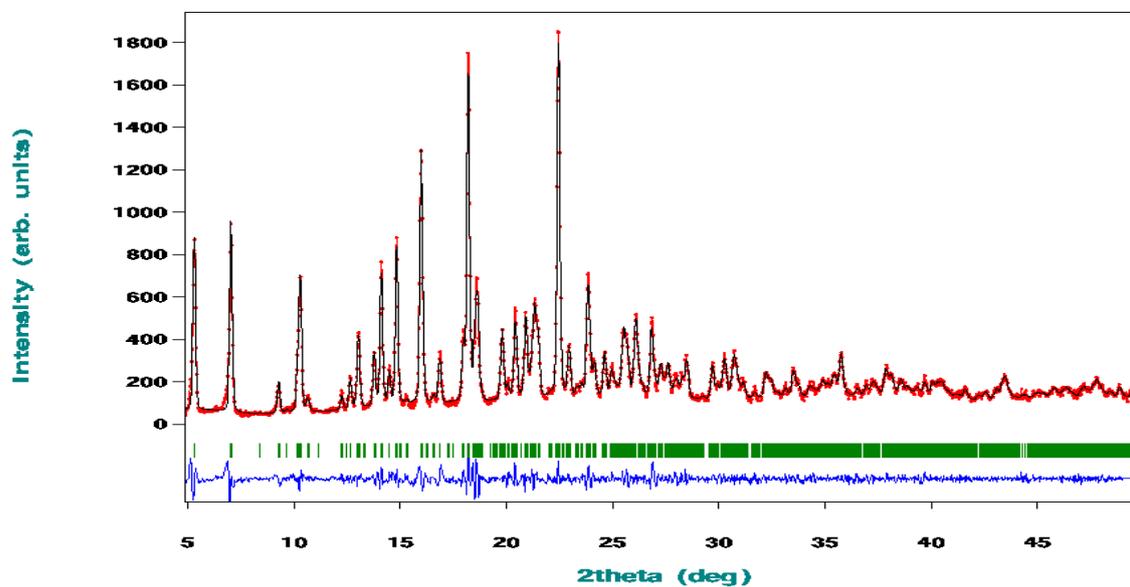


Figura A 14.-Difractograma de rayos X en polvo del complejo de tulio

- **Difractograma del complejo 13**

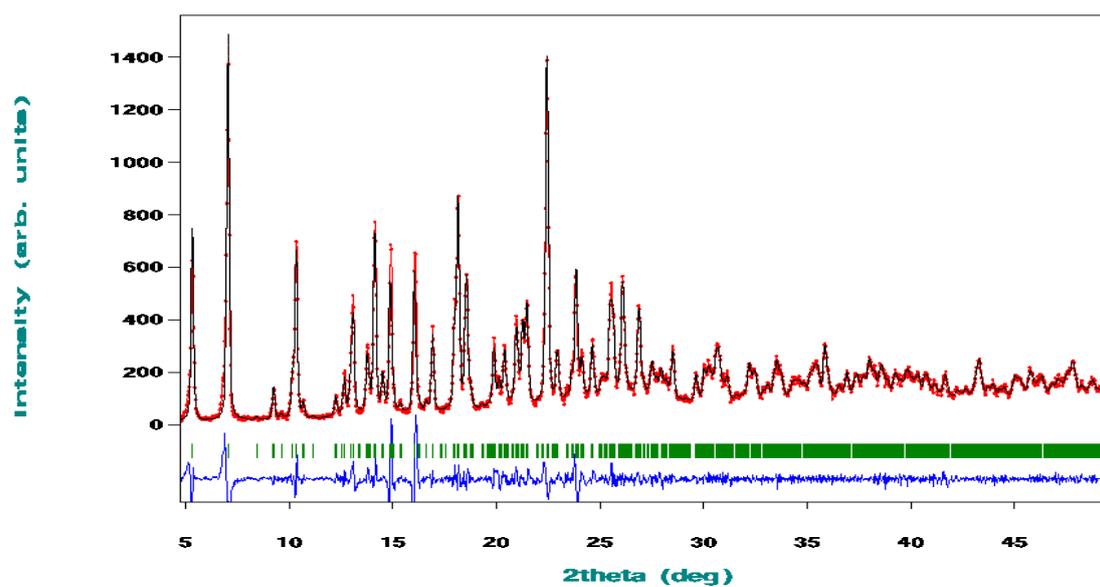


Figura A 15.- Difractograma de rayos X en polvo del complejo de iterbio

6.-BIBLIOGRAFÍA

- ¹ M. Zampakou, V. Tangoulis, C.P. Raptopoulou, V. Psycharis, A. N. Papadopoulos, G. Psomas, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 2015, 2285-2294.
- ² F. Luis, *Rev. Real Academia de Ciencias. Zaragoza.* **2010**, *65*, 35-98.
- ³ a) A. Dossing, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, *8*, 1425-1434; b) J. C. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 1048; c) V. Vicinelli, P. Ceroni, M. Maestri, V. Balzani, M. Gorka, F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 6461; d) S. I. Klink, G. A. Hebbink, L. Grave, F. G. A. Peters, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudtand, J. W. Hofstraat, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, *10*, 1923; e) W. D. Horrocks Jr, J. P. Bolender, W. D. Smith, R. M. Supkowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 5972.
- ⁴ J.-C. G. Bünzli, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 2729-2755.
- ⁵ a) J. S. Miller, M. Drillon, *Magnetism: Molecules to Materials*, Wiley-VCH, **2001-2005**, Vol. I-V. b) D. Gatteschi, L. Bogani, A. Cornia, M. Manini, L. Sorace, R. Sessoli, *Solid. State Sci.*, **2008**, *10*, 1701.
- ⁶ a) D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 268. b) G. Christou, *Polyhedron*, **2005**, *24*, 2065. c) D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, **2006**. d) G. Aromi, E. K. Brechin, *Struct. Bond.*, **2006**, *122*, 1. e) J. N. Rebilly, T. Mallah, *Struct. Bond.*, **2006**, *122*, 103. f) A. Cornia, A. F. Constantino, L. Zobbi, A. Caneschi, D. Gatteschi, M. Mannini, R. Sessoli, R., *Struct. Bond.*, **2006**, *122*, 133. g) E. K. Brechin, *Molecular Magnets*, Dalton Trans, **2010**. h) R. Bagai, G. Christou, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1011.
- ⁷ I. Oyarzabal. (2015). *Systematic Studies on 3d-3d and 3d-4f Multimetallic Complexes with Interesting Magnetic and/or Luminescent Properties*. (Tesis Doctoral). Universidad del País Vasco, Facultad de Ciencias Químicas, San Sebastián.
- ⁸ W. Chen, *The Electrical Engineering Handbook*, Academic Press, **2004**, *1*, 489.
- ⁹ P. Hänninen, H. Härmä, *Lanthanide Luminescence, Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, Springer-Verlag, **2011**
- ¹⁰ L. Galán. (2005). *Síntesis de sistemas poliheterocíclicos basados en anillos de piridina, pirazol e indazol luminiscencia de sus complejos con lantánidos y*

su aplicación en el marcaje de oligonucleótidos para la detección de bacterias responsables de sepsis. (Tesis Doctoral). Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias. Madrid.

¹¹ F. Tuna, C. A. Smith, M. Bodensteiner, L. Ungur, L. F. Chibotaru, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, D. Collison, R. A. Layfield, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 6976.

¹² I. Bratu, S. Astilean, C. Ionesc, E. Indrea, J. Huvenne, P. Legrand, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* , **1998**, *54*, 191-196.

¹³ M. Llunel, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, M. Pinsky, D. Avnir, *SHAPE*, v1.1b; Barcelona, **2005**.

¹⁴ a) M. Pinsky, D. Avnir, *Inorg. Chem.*, **1988**, *37*, 5575; b) D. Casanova, M. Llunel, P. Alemany, J. M. Bofill, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 1479; c) D. Casanova, P. Alemany, J. M. Bofill, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 1281.

¹⁵ G. A. Crosby, R.E. Whan, J. J. Freeman, *J. Phys. Chem.*, **1962**, *66*, 2493.