

Estudios fotofísicos y fisicoquímicos de complejos de tierras raras formados con calix[n]arenos¹

Ramírez F. de M.,^{a,b} Varbanov S.,^{a,c} Corine C.,^a Muller G.,^a Fatin-Rouge N.,^a
Scopelliti R.^a and Bünzli J.-C. G.^a

^a Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, BCH, University of Lausanne, CH-1015 Lausanne, Switzerland.

^b Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química

^c Institute of Polymers, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria



MX0200062

Resumen

En este trabajo se presentan algunas de las propiedades fisicoquímicas y fotofísicas observadas en los complejos de las tierras raras formados con diversos receptores calix[n]arénicos funcionalizados donde $n = 4-6$ diseñados con propiedades predeterminadas y sintetizados por métodos propios.

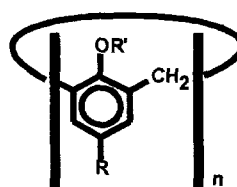
Introducción

Las plataformas calixarénicas juegan un papel esencial en diversos campos de la ciencia. Se han preparado diversos compuestos calixarénicos funcionalizados para su uso como sensores químicos, electrodos, separación de especies, ambiente ó tratamiento de desechos radiactivos etc.¹ Estos son tan sólo algunos de los ejemplos que despertaron nuestro interés en diseñar y construir calixarenos funcionalizados predeterminados hacia la captación de lantánidos y actínidos.

En trabajo previo hemos presentado la síntesis de calix[n]arenos ($n = 4-6$) funcionalizados en el aro inferior o angosto con brazos éter-amida representado por la letra A (A_4bL^4 y A_6L^6) y discutido los datos preliminares sobre las propiedades de sus complejos de lantánidos y de esos formados con p-terbutylcalix(6)areno funcionalizado con brazos fosfonoilos representado por la letra B, (B_6bL^6).²

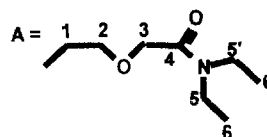
Aquí presentamos: las propiedades fotofísicas y estructurales de los complejos de lantánidos y la de los tres receptores sintetizados así como los estudios muy preliminares de la habilidad coordinativa para formar complejos con cationes actínidos del B_6bL^6 . La Figura 1 muestra

los tres receptores bajo estudio y el B_4bL^4 para fines de comparación de sus propiedades.



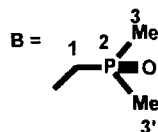
$n = 4$ R = t-but
R' = A, A_4bL^4

$n = 4$ R = t-but
R' = B, B_4bL^4



$n = 6$ R = H
R' = A, A_6L^6

$n = 6$ R = t-but
R' = B, B_6bL^6



Metodología

Las síntesis de los brazos funcionalizadores *A* y *B*, de los calixarenos funcionalizados y de los complejos de lantánidos fueron establecidas a nivel laboratorio en un 100%.

Los reactivos utilizados fueron grado reactivo y los solventes grado analítico y grado espectroscópico.

Los compuestos sintetizados se caracterizaron y estudiaron mediante infrarrojo medio y lejano, uv-vis, reflectancia difusa, resonancia magnética nuclear de hidrógeno (^1H -NMR) carbono trece (^{13}C -NMR) y fósforo treinta y uno (^{31}P -NMR). Resonancia bidimensional de hidrógeno y carbono trece (COSY), de carbono trece, espectrometría de masas mediante rocío electrónico (ES-MS), análisis elemental, luminiscencia, tiempo de vida de la luminiscencia, difracción de rayos-X en monocristal.

El brazo *A* se preparó como ya se ha descrito³, *B* fue preparado también a nivel laboratorio^{4a} pero también puede obtenerse comercialmente^{4b}.

La síntesis de A_4bL^4 y A_6L^6 también la describimos previamente^{2,3}. Aún cuando el H_6bL^6 para sintetizar B_6bL^6 y H_6L^6 para sintetizar A_6L^6 pueden obtenerse comercialmente se prepararon a nivel laboratorio de acuerdo a lo reportado en la literatura¹ ya que sus síntesis resultan más baratas aunque muy laboriosas.

B_6bL^6 se preparó por un método modificado al reportado previamente por Bünzli y colaboradores^{4b} para obtener B_4bL^4 .

A_6L^6 se obtuvo siguiendo un método muy parecido al que ya habíamos establecido^{2,3} para el A_4bL^4 pero alargando el tiempo de reacción, la estequiometría de ligante, base y el proceso de purificación.

Los complejos formados con A_4bL^4 y A_6L^6 fueron preparados usando estequiometría (Ligante: $\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 1:1 en el primer caso y 1:2 en el segundo caso en medio de acetonitrilo con agitación ente 36-40°C bajo atmósfera inerte. Estas estequiometrías se escogieron en base al estudio de especiación realizado en medio de acetonitrilo que se siguió por titulación mediante ^1H -NMR, ^{13}C -NMR y ES-MS.^{2,3}

La interacción de los iones lantánidos con el receptor B_6bL^6 se estudió por titulación espectrofotométrica en la región UV- VIS. Dos especies de diferentes estequiometrías. Estas fueron con estequiometrías (L:M) 1:1 y 2:1. En base a esta especiación los compuestos que se aislaron fueron preparados con cantidades equimolares de ligante y de sal $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La-Tb), en medio de

etanol y en el caso de 2:1 en medio de acetonitrilo usando dos moles de ligante por una de sal.^{4a}

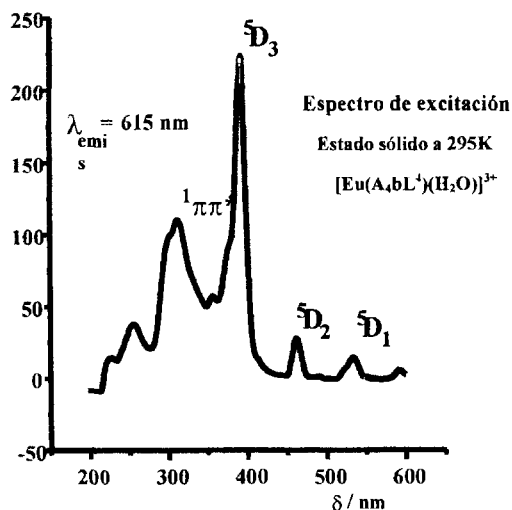
Resultados y discusión

Los rendimientos de los calixarenos funcionalizados A_4bL^4 , A_6L^6 y B_6bL^6 fueron superiores al 40% en el primer y último caso e inferiores al 20% en el caso de A_6L^6 . A temperatura ambiente (*ta*) el espectro de ^1H -NMR de A_4bL^4 , A_6L^6 en acetonitrilo es simple y fácil de interpretar pero el del B_6bL^6 es sumamente complejo y sólo se resuelve arriba de 90°C en dimetilsulfóxido. Esta complejidad resulta de los múltiples conformeros que en el intervalo de tiempo de detección a *ta* muestra este calixareno. Debido a que los calix[6]arenos son muy flexibles es importante conocer sus cambios conformacionales para explotar sus propiedades. Así que mediante un estudio de dinámica molecular por RMN en cloroformo y en dimetilsulfóxido, las energías libres de inversión del anillo fueron arriba de 60 KJ mol⁻¹. También y afortunadamente se obtuvieron monocristales de este ligante el cual cristalizó como un dímero. Las moléculas de agua que no participan en la unión de los dímeros forman una red compleja de enlace de hidrógeno que sugiere un autoensamblaje promovido por la semi-flexibilidad del receptor. Esta estructura dimérica también permitió entender el comportamiento fisicoquímico del receptor durante el proceso de purificación por extracción con disolventes agua-solvente orgánico ya que formaba un tipo de emulsión no observada en el proceso de purificación de B_4bL^4 y que fue asignada a una oligomerización por puentes intermoleculares de hidrógeno.^{4a}

Los estudios de las constantes de estabilidad obtenidos por método espectrofotométrico indicaron que los complejos formados con este receptor con estequiometría 1:1 L:M eran menos estables que los de 2:1. Se aislaron con este ligante cuatro compuestos con estequiometría 1:1 y cuatro con estequiometría 2:1. Los estudios de RMN mostraron una gran complejidad, producto de la existencia de más de tres conformeros semi-rígidos. Este efecto conformacional se reflejó en los espectros de luminiscencia de alta resolución del compuesto de europio que además indicó una baja simetría del sitio metálico. Los tiempos de vida en solución de acetonitrilo indicaron que no había agua en la primera esfera de coordinación de los compuestos de terbio y de europio ya que fueron superiores a 1.2 ms y en el caso de A_6L^6 se observó el mismo comportamiento. Este último ligante cuando forma el complejo metálico da espectros de RMN muy complejos ya que muestra una diversidad de conformeros que no se resuelven a 90°C ni en dimetilsulfóxido. Los estudios de luminiscencia de los complejos de europio formado con B_6bL^6 refleja una cierta desactivación no radiativa principalmente en el compuesto con estequiometría 1:1 resultante de la transferencia de carga ligante a metal (LMCT) y de los percloratos coordinados.

Los estudios preliminares de extracción de iones uranílos y de torio sugieren que B_6bL^6 es un posible candidato para separar iones actínidos usando solventes orgánicos, de soluciones acuosas en medios ácidos y altamente salinos.

Con respecto a los complejos con A_4bL^4 es de importancia notar el comportamiento fotofísico del compuesto de europio. En la Figura 2 se muestra el espectro de excitación y emisión de este compuesto en el estado sólido, obtenido en un equipo de luminiscencia de baja resolución. El de excitación muestra las transiciones del ión metálico y la correspondiente al estado singulete excitado más bajo, indicativo de la sensibilización del ión metálico por el ligante. El de emisión revela la presencia del estado triplete excitado y que es uno de los factores que contribuye al bajo rendimiento cuántico del compuesto en solución de acetonitrilo. El otro factor que contribuye a la desactivación no radiativa es la molécula de agua presente en la esfera de coordinación interna del centro metálico y la posición del nivel correspondiente a la transferencia de carga ligante a metal que ya ha sido por demás demostrada contribuye al apagado de la emisión luminosa de compuestos de europio.⁵



Los rendimientos cuánticos en los compuestos de europio con estequiometría (L:M) 2:1 y 1:2 son del mismo orden lo que indica que es el ligante el que sensibiliza al ión metálico y no es el contenido del ión. Lo cual manifiesta nuevamente la contribución de la plataforma calixarénica funcionalizada al enriquecimiento de las propiedades fotofísicas del ión metálico.

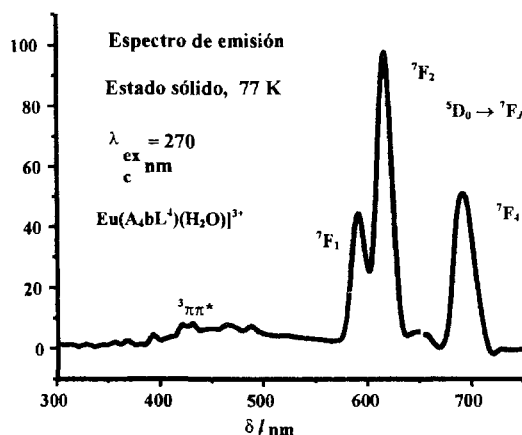
En los complejos de terbio con A_4bL^4 y B_6bL^6 una importante sensibilización de los ligantes hacia la emisión luminosa de este ión fue encontrada.^{3,4} En el caso del último ligante las características intrínsecas del macrociclo

con seis unidades aromáticas mejoró arriba del 50% la emisión luminosa del ión metálico en comparación al B_4bL^4 de cuatro unidades.⁴ Esto indica la influencia en las propiedades coordinativas del arreglo conformacional adquirido por el calixareno funcionalizado.

Conclusiones

Los calixarenos pueden funcionalizarse apropiadamente con grupos éter-amidas y fosfonilos usando bases como NaH y sodio metálico, respectivamente. El estudio fisicoquímico es determinante para encontrar las condiciones óptimas de síntesis de los compuestos más estables. Este se logró mediante resonancia magnética nuclear, espectrofotometría uv-vis y espectrofotometría de masas por rocío electrónico.

Estos ligantes transfieren su energía al ión metálico y sensibilizan su luminiscencia. Pero son los compuestos de terbio los que se favorecen de manera importante con estos receptores ya que son los más sensibilizados- El complejo formado con A_4bL^4 presenta rendimientos cuánticos arriba del 5% y el 2:1 con el ligante arriba del 4%. Este último es más del 50% más alto al encontrado en los complejos de terbio con B_4bL^4 .⁴ Lo que demuestra que el tamaño y conformación del macrociclo calixarénico y el número de brazos favorecen la sensibilización del ión metálico.



Los estudios preliminares de extracción sugieren que después de un estudio fisicoquímico completo es posible que los calix[6]arenos aquí reportados puedan además aplicarse en el tratamiento de desechos radiactivos y no radiactivos.

Agradecimientos

Todo el trabajo relativo al estudio de los receptores calixarénicos funcionalizados así como el de los complejos de lantánidos se realizó en el Instituto de Química Inorgánica

nica y Analítica de la Universidad de Lausana Suiza durante una estancia posdoctoral del primer autor del trabajo. Agradecemos a la Fundación Nacional Suiza para la Ciencia y al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por el apoyo brindado.

Referencias

1. Gutsche, C.D. *Calixarenes Revisited*, Monographs in Supramolecular Chemistry, Stoddart, J. F., Monographs in Supramolecular Chemistry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998. Mandolini L. and Ungaro R.; *Calixarene in Action*, Imperial College Press, London, 2000.
2. Ramírez F. de M., Varbanov, S., Charbonnière, L., Scopelliti, R., and Bünzli J.-C. G. 4th Int. Conf. on f-elements, Abstract book BP23, Madrid, Spain, 2000. Ramírez F. de M., Varbanov, S., R. Scopelliti, R., Cécile, C. Charbonnière, L., Bünzli J.-C. G. Fall Meeting, New Swiss Chemical Society, Abstract 143, Lausanne, Switzerland, Oct. 12, 2000.
3. Ramírez F. de M., Charbonnière, L., Muller, G., Scopelliti, R. and J.-C. G. Bünzli, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2001, 3205-3213.
4. Ramírez F. de M., Varbanov S., Corine C., Muller G., Fatin-Rouge N., Scopelliti R. and Bünzli, J. -C. G. Artículo en revisión por los autores, 2001.
5. G. Zucchi, G. PhD. Thesis, University of Lausanne, 2000. Muller, G. PhD. Thesis, University of Lausanne, 2000 y referencias citadas en estas tesis.