



**Universidad Nacional Autónoma de México**

**Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales**

**Facultad de Química**

*“Síntesis y caracterización de nanopartículas luminiscentes con modificadores de superficie que se comportan como grupo antena”*

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE MAESTRA EN CIENCIA  
E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA

Ing. Silvia Beatriz Medina Tato

Tutora Principal: Dra. Silvia Elena Castillo Blum (FQ)

Miembros del Comité Tutor

Dr. David Díaz (FQ)

Dra. Ma. del Pilar Carreón Castro (ICN)

Ciudad de México, agosto del 2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*A mis padres, mis hermanos y Ari  
este trabajo es resultado de todo su  
apoyo y cariño incondicional.*

## **Agradecimientos**

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de los Materiales.

Al Conacyt por la beca de maestría No. 518488 que me permitió realizar mis estudios en la UNAM y realizar mi estancia de investigación en la Universidad de Montreal.

Este proyecto fue realizado gracias al apoyo financiero otorgado por el PAPIIT, DGAPA IN218917; al proyecto PAIP 50009036.

A la Dra. Silvia E. Castillo Blum por darme la oportunidad de formar parte de su grupo de trabajo, su enorme apoyo y guía académica, le estaré siempre agradecida.

A los miembros de mi comité tutor; Dr. David Díaz y la Dra. Ma. Del Pilar Carreón, por su asesoría y continua revisión.

A los miembros del Jurado: Dra. Norah Barba, Dra. Rosa Santillán, Dra. Gabriela Díaz y al Dr. Ernesto Rivera, agradezco sus valiosos comentarios y observaciones al trabajo.

Agradezco al personal de la USAI por las técnicas realizadas; a la Q. Maricela Gutiérrez, a la M. en C. Nayeli Balbiaux, al Q. Víctor Lemus, Q. Iván Puente y a la Dra. Minerva Monroy.

Al Dr. Christian Reber por recibirme en su grupo, así como todo el apoyo y asesoría que me brindó durante mi estancia de investigación en la Universidad de Montreal.

A Nico por su colaboración con los cálculos teóricos de este proyecto y por su amistad durante mi estancia.

A mis compañeros del laboratorio 214, presentes y pasados. De verdad formamos un grupo muy unido y especial, muchas gracias por su amistad y consejos. En especial a Indira, Amaury, Jesús, Pamela, Erika, Suizo, Dany, Raúl, Ras, Emilio y Alejandro, ¡Los quiero chicos!

A Fabián por todo su apoyo con la microscopia electrónica y la técnica de DRX de polvo, pero más que nada por siempre tenerme paciencia y por su amistad.

A mis amigos de la maestría: Amauri, Carina y Elías por todas las sesiones de trabajo, así como por todas esas cenas y pláticas amenas.

A mi familia en la Ciudad de México: mis tíos, mi abuela y Adriana.

A Joe por su colaboración con los tiempos de vida y de forma más personal, gracias por todo tu cariño y apoyo, te amo.

La revisión de esta Tesis de Maestría estuvo bajo la asesoría del siguiente jurado:

<b><i>Cargo</i></b>	<b><i>Nombre</i></b>	<b><i>Adscripción</i></b>
Presidente	Dra. Norah Yolanda Barba Behrens	Facultad de Química
Primer Vocal	Dra. Silvia Elena Castillo Blum	Facultad de Química
Segundo Vocal	Dra. Rosa Luisa Santillán Baca	CINVESTAV-IPN
Tercer Vocal	Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero	Instituto de Física
Secretario	Dr. Ernesto Rivera García	Instituto de Investigaciones en Materiales

## Índice

Resumen	3
1. Introducción	4
2. Marco teórico	5
3. Antecedentes	17
4. Objetivos	27
5. Justificación	28
6. Equipo y materiales empleados	29
7. Procedimiento experimental	31
8. Resultados y discusión	34
9. Conclusiones	74
11. Referencias	76
Anexo I. Espectros IR	80
Anexo II. Espectros bidimensionales RMN	83
Anexo III. Cálculos teóricos para $L^{2-}$	85
Anexo IV. Espectro de emisión para $SmL^{2-}$ a diferentes presiones	86

## Resumen

Se llevó a cabo el diseño y síntesis de nuevos materiales con propiedades luminiscentes, para lo cual se utilizaron nanopartículas de óxidos de lantánido y un ligante heterocíclico con propiedades luminiscentes, 2,3-dihidroxiinoxalina “H<sub>2</sub>L”, como agente de superficie.

Se sintetizaron seis diferentes nanopartículas de óxidos de lantánido con los iones Nd<sup>III</sup>, Sm<sup>III</sup>, Eu<sup>III</sup>, Gd<sup>III</sup>, Tb<sup>III</sup>,<sup>IV</sup> y Dy<sup>III</sup> con dimensiones menores a 40 nm, y se les adicionó el ligante heterocíclico de forma desprotonada. Se caracterizaron los óxidos con y sin agente de superficie por medio de técnicas analíticas y espectroscópicas, tales como: análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, difracción de rayos X de polvo, espectroscopía de dispersión de energía y microscopía electrónica de transmisión. Adicionalmente, se estudiaron las propiedades ópticas de estos materiales mediante espectroscopía de absorción y emisión en la región ultravioleta-visible-infrarrojo cercano en estado sólido. De los 12 compuestos estudiados —6 óxidos de lantánido sin agente de superficie y 6 óxidos de lantánido con la adición del agente modificador de superficie—, aquellos que poseen los iones metálicos de Nd<sup>III</sup>, Sm<sup>III</sup> y Eu<sup>III</sup> exhibieron mejores propiedades luminiscentes y sensibilización por medio del ligante orgánico al ser excitados con una longitud de onda de 488 nm, láser de ión de argón a diferentes temperaturas.

Los materiales luminiscentes sintetizados en este trabajo presentan grandes posibles aplicaciones en la ciencia e ingeniería de los materiales, especialmente en la medicina.

## I. Introducción

La serie lantánida va del lantano al lutecio y se encuentra en el periodo 6 de la tabla periódica. El lantano no tiene electrones que ocupen orbitales f, pero se suelen incluir en el grupo, mientras que los demás elementos tienen los orbitales 4f parcial o totalmente llenos. <sup>[1]</sup>

Estos elementos tienen propiedades espectroscópicas debidas a transiciones  $f \rightarrow f$ , las cuales suelen ser muy débiles. Los electrones en los orbitales 4f están protegidos por las capas exteriores 5s y 5p; por lo tanto, los ligantes o contraiones no perturban de manera significativa las propiedades espectroscópicas del ión lantánido. En los compuestos de coordinación con lantánidos se han observado bandas de absorción y emisión bien definidas y finas que son características de cada ión, además de que se han encontrado variaciones significativas en las intensidades de las transiciones características de cada ión de acuerdo al ambiente químico que lo rodea. <sup>[1,2]</sup>

Se ha estudiado que, con la utilización de ciertos compuestos orgánicos con estados excitados de mayor energía al estado emisor del ión, se puede lograr la transferencia de energía del ligante al centro metálico y así mejorar la luminiscencia de los iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$  ("Efecto antena").<sup>[3]</sup>



## 2. Marco teórico

### 2.1 Luminiscencia

Los materiales son capaces de emitir luz debido a la incandescencia, la cual no depende de la naturaleza química del compuesto sino de su temperatura, además de la luminiscencia (también conocida como “luz fría”), la cual se genera por transiciones electrónicas del compuesto.

Existen diferentes tipos de luminiscencia, dependiendo de la fuente de excitación: la termoluminiscencia es un efecto consecutivo al calentamiento de la muestra, que libera energía atrapada en defectos; la fotoluminiscencia resulta de la irradiación de la muestra con fotones; la electroluminiscencia se produce al excitar la muestra por medio de una descarga eléctrica o un campo eléctrico; y la quimioluminiscencia que se presenta debido a la energía liberada por una reacción química.<sup>[3]</sup>

En este trabajo se estudiará la fotoluminiscencia debida a transiciones  $f \rightarrow f$ . En lo sucesivo se le llamará solamente “luminiscencia”.

Dependiendo del mecanismo de emisión, la luminiscencia se puede dividir en dos procesos: fluorescencia (permitida por espín y “rápida”) y fosforescencia (prohibida por espín y “lenta”).

La absorción de luz lleva a la ocupación de estados mediante una transición permitida por espín; en el caso de la fluorescencia, se da una emisión radiativa entre este estado excitado y el estado basal con la misma multiplicidad, mientras que en la fosforescencia se da un entrecruzamiento de sistemas, una conversión

desde el estado excitado inicial a otro estado excitado de diferente multiplicidad. La extinción radiativa de este estado excitado al estado fundamental está prohibida por espín. El acoplamiento espín-órbita permite el entrecruzamiento de sistemas, relajando la regla de selección de espín y permitiendo la emisión.<sup>[4]</sup>

Ambos mecanismos se representan a continuación con el diagrama de Jablonski:

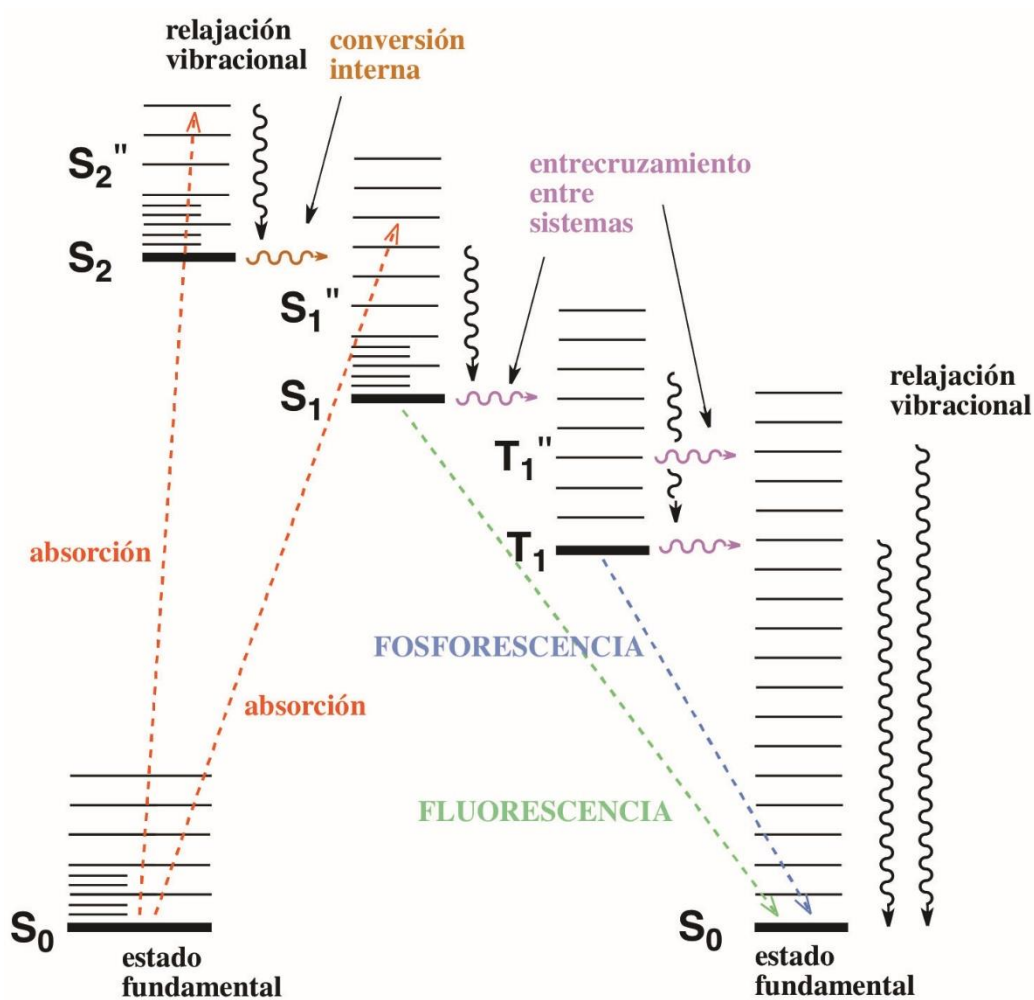


Figura 1. Diagrama de Jablonski<sup>[5]</sup>

## 2.2 Lantánidos

La serie lantánida va del lantano al lutecio y se encuentra en el periodo 6 de la tabla periódica. El lantano no tiene electrones ocupando orbitales f, pero se le suele incluir en el grupo, mientras que los demás elementos tienen los orbitales 4f parcial o totalmente llenos.

Tanto el radio atómico como el iónico de los lantánidos disminuye conforme se avanza en la serie, lo cual se conoce como “contracción lantánida”.

El estado de oxidación predominante de los lantánidos es 3+, aunque el Ce, Pr y Tb forman compuestos tetravalentes estables, y el Sm, Eu, Tm e Yb pueden formar especies divalentes estables. Suelen tener números de coordinación altos, generalmente entre 6 y 12, aunque en algunas ocasiones se encuentran entre 2 y 4. La geometría de la esfera de coordinación se determina por factores estéricos de los ligantes más que por el campo cristalino. Los lantánidos prefieren ligantes con átomos donadores duros, como el O y el F.<sup>[1,6]</sup>

La serie lantánida tiene como propiedades espectroscópicas transiciones  $f \rightarrow f$ , las cuales suelen ser muy débiles pues están prohibidas por la regla de selección de paridad y algunas por la de espín. Los electrones en los orbitales 4f están protegidos por las capas exteriores 5s y 5p, por lo tanto, los electrones de los orbitales 4f no participan en la formación del enlace.

Este hecho les confiere propiedades espectroscópicas únicas a los iones lantánidos, pues los ligandos o contraiones que son parte de su ambiente químico pueden modificar sus propiedades luminiscentes, sin formar parte de ellas. Cada ión lantánido tiene una serie de transiciones características que corresponden a

sus niveles energéticos propios; las interacciones débiles de los electrones de los orbitales 4f con los contraiones dan como resultado desdoblamientos de campo pequeños, por lo cual presentan efectos insignificantes de campo-cristalino.

Los compuestos que poseen estos elementos presentan propiedades luminiscentes con bandas de absorción y emisión resueltas y finas.<sup>[1,3]</sup>

Es común encontrar los iones lantánidos en sales hidratadas, y cuando se encuentran ligados a grupos –OH se desactivan los estados excitados de los centros metálicos por emisiones no radiativas. Se ha estudiado que con la utilización de ciertos compuestos orgánicos con estados excitados mayores al estado emisor del ión se puede lograr la transferencia de energía del ligante al centro metálico y así mejorar la luminiscencia de los iones Ln<sup>III</sup> (“Efecto antena”).<sup>[1]</sup>

## **2.3 Propiedades espectroscópicas de los iones lantánidos**

Los iones lantánidos presentan tres tipos de transiciones electrónicas: transiciones intraconfiguracionales 4f-4f (finas), transiciones interconfiguracionales 4f-5d (más anchas que las f-f) y transiciones anchas debidas a transferencias de carga.

Estas transiciones están regidas por reglas de selección: la regla de selección de paridad de Laporte indica que los estados con la misma paridad no pueden estar conectados por transiciones de dipolo eléctrico (“DE”); por lo tanto, las transiciones f-f están prohibidas por este mecanismo. No obstante, cuando el ión lantánido está bajo la influencia del campo del ligante, las interacciones no centrosimétricas permiten el mezclado de los estados electrónicos de paridad opuesta con los de

los orbitales 4f, lo cual relaja la regla de selección y la transición se vuelve parcialmente permitida. A esto se le conoce como una transición de dipolo eléctrico inducido. Las transiciones de dipolo magnético (“DM”) están permitidas, pero su intensidad es débil; cuando se trata de transiciones 4f-4f, suelen tener intensidad del mismo orden de magnitud que las transiciones de DE inducido. Las transiciones cuadrupolares también están permitidas por paridad, pero suelen ser mucho más débiles que las DM y por lo tanto no se observan con regularidad. Algunas transiciones de DE son altamente sensibles a cambios pequeños en el ambiente del Ln<sup>III</sup> y se les denomina hipersensitivas.<sup>[7,8]</sup>

Además de la regla de selección de paridad, se utiliza la regla de selección de espín, la cual requiere que no haya un cambio de multiplicidad de espín para cualquiera de los tres mecanismos.<sup>[7]</sup> Las reglas de selección se derivan de diversas hipótesis, las cuales no siempre se cumplen al cien por ciento en la realidad. Por lo tanto, se debe considerar que una transición “prohibida” es de baja probabilidad y una “permitida” es de alta probabilidad.

Las transiciones 4f-5d aparecen a alta energía y solo se observan comúnmente en Ce<sup>III</sup>, Pr<sup>III</sup>, Tb<sup>III</sup> y Eu<sup>II</sup>. Sus espectros son difíciles de interpretar, pues se debe considerar el desdoblamiento de los orbitales 4f y el de campo cristalino de los 5d. Son transiciones anchas, intensas y con desplazamientos de Stokes grandes.<sup>[3,7]</sup>

El tiempo de vida y el rendimiento cuántico Q son parámetros de caracterización importantes de la emisión de luz de los Ln<sup>III</sup>.<sup>[3]</sup>

$$Q = \frac{\text{número de fotones emitidos}}{\text{número de fotones absorbidos}}$$

La configuración electrónica de los iones lantánido trivalentes  $4f^n$  ( $n=0-14$ ) genera una gran cantidad de niveles electrónicos, los cuales son descritos por tres números cuánticos: S, L y J. Estos están desdoblados débilmente por efectos de campo eléctrico del ligante en un orden de  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[3]</sup>

Los términos de Russell-Saunders clasifican los estados de los átomos polielectrónicos según su energía, y cada término corresponde a un nivel de energía:

$$2S+1L_J$$

Aquí, L representa el momento angular orbital total expresado mediante la letra correspondiente a su valor (S, P, D, F...), y  $2S+1$  es la multiplicidad total del momento angular de espín.<sup>[9]</sup> Cada uno de estos términos se divide en varios niveles de J debido al acoplamiento espín-orbita.

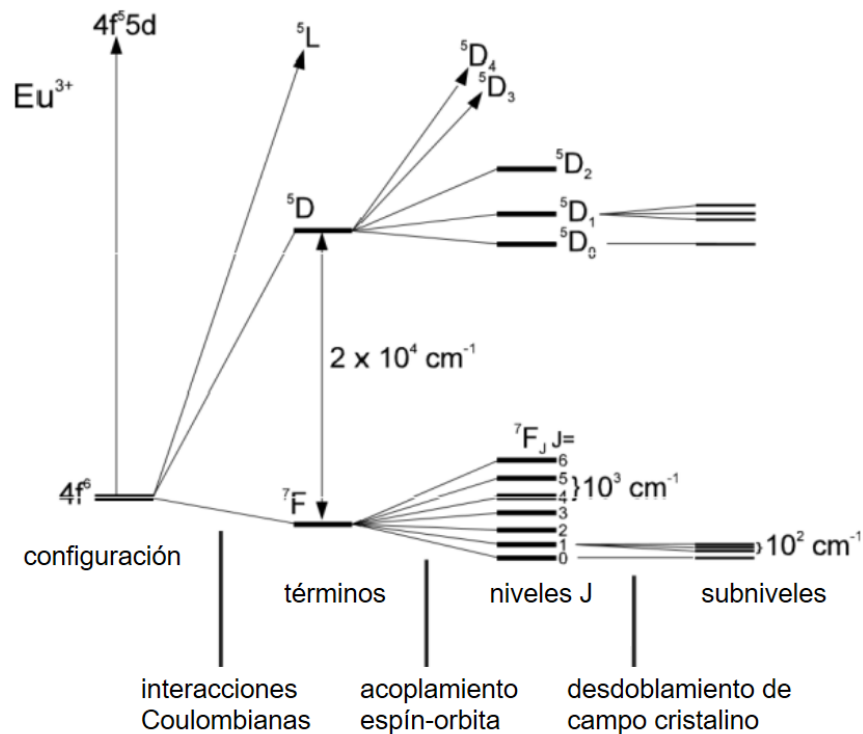


Figura 2. Diferentes niveles energéticos del  $\text{Eu}^{III}$  ( $4f^6$ )<sup>[8]</sup>

La primera sinopsis de los niveles de energía de los orbitales 4f de los lantánidos trivalentes en las regiones de IR, visible y UV fue hecha por G.H.Dieke en 1960. Debido a la influencia casi despreciable del ambiente químico en los niveles de energía, el diagrama es aplicable a los  $\text{Ln}^{\text{III}}$  en cualquier compuesto. Ver figura 3.

[8,10]

x 1000 cm<sup>-1</sup>

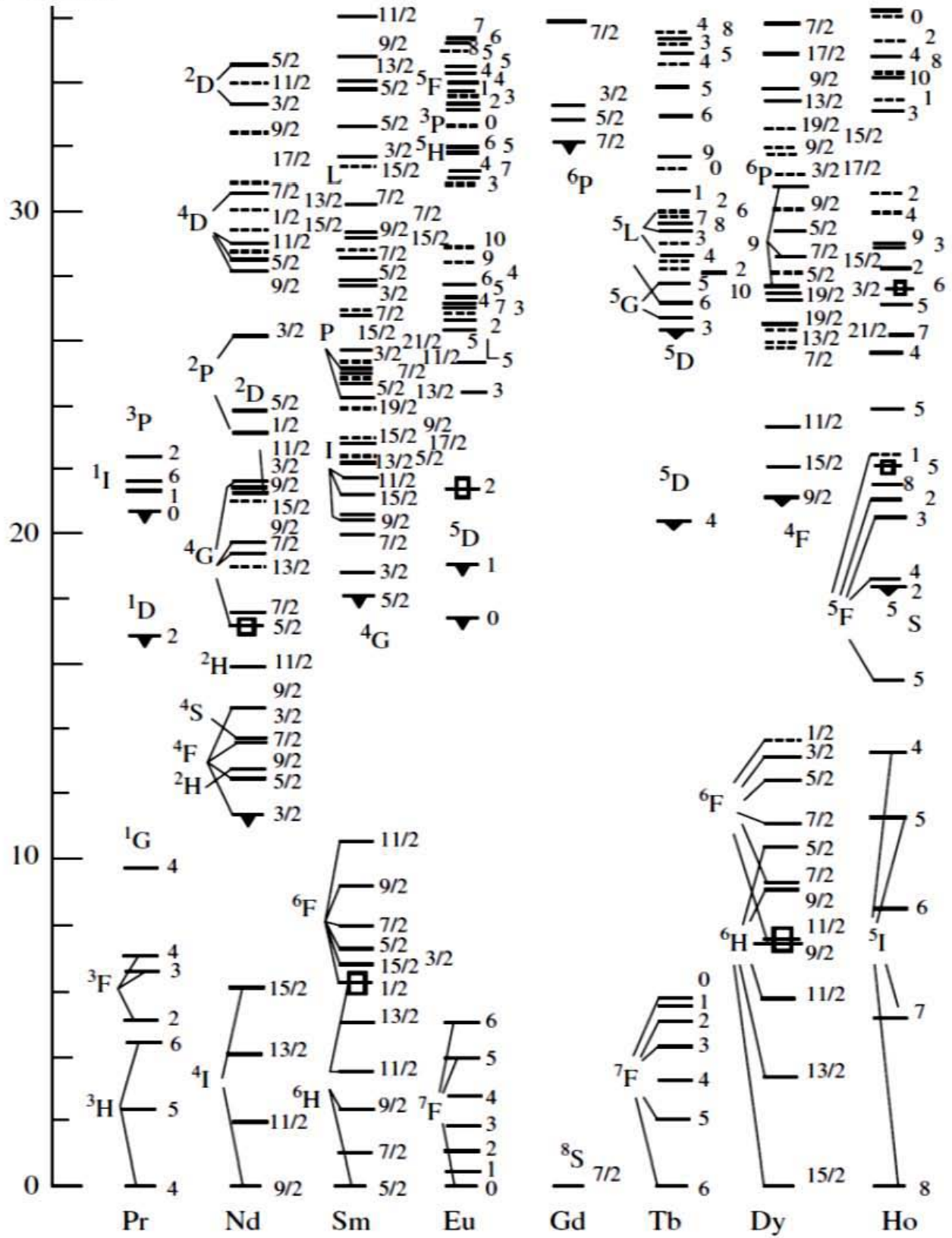


Figura 3. Diagrama Diecke<sup>(10)</sup>



## 2.4 Efecto antena

Aunque el proceso de luminiscencia de los iones lantánidos puede ser eficiente, la excitación directa de los niveles  $4f$  rara vez generará un material altamente luminiscente, ya que estos iones presentan absorción limitada al excitar dichos niveles  $4f$  ( $0.1-10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Absorción débil se traduce en emisión débil. Este problema de absorción de luz puede ser superado por medio del “efecto antena”. En 1942, Weissman descubrió que se puede observar luminiscencia intensa proveniente de estos metales en complejos con ligantes orgánicos al excitar la banda de absorción de dicho ligante. Gracias a las bandas de absorción intensas de los cromóforos orgánicos, se puede absorber mayor cantidad de luz, la cual es transferida al ión metálico por transferencia de energía intramolecular.<sup>[3]</sup>

El mecanismo de transferencia de energía del ligante orgánico al ión lantánido más comúnmente aceptado es el propuesto por Crosby y Whan; al irradiar con luz ultravioleta, se excita el ligante a un nivel vibracional del primer estado singulete excitado ( $S_1 \leftarrow S_0$ ), la molécula pasa por una conversión interna inmediata al nivel vibracional de  $S_1$  más bajo, y entonces el estado excitado se puede desactivar radiativamente al estado basal ( $S_1 \rightarrow S_0$ , fluorescencia) o pasar por un entrecruzamiento de sistema no radiativo del estado singulete al triplete ( $S_1 \rightarrow T_1$ ). Es posible desactivar el estado triplete radiativamente al estado basal  $S_0$  a través de la transición prohibida por spin  $T_1 \rightarrow S_0$  (fosforescencia). Alternativamente, el complejo también puede experimentar una transición no radiativa del estado triplete del ligante a un estado excitado del ión lantánido. Después de este proceso de excitación indirecta por transferencia de energía, el ión lantánido es capaz de experimentar una transición radiativa a un estado  $4f$  más bajo y así presentar la

fotoluminiscencia de bandas finas que es característica de esta serie, o puede ser desactivado por procesos no radiativos. Los estados energéticos de los iones lantánidos que presentan luminiscencia son denominados “niveles resonantes”. Si el ión lantánido es excitado a un nivel no emisor, la energía de excitación se disipa por procesos no radiativos hasta que se alcanza un nivel resonante.<sup>[11]</sup>

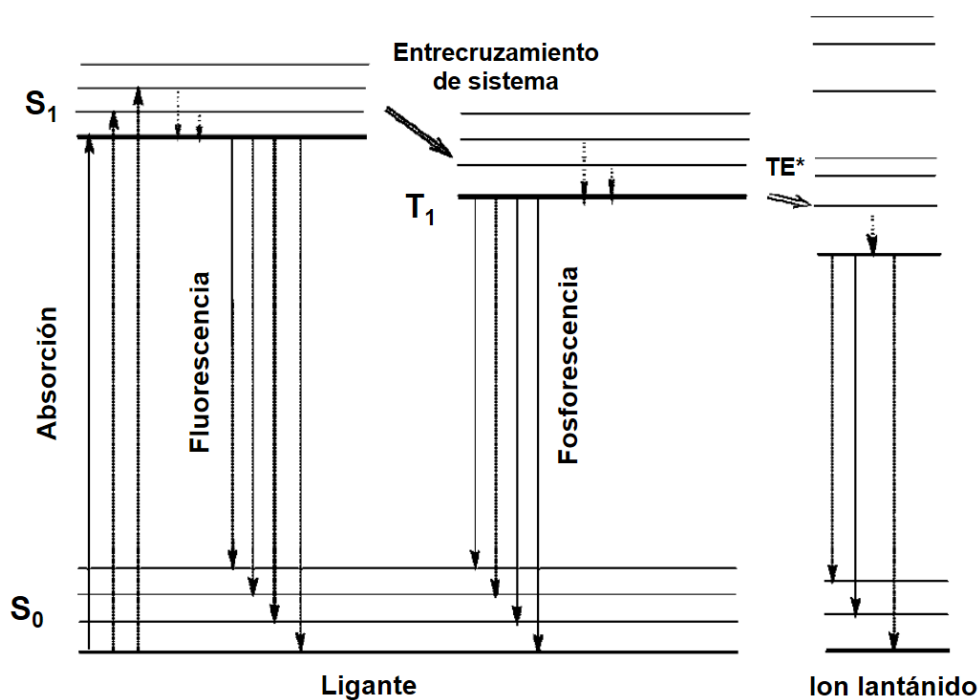


Figura 4. Mecanismo de transferencia de energía. ( $TE^*$ =Transferencia de energía)<sup>[11]</sup>

Para que los ligantes orgánicos funcionen como sensibilizadores de la luminiscencia es importante obtener un acoplamiento óptimo entre los estados electrónicos excitados del ligante y los estados emisivos del ión lantánido. Para el  $Eu^{III}$  y el  $Tb^{III}$  se ha reportado que el *gap* energético ideal está entre 2000 y 4000  $cm^{-1}$ .<sup>[12]</sup>

La principal causa de la desactivación no radiativa de los iones lantánidos es por acoplamiento vibracional con las moléculas de ligante y disolvente.

Kleinerman propuso un mecanismo de transferencia de energía directo del estado excitado  $S_1$  a los estados energéticos del ión metálico, pero este proceso no es eficiente debido al corto tiempo de vida del estado excitado del singulete. Se ha observado excitación por este mecanismo para  $Tb^{III}$  y  $Eu^{III}$ .<sup>[11]</sup>

Aparte de cumplir con el “efecto antena” de transferencia de energía, el ligante proporciona la formación de un escudo rígido y protector para reducir al mínimo la emisión no radiativa.

Para la formación de complejos con iones lantánido y ligantes orgánicos, encontramos que por sus altos números de coordinación los iones lantánidos prefieren ligantes donadores aniónicos polidentados —carboxilatos, amidas, alquilamidas—, así como ligantes heterocíclicos —piridina, pirazoles o bencimidazoles.<sup>[1-3]</sup>

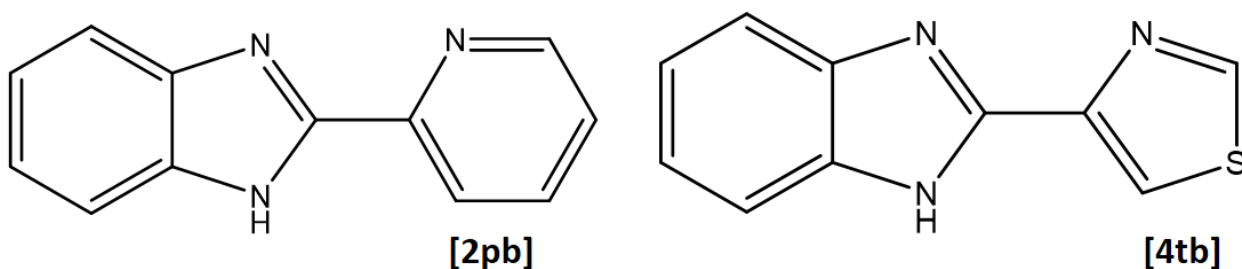


Figura 5. Ligantes heterocíclicos: 2pb [2-(2-piridil) bencimidazol] y 4tb [2-(4-tiazolil) bencimidazol]

Se suele buscar que estas especies absorban en el ultravioleta para que los compuestos sintetizados emitan en el visible y así poder darles aplicaciones biológicas y electrónicas. Además, es importante mencionar que no deben estar coordinadas al metal para que se dé el efecto antena, solo estar próximos.

## 2.5 Nanocristales

Las nanopartículas son cero-dimensional, lo que significa que poseen medidas nanométricas en sus tres dimensiones. El diámetro de las nanopartículas puede variar desde 1 a 100 nm. Las partículas de este régimen nanométrico de diámetro presentan características inusuales para aquellas de la misma especie en escala macro. A tamaños pequeños, las propiedades varían irregularmente y son específicas de cada tamaño. A tamaños mayores (aproximadamente aquellas >20-50 nm, depende del material), se empieza a observar una dependencia proporcional entre el tamaño y la variación de las propiedades. Las propiedades de las nanopartículas que dependen del tamaño son las electrónicas, ópticas, magnéticas y químicas. Las nanopartículas pueden ser amorfas o cristalinas, y estas últimas pueden ser mono- o policristalinas. Las nanopartículas cristalinas son llamadas nanocristales y se suelen obtener como dispersiones coloidales. Un factor clave que les da estabilidad a los nanocristales es la presencia de un ligante protector, una capa de especies adsorbidas en la superficie de las partículas que evita su agregación.

Los nanocristales tienen una alta fracción de su número total de átomos en la superficie. La fracción disminuye a menos de 1% cuando el número total de átomos es del orden de  $10^7$ , lo cual para un metal correspondería a un tamaño de diámetro de partícula de alrededor de 150 nm.<sup>[13]</sup>

### 3. Antecedentes

Los sesquióxidos de lantánidos han sido de interés debido a su relevancia tanto científica como tecnológica. Exhiben varias formas polimórficas con estructuras cúbicas, monoclinicas y hexagonales a diferentes condiciones, por lo que sus transformaciones de fase han sido estudiadas ampliamente por espectroscopía Raman a diferentes presiones y temperaturas.<sup>[14-16]</sup>

El estado de oxidación del ión lantánido en los óxidos  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  es trivalente  $\text{Ln}^{\text{III}}$ , salvo por el Ce y el Tb, los cuales se oxidan con una configuración tetravalente. Por su parte, el óxido de terbio ocurre como  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  y se transforma a  $\text{TbO}_2$  bajo atmósfera de oxígeno.

En lo que se refiere a la estructura cristalográfica de estos compuestos, a temperatura y presión ambiente existen como fase hexagonal (usualmente en el grupo espacial  $P3m1$ ), monoclinica (generalmente  $C2/m$ ) y cúbica ( $Ia3$ ).<sup>[17-18]</sup>

De forma nanoestructurada, los sesquióxidos de iones lantánidos han mostrado potencial para una variedad de aplicaciones posibles, incluyendo celdas de combustible, dispositivos emisores de luz en estado sólido como sensores luminiscentes en inmunoensayos, catálisis, y como materiales luminiscentes de alta eficiencia para displays, entre otros.<sup>[11]</sup>

Se han sintetizado nanopartículas de óxidos de lantánidos por diferentes métodos químicos —como sol-gel, coloidal, condensación gas-fase—, así como por métodos físicos. A continuación se muestran algunos de los trabajos realizados.

En el departamento de Ciencia de Ingeniería de la Universidad de Oxford, Inglaterra <sup>[19]</sup>, se sintetizaron nanopartículas cúbicas de óxido de europio con

tamaños que variaban de 2 a 40 nm por un método coloidal-precipitación. Los nanocristales se cubren con óxido de trioctilfosfina (TOPO), el cual actúa como un agente superficial que evita la aglomeración de partículas y que se unan a la superficie otras especies que puedan apagar la luminiscencia por recombinaciones no radiativas dadas las interacciones eléctricas de la misma.

La síntesis se lleva a cabo a temperatura ambiente; se agrega la misma cantidad de una solución  $5 \times 10^{-3} \text{M}$  de TOPO a una solución  $5 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en metanol, se agita la reacción por 10 min y después se precipitan los nanocristales debido a la adición de una solución  $5 \times 10^{-2} \text{M}$  de NaOH en metanol. Las propiedades deshidratantes del alcohol dan como resultado la formación de óxido.

Se examinaron los nanocristales por medio de HRTEM (Figura 6) y se determinó la estructura por análisis de patrones SAD (difracción de área seleccionada).

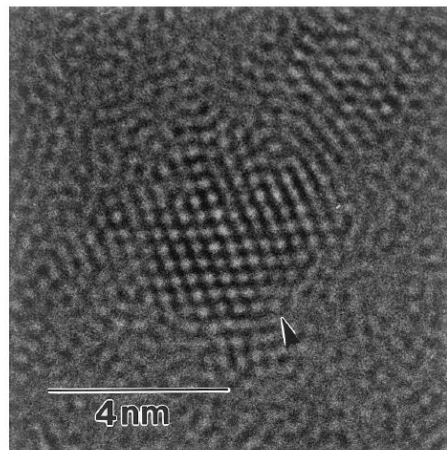


Figura 6. HRTEM nanocrystal de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ <sup>[19]</sup>

En la figura 7 se muestra el espectro de absorción (UV-Vis), se observan dos bandas anchas en 230 y 275 nm, las cuales corresponden a las transiciones del estado basal  $^7\text{F}_0$  al estado de transferencia de carga debido a la interacción Eu-O, y absorciones débiles entre 350-410 nm debido a la absorción 4f-4f.

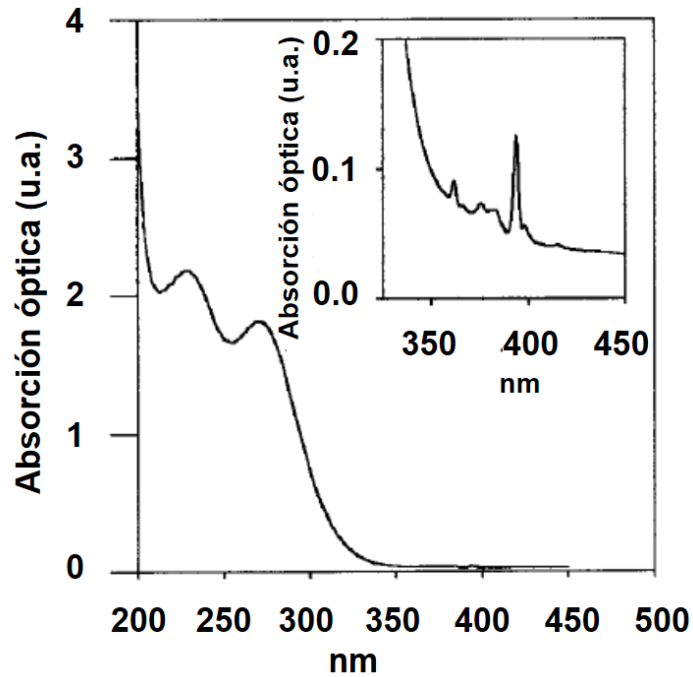


Figura 7. Espectro de absorción de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ <sup>[19]</sup>

El compuesto exhibe la luminiscencia roja característica de las transiciones del ión  $\text{Eu}^{\text{III}}$  (Figura 8). Se observó que la eficiencia de la luminiscencia aumenta por un factor de 5, cuando el tamaño de la partícula es menor a 10 nm.<sup>[19]</sup>

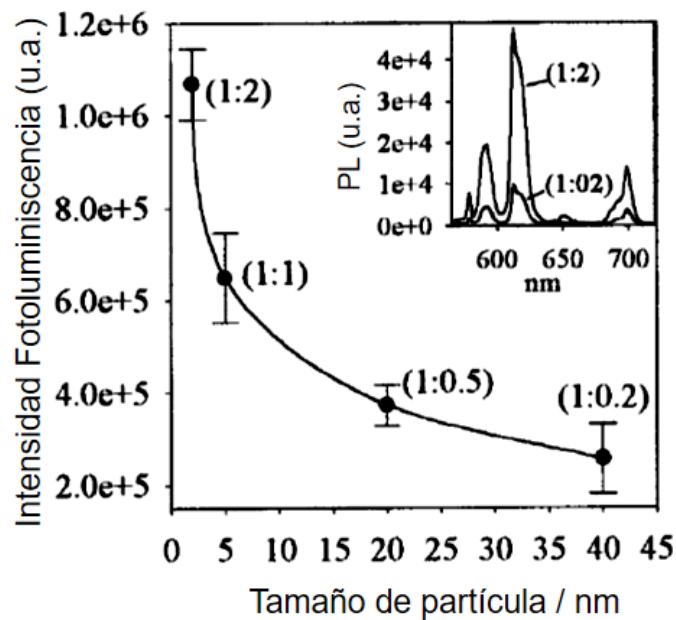


Figura 8. Dependencia del tamaño de partícula con respecto a la intensidad luminiscente

En 2003 en la Universidad de Lyon <sup>[20]</sup>, se introdujo un método para la síntesis de nanopartículas luminiscentes —óxidos de lantánido con dimensiones promedio de 2 a 5 nm— mediante la precipitación directa a partir de soluciones polialcohólicas con punto de ebullición alto.

Se utilizó como precursor cloruro del ión lantánido deseado,  $\text{LnCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  con  $\text{Ln} = \text{Eu, Tb, Nd, Gd o Y}$ , se disolvió en dietilenglicol a una concentración de 0.2 mol/L a 140°C; luego se le agregó agua e hidróxido de sodio a una relación de 2 mol de  $\text{H}_2\text{O}$  por 0.2 mol NaOH por cada litro de solución, y se llevó la mezcla a 180°C. Se obtuvieron suspensiones de partículas dispersas en disolvente orgánico, las cuales fueron estables por semanas.

Se formaron nanopartículas esféricas con dimensiones de 2 a 5 nm y se compararon los sesquióxidos con nanopartículas de Gd e Y dopadas con Eu, Tb y Nd.<sup>[20]</sup>

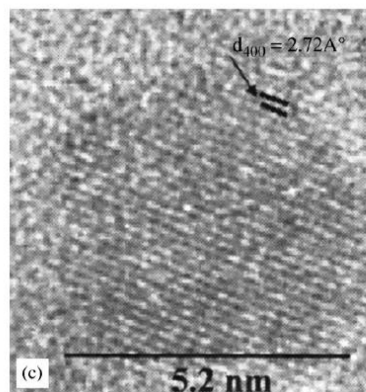


Figura 9. Nanopartícula de neodimio

A continuación, se muestra una gráfica (Figura 10) en la que se compara el espectro de emisión de nanopartículas de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{\text{III}}$  a diferentes concentraciones de dopaje (1, 5 y 10%) (a) y  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (b). Se puede observar que, aunque la concentración de  $\text{Eu}^{\text{III}}$  en la solución del óxido de europio es 10 veces mayor que



en la solución donde el catión se encuentra como dopante, la eficiencia de emisión del óxido de europio es aproximadamente un tercio del compuesto dopado.

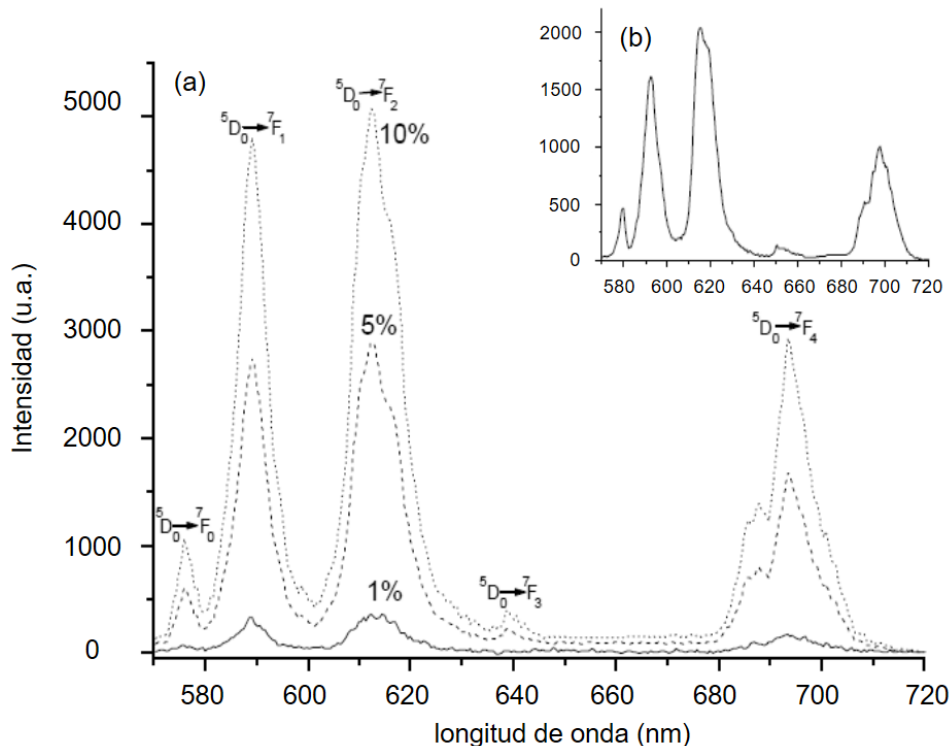


Figura 10. Espectro de emisión de Eu<sup>III</sup> en una matriz de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) y como Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) [20]

En lo que se refiere a nanopartículas de lantánidos con agentes de superficie orgánicos que funcionan como sensibilizadores o desensibilizadores de la luminiscencia, encontramos que esta área está enfocada más que nada a nanopartículas de polímeros de coordinación (monómeros unidos mediante enlaces de coordinación) y su uso como detectores biológicos. [21-26]

Se escogió el trabajo de Yonghai Song y col. para mostrar el efecto antena en nanopartículas de lantánido pues compara la luminiscencia de las nanopartículas primarias con las finales que contienen el ligante y se observa muy claramente el efecto antena (Ver figura 14). En 2014, este grupo de trabajo obtuvo

nanopartículas de polímeros de coordinación (CPNPs) con lantánidos. Usaron fenilalanina, terbio ( $Tb^{III}$ ) y ácido carboxifenilborónico (CPBA) para obtener “Phe/Tb-CPBA CPNPs”, con el propósito de obtener un compuesto con respuesta específica a la presencia de  $H_2O_2$ . Primero se sintetizó el compuesto de coordinación Phe/Tb nanoparticulado mediante un método solvotermal, y el producto fue lavado con etanol. Posteriormente, se dispersó el Phe/Tb CPNPs en etanol con agitación y se le agregó gota a gota CPBA en disolución y en exceso; se dejó reaccionar bajo agitación por 12 h a temperatura ambiente, y los productos fueron recolectados por centrifugación. Se lavaron varias veces los precipitados con etanol.<sup>[27]</sup>

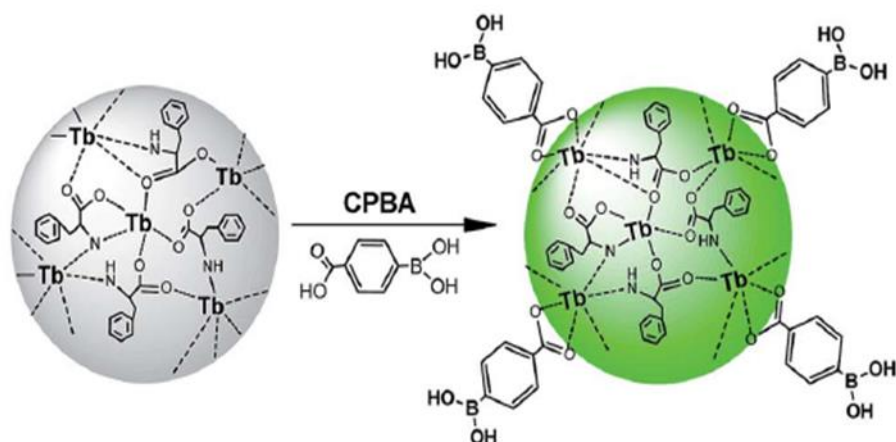


Figura 11. Esquema de coordinación de los CPBA <sup>[27]</sup>.

El compuesto nanoparticulado se examinó por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), a través de la cual se observó un tamaño promedio de 670 nm y una morfología esférica para Phe/Tb. No se observaron cambios significativos en el tamaño y morfología del producto al agregarse el agente superficial CPBA.

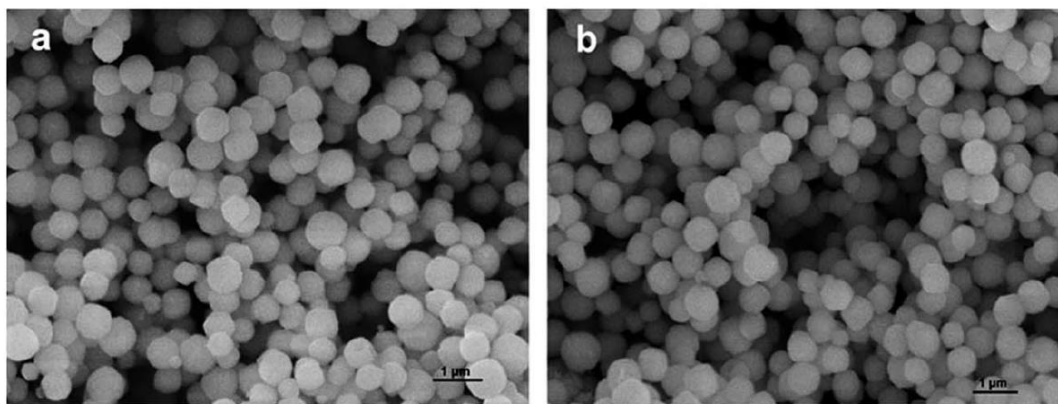


Figura 12. SEM de los compuestos Phe/Tb (a) y CPBA (b) <sup>[27]</sup>

Para verificar la coordinación con el CPBA y el Phe/Tb, se utilizó FTIR y se encontraron dos vibraciones en  $1385\text{ cm}^{-1}$  B-O y  $1410\text{ cm}^{-1}$  C-B que pertenecen del CPBA.

En la figura 13 se muestra el espectro de absorción de los compuestos utilizados en este trabajo, y posteriormente en la figura 14 el espectro de emisión.

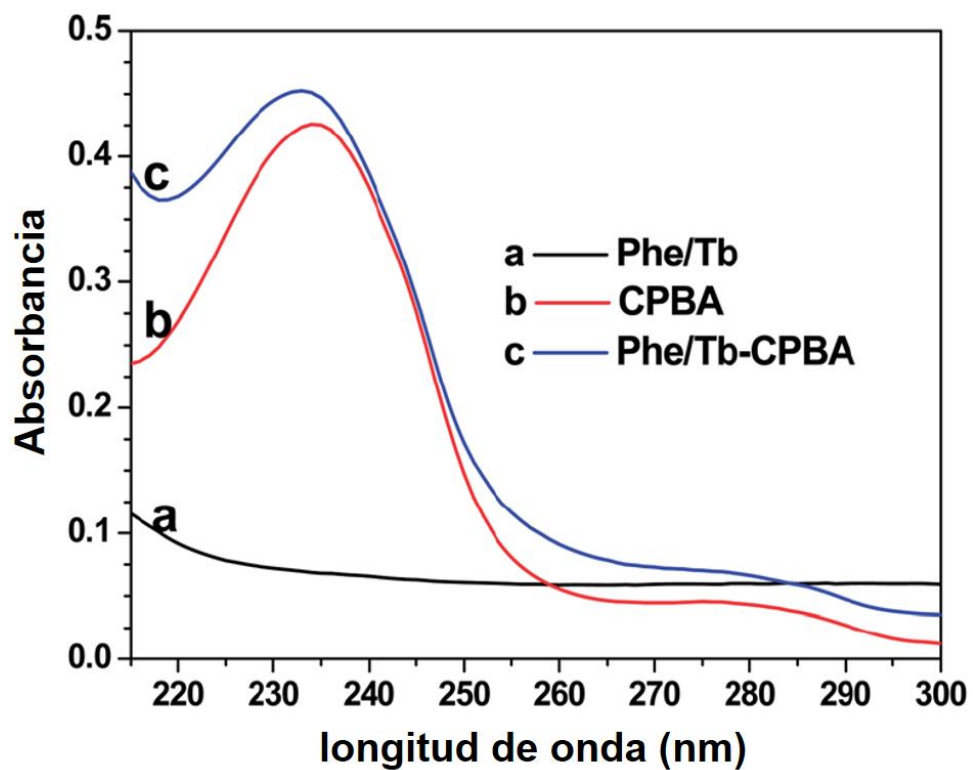


Figura 13. Espectro de absorción en disolución <sup>[27]</sup>.

La luminiscencia exhibida por las nanopartículas de Phe/Tb es muy débil, lo cual se puede atribuir a moléculas de agua coordinadas en la superficie. Para el compuesto Phe/Tb-CPBA se observa una fuerte fluorescencia que puede ser asignada a transiciones características del Tb<sup>III</sup>. Este resultado muestra no sólo que el ácido 4-carboxifenilborónico se encuentra coordinado con Tb en la superficie de las nanopartículas de Phe/Tb, sino también que actúa como sensibilizador de la fluorescencia del metal.

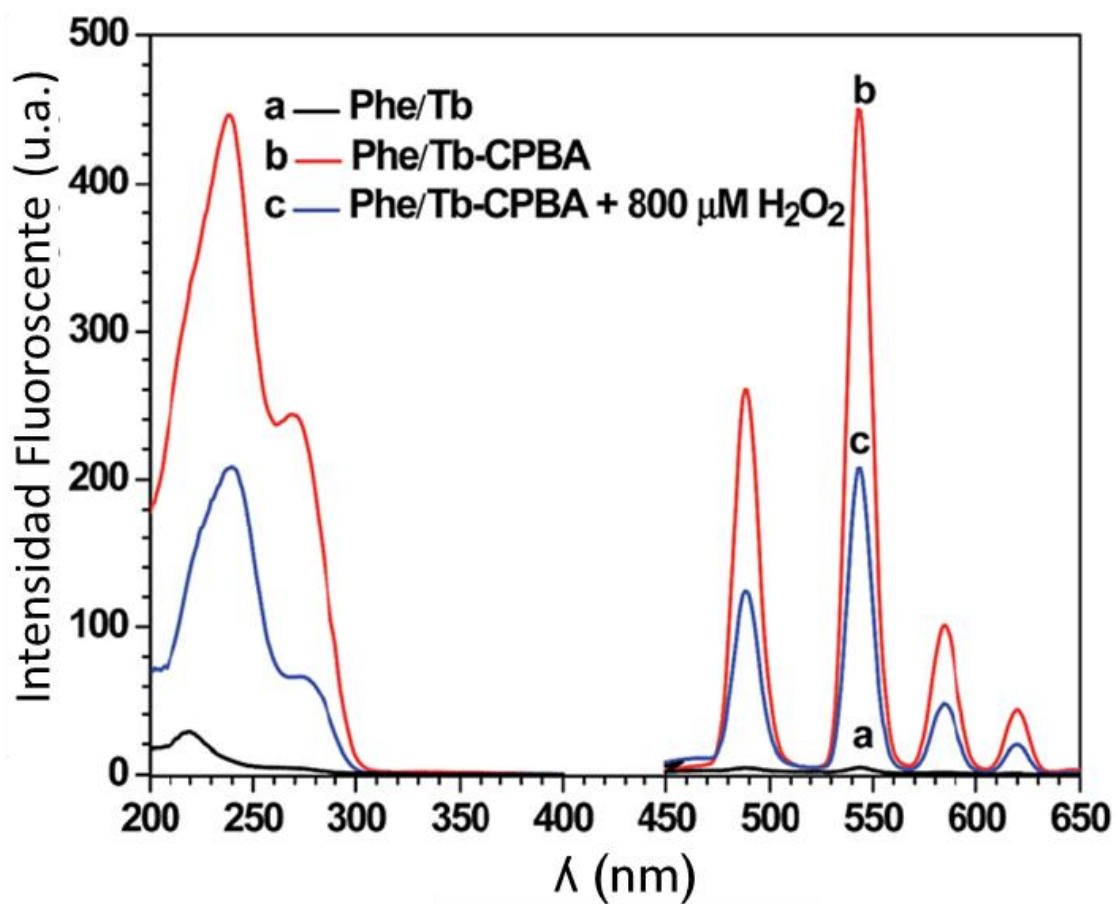


Figura 14. Espectro de emisión [27]

En este proyecto de maestría, se utilizó como agente modificador de superficie la 2,3-dihidroxiquinolina de forma desprotonada. Este es un compuesto heterocíclico que contiene un anillo de benceno y un anillo de pirazina, y se sintetiza por condensación de ortodiaminas.<sup>[28]</sup>

Los derivados de quinolina han sido estudiados en los últimos años debido a sus propiedades biológicas y aplicaciones farmacéuticas, ya que tienen actividad como compuestos anticáncer, antibacteriales y antitumorales. Además, los derivados de la quinolina son considerados ligantes versátiles y se han utilizado en la química de coordinación de polímeros.<sup>[28-30]</sup>

Se ha encontrado que, en estado sólido, la 2,3-dihidroxiquinolina suele existir de forma ceto, más que en la forma hidroxilo. En solución, las dihidroxiquinolinas existen en un equilibrio con los tautómeros que tienen uno o dos grupos hidroxilo. Este tautomerismo ocurre por medio de transferencia de hidrógeno rápida entre los átomos de nitrógeno y oxígeno.<sup>[31]</sup>

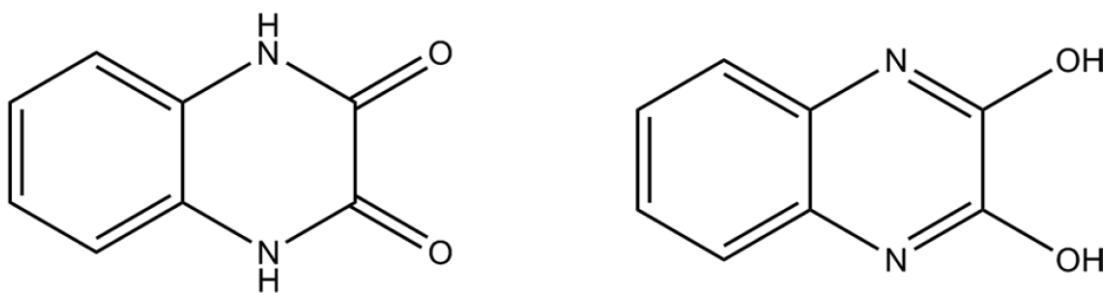


Figura 15. Formas tautoméricas comunes del 1,4 dihidroxiquinolina.<sup>[31]</sup>

Existen diversos artículos que describen la síntesis de compuestos de quinolina y su estructura, pero no se encuentra mucho en la literatura sobre su comportamiento como ligante en la química de coordinación. Se han reportado complejos mononucleares de Fe<sup>III</sup> y Ru<sup>II</sup> y polímeros de coordinación de Cu<sup>II</sup>, Cd<sup>II</sup>.

En todos estos compuestos, salvo por el reportado con Cd<sup>II</sup>, encontramos el ligante de forma doblemente desprotonada: 2,3-quinoxalinato.<sup>[28, 29 y 32-34]</sup>

En 2011, Ling Shi y col. sintetizaron el primer compuesto de polímero de coordinación con el ligante 1,4-dihidro-2,3-quinoxalinadiona en su forma neutra con Cd<sup>II</sup> y estudiaron sus propiedades luminiscentes a temperatura ambiente. Tanto el compuesto de coordinación [Cd(H<sub>2</sub>qdione)Cl<sub>2</sub>]<sub>n</sub> como el ligante por si solo presentaron fluorescencia azul alrededor de los 420 nm.<sup>[29]</sup>

## 4. Objetivos

### 4.1 Objetivo general

Sintetizar y estudiar las propiedades luminiscentes de nuevos materiales de óxidos de lantánido (III) nanoestructurados con un agente protector de superficie orgánico que modifique las propiedades luminiscentes de los compuestos.

### 4.2 Objetivos particulares

- Sintetizar y caracterizar óxidos de lantánidos nanoestructurados de Nd<sup>III</sup>, Sm<sup>III</sup>, Dy<sup>III</sup>, Tb<sup>III</sup>, Eu<sup>III</sup> y Gd<sup>III</sup>.
- Sintetizar y caracterizar el compuesto orgánico 2,3-dihidroxiquinolina.
- Agregar 2,3-dioxiquinolinato como agente de superficie a las nanoestructuras de los óxidos de lantánido.
- Caracterizar los compuestos con agente modificador de superficie.
- Estudiar las propiedades luminiscentes en sólido de los compuestos nanoestructurados con y sin agente protector de superficie mediante espectroscopía de absorción y emisión.

## 5. Justificación

Los iones lantánidos poseen propiedades luminiscentes propias, las cuales pueden ser propiciadas o apagadas según el entorno químico.

En la literatura se ha reportado ampliamente el uso de ligantes orgánicos en compuestos de coordinación con lantánidos para dar lugar al llamado efecto antena y así mejorar las propiedades luminiscentes de estos iones metálicos. Así

mismo, se han estudiado las diferencias en sus propiedades en compuestos a escala macrométrica y nanométrica, y se ha observado un cambio en la intensidad y las transiciones sensibilizadas.

En este proyecto se busca trabajar con ambos aspectos —tamaño y agentes modificadores de superficie— para la obtención de nuevos materiales con importantes propiedades luminiscentes.



## 6. Equipo y materiales empleados

Los reactivos utilizados fueron comprados a Sigma-Aldrich y se emplearon sin previa purificación.

Los equipos utilizados para las mediciones y análisis fueron los siguientes:

<b>ANÁLISIS</b>	<b>EQUIPO</b>	<b>UBICACIÓN</b>
<b><i>Análisis elemental</i></b>	Instruments EA 1108 (CHNS-O)	Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación. UNAM, Edificio Mario Molina.
<b><i>FTIR</i></b>	Perkin Elmer FTIR 1605 en una ventana de 4000 a 400 $\text{cm}^{-1}$	Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación. UNAM, Edificio Mario Molina.
<b><i>Resonancia magnética nuclear</i></b>	VNMRS de Varian 400 MHz	Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación. UNAM, Edificio Mario Molina.
<b><i>Difractómetro de RX de polvo</i></b>	Bruker D2 PHASER, fuente de cobre, detector: Lynxeye	Laboratorio 213. UNAM, Facultad de Química, edificio B, Departamento de Química Inorgánica
<b><i>UV-VIS (solución)</i></b>	Agilent 8453 Value Analysis UV-Visible System	Laboratorio 214. UNAM, Facultad de Química, edificio B, Departamento de Química Inorgánica
<b><i>Emisión (estado sólido)</i></b>	Espectrofotómetro InVia acoplado a un microscopio Leica. Las mediciones	Université de Montréal, Département de Chimie

---

dependientes de la temperatura fueron  
obtenidas utilizando un micro Linkam.

---

**UV-VIS (estado sólido)** Espectrofotómetro Cary 6000i Uv-Vis- NIR de Varian con una ventana de 200 a 1200 nm  
Université de Montréal,  
Département de Chimie

---

**RAMAN** Espectrofotómetro InVia acoplado a un microscopio Leica.  
Université de Montréal,  
Département de Chimie

---

**SEM** Microscopio Jeol JSM-5900-LV, EDS Oxford ISIS  
Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación. UNAM,  
Edificio Mario Molina.

---

**TEM** Microscopio Jeol, modelo 2010, a 120Kv y 200Kv  
Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación. UNAM,  
Edificio Mario Molina.

---

## 7. Procedimiento experimental

### 7.1 Síntesis del 2,3-dihidroxiquinoxalina (“H<sub>2</sub>L”)

En un matraz bola de fondo redondo de 250 mL se adicionaron 2.373 g de o-fenildiamina, 2.433 g de ácido oxálico y una solución de HCl 5N, y se calentó la reacción a reflujo con agitación por 2 horas. Concluido el tiempo de reacción, se obtuvo un sólido cristalino blanco en forma de agujas, el cual fue filtrado y lavado con agua desionizada, y posteriormente se dejó secar a vacío por 12h.

Se obtuvo un rendimiento de 83% (2.95 g). Análisis elemental para C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>•(HCl)<sub>0.05</sub> (experimental/ **calculado**): 58.7/**58.6** %C, 3.28/**3.72** %H, 17.11/**17.08** %N.

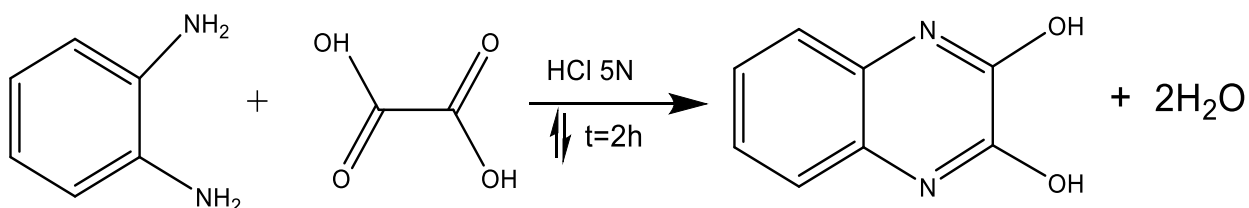


Figura 16. Esquema de síntesis del ligante H<sub>2</sub>L.

### 7.2 Método general de síntesis para los óxidos de lantánido nanoestructurados

Se utilizó un método sol-gel para la síntesis de los óxidos de lantánido nanoestructurados, previamente informado en la literatura y modificado.<sup>[35]</sup> Los iones lantánidos utilizados son: **Nd<sup>III</sup>**, **Sm<sup>III</sup>**, **Eu<sup>III</sup>**, **Gd<sup>III</sup>**, **Tb<sup>III</sup>** y **Dy<sup>III</sup>**.

En un matraz bola de fondo redondo se adicionan 2 mmol de nitrato de lantánido hidratado y 20 mL de propilenglicol, y se pone en agitación vigorosa y reflujo a 60°C por una hora y media. Se disuelve en un vaso de precipitado 0.0125 mmol de hidróxido de potasio en 5 mL de propilenglicol con unas gotas de agua desionizada; terminada la primera etapa a 60°C, se adiciona el hidróxido de potasio disuelto al matraz bola, se lleva la reacción a 120°C y se mantiene con agitación media por una hora y media. Finalmente, se incrementa la temperatura a 180°C con agitación media-baja por otra hora y media.

Se deja enfriar la reacción aproximadamente por dos horas y después se centrifuga para separar el gel resultante. Se lava el gel con agua y etanol, y después se seca en la estufa a 130 °C durante la noche.

Una vez seco, se muele el sólido obtenido en un mortero de ágata y se calcina en crisoles de porcelana por 3 horas a 650°C.

El rendimiento y el color del polvo obtenido varían de acuerdo al ión lantánido. Se realizó un análisis elemental a los compuestos nanoestructurados para comprobar que no hubiera residuos orgánicos de la síntesis (véase Tabla 1).

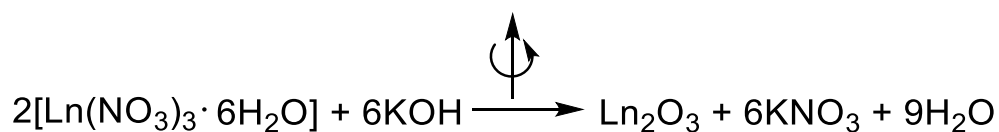


Figura 17. Esquema de reacción de síntesis de los óxidos de lantánido nanoestructurados.

Tabla 1. Análisis elemental de óxidos de lantánido

	Color	Rendimiento	%C	%H
<b>Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	azul grisáceo	93%	0.35	--
<b>Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	blanco	85%	0.34	0.2
<b>Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	blanco	80%	0.38	--
<b>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	blanco	81%	1.86	0.17
<b>TbO<sub>1.81</sub></b>	café oscuro	84%	0.2	0.14
<b>Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	blanco	81%	0.36	--

### 7.3 Método general de síntesis para los compuestos nanoestructurados de óxidos de lantánido con agente protector de superficie

Se realiza la adición del agente con una relación molar en exceso de 1:5 (óxido:agente). En un matraz bola de fondo redondo se disuelve la 2,3-dihidroxiquinolina (**H<sub>2</sub>L**) en dimetilformamida, y después se le agrega hidróxido de litio previamente disuelto en etanol (relación 1:2, agente:base) para desprotonarlo (**L<sup>2-</sup>**). Posteriormente, se agrega el óxido de lantánido nanoestructurado y se deja reaccionar con agitación suave por 1 hora. El producto obtenido se centrifuga y lava con agua y metanol. Finalmente, se deja secar a vacío por 12h.

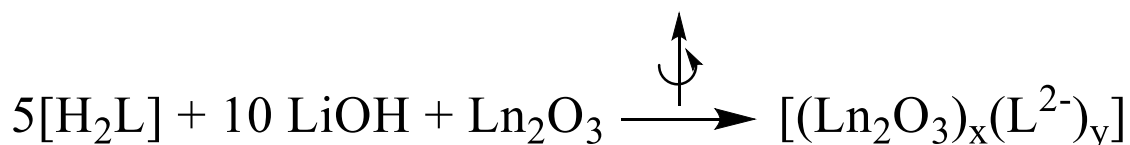


Figura 18. Esquema de reacción para los compuestos con agente de superficie adicionado.

## 8. Resultados y discusión

Se sintetizaron el agente de superficie orgánico “H<sub>2</sub>L”; seis óxidos nanoestructurados: 1) Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2) Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3) Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4) Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5) TbO<sub>2</sub> y 6) Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; y seis compuestos con agente de superficie adicionado: 1) NdL<sup>2-</sup>, 2) SmL<sup>2-</sup>, 3) EuL<sup>2-</sup>, 4) GdL<sup>2-</sup>, 5) TbL<sup>2-</sup> y 6) DyL<sup>2-</sup>.

### 8.1 Caracterización del compuesto orgánico 2,3-dihidroxiquinoxalina (“H<sub>2</sub>L”).

El compuesto “H<sub>2</sub>L” se sintetizó mediante una reacción de condensación, se desprotonó (“L<sup>2-</sup>”) y se usó como agente modificador de superficie para los óxidos de lantánidos nanoestructurados.

Como se mencionó en los antecedentes, cuando se busca propiciar la luminiscencia de los iones lantánidos que emiten en el visible y el IR cercano, se trabaja con ligantes orgánicos que absorban y emitan en el UV. La 2,3-dihidroxiquinoxalina luminesce al ser irradiada con una  $\lambda_{exc}=365$  nm, es de sencilla preparación con alto rendimiento y se puede desprotonar en condiciones suaves. “H<sub>2</sub>L” pierde los dos hidrógenos de los grupos hidroxilo al ser desprotonado, lo cual le confiere una carga electrostática negativa y le permite unirse a la superficie positiva de los óxidos nanoestructurados.

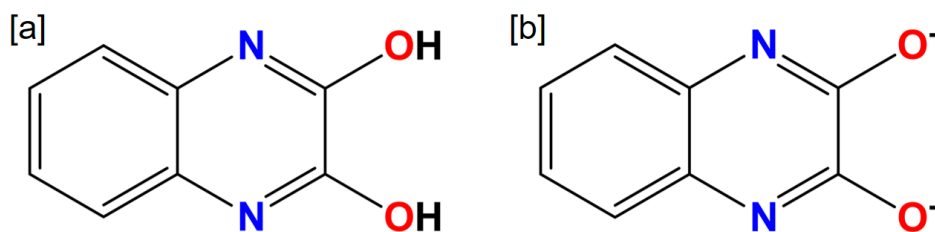


Figura 19. 2,3-dihidroxiquinoxalina (a) y 2,3-dioxiquinoxalinato (b).

El compuesto "H<sub>2</sub>L" fue caracterizado por diversas técnicas analíticas y espectroscópicas como: análisis elemental (Ver sección 7.1), espectroscopía de infrarrojo y Raman, resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (1D y 2D), espectroscopía electrónica de absorción en estado sólido (UV-Vis-NIR) y en disolución (UV-Vis), así como espectroscopía de luminiscencia.

Se midió su punto de descomposición, el cual es superior a los 380°C y concuerda con lo encontrado en la hoja de seguridad.<sup>[12]</sup>

### 8.1.1 Espectroscopía de infrarrojo y Raman

En el espectro de FT-IR se observaron las vibraciones características para este ligante en 3342 cm<sup>-1</sup> ν(O-H), 3045 cm<sup>-1</sup> ν(C-H), 1677 cm<sup>-1</sup> ν(C=O), 1614 cm<sup>-1</sup> ν(C=C) y 1247 cm<sup>-1</sup> ν(C-O). En el espectro de RAMAN se observaron de igual manera ν(C-O) y ν(C=O) en 1352 cm<sup>-1</sup> y 1667 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, así como la vibración predominante en 1387 cm<sup>-1</sup> que se asigna en este trabajo a ν(C-N).<sup>[23]</sup>

### 8.1.2 Resonancia magnética nuclear

Se obtuvieron los espectros en una (<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C) y dos dimensiones (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY y <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC) de RMN para el agente de superficie orgánico en DMSO-d<sub>6</sub> con unas gotas de DMF a temperatura ambiente.

En el espectro de <sup>1</sup>H se espera observar solo 3 señales, debido a la alta simetría de la molécula. Se identifican un singulete que corresponde a los protones de los grupos -OH en 11.86 ppm (H11 y H12) y dos dobles dobles entre 7 y 8 ppm, que es la zona donde se espera encontrar los protones del anillo aromático, y se asignan el de 7.16 ppm a H4 y H5, y el de 7.30 a H3 y H6. Estas asignaciones se comprobaron con los espectros bidimensionales.

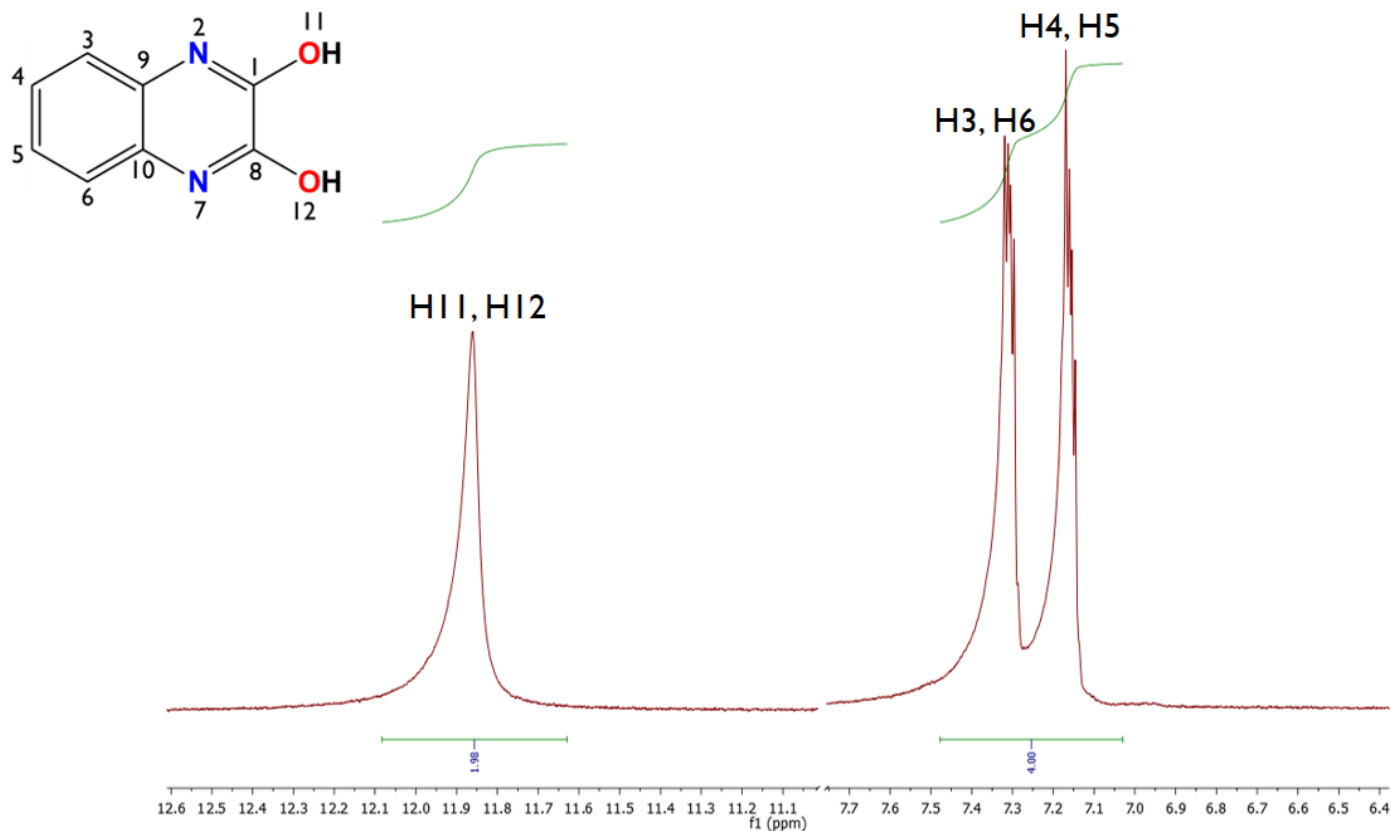


Figura 20. RMN de protón para el ligante orgánico  $H_2L$ .

El espectro de  $^{13}C$  muestra solo 4 señales correspondientes a la 2,3-dihidroxi-quinoxalina por simetría entre los carbonos, ya que se observa un eje  $C_2$ . Se asignan las señales a frecuencias más altas a aquellos carbonos unidos a heteroátomos —C1 y C8 (155.4 ppm)— que se encuentran unidos al oxígeno del grupo hidroxilo y al nitrógeno del grupo imino —C9 y C10 (126.2 ppm)—, los cuales están unidos al nitrógeno del mismo grupo imino, mientras que C4 y C5 (123.1 ppm), y C3 y C6 (115.3 ppm) se asignan con ayuda de los experimentos en dos dimensiones.



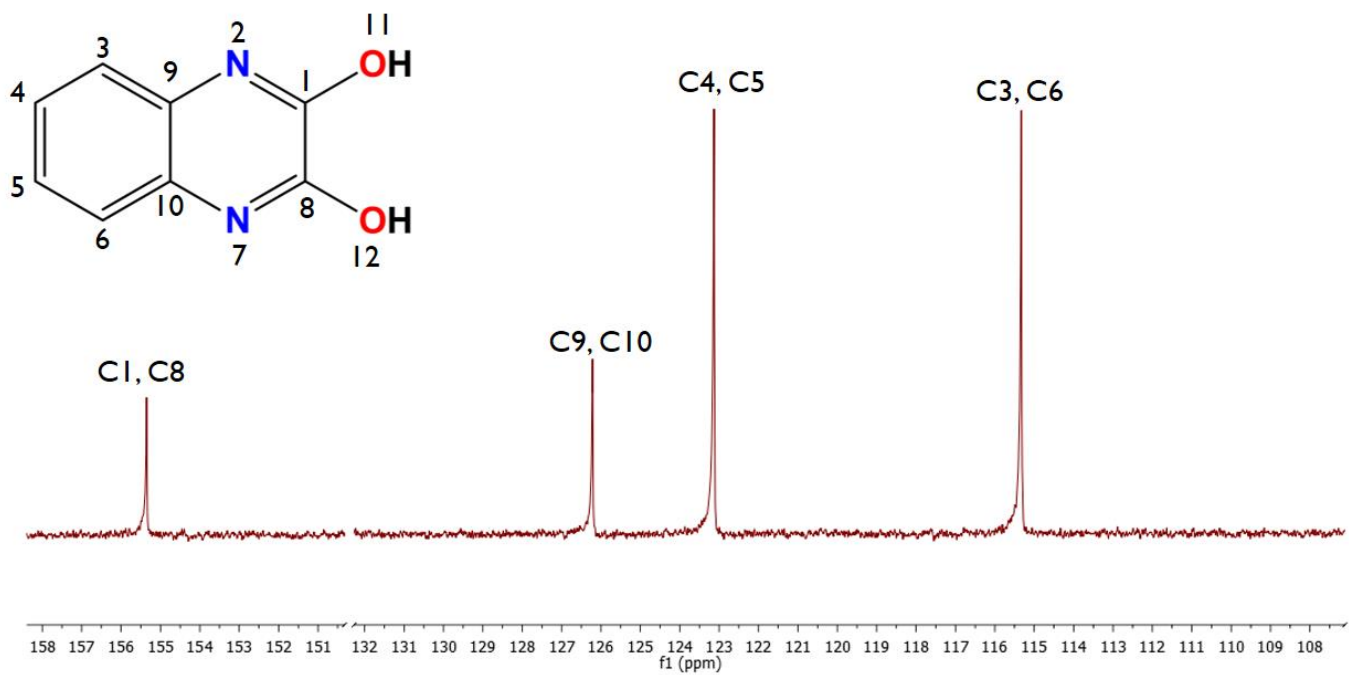


Figura 21. RMN de carbón para el ligante orgánico H<sub>2</sub>L.

### 8.1.3 Espectroscopía electrónica de absorción

Se midieron espectros electrónicos de absorción en sólido por medio de la técnica de reflectancia difusa. El H<sub>2</sub>L muestra una banda ancha centrada en 314 nm, aproximadamente, y L<sup>2-</sup> una banda ancha centrada en 326 nm.

También se midieron los espectros de absorción en disolución, en dimetilformida ("DMF") para H<sub>2</sub>L y en metanol para L<sup>2-</sup>. Las mediciones fueron hechas a temperatura ambiente. En el caso del ligante protonado H<sub>2</sub>L se observa una banda ancha centrada en 311 nm.

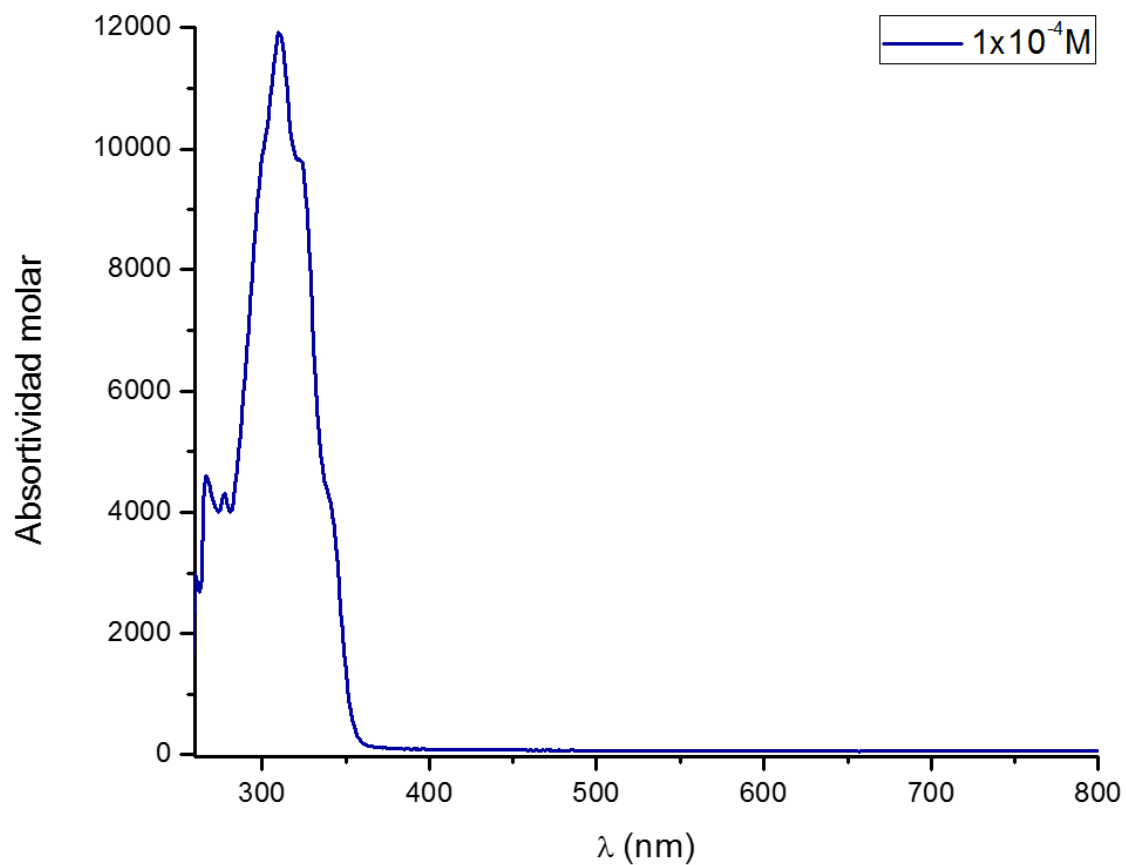


Figura 22. Espectro de absorción en DMF para H<sub>2</sub>L.

El espectro electrónico del ligante desprotonado con LiOH, “L<sup>2-</sup>” presenta características espectroscópicas similares a H<sub>2</sub>L. A continuación, se muestra una figura con el espectro de absorción en solución (MeOH) y uno calculado usando DFT-B3LYP/6-311G\*\*.

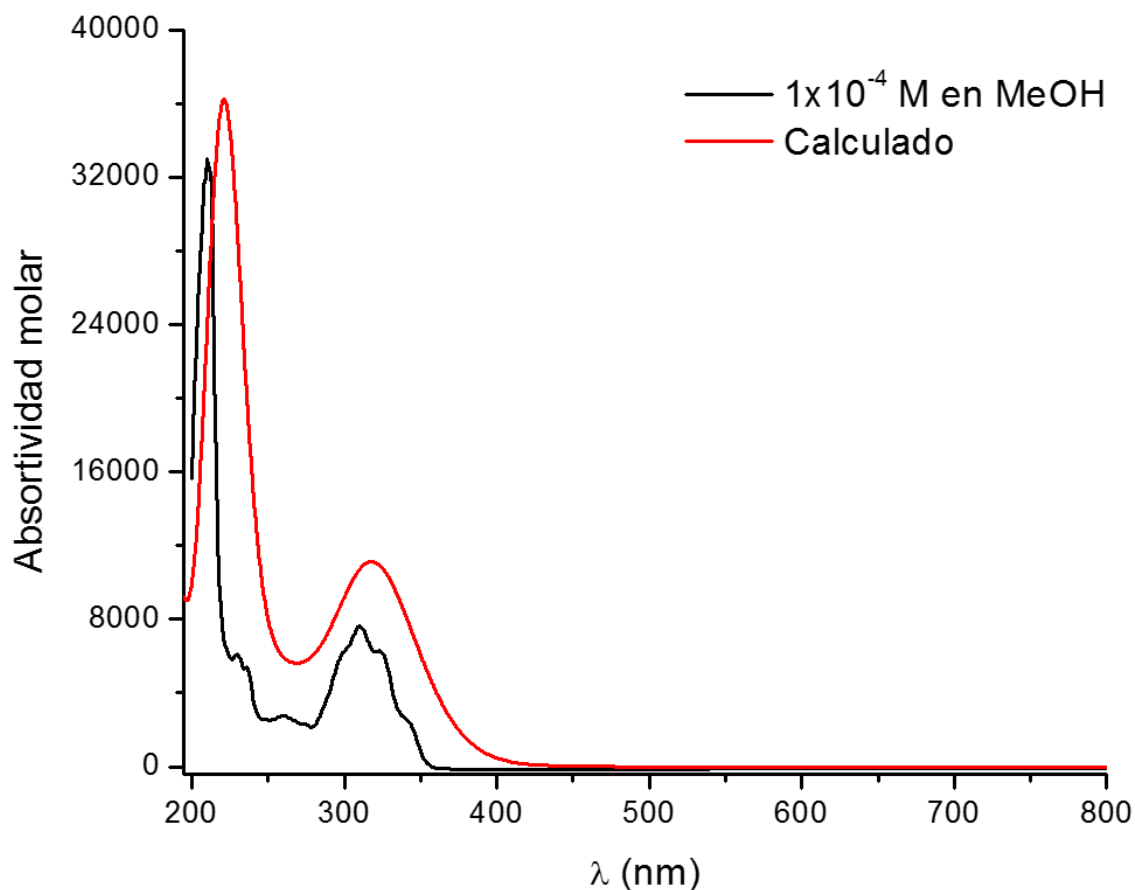


Figura 23. Espectro de disolución de  $L^{2-}$  en metanol.

El espectro en metanol ( $1 \times 10^{-4}$  M) muestra dos máximos en 210 nm y 315 nm, gracias al espectro calculado podemos decir que estas bandas corresponden a transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  y estados  $S_0 \rightarrow S_1$ . Los cálculos teóricos obtenidos también nos dicen que el  $S_0 \rightarrow {}^1S_1$  aparece en 329 nm y el  $S_0 \rightarrow {}^1T_1$  en 456 nm.

#### 8.1.4 Espectroscopía electrónica de emisión

Se obtuvieron los espectros de emisión del  $H_2L$  (figura 24) y el  $L^{2-}$  (figura 25) en estado sólido a temperatura ambiente; la muestra se excitó a una  $\lambda = 488$  nm.

En la figura 25 se observa una banda ancha con dos máximos centrados alrededor de 602 y 707 nm, estos serán observados nuevamente en los

compuestos con agente de superficie donde no se presenta el efecto antena y solo se observe la luminiscencia propia del ligante desprotonado.

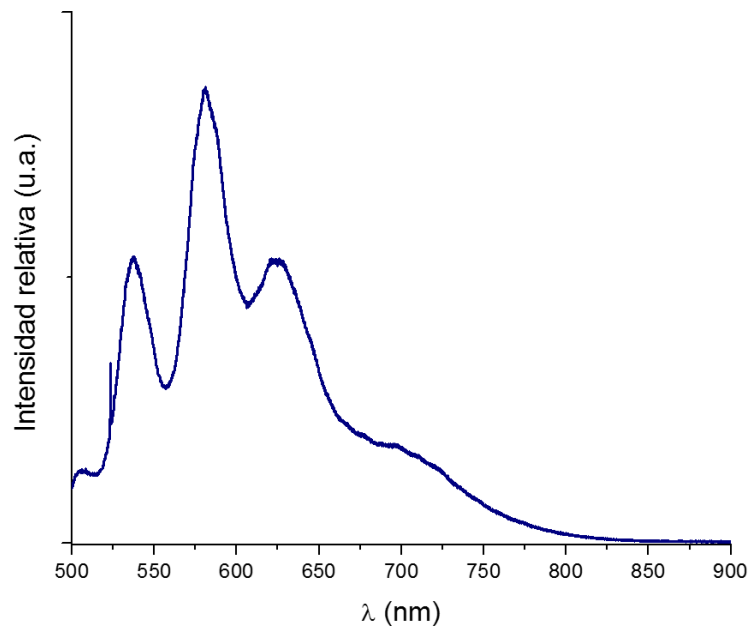


Figura 24. Espectro de emisión para H<sub>2</sub>L.

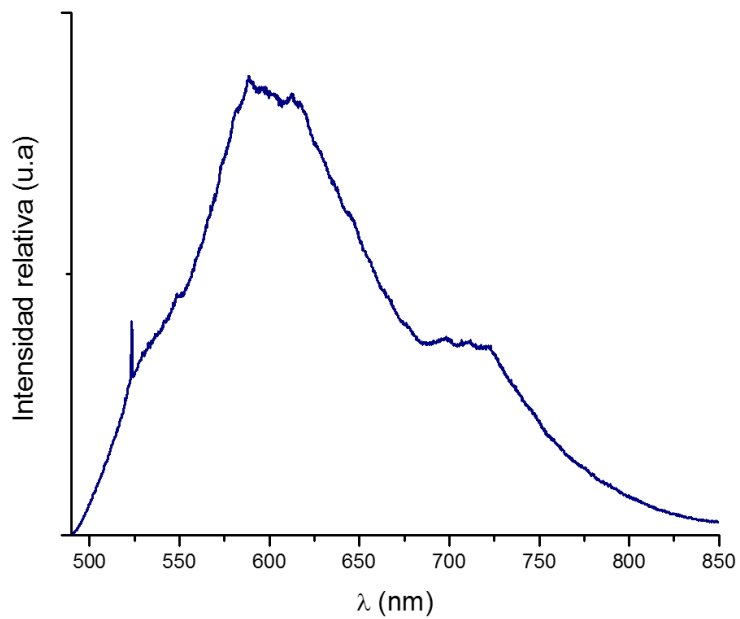


Figura 25. Espectro de emisión para L<sup>2-</sup>.

## 8.2 Caracterización de los compuestos nanoestructurados

A continuación, se presentan los resultados de los óxidos de lantánidos sintetizados.

Los compuestos fueron caracterizados por medio de análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo y Raman, espectroscopía electrónica de absorción en estado sólido (UV-Vis-NIR) y espectroscopía de luminiscencia a diferentes temperaturas. Además, los óxidos de lantánidos fueron estudiados por medio de difracción de rayos X de polvo y microscopía electrónica de transmisión y de barrido (EDS).

### 8.2.1 Espectroscopía de infrarrojo

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo para los óxidos de lantánido nanoestructurados con y sin agente de superficie. En el caso de los óxidos de lantánidos desnudos se observó una serie de vibraciones entre  $900\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  debidas a carbonatación por exposición al ambiente. (Ver anexo 1)

Se realizó un análisis elemental para conocer los porcentajes que representaban estas impurezas orgánicas, y se encontró que no eran significativos (Tabla 1 en la sección 7.2).

### 8.2.3 Difracción de rayos X en polvo

Se llevaron a cabo medidas de difracción de rayos X en polvo para identificar la fase de los óxidos y conocer los datos de su estructura cristalina. En los difractogramas de los óxidos de lantánido sin agente de superficie no se observa presencia de materia orgánica; la línea base muestra una curvatura, pues se trata

de compuestos luminiscentes, y los rayos X pueden estar excitando algunos estados de los iones lantánidos.

Una vez obtenidos los difractogramas se utilizó el programa “Match!” con la base de datos PDF-Release 2001 para identificar las fases cristalinas presentes.

En la figura 27 se muestran los difractogramas obtenidos para cada óxido comparado con la fase encontrada en la literatura para dicho óxido, en la tabla 3 se sintetiza esta información, así como su estructura cristalina.

*Tabla 2. Fichas pdf utilizadas para DRX en polvo .*

<b>Compuesto</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Ficha</b>	<b>Estructura cristalina</b>
Óxido de neodimio	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	pdf [00-021-0579]	Cúbica centrada en el cuerpo
Óxido de samario	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	pdf [00-015-0813]	Cúbica centrada en el cuerpo
Óxido de europio	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	pdf [00-074-1988]	Cúbica centrada en el cuerpo
Óxido de gadolinio	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	pdf [00-043-1014]	Cúbica centrada en el cuerpo
Óxido de terbio	TbO <sub>1.81</sub>	pdf [00-075-0275]	Cúbica centrada en las caras
Óxido de disprosio	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	pdf [00-074-1985]	Cúbica centrada en el cuerpo

Encontramos que se obtiene el óxido de los iones lantánidos trivalentes en la mayoría de los casos por lo que tenemos sesquióxidos, fórmula mínima “Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”.

En lo que se refiere al óxido de terbio, se obtuvo un compuesto café oscuro lo cual inmediatamente llamó la atención, ya que los demás óxidos son blancos grisáceos. A la hora de comparar el difractograma con la base de datos, se pudo comprobar que al calcinar el compuesto en atmósfera de oxígeno se oxidó la mayor parte del terbio de Tb<sup>III</sup> a Tb<sup>IV</sup>, ya que el terbio (IV) presenta la configuración

electrónica  $f^7$  que es más estable. Se varió la temperatura y el tiempo de reacción, pero no se pudo obtener óxido de terbio de forma  $Tb_2O_3$ .

Este difractograma coincide con el pdf [00-075-0275], el cual corresponde al  $TbO_{1.81}$ , el cual se calcula que tiene 62% de  $Tb^{IV}$  y 38% de  $Tb^{III}$ .

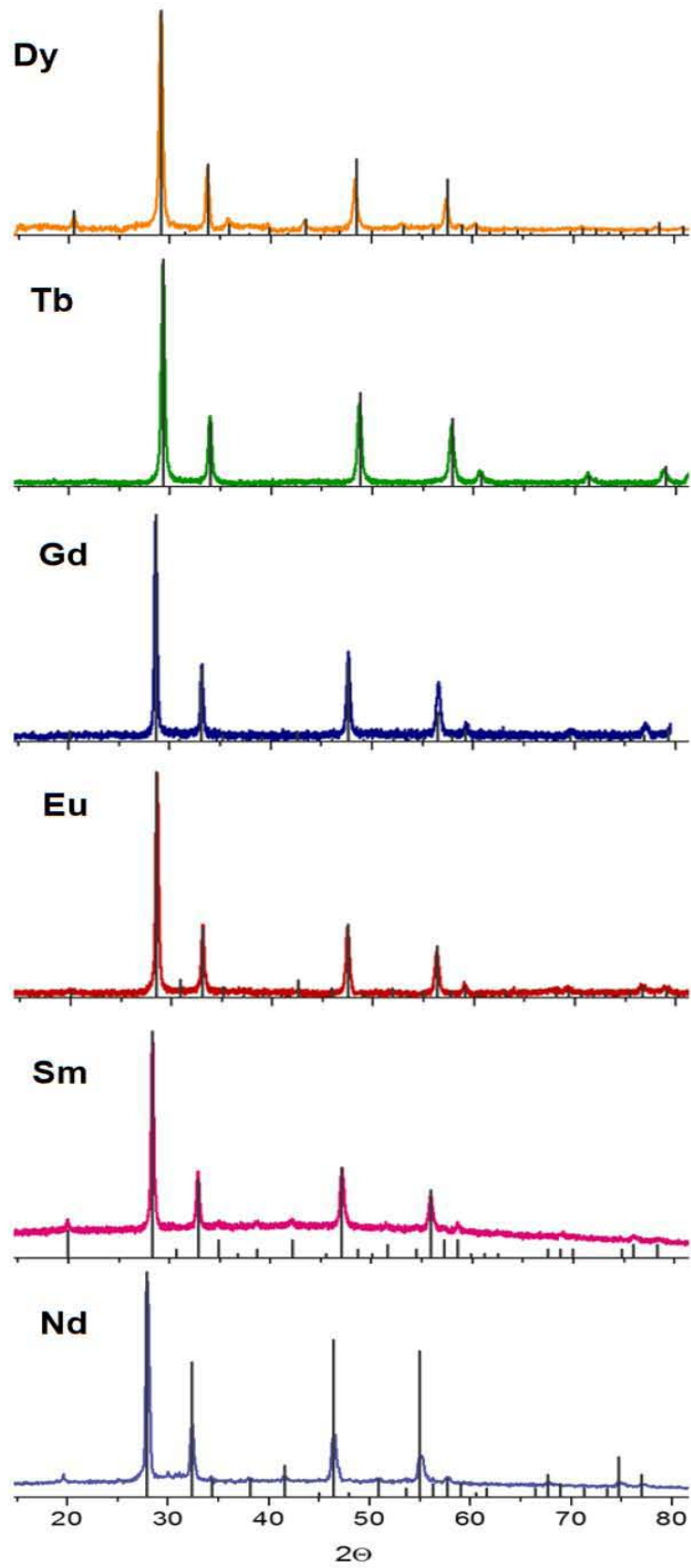


Figura 26. DRX en polvo para los óxidos de lantano sin agente de superficie agregado.



## 8.2.4 Microscopía electrónica

### **8.2.4.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

Al trabajar con compuestos nanoestructurados, era necesario realizar estudios de microscopía electrónica que nos permitieran identificar la forma y el tamaño de los compuestos, así como la distribución de tamaños.

Se realizó el estudio con diferentes disolventes, isopropanol y etilenglicol con el propósito de obtener imágenes con nanopartículas dispersas y encontrar así las de menores dimensiones, desafortunadamente no fue posible en la mayoría de los casos obtener nanopartículas segregadas pero aun así podemos observar que tienen una forma de esfera ligeramente alargada, como de “pastillas” y que son policristalinas.

Se realizaron histogramas de distribución de tamaño con una muestra de 50 nanopartículas para cada óxido, se tomó la medida a lo ancho y se encontró un intervalo de 10-50 nm para Nd<sup>III</sup>, Sm<sup>III</sup>, Eu<sup>III</sup>, Gd<sup>III</sup> y Dy<sup>III</sup> con la mayoría de la población entre 20-30 nm. En el caso del óxido de terbio obtenemos tamaño menores de 2 a 7 nm. A continuación, se muestran algunas de las imágenes obtenidas:

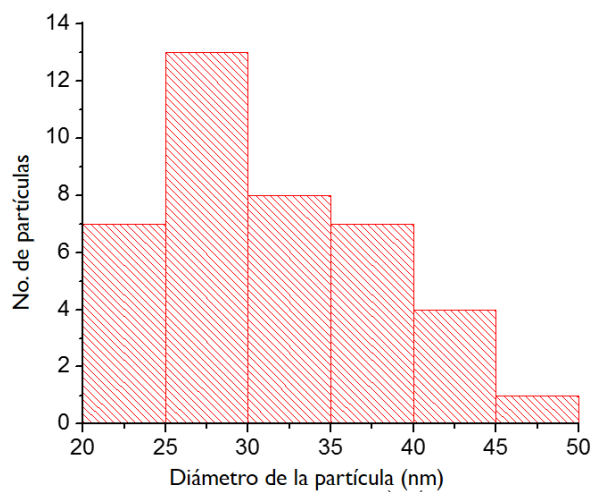
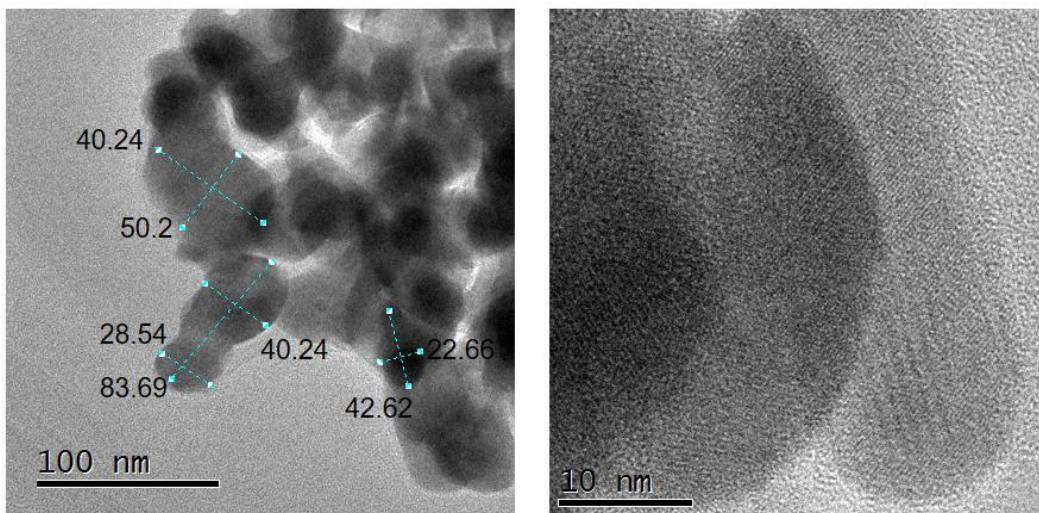
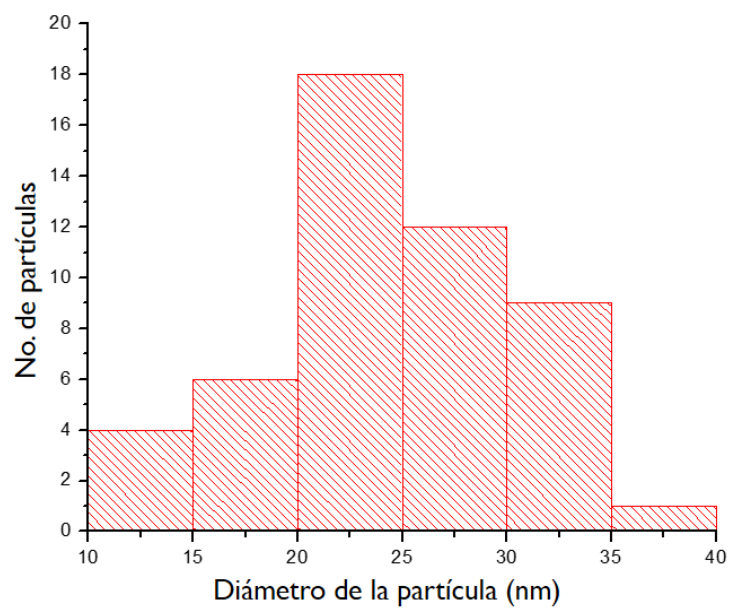
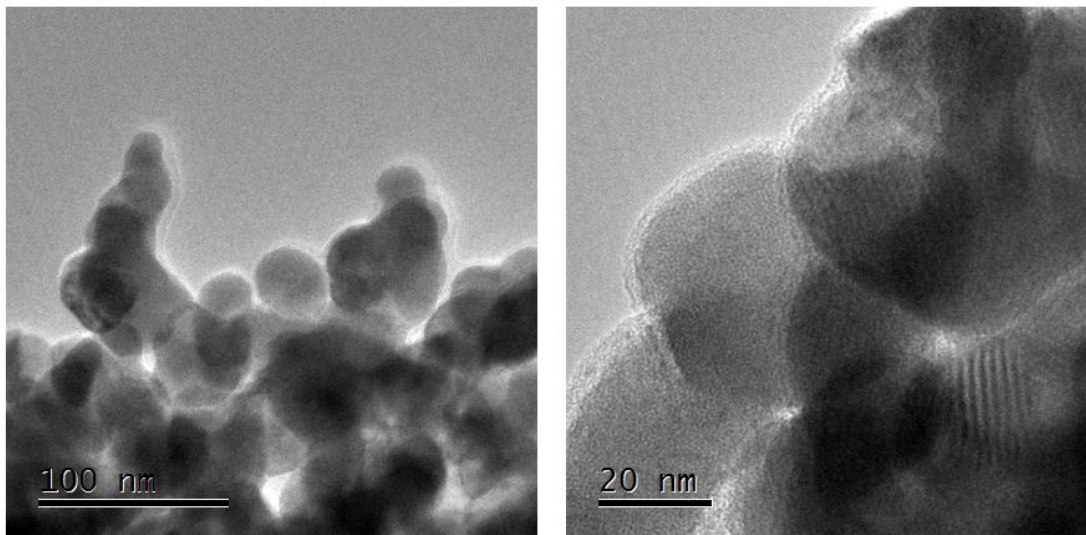


Figura 27. Imágenes de TEM para el óxido de europio (preparado con isopropanol) y un histograma para distribución de tamaño.



*Figura 28. Imágenes de TEM para el óxido de gadolinio (preparado con isopropanol) y un histograma para su distribución de tamaño.*

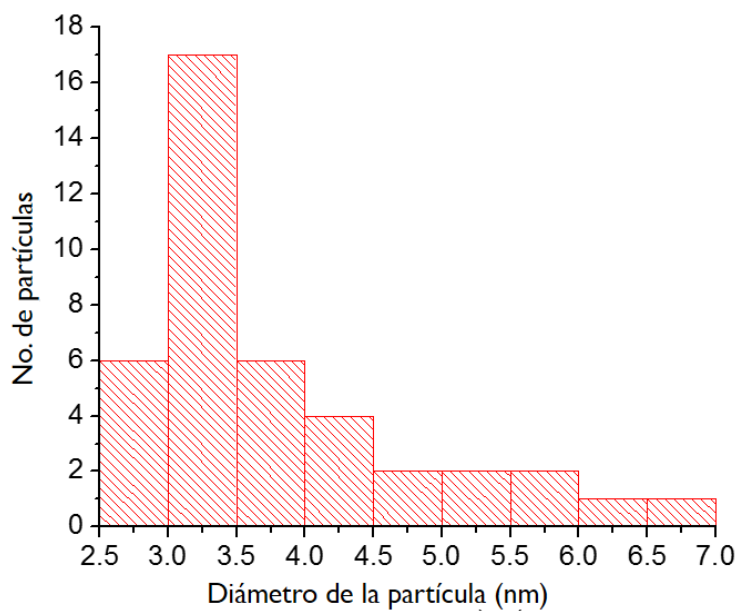
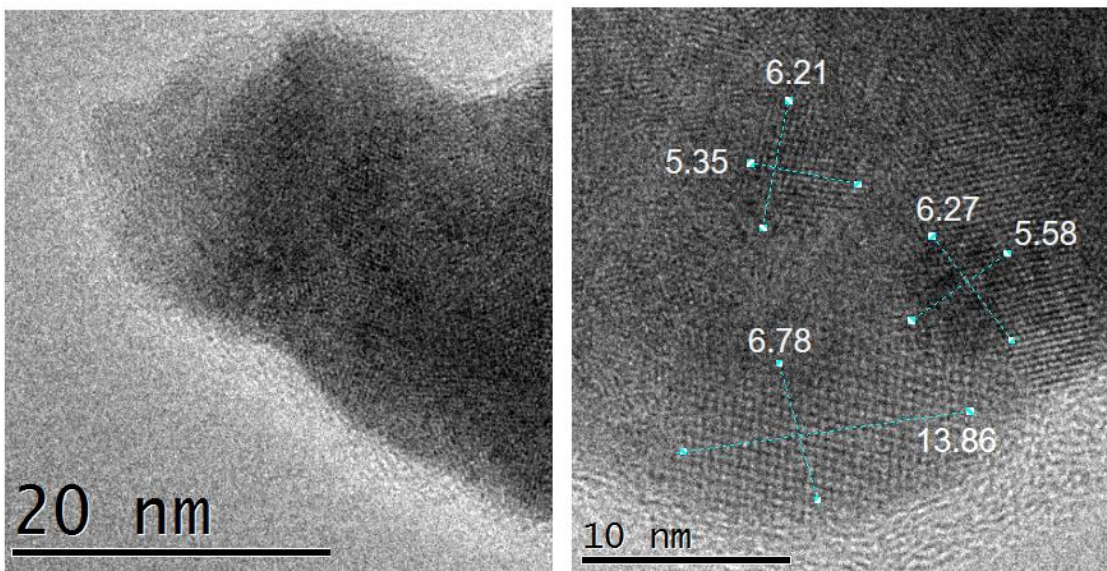


Figura 29. Imágenes de TEM para el óxido de terbio (preparado con isopropanol) y su histograma para distribución de tamaño.

### 8.2.4.2 Espectroscopía de dispersión de energía

Se utilizó el microscopio electrónico de barrido para obtener los espectros de EDS.

A continuación, se muestra una tabla con los resultados obtenidos.

Tabla 3. EDS de los óxidos de lantánido.

	%Ln (exp/calc)	%O (exp/calc)	%Si	%K
<b>Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	86.16/86.36	11.55/13.64	1.63	0.66
<b>TbO<sub>1.81</sub></b>	88.3/84.58	10.30/15.41	1.41	--
<b>Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	87.28/87.13	10.20/12.86	1.38	1.14

Además de los elementos esperados (iones lantánido y oxígeno), encontramos trazas de silicio y potasio. El potasio se puede explicar por la síntesis, ya que se utiliza hidróxido de potasio, mientras que el silicio proviene de los crisoles usados para calcinar.

### 8.2.5 Espectroscopía Electrónica de Absorción y Emisión

Se obtuvieron los espectros electrónicos de los óxidos de lantánido nanoparticulados para conocer sus propiedades luminiscentes previas a la adición del agente de superficie orgánico H<sub>2</sub>L.

Los espectros de absorción fueron realizados en sólido por medio de reflectancia difusa, y, en su mayoría, los espectros de emisión fueron también realizados en sólido con una longitud de onda de excitación de 488 nm, láser de ión de argón, salvo por los espectros de emisión del compuesto con terbio y disprosio.

Se realizaron estudios de luminiscencia a temperatura variable para los compuestos que demostraron mayores intensidades y definición en su espectro de emisión.

### 8.2.5.1 Óxido de neodimio

A continuación, se muestra primero el espectro de absorción de las nanopartículas de neodimio, donde podemos observar algunas de las transiciones características del estado basal del ión a diferentes estados excitados. Algunas de las transiciones se expresan como sumas de dos o más estados; esto se debe a que estos estados se encuentran próximos en energía, lo que dificulta conocer sus aportaciones particulares.

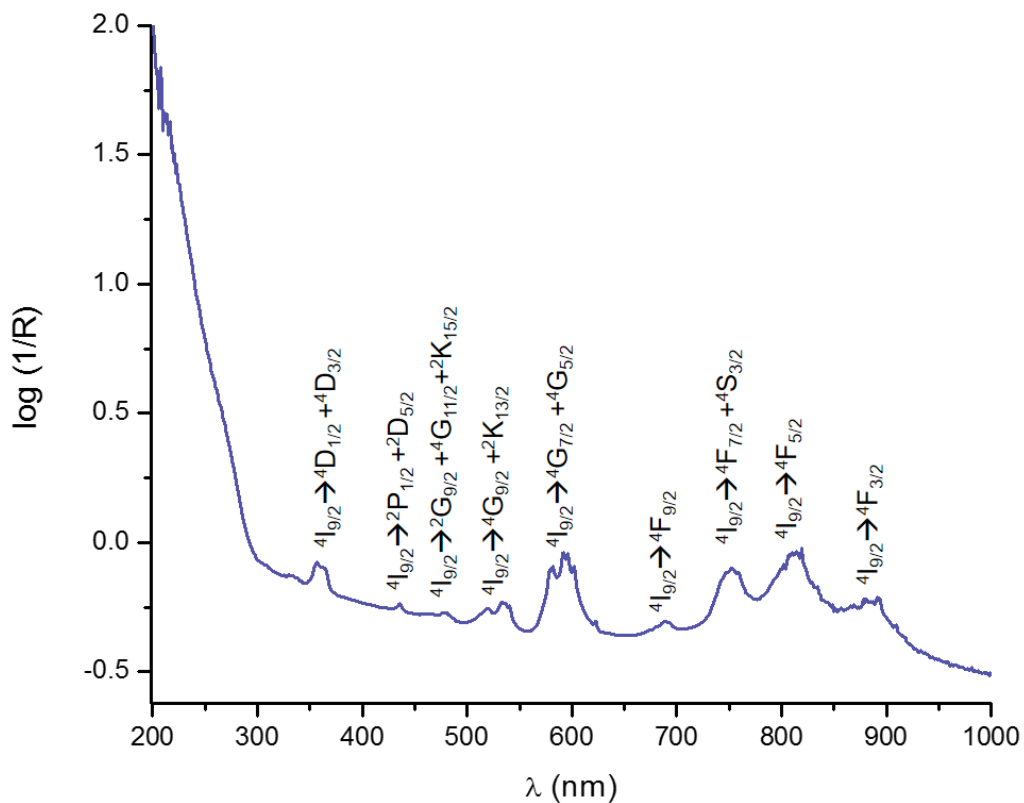


Figura 30. Espectro de absorción para el óxido de neodimio.

Se obtuvo el espectro electrónico de emisión en estado sólido a temperatura ambiente, 200 K y 100 K, y se utilizó una  $\lambda_{exc}$  de 488 nm (láser de ión de argón).

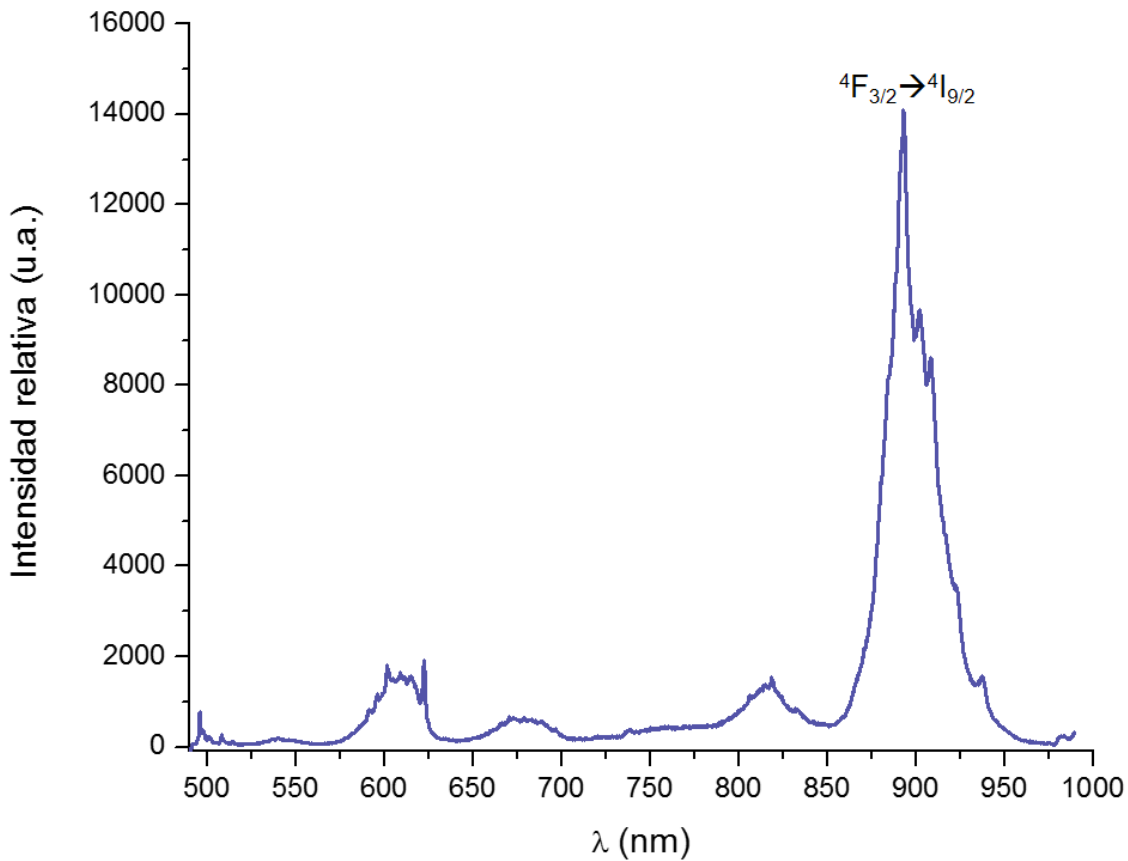


Figura 31. Espectro de emisión para el óxido de neodimio.

El neodimio emite en el IR cercano y se ha encontrado que presenta tres transiciones características en 890, 1054 y 1325 nm. <sup>[36]</sup> En el espectro obtenido, observamos la transición  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  en 894 nm. La ventana espectral del equipo utilizado llega hasta los 1000 nm, por lo que no se pudieron observar las demás transiciones.

Adicionalmente, se llevó a cabo un estudio de luminiscencia a diferentes temperaturas; al decrecer la temperatura, se disminuye la posibilidad de apagar la luminiscencia por medios vibracionales, por lo que aumenta la intensidad luminiscente y se puede aumentar la definición de los estados intermediarios.

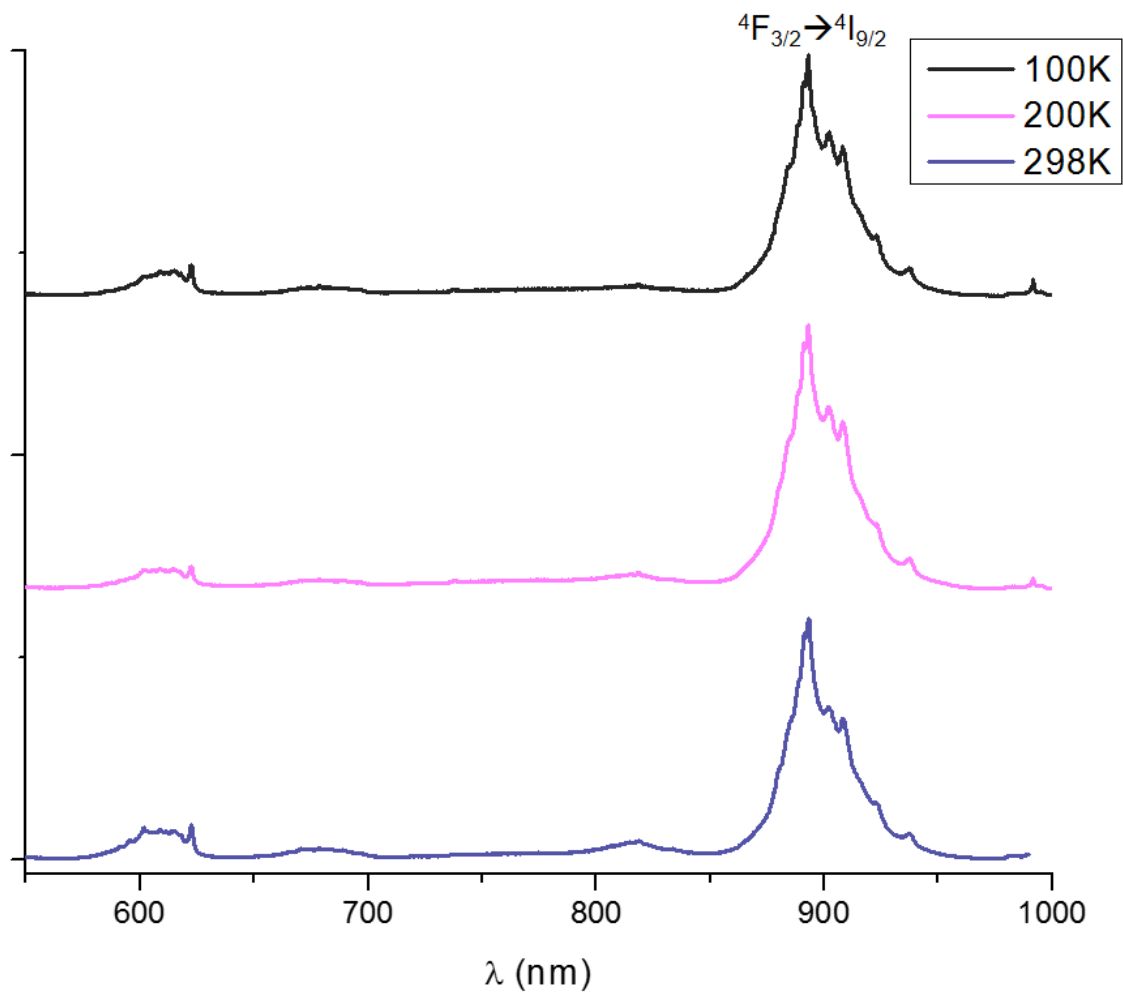


Figura 32. Espectro de emisión para el óxido de neodimio a diferentes temperaturas.

### 8.2.5.2 Óxido de samario



El espectro de absorción de las nanopartículas de óxido de samario muestra algunas de las transiciones características del estado basal del ión a diferentes estados excitados. Estas transiciones son de baja intensidad, pues recordemos que las transiciones f-f están prohibidas por Laporte.

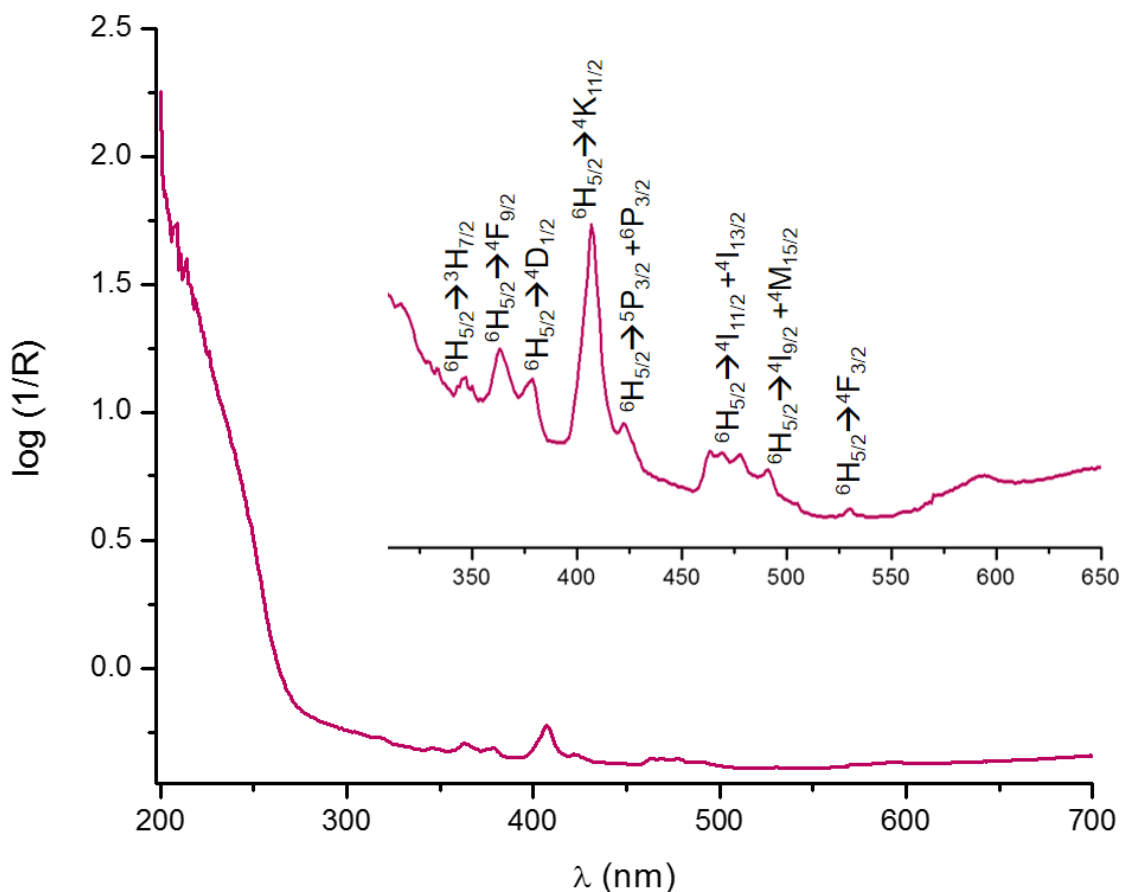


Figura 33. Espectro de absorción para el óxido de samario.

El samario (III) presenta luminiscencia en el visible y en el infrarrojo cercano; en el espectro de emisión obtenido para las nanopartículas de óxido de samario se observan solo las presentes en el visible.<sup>[7]</sup>

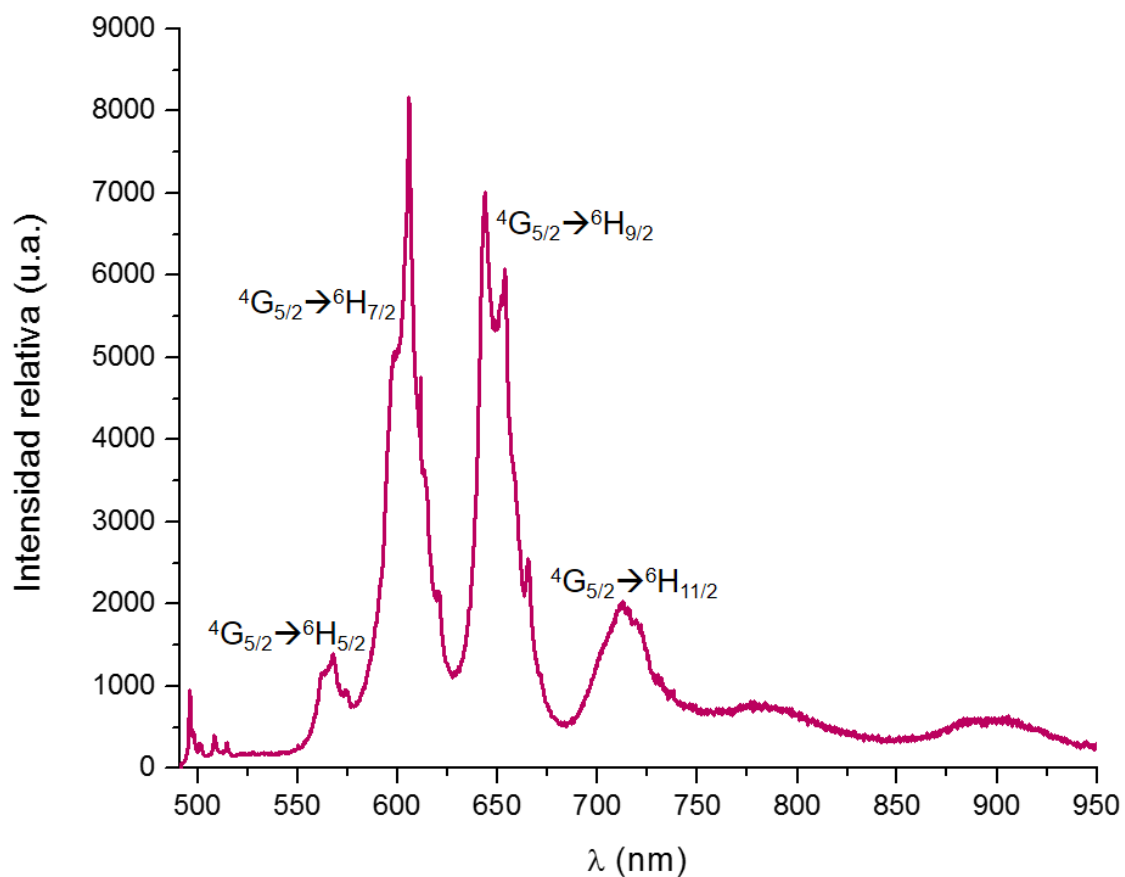


Figura 34. Espectro de emisión para el óxido de samario.

Al igual que en el caso del neodimio, se estudió la luminiscencia del compuesto a diferentes temperaturas: 298K, 200K y 100K, donde se observaron las mismas transiciones encontradas en el espectro del samario a temperatura ambiente.

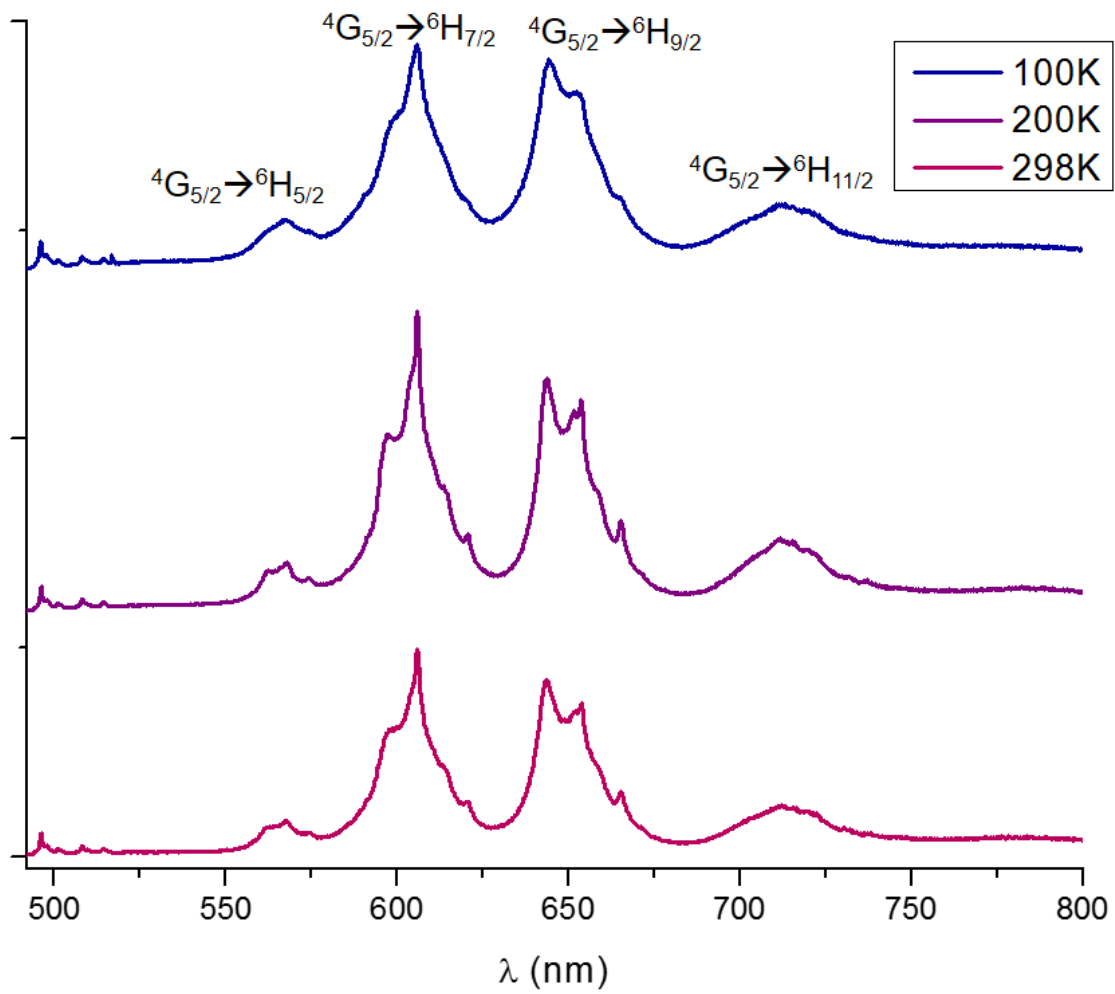


Figura 35. Espectro de emisión a diferentes temperaturas para el óxido de samario.

### 8.2.5.3 Óxido de europio

Se obtuvo el espectro de absorción en sólido por medio de reflectancia difusa, y se observaron las transiciones del ión europio que van de su estado basal  ${}^7F_0$  a los estados de mayor energía  ${}^5D_J$  y  ${}^5L_J$ .

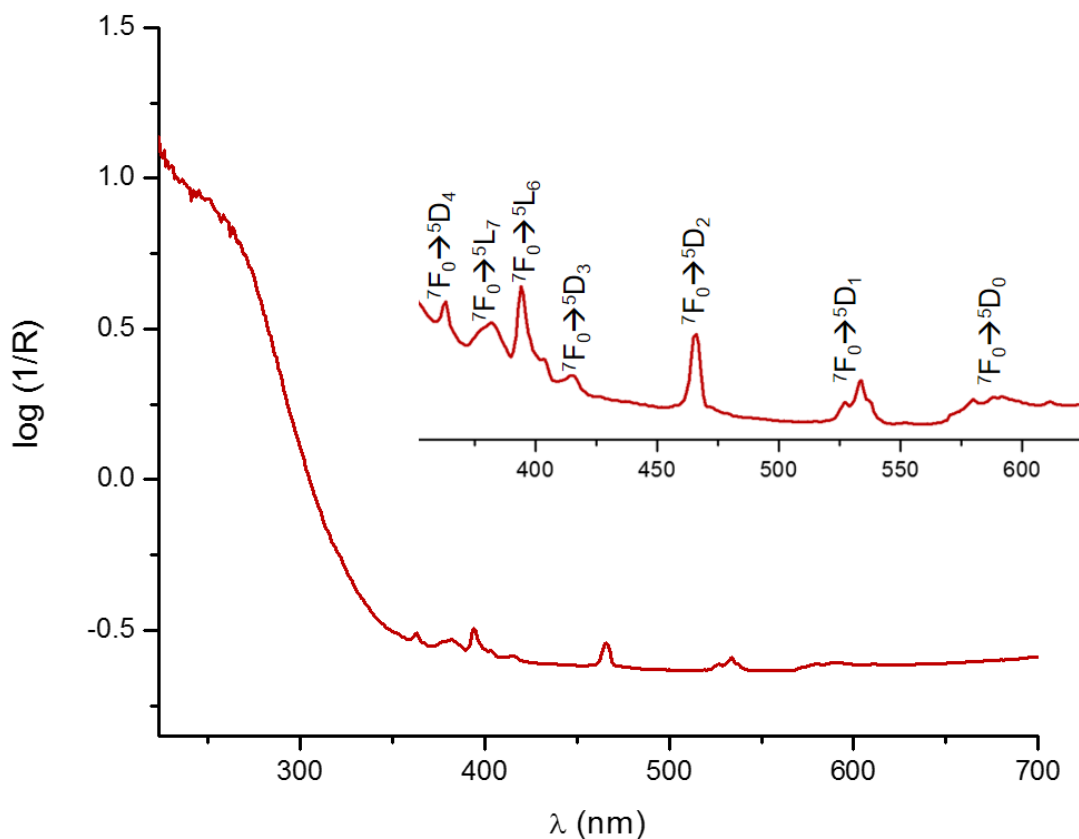


Figura 36. Espectro de absorción para el óxido de europio.

Al irradiarse con una lámpara de UV ( $\lambda=365$  nm) el compuesto presenta una débil luminiscencia a simple vista. Es el único de los óxidos sintetizados sin agente de superficie adicionado que la presenta.

El espectro de emisión muestra las transiciones características del ión europio, que son aquellas que van del  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ , siendo la más predominante la que va del  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  y le da su emisión característica en rojo.<sup>[37]</sup>

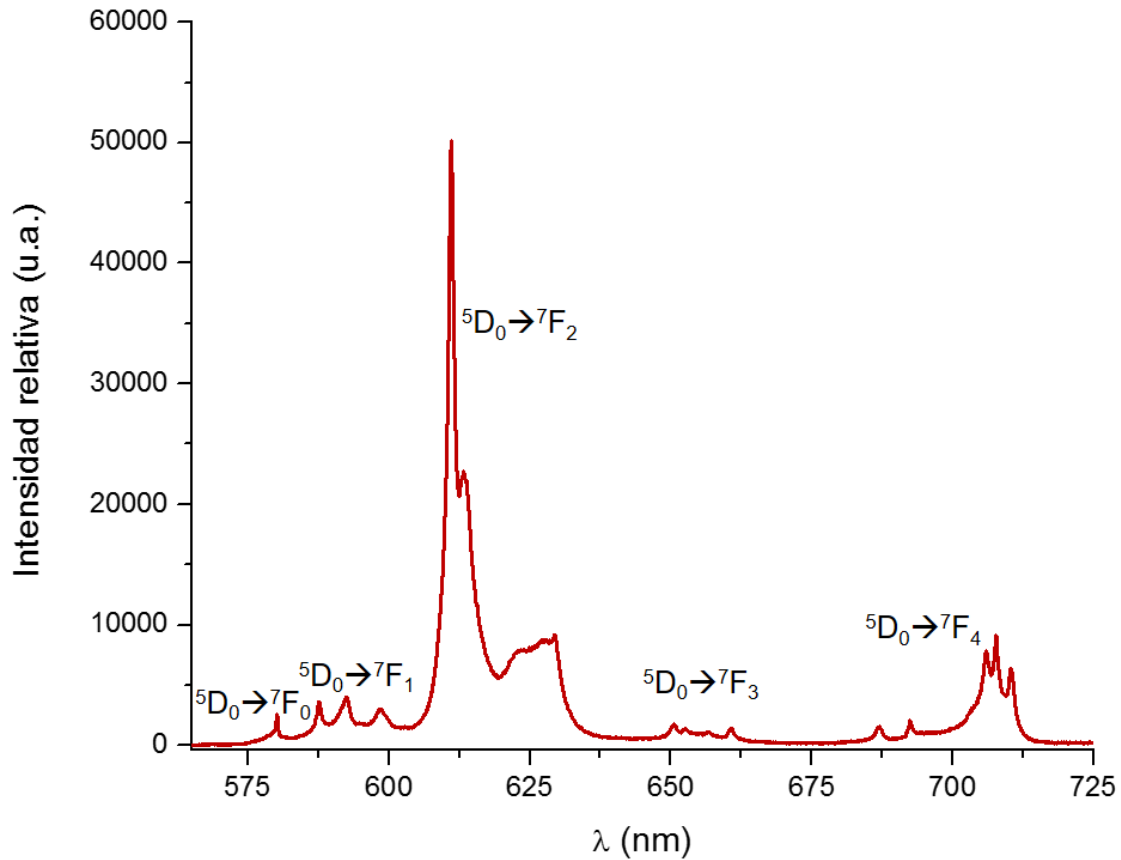


Figura 37. Espectro de emisión para el óxido de europio.

Al óxido de europio también se le hizo un estudio a diferentes temperaturas. Se puede observar que la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  mejora su resolución y se desdobra, lo que indica la presencia de estados intermedios que no se presentan en el diagrama de Dieke.

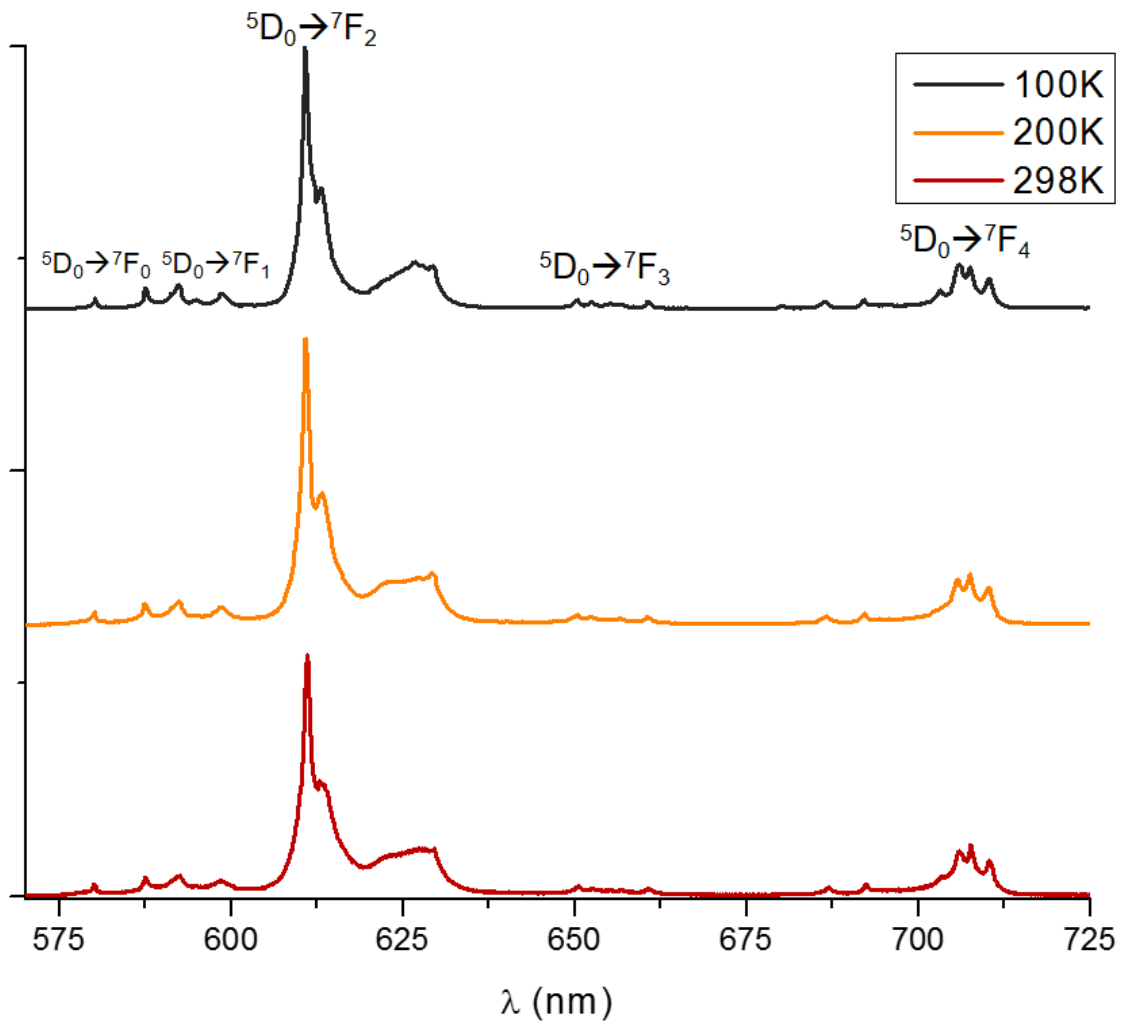


Figura 38. Espectro de emisión a diferentes temperaturas para el óxido de europio.

#### 8.2.5.4 Óxido de gadolinio

En el caso del óxido de gadolinio, el espectro de absorción en sólido por medio de reflectancia difusa no presenta ninguna transición de absorción, ya que el gadolinio absorbe a longitudes de onda menores a 200 nm y la ventana espectral del equipo comienza en 200 nm. Debido a la alta energía que se requiere para alcanzar el primer estado emisor del ión gadolinio, no se pudo obtener un espectro de emisión. El gadolinio emite alrededor de los 310 nm, y existen muy pocas referencias en la literatura en donde se logre hacer emitir a este ión lantánido; más bien se suele usar como parte de una matriz inorgánica que se dopa con otros iones lantánidos.<sup>[10, 20 y 38]</sup>

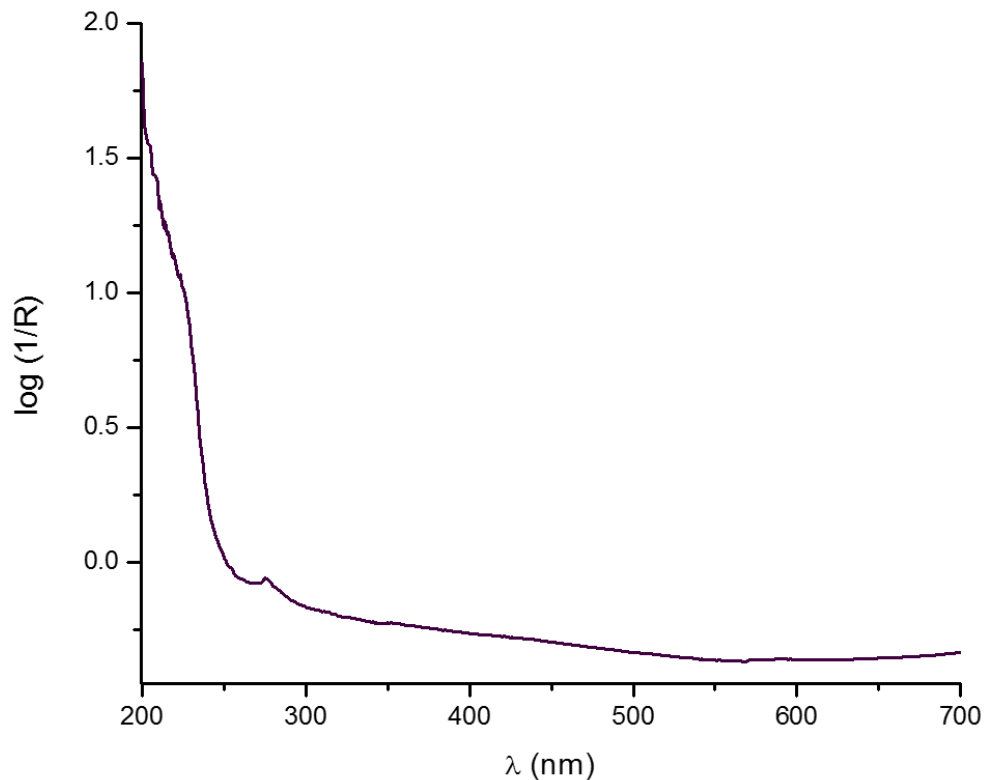


Figura 39. Espectro de absorción para el óxido de gadolinio.

### 8.2.5.5 Óxido de terbio

A continuación, se muestra primero el espectro de absorción de las nanopartículas de terbio. Como ya se mencionó, el compuesto inorgánico con terbio se oxidó en mayor parte a  $Tb^{IV}$ , el cual tiene un color café oscuro, por lo que absorbe en la mayor parte del visible y no permite que se observen las transiciones débiles del  $Tb^{III}$ .

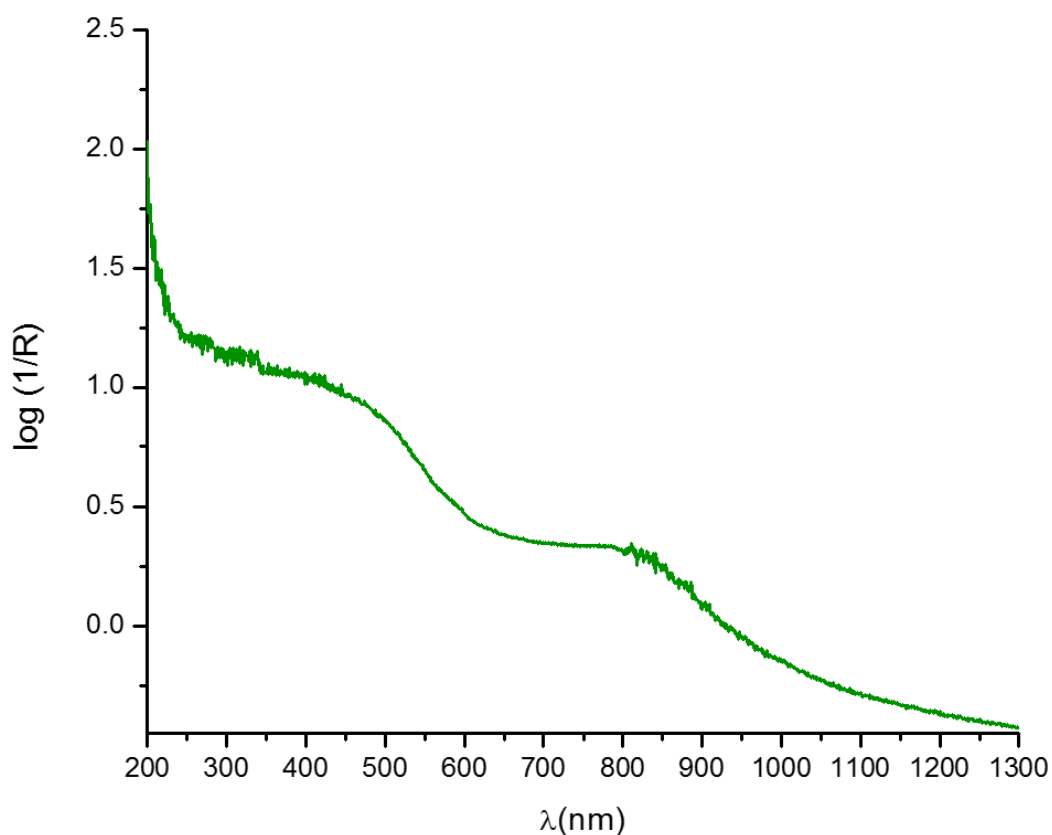


Figura 40. Espectro de absorción para el óxido de terbio.

Se realizó el espectro de luminiscencia en estado sólido, el cual se irradió con una longitud de onda de 350 nm. Se ha encontrado que el  $Tb^{IV}$  no es luminiscente, por lo que en el espectro de emisión solo podemos observar algunas transiciones del  $Tb^{III}$ .<sup>[39-41]</sup>



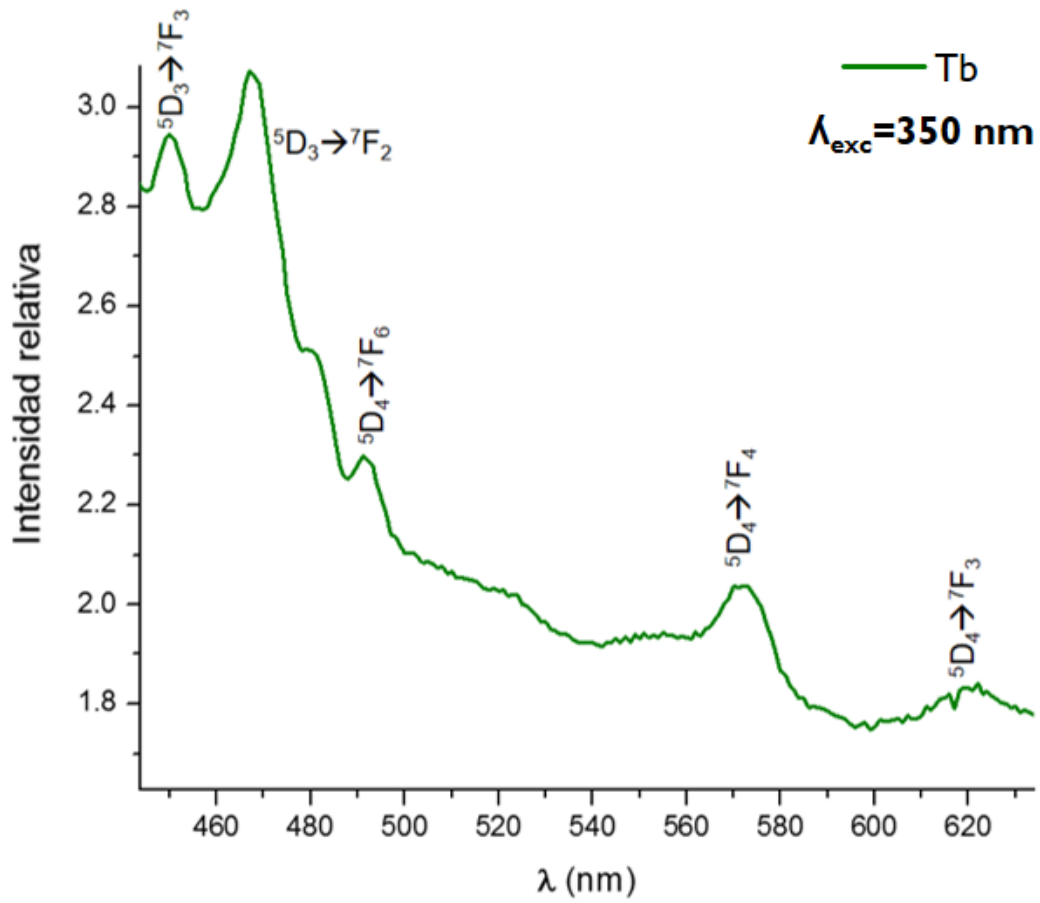


Figura 41. Espectro de emisión para el óxido de terbio.

### 8.2.5.6 Óxido de disprosio

El espectro de absorción de las nanopartículas de disprosio muestra algunas de las transiciones características del estado basal del ión a diferentes estados excitados. Estas transiciones son de baja intensidad, ya que estas transiciones f-f están prohibidas por Laporte.

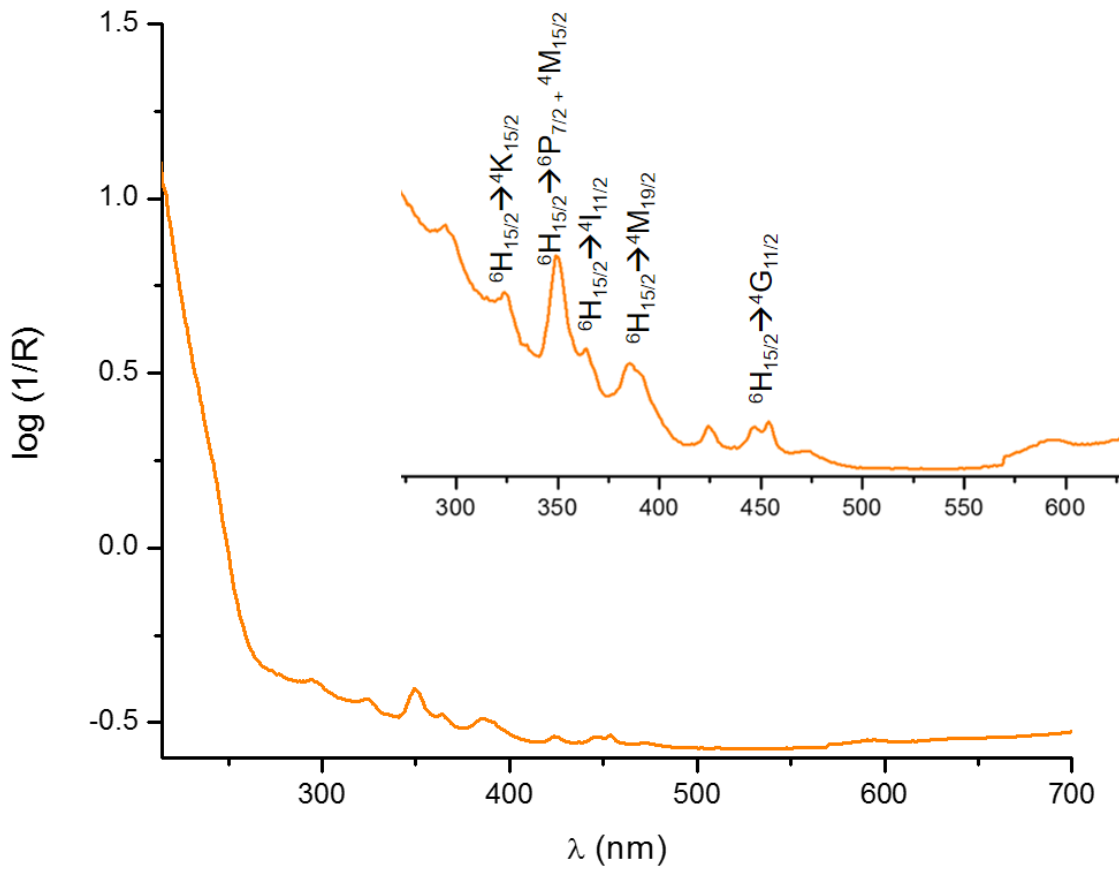


Figura 42. Espectro de absorción para el óxido de disprosio

Se realizó el espectro de luminiscencia en estado sólido, el cual se irradió con una longitud de onda de 450 nm. Solo se asignó una de las transiciones encontradas de acuerdo a la literatura.

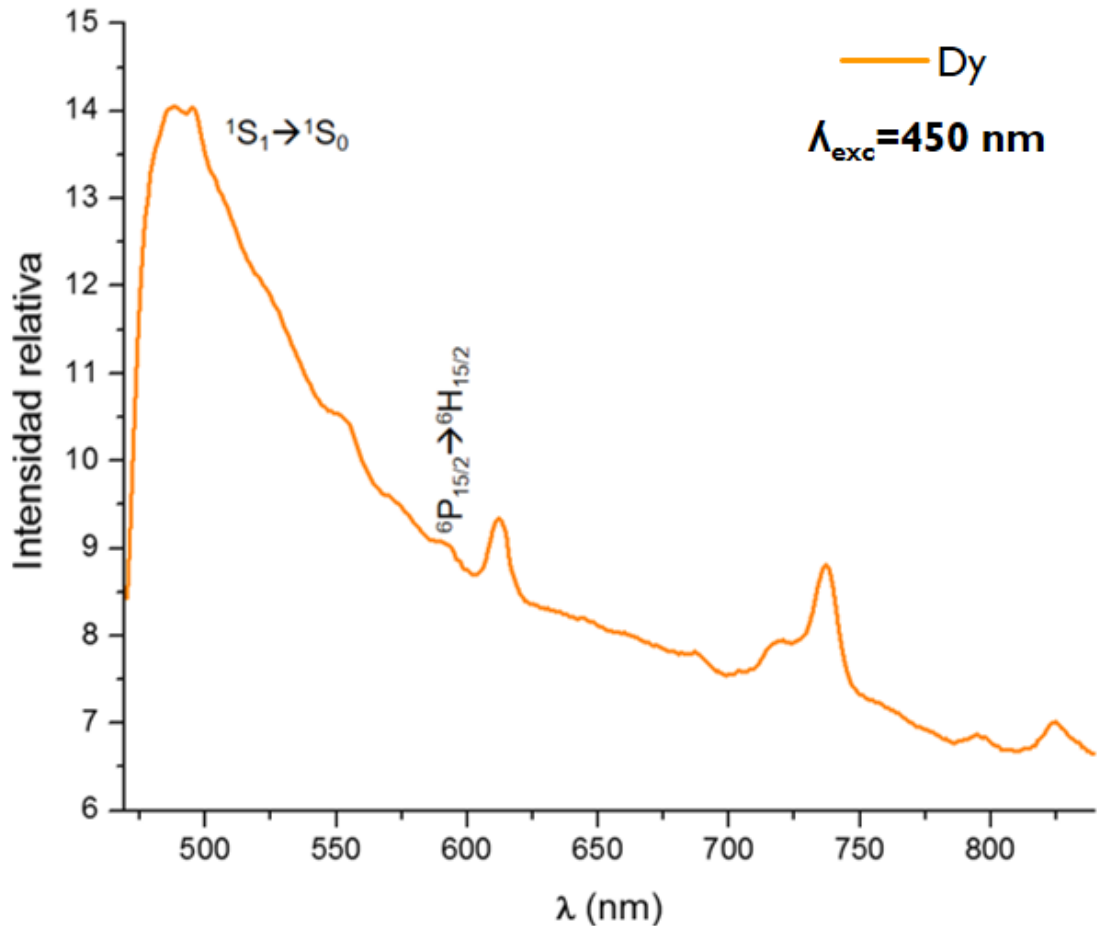


Figura 43. Espectro de emisión para el óxido de disprosio.

### 8.3 Caracterización de los compuestos nanoestructurados con agente de superficie

Se presentan los resultados de los óxidos de lantánidos sintetizados que contienen el agente de superficie.

Los compuestos fueron caracterizados por medio de análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo y Raman, espectroscopía electrónica de absorción en estado sólido (UV-Vis-NIR) y espectroscopía de luminiscencia a diferentes temperaturas.

### 8.3.1 Espectroscopía de infrarrojo y análisis elemental

En el espectro de FT-IR se observaron las vibraciones características para el ligante desprotonado.

*Tabla 4. FT-IR para los compuestos con agente de superficie adicionado.*

	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-O})$
H <sub>2</sub> L	3342 cm <sup>-1</sup>	3045 cm <sup>-1</sup>	1677 cm <sup>-1</sup>	1614 cm <sup>-1</sup>	1247 cm <sup>-1</sup>
NdL <sup>2-</sup>	---	2962 cm <sup>-1</sup>	1656 cm <sup>-1</sup>	1557 cm <sup>-1</sup>	1250 cm <sup>-1</sup>
SmL <sup>2-</sup>	---	2964 cm <sup>-1</sup>	1663 cm <sup>-1</sup>	1548 cm <sup>-1</sup>	1250 cm <sup>-1</sup>
EuL <sup>2-</sup>	---	2974 cm <sup>-1</sup>	1671 cm <sup>-1</sup>	1550 cm <sup>-1</sup>	1250 cm <sup>-1</sup>
GdL <sup>2-</sup>	---	2977 cm <sup>-1</sup>	1663 cm <sup>-1</sup>	1550 cm <sup>-1</sup>	1251 cm <sup>-1</sup>
TbL <sup>2-</sup>	---	2946 cm <sup>-1</sup>	1663 cm <sup>-1</sup>	1515 cm <sup>-1</sup>	1250 cm <sup>-1</sup>
DyL <sup>2-</sup>	---	2969 cm <sup>-1</sup>	1670 cm <sup>-1</sup>	1558 cm <sup>-1</sup>	1251 cm <sup>-1</sup>

Se realizó el análisis elemental de todos los compuestos y se observa que se mantiene una relación de 0.3 entre el N y el C (N/C) que es la misma que se obtiene en el ligante protonado y desprotonado, por lo que se puede decir que el compuesto orgánico L<sup>2-</sup> no se descompone al ser agregado en la superficie de las nanopartículas.

### 8.3.2 Espectroscopía electrónica de absorción

Se obtuvieron los espectros electrónicos de absorción en sólido por medio de la técnica de reflectancia difusa para los compuestos de óxidos de lantánido nanoestructurados con el agente de superficie orgánico adicionado.

A continuación, se muestran los espectros de  $DyL^{2-}$ ,  $EuL^{2-}$  y  $SmL^{2-}$ , los cuales presentan la absorción del ligante orgánico con una banda ancha centrada en 330 nm y las transiciones características de cada lantánido que se observan con una baja intensidad, pues son débiles en comparación con las del ligante.

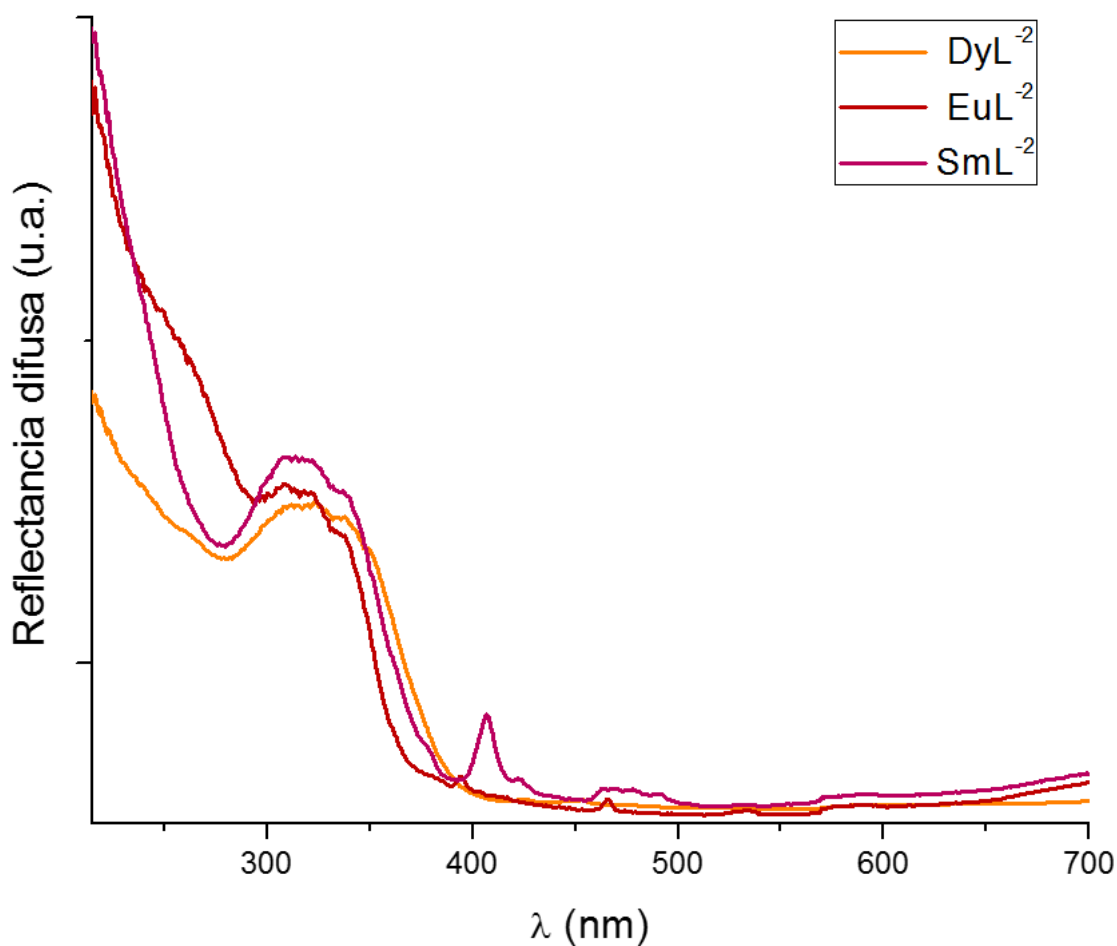


Figura 44. Espectro de absorción en sólido para los compuestos con agente de superficie.

### 8.3.3 Espectroscopía electrónica de emisión

Para los compuestos con el agente de superficie “H<sub>2</sub>L” adicionado, se realizaron los espectros de luminiscencia en estado sólido con una longitud de onda de excitación de 488 nm, láser de ión argón.

Para los compuestos de Sm y Eu se obtuvo además una serie de espectros de emisión a diferentes temperaturas (298 K, 200 K y 100 K).

#### **8.3.3.1 NdL<sup>2-</sup>**

A continuación, se muestra el espectro del compuesto NdL<sup>2-</sup> en el que encontramos presencia de luminiscencia tanto por parte del ligante como del ión lantánido. Tenemos emisión del ligante de 500 a 800 nm, la cual corresponde con la observada anteriormente para el ligante orgánico. En 890 nm se observa la transición del ión neodimio  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , que es la misma que se observó en el óxido solo, aunque esta transición es de menos intensidad que la del ligante. Se puede deducir que el ligante utilizado no es un candidato eficiente para transferir la energía absorbida al ión neodimio.

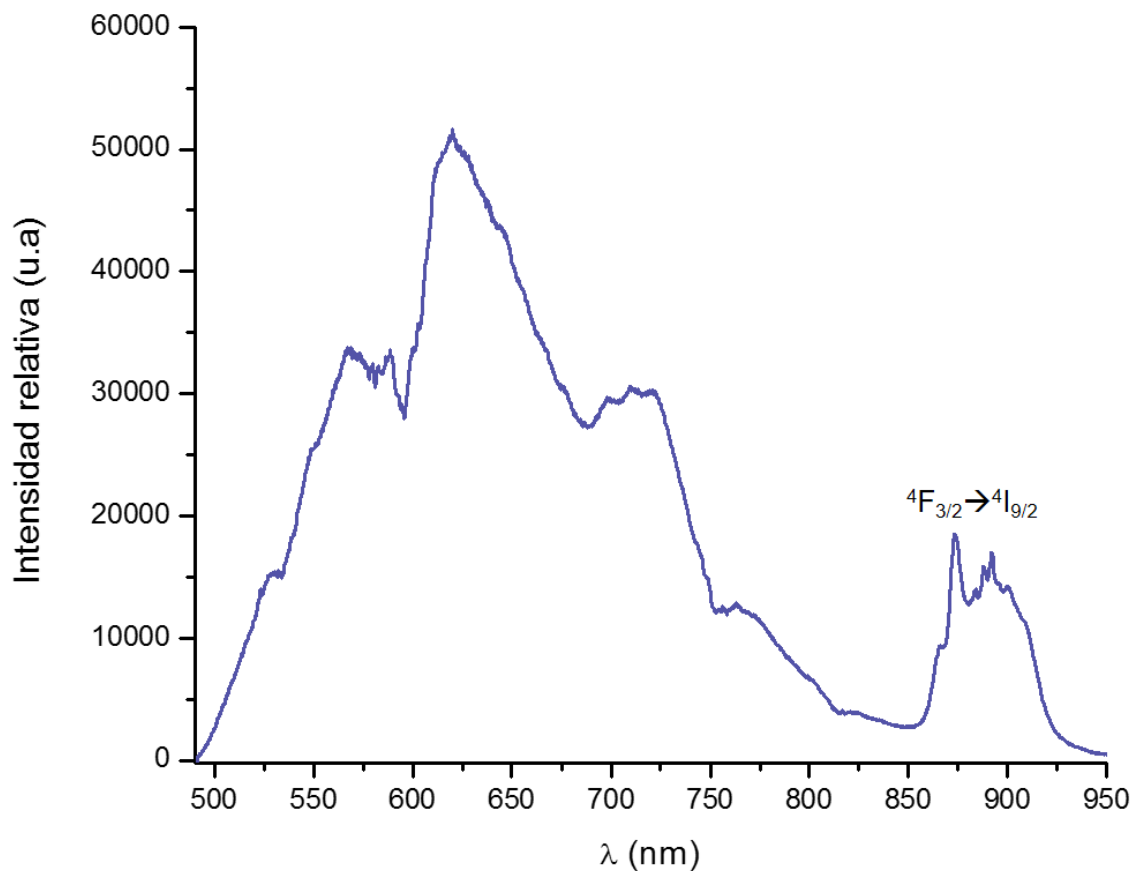


Figura 45. Espectro de emisión para el compuesto de neodimio con el agente de superficie  $L^2$ .

### 8.3.3.2 $SmL^2$

Se obtuvo el espectro de emisión en sólido para el compuesto de óxido de samario con el agente de superficie desprotonado a temperatura ambiente y a 200 K y 100K.

En el espectro a 298 K se observan algunas de las transiciones características del samario en el visible y en el infrarrojo cercano. En el visible tenemos las siguientes bandas y su transición correspondiente en paréntesis: 564 nm ( $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ ), 603 nm ( $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ ), 645 nm ( $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ ) y 709 nm ( $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ ); estas cuatro bandas de emisión son las típicas en la región del visible para el ión samario. En el caso del infrarrojo cercano, de las cuatro bandas esperadas solo se observan tres

debido a la ventana espectral del equipo utilizado, pues la cuarta banda se encuentra posterior a los 1000 nm. A continuación, se presentan las bandas y sus transiciones en el infrarrojo que fueron encontradas en el espectro de este compuesto: 879 nm ( ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$ ), 900 nm ( ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$ ) y 930 nm ( ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$ ).<sup>[7]</sup> No se observa emisión del ligante H<sub>2</sub>L, por lo es posible deducir que el ligante desprotonado es un candidato eficiente para absorber la energía irradiada y transmitirla al ión samario.

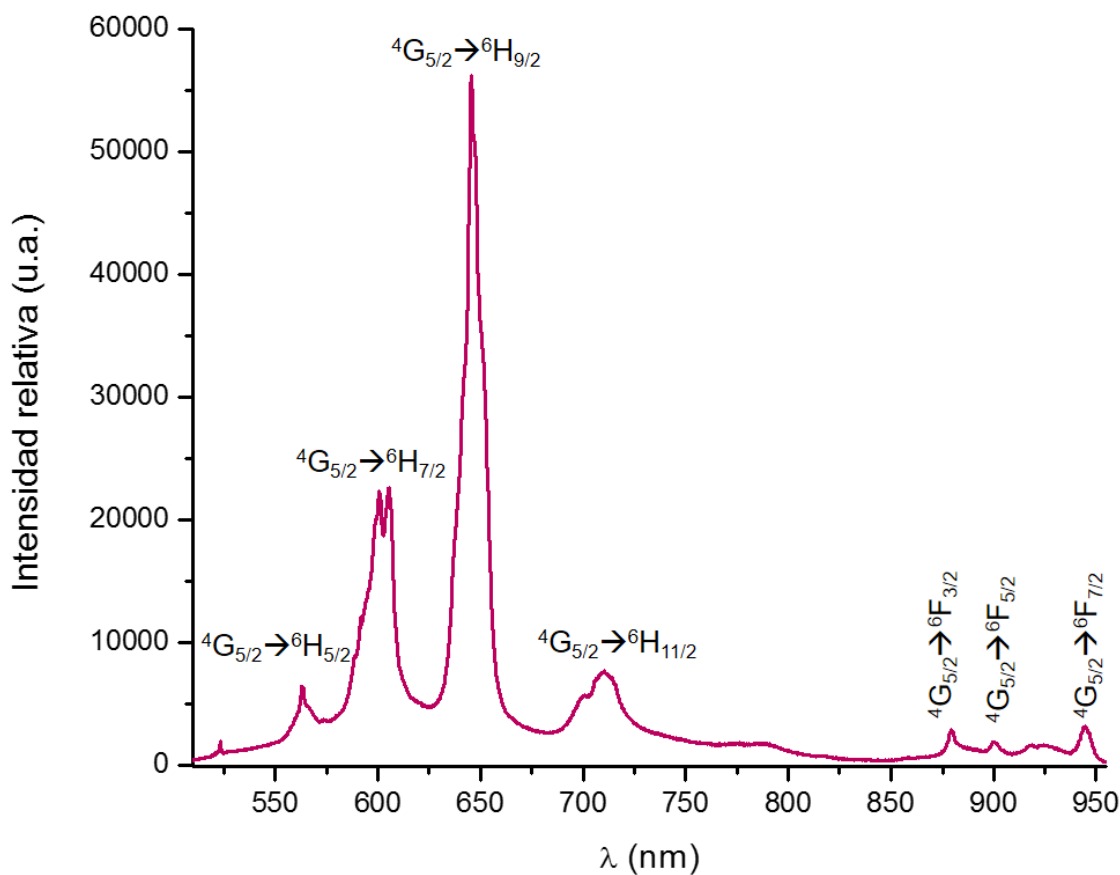


Figura 46. Espectro de emisión para el compuesto de samario con el agente de superficie L<sup>2-</sup>.

Asimismo, es visible un aumento en la intensidad encontrada en el espectro de emisión del compuesto con el agente de superficie en comparación con el óxido



de samario solo, así como un cambio en la transición más intensa del espectro en relación con los espectros obtenidos del óxido de samario nanoparticulado. En el óxido de samario, la transición de mayor intensidad es la que se encuentra en 603 nm ( ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ ), y una vez que se agrega el agente de superficie tenemos que la transición en 645 nm ( ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ ) se vuelve la predominante.

En el estudio a diferentes temperaturas existe desdoblamiento de la banda de 645 nm —que es la más intensa— al disminuir la temperatura. Se muestran solamente las transiciones correspondientes al visible para poder observar este desdoblamiento.

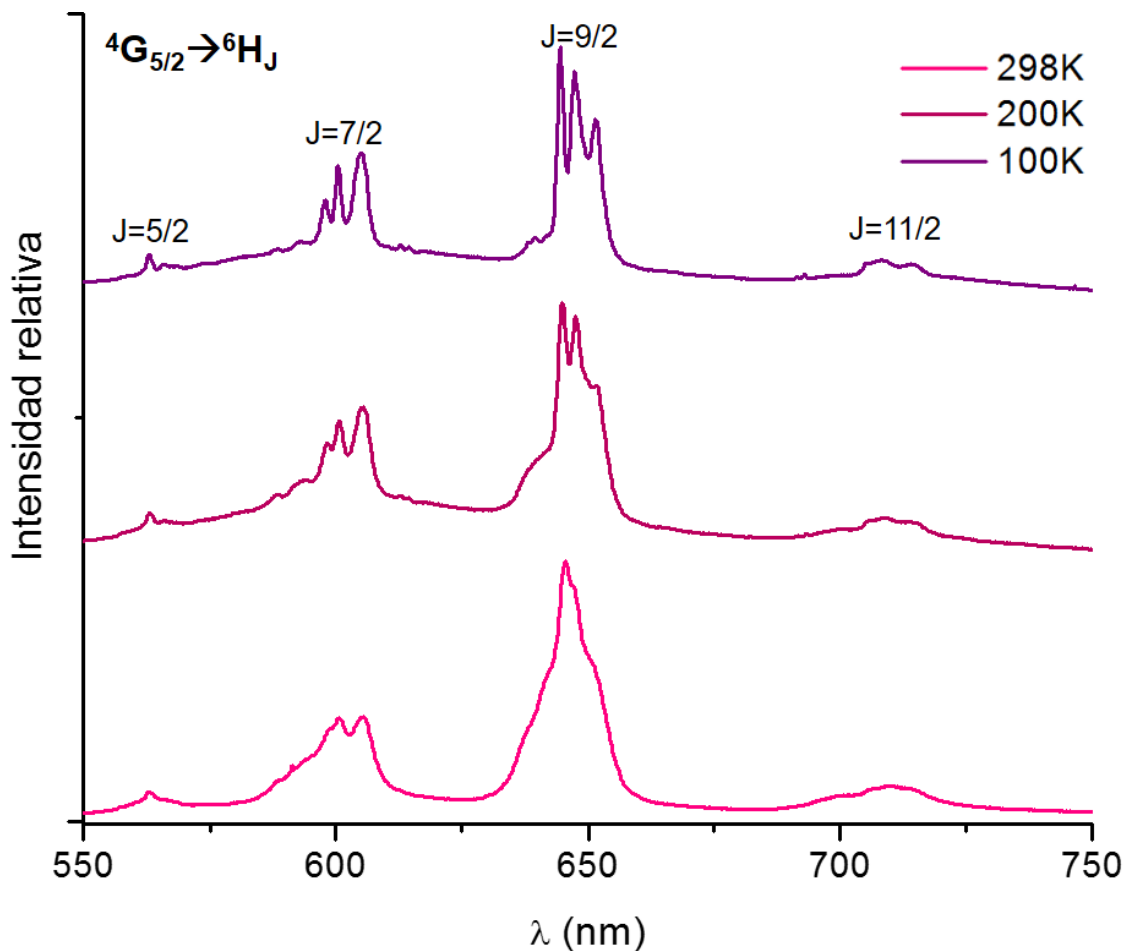


Figura 47. Espectro de emisión a diferentes temperaturas para el compuesto de samario con el agente de superficie  $L^2$ .

Se están estudiando los tiempos de vida de los compuestos de  $\text{Eu}^{\text{III}}$  y  $\text{Sm}^{\text{III}}$  por medio de una colaboración con la Universidad de Montreal. Hasta el momento solo se tienen los resultados del samario y se presentan en la tabla 4. Todos los experimentos fueron realizados con una  $\lambda=478$  nm.

*Tabla 5. Tiempos de vida para los compuestos con samario y para el 2,3-dihidroxiquinolina.*

Compuesto	Tiempo de vida ( $\mu\text{s}$ )
$\text{H}_2\text{L}$	0.002
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	0.076
$\text{SmL}^{2-}$	0.454

Se observa que el tiempo de vida del compuesto de samario con el agente de superficie desprotonado es 6 veces mayor que el del óxido solo, por lo que podemos una vez más decir que el agente de superficie  $\text{L}^{2-}$  funciona como grupo antena para el ión de samario y se observa una mejoría en la intensidad y tiempo de vida que presenta el compuesto “decorado” con respecto al “desnudo”.

### 8.3.3.3 $\text{EuL}^{2-}$

De igual manera que para el caso anterior, para el compuesto de óxido de europio con el agente de superficie desprotonado se obtuvo el espectro de emisión en sólido a temperatura ambiente y a 200 K y 100 K con una longitud de onda de excitación de 488 nm.

En el espectro a 298 K, se observan las transiciones características del europio provenientes de su primer estado emisor: 579 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ), 592 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ), 612 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ), 655 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ ) y 706 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ).<sup>[37]</sup>

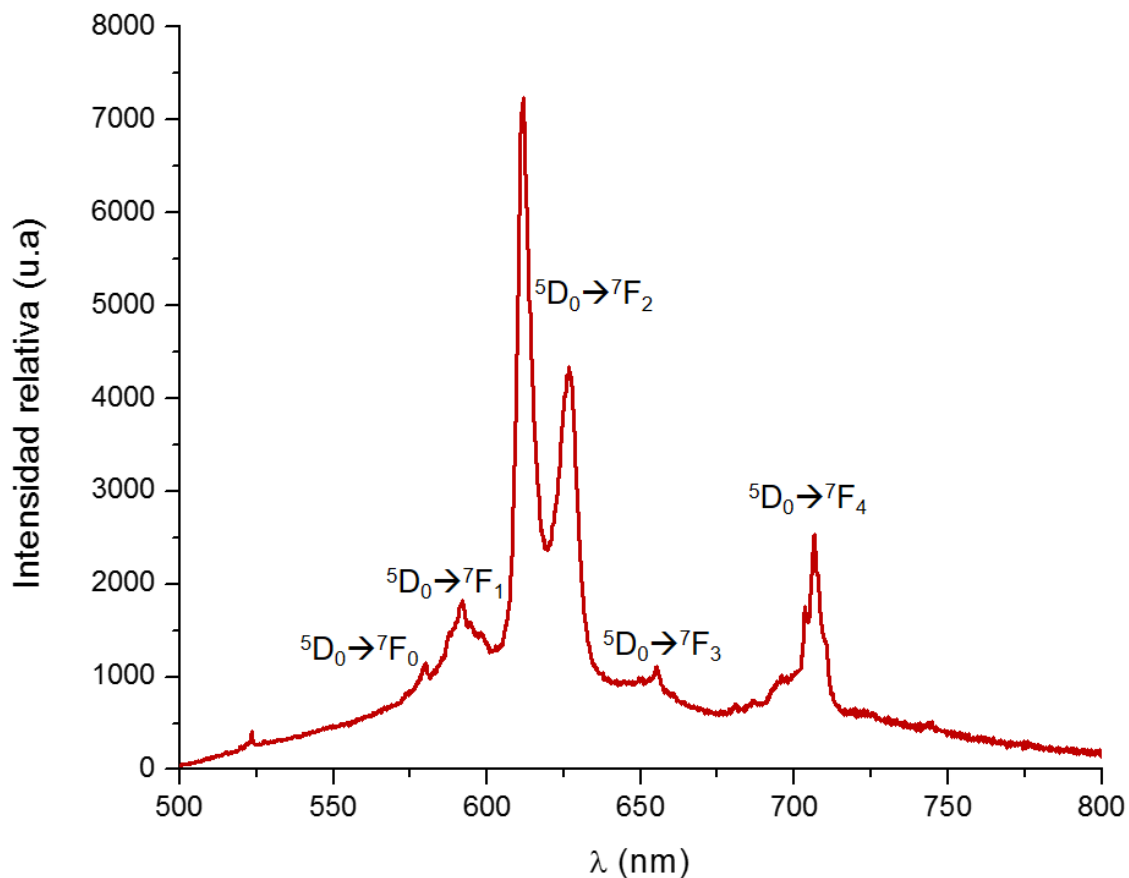


Figura 48. Espectro de emisión para el compuesto de europio con el agente de superficie  $L^2$ .

Se observa un aumento en la intensidad del compuesto de europio con agente de superficie en comparación con su óxido correspondiente. También hay un aumento de intensidad al disminuir la temperatura, pues al alcanzar menores temperaturas se disminuye el decaimiento no radiativo.

No hay presencia de emisión por parte del agente de superficie orgánico, por lo que podemos afirmar que se está produciendo una óptima transferencia de energía del ligante al ión lantánido y se logra sensibilizar al metal.

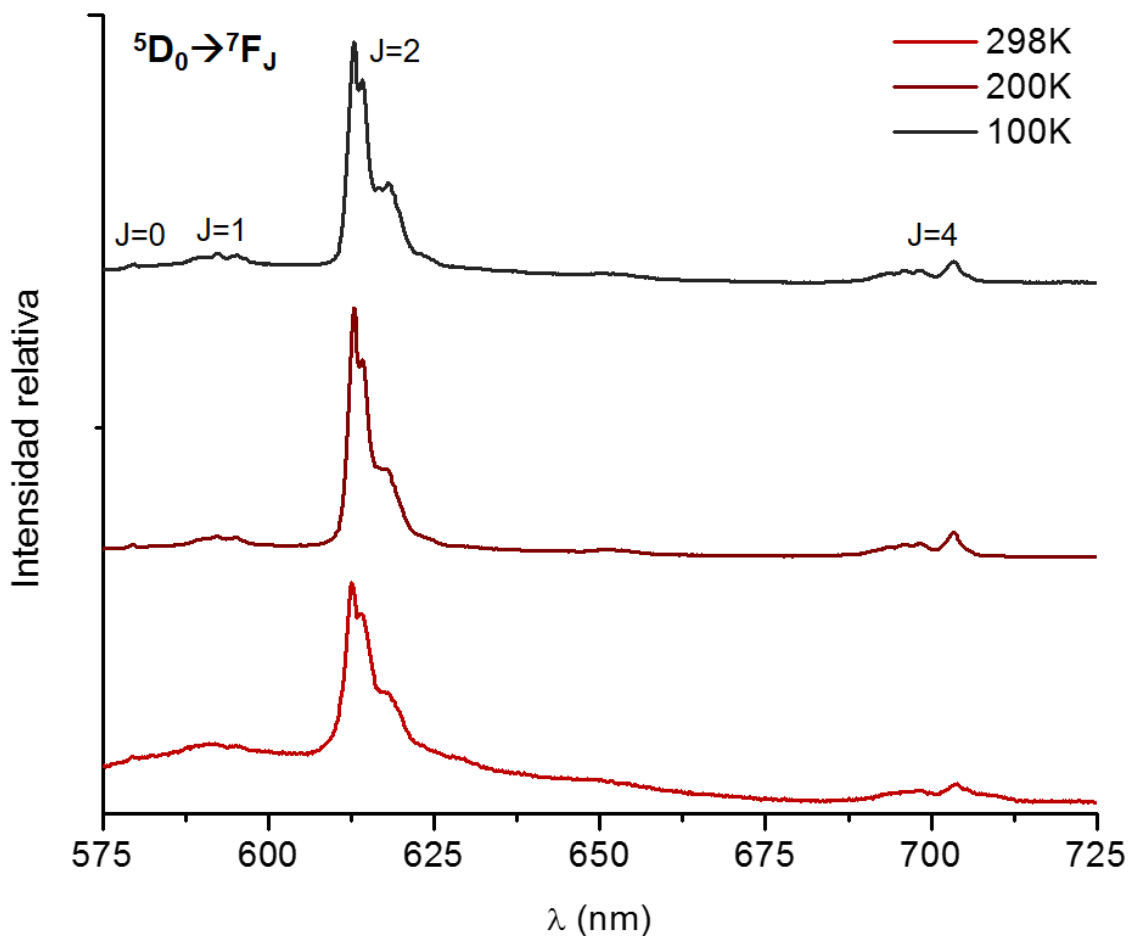


Figura 49. Espectro de emisión para el compuesto de europio a diferentes temperaturas con el agente de superficie  $L^2$ .

#### 8.3.3.4 $GdL^2$ , $TbL^2$ y $DyL^2$

En lo que respecta a los espectros de emisión de los iones  $Gd^{III}$ ,  $Tb^{III-IV}$  y  $Dy^{III}$ , con la adición del ligante orgánico se obtuvo en los tres casos la emisión correspondiente al ligante. El agente superficial carece de la diferencia energética adecuada para sensibilizar estos iones, y estos tres metales poseen estados energéticos emisivos mayores a los del resto de los metales estudiados.<sup>[9]</sup>

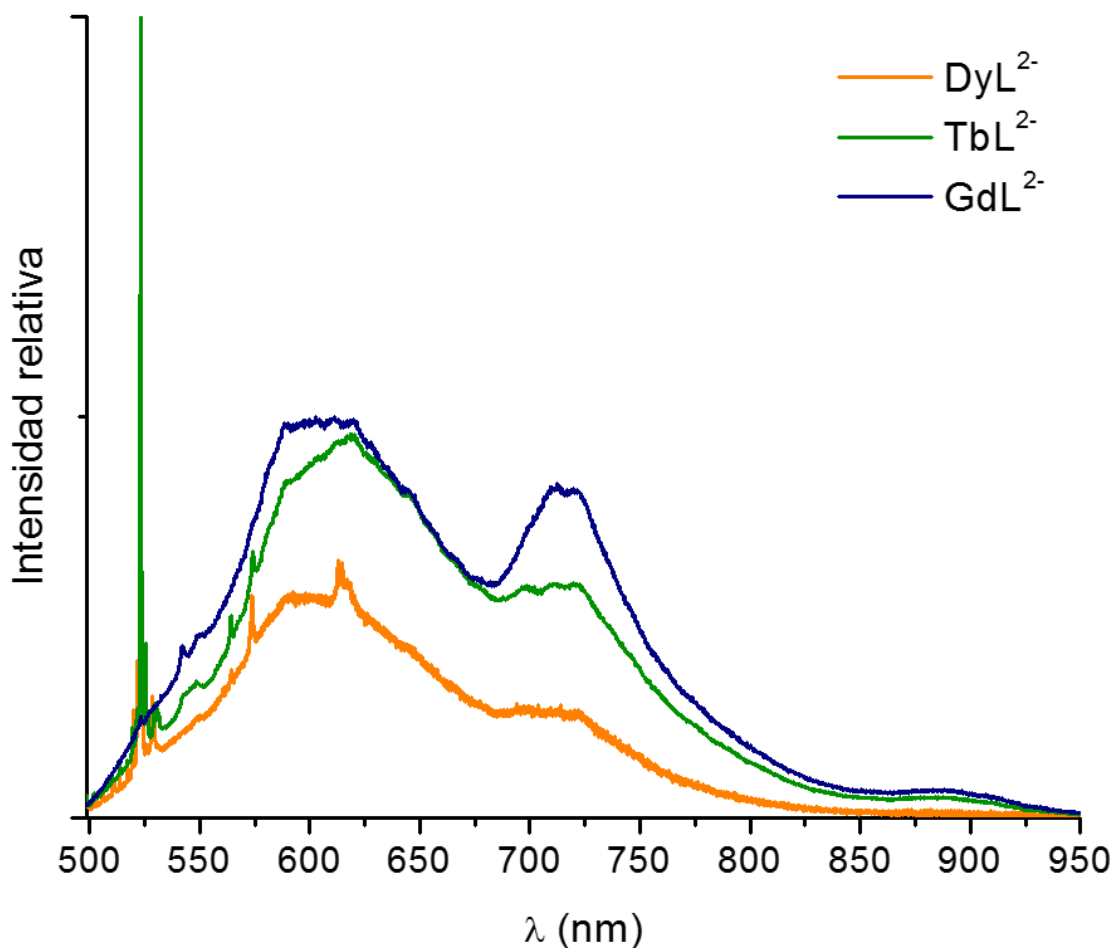


Figura 50. Espectro de emisión para los compuestos de gadolinio, terbio y disprosio con el agente de superficie L<sup>2-</sup>.

Vale la pena mencionar que los compuestos han mantenido sus propiedades luminiscentes por los últimos seis meses, el ligante empleado “L<sup>2-</sup>” es muy estable y ha resistido la exposición directa a un láser de 488 nm en diversas ocasiones. Durante la estancia realizada en la Universidad de Montreal con el grupo del profesor Reber se tuvo la oportunidad de realizar un experimento de luminiscencia a presión variable, se escogió el compuesto de samario “decorado” SmL<sup>2-</sup> y los resultados se muestran en el Anexo IV.

## 9. Conclusiones

- ❖ Se sintetizaron por primera vez óxidos de lantánidos de dimensiones nanométricas con un agente modificador de superficie.
- ❖ De los 12 compuestos sintetizados, los que presentaron mejores propiedades luminiscentes son aquellos que contiene los iones lantánidos  $\text{Nd}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sm}^{\text{III}}$  y  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , tanto en su forma de óxidos sin recubrimiento como en el compuesto final con el agente de superficie orgánico.
- ❖ El  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  tiende a oxidarse al calcinarse en atmósfera de oxígeno, por lo que se obtiene un óxido con  $\text{Tb}^{\text{IV}}$ , el cual se encontró que no es luminiscente y tiene la configuración electrónica del  $\text{Gd}^{\text{III}}$ .
- ❖ El método de síntesis empleado dio un amplio intervalo de dimensiones para las nanopartículas, 20-50 nm.
- ❖ El ligante heterocíclico empleado —2,3-dihidroxiquinolina— funcionó como un grupo antena para sensibilizar las transiciones electrónicas de Sm y Eu sin que se presentara emisión del  $\text{L}^{2-}$ , mientras que para el Nd se encontró emisión tanto del lantánido como del ligante, por lo que podemos afirmar que no está promoviendo una transferencia de energía eficiente entre el ligante y el ión metálico.
- ❖ Se comprueba el efecto antena del ligante desprotonado para el samario III por medio de los tiempos de vida obtenidos, el tiempo de vida para la especie  $\text{SmL}^{2-}$  (0.464  $\mu\text{s}$ ) es seis veces mayor que el del  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  desnudo (0.076  $\mu\text{s}$ ).
- ❖ Se realizaron estudios de luminiscencia a temperatura variable (T: 298, 200 y 100 K) y se observaron diferencias en las formas y las relaciones de

intensidad entre transiciones. Existe un desdoblamiento muy claro en el caso del compuesto  $\text{SmL}^{2-}$  en la banda en 645 nm al disminuir la temperatura.

- ❖ En el caso de los compuestos de europio y samario con el agente de superficie, existe un aumento en la intensidad de las transiciones, así como una variación en las transiciones que se encuentran cuando se comparan con los óxidos nanoestructurados correspondientes. Al agregar el ligante, se observaron tres de las cuatro transiciones características del Sm en el infrarrojo cercano.
- ❖ Los compuestos sintetizados con gadolinio no presentaron ninguna luminiscencia propia del metal; esto se explica en términos de que el primer estado excitado de este ión es de alta energía, por lo que se encuentra por encima del estado triplete del ligante. En el caso del óxido sin recubrimiento, no se cuenta con los equipos adecuados para poder excitarlo y detectar su luminiscencia.
- ❖ Para los iones Dy, Tb y Gd en los compuestos con el ligante orgánico solo se encontró luminiscencia por parte del ligante. Por lo tanto, dicho agente de superficie no tiene un nivel energético que se acople a los niveles energéticos emisivos de estos iones lantánidos.

## 10. Referencias

- [1] S. Cotton, Lanthanide and Actinide Chemistry, 1ª edición, 2006, John Wiley Sons Ltd.
- [2] D. O. Román, Estudio de propiedades luminiscentes de compuestos de coordinación lantánidos y ligantes bencimidazólicos, 2011, UNAM, México D.F.
- [3] J.-C. G. Bünzli, Review on the design of highly luminescent lanthanide complexes, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, 293-294, 19-47
- [4] D.F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, Química inorgánica, Vol. 2, 1998, Reverte.
- [5] Grupo GIDOLQUIM, Fundamento de la técnica , <http://www.ub.edu/talq/es/node/259>
- [6] P. C. de Sousa Filho, J. F. Lima, O. A. Serra, From Lighting to Photoprotection: Fundamentals and Applications of Rare Earth Materials, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2015, 26, 2471-2495.
- [7] P. Hänninen, H. Härmä, Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects, 1a edición, 2011, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [8] M. H. V. Werts, Making sense of lanthanide luminescence, *Science Progress*, 2005, 88, 101-131.
- [9] I. N. Levine, Química Cuántica, 5º edición, 2001, Pearson Education, Nueva York.
- [10] C. Huang, Rare Earth Coordination Chemistry, Fundamentals and Applications, 2010, John Wiley & Sons Pte Ltd., Pekín.
- [11] K. Binnemans, Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials, *Chem. Rev.*, 2009, 109, 4283-4374.
- [12] D. Olea-Román, N. B.-Desmarais, M. Flores-Álamo, C. Bazán, F. Thouin, C. Reber, S. E. Castillo-Blum, *Dalton Trans.*, 2015, 44, 17175-17188.



- [13] C.N.R Rao, P.J. Thomas, G.U. Kulkarni, *Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications*, 2007, Springer.
- [14] N.D. Sharma, J. Singh, A. Vijay, K. Samanta, S. Dogra, A.K. Bandyopadhyay, Raman different pressures lanthanide oxides *J. Phys. Chem. C.*, 2016, 120, 11679-11689.
- [15] N. Dilawar, S. Mehrotra, D. Varandani, B. V. Kuwaraswamy, S. K. Haldar, A. K. Bandyopadhyay, A Raman Spectroscopic Study of C-type Rare Earth Sesquioxides, *Mater. Charact.*, 2008, 59, 462-467.
- [16] S. D. Pandey, K. Samanta, J. Singh, N. D. Sharma, A. K. Bandyopadhyay, Raman Scattering of Rare Earth Sesquioxide  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ : A pressure and Temperature Dependent Study. *J. Appl. Phys.*, 2014, 116, 133504-1 – 133504-7.
- [17] J. Warshaw, R. Roy, Polymorphism of the Rare Earth Sesquioxides. *J. Phys. Chem.* 1961, 65, 2048–2051.
- [18] G. Brauer, R. Muller, Contributions to the Polymorphism of Sesquioxides of the Rare Earths. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1963, 321, 234–245.
- [19] G. Wakefield, H. A. Keron, P. J. Dobson y J. L. Hutchison, Synthesis and properties of Sub-50 nm Europium oxide, *JCIS*, 1999, 215, 179-182.
- [20] R. Bazzi, M.A. Flores-Gonzalez, C. Louis, K. Lebbou, C. Dujardin, A. Brenier, W. Zhang, O. Tillement, E. Bernsyein, P. Perriat, Synthesis and luminescent properties of sub-5-nm lanthanide oxide nanoparticles, *J. Lumin.*, 2003, 102-103, 445-450.
- [21] C. Dalguebonne, N. Kerbellec, O. Gulllou, J-C. Bünzil, F. Gumy, L. Catala, T. Mallah, N. Audebrand, Y. G rault, K. Bernot y G. Calvez, Structural and Luminescent Properties of Micro- and Nanosized Particles of Lanthanide Terephlate Coordination Polymers, *Inorg. Chem.*, 2008, 47. 3700-3708.
- [22] W. Yang, J. Feng, H. Zhang, Facile and rapid fabrication of nanostructured lanthanide coordination polymers as selective luminescent probes in aqueous solution, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 6819-6823.

- [23] H. Tan, C. Ma, L. Chen, F. Xu, S. Chen, L. Wang, Nanoscaled lanthanide/nucleotide coordination polymer for detection of an anthrax biomarker, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 190, 621-626.
- [24] H. Tan, B. Liu, Y. Chen, Lanthanide Coordination Polymer nanoparticles for Sensing of Mercury(II) by Photoinduces Electron Transfer, *ACS Nano*, 2012, 12, 10505-10511.
- [25] S. Zhong, Y. Ji, Q. Xie, L. Wang, Y. Li, J. H. Jeong, Coordination polymer nanospheres: Preparation, upconversion properties and cytotoxicity study, *Material Letters*, 2013, 102-103, 19-21.
- [26] E. Chelebaeva, J. Larinova, Y. Guari, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, A. A. Trifonov, T. Kalaivani, A. Lascialfari, C. Guérin, K. Molvinger, L. Datas, M. Maynadier, M. Gary-Bobo, M. Garcia, Nanoscale coordination polymers exhibiting luminescence properties and NMR relaxivity, *Nanoscale*, 2011, 3, 1200-1210.
- [27] H. Tan, C. Ma, Q. Li, L. Wang, F. Xu, S. Chen y Y. Song, Functionalized lanthanide coordination polymer nanoparticles for selective sensing of hydrogen peroxide in biological fluids, *Analyst*, 2014, 139, 5516-5522.
- [28] N. S. Oxtoby, A. J. Blake, N. R. Champness, C. Wilson, Water Superstructures within Organic Arrays; Hydrogen- Bonded Water Sheets, Chains and Clusters, *Chem. Eur. J.*, 2005, 11, 4643-4654.
- [29] L. Shi, B. Cai, G. Huang, J-Z. Wu, Y. Yu, First Coordination Polymer of 1,4-Dihydro-2,3-Quinoxalinediones in Ketoamine Tautomeric Form, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2011, 637, 306-311.
- [30] D. R. Romer, Synthesis of 2,3-Dichloroquinoxalines via Vilsmeier Reagent Chlorination, *J. Heterocyclic Chem.*, 2009, 46, 317-319.
- [31] S.M. Soliman, J. Albering, M. A. M. Abu-Youssef, Theoretical study of the Solvent effects on Electronic properties of 2(1H), *J. Mol. Struct.*, 2013, 1053, 48-60

- [33] K. F. Konidaris, S. P. Perlepes, G. Aromi, S. J. Teat, A. Escuer, E. Manessi-Zoupa, First use of 1,4-dihydro-2,3-quinoxalinedione in the chemistry of coordination polymers: A 3D copper(II) complex containing the 2,3-dioxyquinoxalinate(-2) ligand in a novel coordination mode, *Inorg. Chem. Commun.*, 2008, 11, 186-191.
- [34] S.M. Soliman, J. Albering, M. A. M. Abu-Youssef, Theoretical study of the Solvent effects on Electronic properties of 2(1H), *J. Mol. Struct.*, 2013, 1053, 48-60
- [35] M.A. Flores-González, M. Villanueva-Ibáñez, Preparación de nanopartículas y nanoestructuras luminiscentes de  $Y_2O_3: Eu^{3+}, Tb^{3+}$  usando el método poliol, R. Bazzi, *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, 2009, 3, 141-146.
- [36] A. P. Basset, S. W. Magennis, P. B. Glover, D. J. Lewis, N. Spencer, S. Parsons, R. M. Williams, L. De Cola, Z. Pikramenou, Highly Luminescent, Triple- and Quadruple-Stranded, Dinuclear Eu, Nd, and Sm (III) Lanthanide Complexes Based on Bis-Diketonate Ligands, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 9413-9424.
- [37] K. Binnemans, Interpretation of europium (III) spectra, *Coordination Chemistry Review*, 2015, 295, 1-45.
- [38] W.O. Gordon, J.A. Carter, B.M. Tissue, Long-lifetime luminescence of lanthanide-doped gadolinium oxide nanoparticles for immunoassays, *J. Lumin.*, 2004, 108, 339-342.
- [39] Y. I. Choi, Y. Sohn., Photoluminescence profile mapping of Eu(III) and Tb(III)  $\rightarrow$ IV)-embedded in quantum size  $SnO_2$  nanoparticles, *RSC Adv.*, 2014, 4, 31155-31161.
- [40] I. Cho, J.-G. Kang, Y. Sohn, Photoluminescence profile imaging of Eu(III), Tb(III) and Eu(III)/Tb(III)-soped yttrium oxide nanosheets and nanorods, *J. Lumin.*, 2015, 157, 264-274.
- [41] Y. Sohn, Structural and spectroscopic characteristics of terbium hydroxide/oxide nanorods and plates, *Ceramic International*, 2014, 40, 13803-13811.

## Anexo I. Espectros de IR

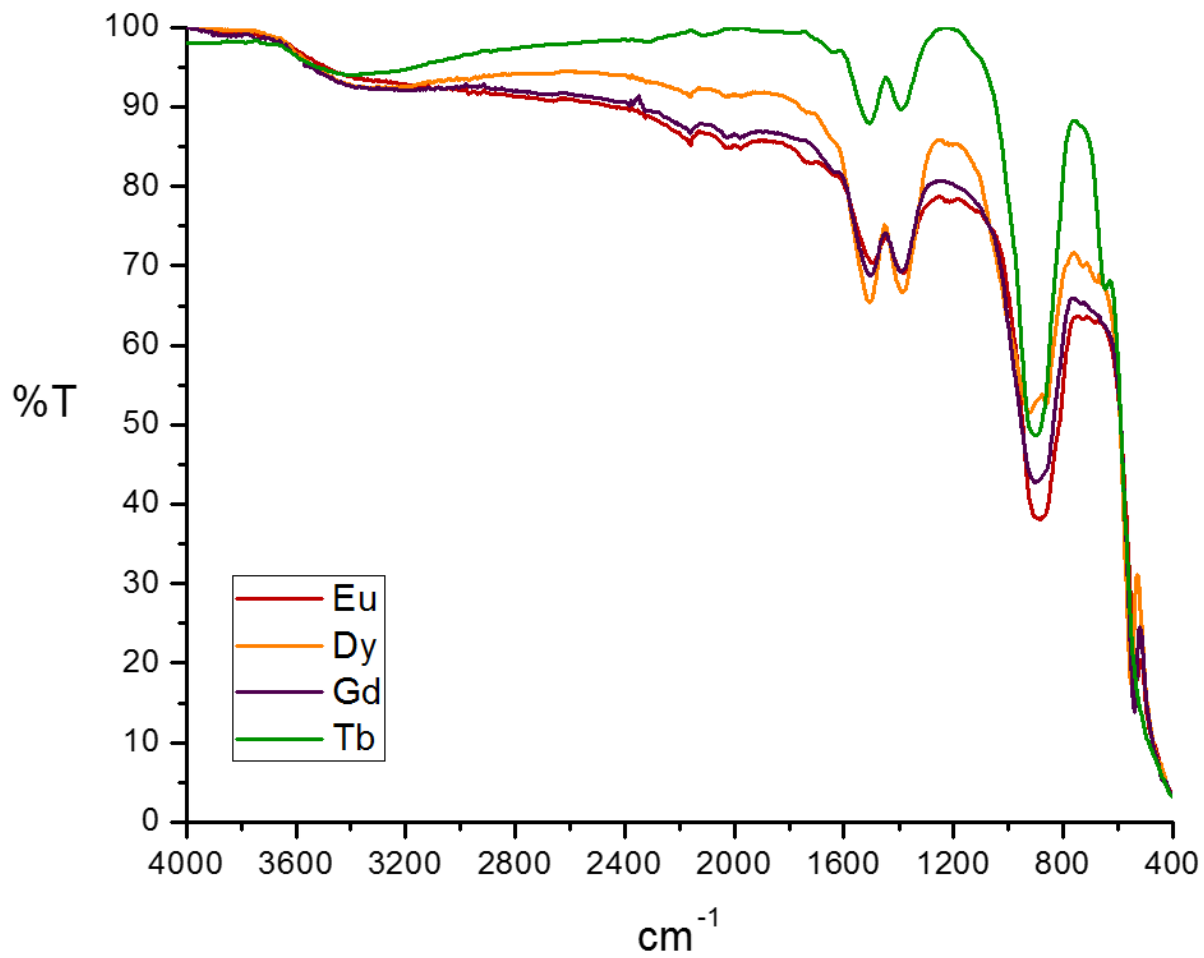


Figura 51. IR de las especies nanoestructuradas desnudas.

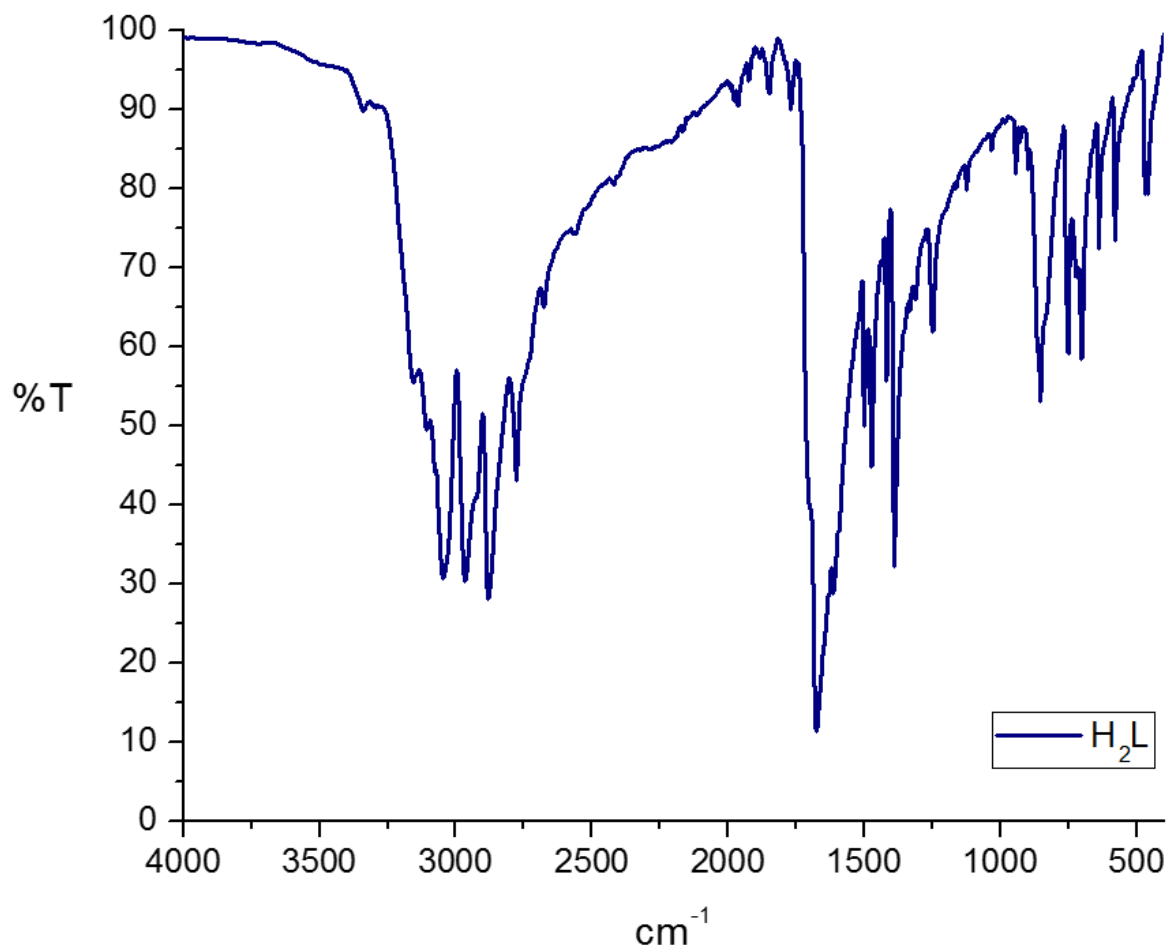


Figura 52. IR del agente de superficie protonado H<sub>2</sub>L.

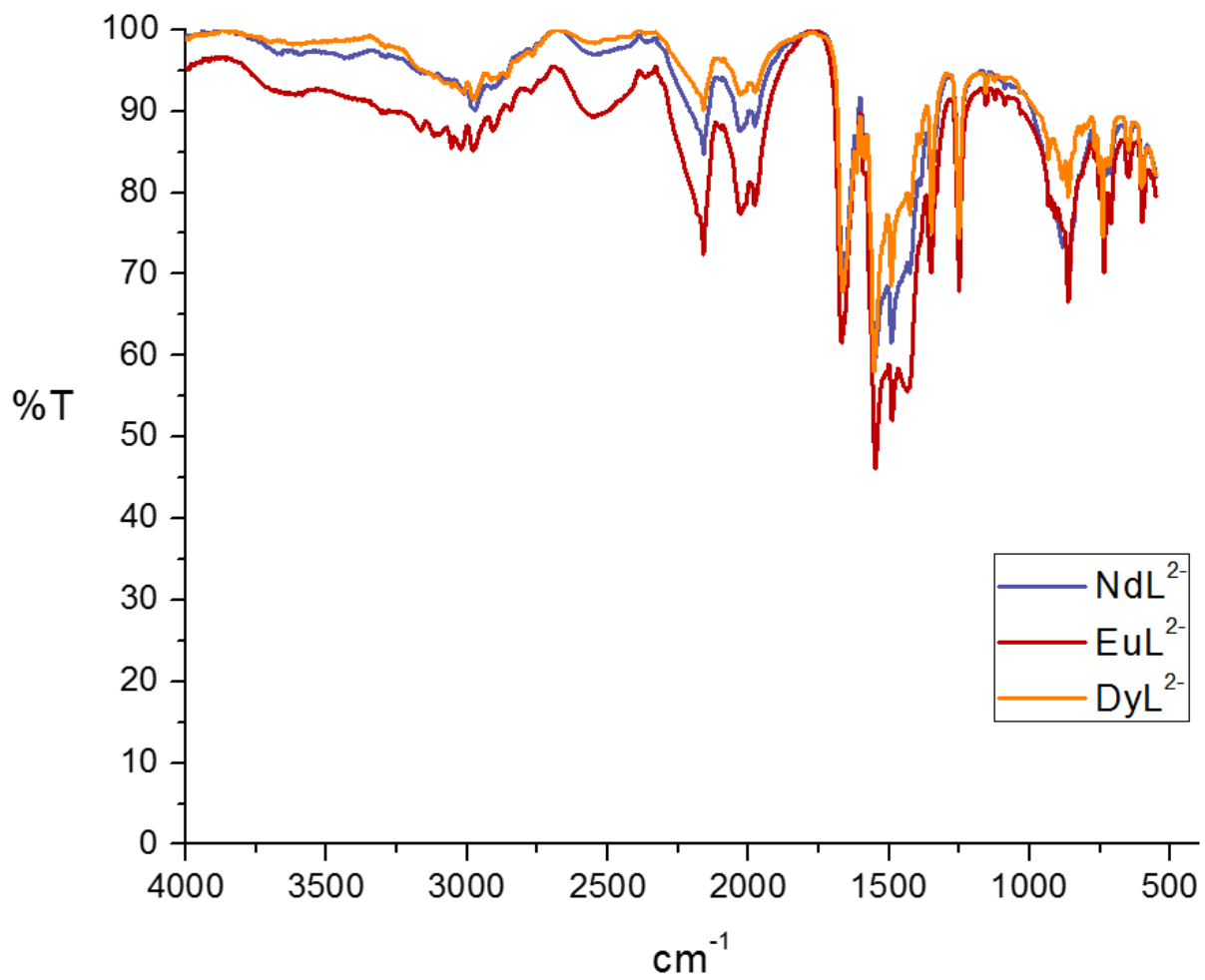


Figura 53. IR de los compuestos nanoestructurados con agente de superficie.

## Anexo II. Espectros bidimensionales de RMN

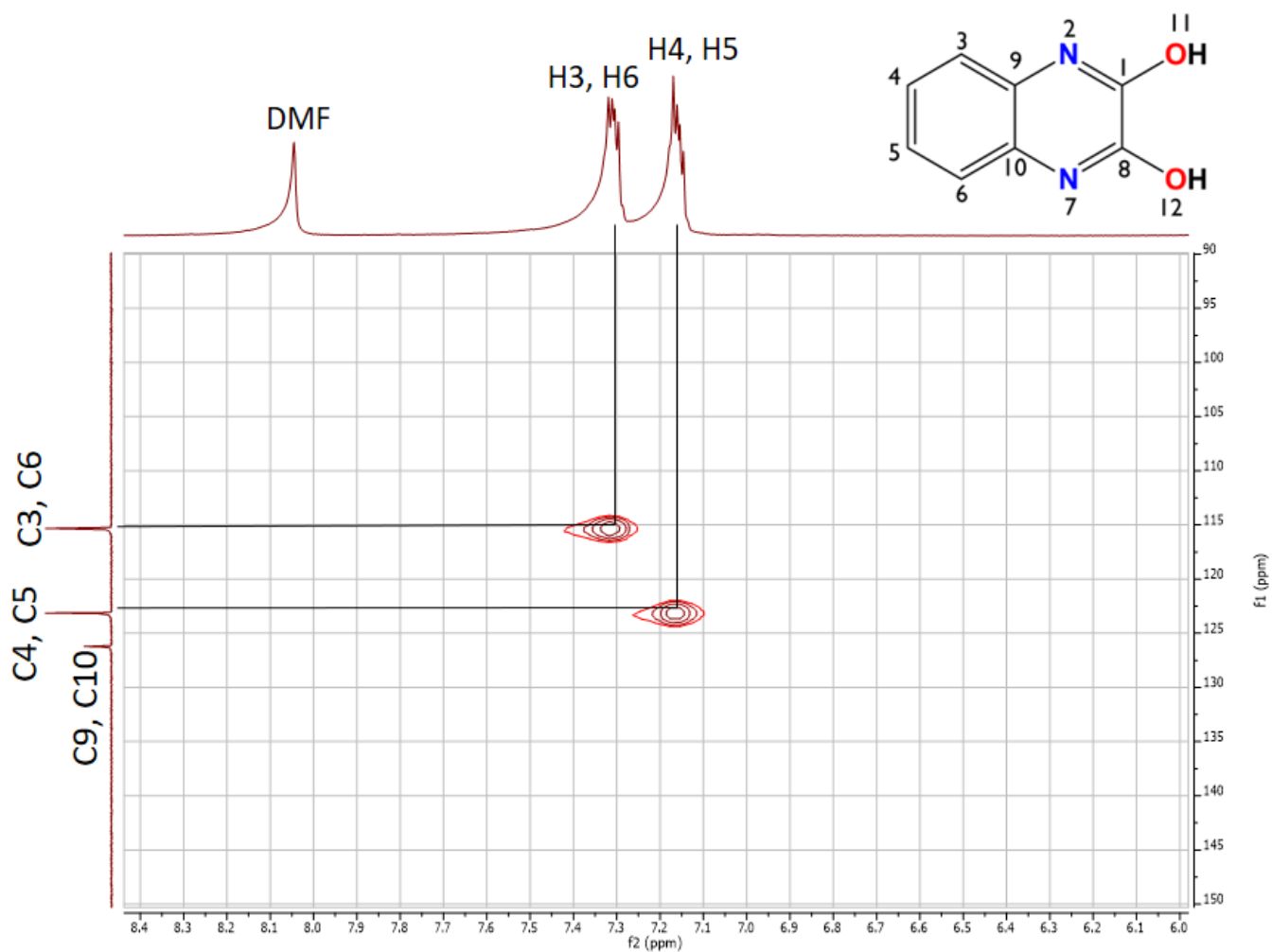


Figura 54. Figura 53. Espectro HSQC del H<sub>2</sub>L en DMSO<sub>d6</sub> y unas gotas de DMF

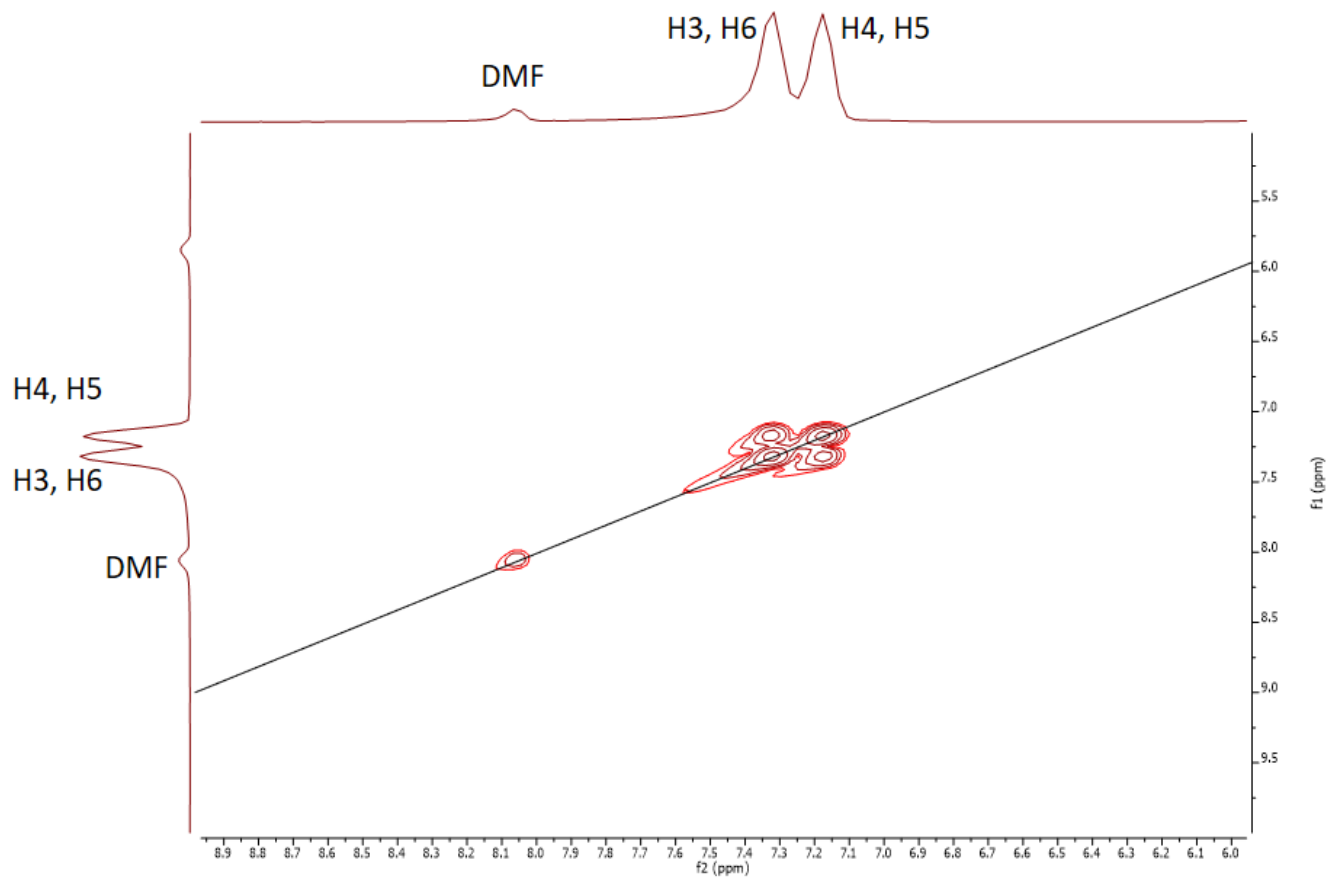


Figura 55. Espectro Cosy del H2L en  $\text{DMSO}_{d_6}$  y unas gotas de DMF.

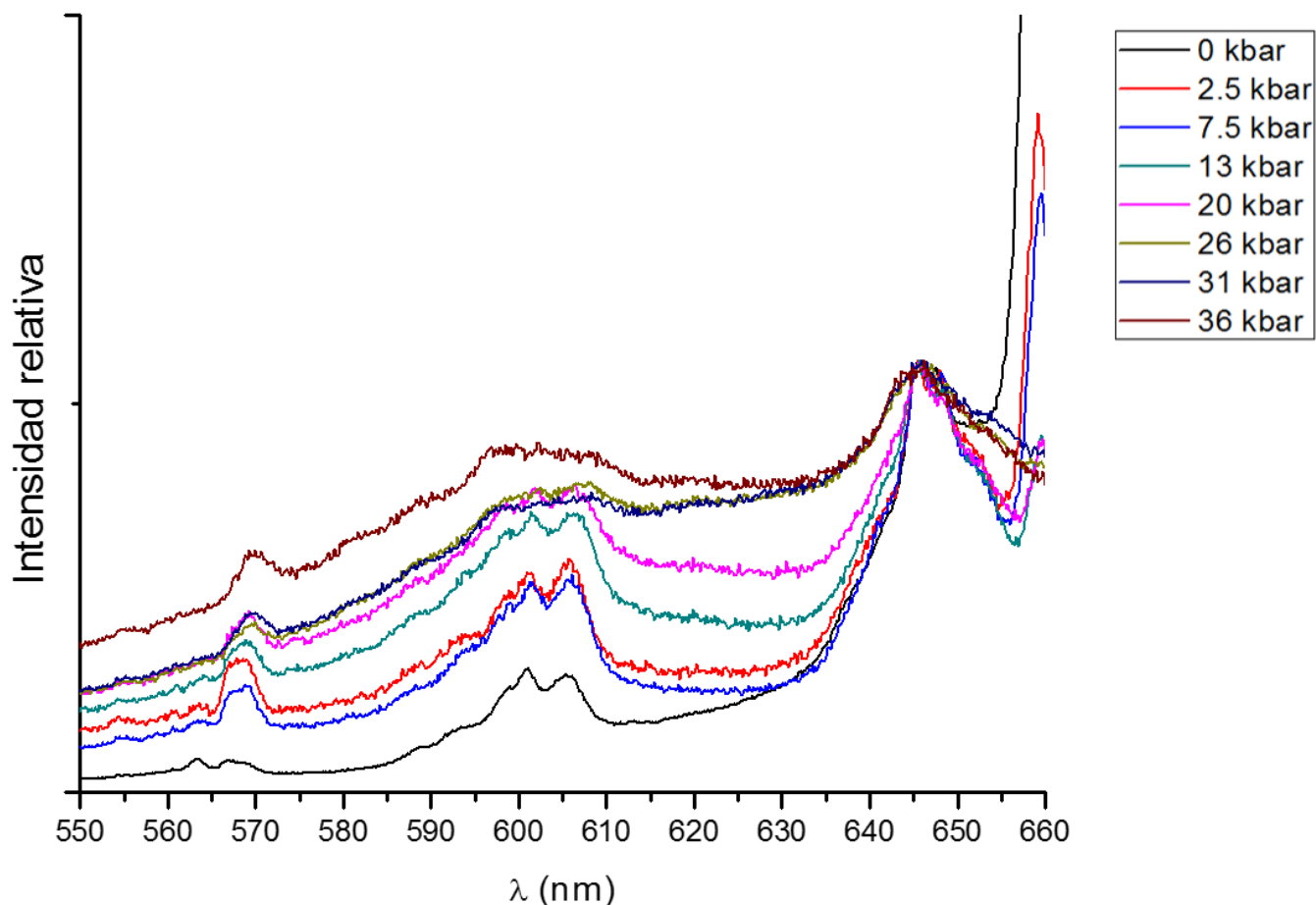


## Anexo III. Cálculos teóricos para L<sup>2-</sup>

Los cálculos teóricos se obtuvieron en el grupo de investigación del Dr. Reber en la Universidad de Montreal. Se presentan los detalles a continuación:

- Todos los cálculos fueron hechos con el paquete Gaussian 09 (Gaussian Inc.) usando los métodos como son implementados en el software. Inicialmente se optimiza una geometría en estado basal en fase gas de una sola molécula, se utilizan los parámetros geométricos de la estructura cristalina (longitudes de enlace y ángulos) con el “B3LYP exchange-correlation functional and the 6-311G (d,p) basis set”. Los orbitales moleculares también fueron calculados para esta estructura optimizada y fueron visualizados con el GaussView software 5.08 con un isovalor de 0.02 unidades atómicas
- Además, se evaluaron las energías de excitación para el ligante discutido por medio de la teoría de funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) con el funcional y conjunto base mencionados anteriormente. Los cálculos se llevaron a cabo para solución (metanol) con el modelo del continuo polarizable (polarizable continuum model, PCM) usando la estructura optimizada en este medio con el mismo método de optimización descrito arriba. El espectro de absorción calculado se obtuvo al ajustar arbitrariamente el FWHM (full-width-at-half-maximum) de las transiciones calculadas a 2200 cm<sup>-1</sup>.

## Anexo IV. Espectro de emisión para el SmL<sup>2-</sup> a diferentes presiones.



En el espectro de emisión a diferentes presiones del compuesto de samario “SmL<sup>2-</sup>” se presentan tres transiciones del Sm<sup>III</sup> en 564, 604 y 645 nm las cuales corresponden a las transiciones  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ ,  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$  y  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$  respectivamente.

Se observa que al aumentar la presión las transiciones de 564 y 604 nm se desplazan ligeramente a menor energía. La transición en 604 nm pierde definición, mientras que la de 645 se ensancha, esto se puede atribuir que al aumentar la presión y por lo tanto al acercarse las moléculas no se encuentran disponibles los mismos estados energéticos.