



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

***ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES LUMINISCENTES DE
COMPUESTOS TIPO $LN(CUM)_3(X)$ Y $LN(CUMD)_3(X)$***

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUIMICO**

PRESENTA

Efrén David González Monfil



CDMX

2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: GASQUE SILVA LAURA MARÍA
VOCAL: Profesor: CASTILLO BLUM SILVIA ELENA
SECRETARIO: Profesor: ALFARO FUENTES RICARDO
1er. SUPLENTE: Profesor: VICENTE HINESTROZA LUIS ALBERTO
2° SUPLENTE: Profesor: MENDIETA MARTÍNEZ ALAN ULISES

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO 216, POSGRADO DE QUÍMICA

ASESOR DEL TEMA:

LAURA MARÍA GASQUE SILVA

SUSTENTANTE:

EFRÉN DAVID GONZÁLEZ MONFIL

Agradecimientos

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT_DGAPA), por el financiamiento otorgado a través del proyecto IN 219321.

Contenido

1: Introducción	5
¿Cómo intervienen los lantánidos en las tecnologías actuales?.....	5
2: Antecedentes	7
2.1 Generalidades de los lantánidos	7
2.2 Química de coordinación de los iones lantánidos.....	9
2.3 Propiedades fotofísicas de los lantánidos.....	10
2.3.1 Números cuánticos.....	10
2.3.2 Microestados y términos espectroscópicos.....	11
2.3.3 Luminiscencia	16
2.3.4 Luminiscencia en lantánidos	19
2.3.5 Factores que afectan la luminiscencia	24
2.3.6 Medición de la luminiscencia	25
2.4 Estudio de luminiscencia [Ln(cum) ₃ (s) ₂].....	26
2.5 Estudio de luminiscencia [Ln(cum) ₃ (x)]	29
3. Objetivos e hipótesis	32
4. Desarrollo experimental.....	33
4.1 Reactivos y equipos.....	33
4.2 Síntesis de ligantes	34
4.3 Síntesis de compuestos de coordinación de iones lantánidos (III)	34
5. Resultados y discusión	38
5.1 Caracterización de los compuestos de coordinación.....	38
5.1.1 Espectroscopía vibracional.....	38
5.1.2 Susceptibilidad magnética.....	44
5.1.3 Espectroscopía de absorción UV	49
5.2 Estudios de luminiscencia	51
5.2.1 Samario.....	51
5.2.2 Neodimio.....	61
5.2.3 Iterbio	64
6. Conclusiones.....	68
7. Referencias.....	69
8. Anexo.....	72

1: Introducción

¿Cómo intervienen los lantánidos en las tecnologías actuales?

Los lantánidos son una serie de 15 metales (Figura 1.1) con una amplia variedad de aplicaciones en productos cotidianos e industriales de alta tecnología tales como teléfonos celulares, laptops, televisores, etc. [1] Además, son blanco de investigaciones enfocadas al desarrollo de tecnología dirigida a energías renovables[2]. Esto es debido a sus sobresalientes propiedades magnéticas, catalíticas y ópticas que los convierten en un indispensable componente de los equipos y productos de alta tecnología [3].

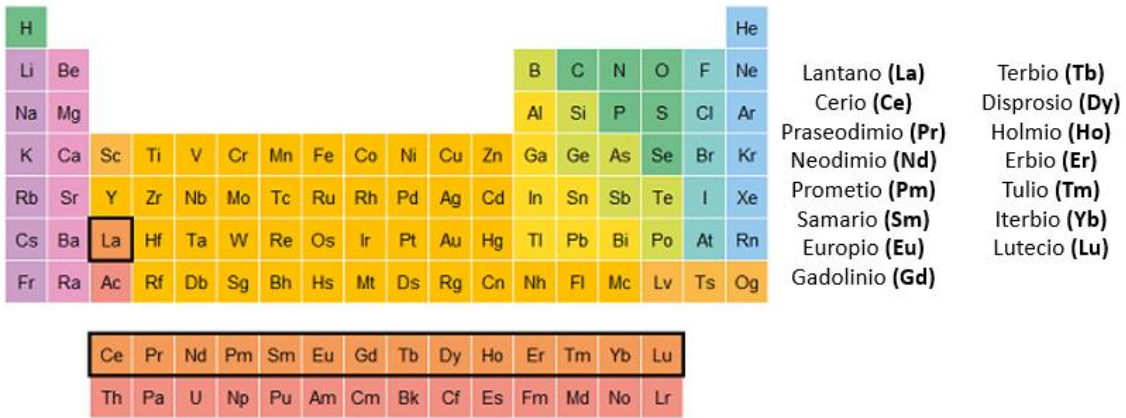


Figura 1.1: Tabla periódica de los elementos, se encuentra resaltada la serie de 15 lantánidos.

En el ámbito de las tecnologías aplicadas a energías renovables, así como sectores de la medicina, los magnetos permanentes hechos con lantánidos son indispensables para su óptimo funcionamiento. Turbinas eólicas, automóviles eléctricos y aparatos de resonancia magnética son algunos ejemplos de aparatos que explotan esta propiedad [4].

Así como los lantánidos son parte del desarrollo de tecnología para energía sustentable, también tienen un rol importante en la energía fósil del día a día. Sus propiedades como catalizadores son utilizadas en el refinado del petróleo,

combustión catalítica de combustibles fósiles, control de emisiones de motores y purificación de residuos industriales aéreos y sólidos [3].

Al abarcar emisiones de luz desde el infrarrojo cercano hasta el ultravioleta visible, las propiedades luminiscentes de los lantánidos son ampliamente explotadas en dispositivos emisores de luz según la región del espectro electromagnético en el que el metal emita.

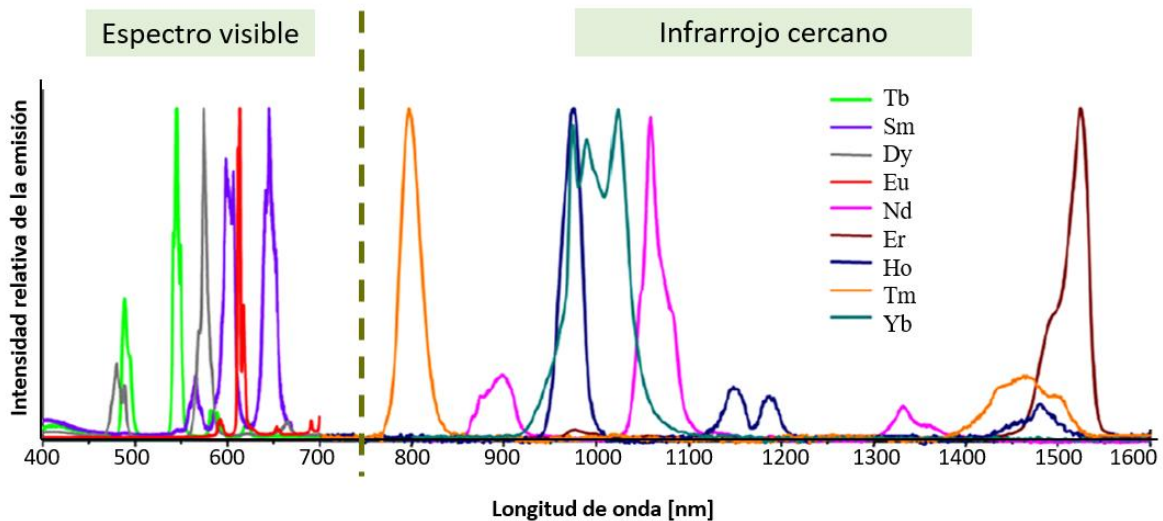


Figura 1.2: Espectros de emisión normalizados de complejos de lantánidos luminiscentes en solución [5].

Los lantánidos que presentan señales en el espectro visible (Figura 1.2) dada su emisión monocromática, se utilizan principalmente para generar colores en pantallas LED, fabricar láseres y como marca de seguridad en billetes, entre otros [1]. En la región de infrarrojo se encuentran aplicaciones en telecomunicaciones como emisores de señales, también aplicaciones enfocadas a medicina y biología, los detectores creados con estos lantánidos permiten el estudio de tejidos vivos, así como escaneos corporales superficiales y profundos [6].

Dado que los sectores de medicina, telecomunicaciones y la industria eléctrico-electrónica son constantemente innovados para conseguir mejores resultados, se buscan herramientas más eficientes, por lo que surgen constantemente nuevos materiales con mejores propiedades que potencien las características de un aparato. El estudio presente hace su aportación en el

desarrollo de materiales luminiscentes, describiendo las propiedades luminiscentes de una nueva serie de compuestos de coordinación con lantánidos emisores en el espectro visible e infrarrojo cercano, así como su síntesis y caracterización.

2: Antecedentes

2.1 Generalidades de los lantánidos

La serie de los lantánidos toma su nombre del primer elemento de la serie “Lantano” que deriva del griego “escondido” haciendo referencia a su dificultad para encontrarlos (Figura 2.1.1). La serie abarca un total de quince elementos organizados en el sexto periodo y bloque *f* de la tabla periódica.

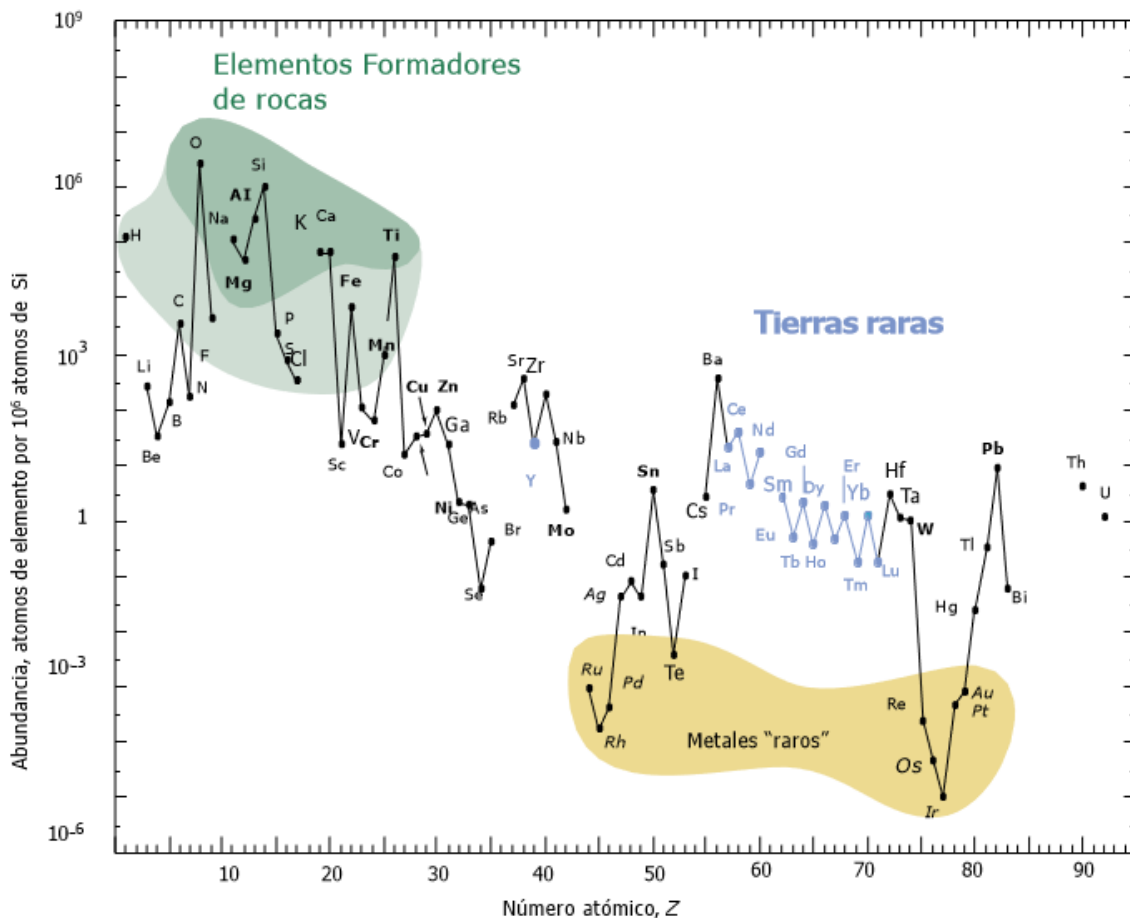


Figura 2.1.1: Abundancia de la serie lantánida comparada con otros elementos de la tabla periódica^[7].

Son conocidos también como “tierras raras” debido a que no se encuentran acumulaciones de estos, sino que están distribuidos de manera uniforme en la Tierra. Sin embargo, estudios geológicos revelaron que estos lantánidos no son tan raros, encontrando así abundancias que superan las de elementos más conocidos como oro, plata, platino entre otros.

La configuración electrónica de esta serie presenta dos estructuras generales, que son: $[\text{Xe}] 4f^n 6s^2$ o $[\text{Xe}] 4f^{n-1} 5d^1 6s^2$; lantano, cerio, gadolinio y lutecio presentan la segunda configuración electrónica, mientras que el resto de la serie presenta la primera.

Los orbitales $4f$ son orbitales internos, poco penetrantes hacia el núcleo, además de ser poco apantallantes, todo con respecto a los orbitales $5p$, $5d$, $6s$ y $6p$ (Figura 2.1.2), además dichos orbitales limitan la interacción de los orbitales $4f$ con el entorno químico; estas características permiten que los electrones de los orbitales más externos reciban mayor atracción del núcleo (carga nuclear efectiva), provocando una contracción de sus órbitas, disminuyendo así el radio iónico del elemento (Figura 2.1.3), a este fenómeno se le conoce como “*contracción lantánida*”^[8].

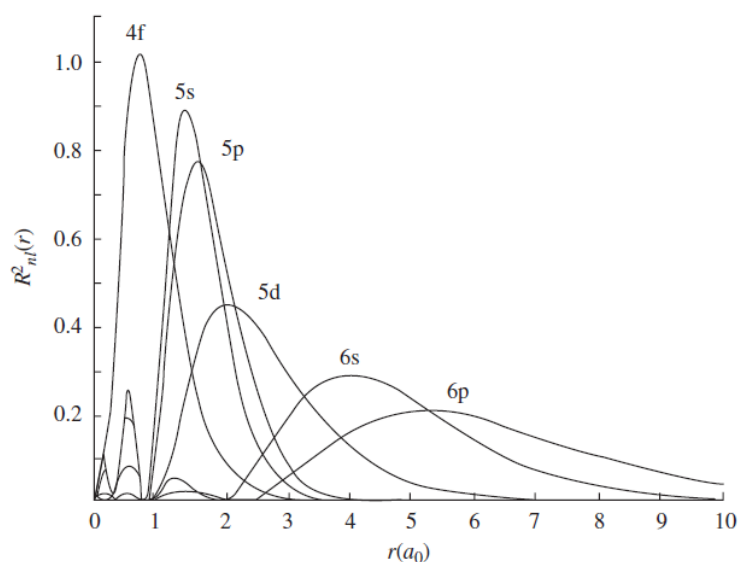


Figura 2.1.2: Funciones de distribución radial de electrones $4f$, $5s$, $5p$, $5d$, $6s$ y $6p$ para cerio.

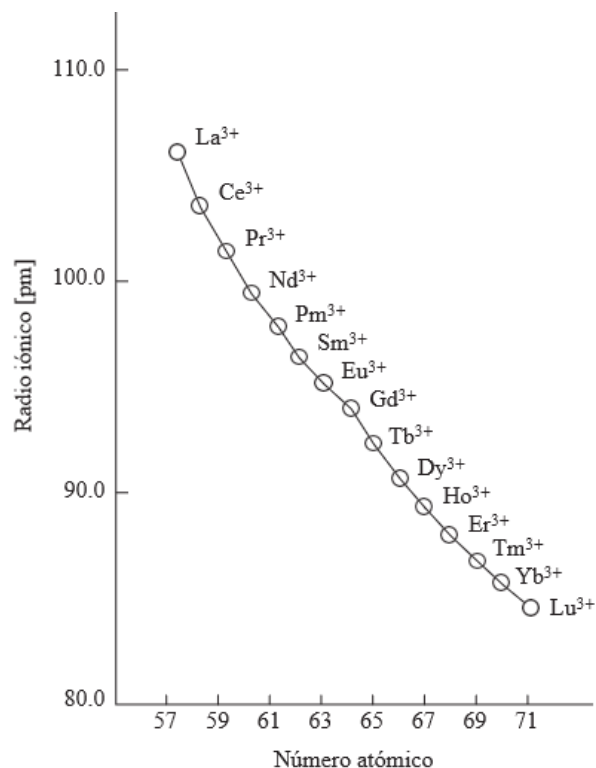


Figura 2.1.3: Raios iônicos de la serie lantánida.

2.2 Química de coordinación de los iones lantánidos

Los enlaces de coordinación entre lantánidos y ligantes presentan un carácter predominantemente iónico debido a que los orbitales 4f no participan en combinaciones de orbitales moleculares, puesto que, aún en su forma iónica más común Ln³⁺ dichos orbitales continúan protegidos del ambiente químico por los orbitales 5s y 5p [9].

A diferencia de los metales de transición en los que, en su mayoría, el número máximo de coordinación es de seis, para los lantánidos el número de coordinación es por lo general de ocho o nueve, que es cercano a la suma de los espacios disponibles en los orbitales 6s, 6p y 5d, a pesar de ello se han encontrado números de coordinación desde dos hasta siete y de diez a doce. Otro factor que influye en

su elevado número de coordinación es el radio iónico que al ser mayor que el de los metales de transición, puede albergar más ligantes sin que éstos sufran efectos estéricos o de repulsión entre ellos [8], [9]. Cabe resaltar que, debido al fenómeno de la contracción lantánida, los lantánidos con número atómico mayor presenten números de coordinación menores a ocho.

Según la teoría ácido-base de Pearson, los iones Ln^{3+} son ácidos duros, así que presentan afinidad a enlazarse con bases duras como los ligantes donadores por oxígeno o nitrógeno, por lo que en disolución los lantánidos completan su esfera de coordinación con moléculas de disolventes que cuenten con dichos átomos, tales como etanol, metanol, agua, etc.

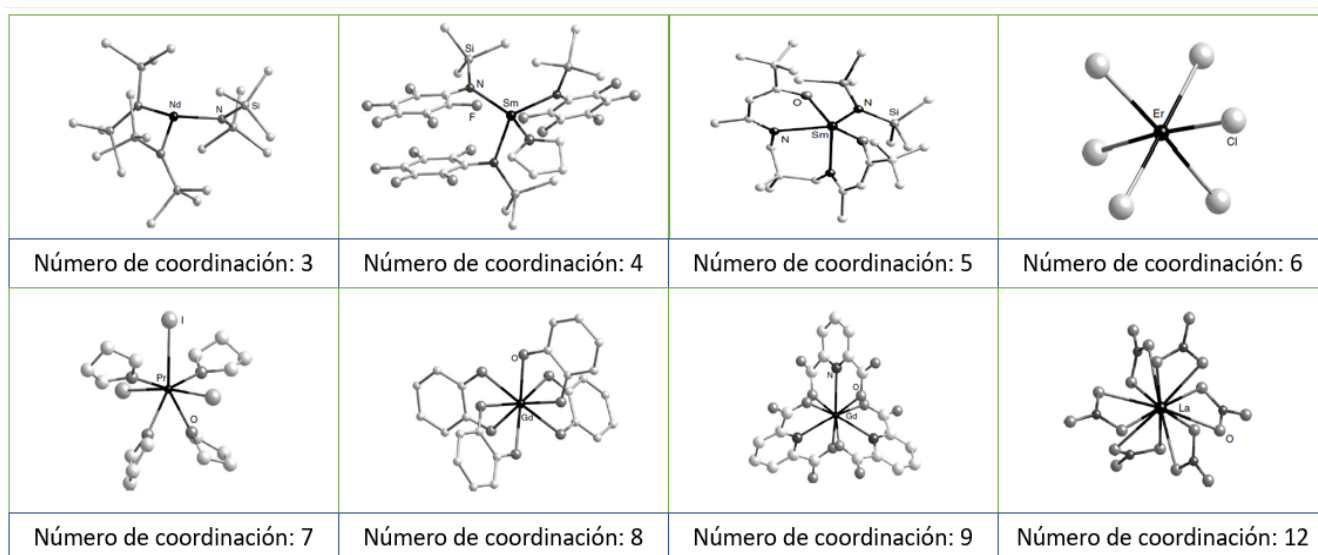


Figura 2.2. 1: ejemplo de estructuras de lantánidos con distintos números de coordinación.^[9]

2.3 Propiedades fotofísicas de los lantánidos

2.3.1 Números cuánticos

Un electrón en un átomo es descrito por cuatro números cuánticos:

Número cuántico principal “n”: Especifica la energía del electrón y el tamaño del orbital y toma valores de $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$

Número cuántico de momento angular “l”: Especifica la forma de un orbital con un número cuántico principal particular. Este número cuántico divide las capas en grupos más pequeños de orbitales llamados subniveles, toma valores $l = 0, 1, \dots, n-1$ y además se le asigna un código de letras según su valor

L	0	1	2	3	4	5	...
Letra	s	p	d	f	g	h	...

Número cuántico magnético “m_l”: Especifica la orientación en el espacio de un orbital de una determinada energía n y forma l . Este número divide la subcapa en orbitales individuales que contienen los electrones, toma valores:

$$m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$$

Número cuántico de espín “m_s”: Especifica la orientación del eje de giro de un electrón. Un electrón puede girar en solo una de dos direcciones. Toma valores de $m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$.

El principio de exclusión de Pauli establece que dos electrones en el mismo átomo no pueden tener los mismos valores para los cuatro números cuánticos. Lo que significa que no más de dos electrones pueden ocupar el mismo orbital y que dos electrones en el mismo orbital deben tener espines opuestos.

Además, para describir correctamente las transiciones electrónicas^[10] de los lantánidos se hace uso del número cuántico de momento angular total “j”, el cual es el resultado de la interacción del momento angular y espín, donde $j = s+l$

2.3.2 Microestados y términos espectroscópicos

Debido a que los orbitales 4f de los lantánidos no se encuentran totalmente llenos (a excepción del lutecio), los electrones de estos orbitales pueden tomar distintos arreglos asociados a diferentes niveles de energía, lo que significa que

para una misma configuración electrónica existen diferentes formas de acomodar los electrones de la capa parcialmente llena [11].

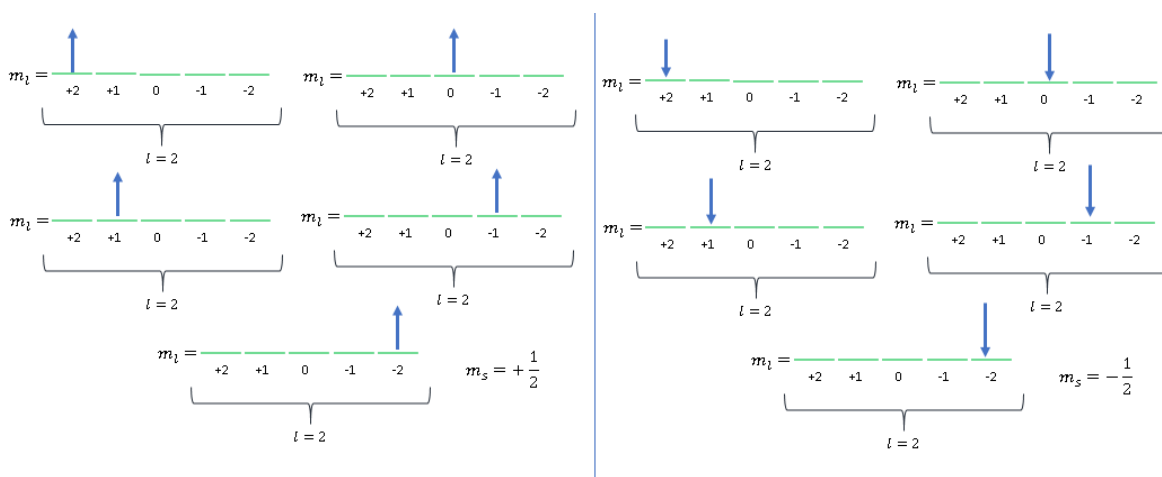


Figura 2.3.1 microestados para la configuración electrónica d^1 .

Para el lantano, con configuración electrónica $[Xe] 5d^1 6s^2$, el electrón de la capa d se puede acomodar de diez formas distintas (Figura 2.3.1) en los cinco orbitales disponibles; a estos acomodos se le conocen como microestados. Para estos microestados se debe considerar la suma de las contribuciones de los electrones que lo conforman, de esta manera se habla de números cuánticos totales del sistema y se representan con la letra mayúscula correspondiente (Tabla 2.3.1).

Tabla 2.3.1: números cuánticos y su simbología.

	Momento angular	Número cuántico magnético	Número cuántico deespín	Momento angular total
<i>De un electrón</i>	l	m_l	m_s	j
<i>De un sistema polielectrónico</i>	L	M_L	M_S	J
	$L = l_1 + l_2 + \dots$	$M_L = m_{l1} + m_{l2} + \dots$	$M_S = m_{s1} + m_{s2} + \dots$	$J = j_1 + j_2 + \dots$

Los microestados tienen el mismo valor de L , lo que significa que tienen la misma energía, dicho de otra manera, están *degenerados*.

Ya que este sistema tiene un solo electrón, $M_L=m_l$ y $M_S=m_s$

El número cuántico M_s toma valores de $-\frac{1}{2}$ y $+\frac{1}{2}$. y para M_L se tienen valores de -2 a +2, lo que indica que el momento angular $L=2$, este valor es representado por el código de letras visto anteriormente, pero esta vez en mayúsculas:

<i>l</i>	0	1	2	3	4	5	...
Letra	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>D</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>	...

La multiplicidad de espín está definida como el valor obtenido por $2S+1$, donde S es el momento angular de espín total. Los estados con multiplicidad 1, 2, 3, 4, 5,... se denominan respectivamente estados singuletes (s), estados dobles (d), estados tripletes (t), cuádruplete (c) y quintuplete (quint), múltiplete (m). Para los microestados del lantano, la multiplicidad es de 2, por lo que se trata de estados dobles.

Cuando los microestados comparten el mismo valor de momento angular y de espín, se pueden englobar en *términos espectroscópicos*. Estos términos representan a un conjunto de microestados haciendo uso del código de letras para el número cuántico de momento angular acompañado de la multiplicidad. El término espectroscópico que engloba a los diez microestados es 2D , ya que tienen un estado doblete y un valor de L de 2.

El estado basal de los iones lantánidos es aquel en el que se presenta la mayor multiplicidad de spin **S** y de momento orbital. En la tabla 2.3.2 se observan los valores que toman los números cuánticos **S**, **L**, **M_L** y **J** para la configuración del estado basal de los iones de la serie lantánida, así como su término espectroscópico asociado. Además, se observa que el término espectroscópico tiene como subíndice el valor de **J**.

Tabla 2.3.2. Estado basal de los iones lantánidos y su término espectroscópico ^[11].

Ion	4f ⁿ	Número cuántico magnético del orbital 4f							L	S	Término espectroscópico del estado basal	
		3	2	1	0	-1	-2	-3				
											$J = L - S$	
La ³⁺	0								0	0	0	¹ S ₀
Ce ³⁺	1	↑							3	1/2	5/2	² F _{5/2}
Pr ³⁺	2	↑	↑						5	1	4	³ H ₄
Nd ³⁺	3	↑	↑	↑					6	3/2	9/2	⁴ I _{9/2}
Pm ³⁺	4	↑	↑	↑	↑				6	2	4	⁵ I ₄
Sm ³⁺	5	↑	↑	↑	↑	↑			5	5/2	5/2	⁶ H _{5/2}
Eu ³⁺	6	↑	↑	↑	↑	↑	↑		3	3	0	⁷ F ₀
											$J = L + S$	
Gd ³⁺	7	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	0	7/2	7/2	⁸ S _{7/2}
Tb ³⁺	8	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6	⁷ F ₆
Dy ³⁺	9	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	5	5/2	15/2	⁶ H _{15/2}
Ho ³⁺	10	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	6	2	8	⁵ I ₈
Er ³⁺	11	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	6	3/2	15/2	⁴ I _{15/2}
Tm ³⁺	12	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	5	1	6	³ H ₆
Yb ³⁺	13	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	3	1/2	7/2	² F _{7/2}
Lu ³⁺	14	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0	¹ S ₀

La degeneración en los microestados se pierde total o parcialmente debido a los siguientes efectos: Repulsión electrónica, acoplamiento espín-órbita y efecto del campo cristalino (Figura 2.3.2). La repulsión electrónica es debida a la interacción electrostática entre los electrones de los orbitales 4f, el acoplamiento espín-órbita es debido a la interacción entre el momento magnético de espín del electrón y el campo magnético creado por el movimiento del electrón alrededor del núcleo, lo que da origen a los niveles *j*, generando así una cantidad de 2J+1 microestados. El efecto del campo cristalino, causado por las interacciones de los electrones de los orbitales 4f con los electrones del ligante lo que provoca un desdoblamiento de los niveles *j*, creando subniveles. Esta interacción es muy poco significativa en lantánidos comparado con los metales de la primera serie de transición ^[13].

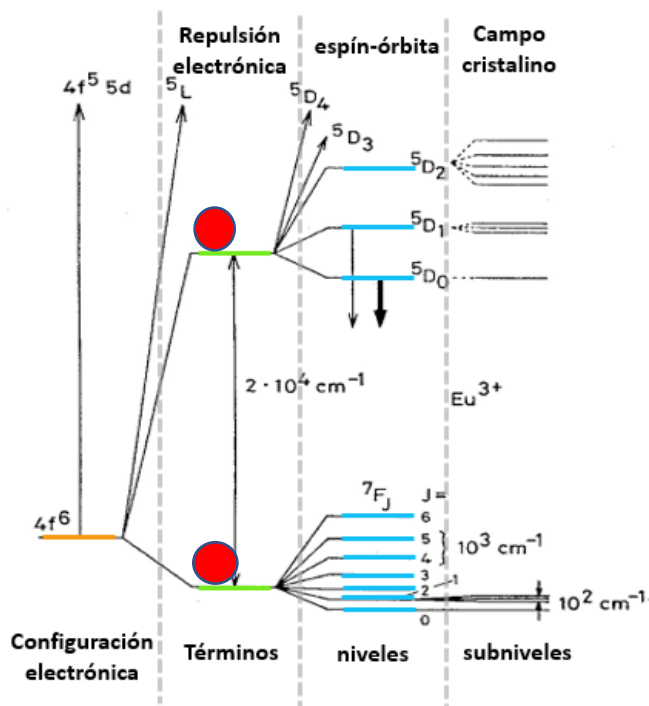


Figura 2.3.2 Representación esquemática del diagrama de energía del ion Eu^{3+} [13].

En el año de 1963 Gerhard Dieke determinó experimentalmente los niveles de energía de los iones trivalentes de lantánidos en cristales mediante el uso de espectroscopía óptica llevada a cabo en helio líquido. Esta información es abordada recurrentemente para el estudio de las transiciones electrónicas que existen en compuestos de coordinación de la familia lantánida. En la Figura 2.3.3 se observa un diagrama de Dieke en el cual se resaltan los estados electrónicos excitados principales de los iones correspondientes, y su respectivo término espectroscópico.

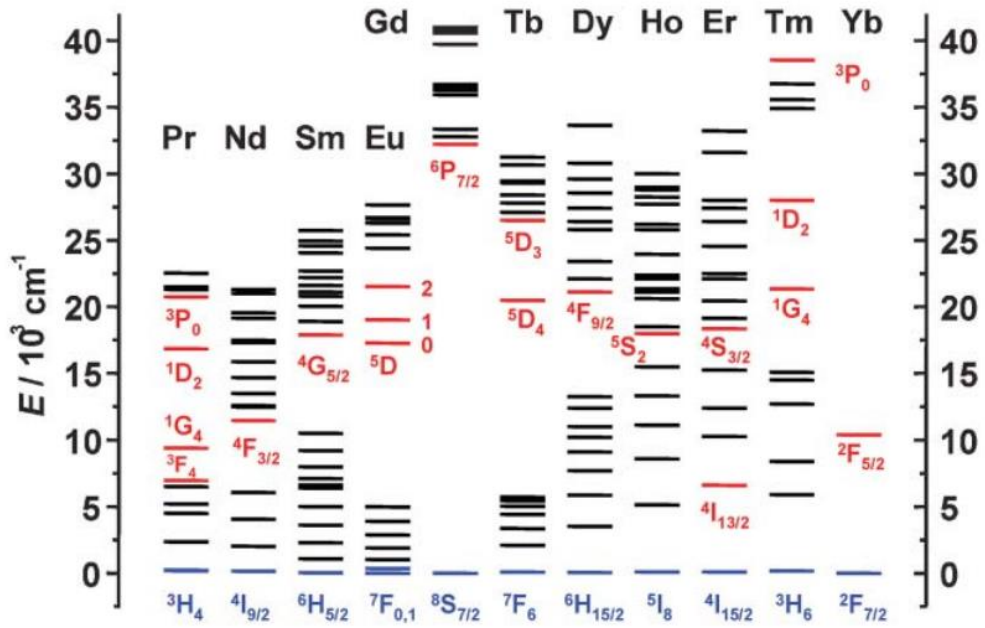


Figura 2.3.3 Diagrama parcial de Dieke. En azul se resaltan los estados basales, en rojo los estados excitados más importantes ^{[13][17]}.

2.3.3 Luminiscencia

La luminiscencia (del latín *lumen=luz*) es un término que fue utilizado por primera vez en 1888 por Eilhard Wiedemann refiriéndose a fenómenos de emisión de luz no asociados con un incremento de temperatura; a su vez detalló la emisión fosforescente de diversos colorantes y anilinas ^[15]. En la actualidad, luminiscencia se refiere a la emisión espontánea de radiación de una especie excitada electrónicamente. A su vez existen distintos tipos de luminiscencia según la fuente de excitación, tales como:

- a) Fotoluminiscencia, excitación debida a energía electromagnética, a su vez se presenta en dos tipos: fluorescencia y fosforescencia
- b) Electroluminiscencia, excitación por corriente eléctrica
- c) Radioluminiscencia, excitación por partículas de alta energía
- d) Triboluminiscencia, excitación mecánica

Para el estudio de la fotoluminiscencia se recurre al uso del diagrama de Jablonski ^[6], herramienta que permite representar gráficamente las distintas vías energéticas que un compuesto puede tomar una vez que interactúa con la luz.

En el diagrama de Jablonski (Figura 2.3.4) se encuentran representados los estados electrónicos de una molécula orgánica (líneas negras) etiquetados con su correspondiente término espectroscópico y ordenados según su nivel de energía, así como los niveles vibracionales (líneas rojas) de cada estado electrónico ^{[6], [13]}. Además, se modela el proceso de absorción y emisión de energía para una molécula orgánica, los símbolos S y T se refieren a estados singlete y triplete respectivamente. Los subíndices de estos símbolos reflejan la energía que posee el estado electrónico, siendo así 0 el estado basal (de menor energía), 1 el primer estado excitado, 2 el segundo estado excitado, etc.

Generalmente, cuando se excita a una molécula orgánica, la energía proporcionada permite pasar del estado basal a un estado altamente energético $S_n v_i$ ($n > 1$), donde el término v_i se refiere a uno de los estados vibracionales del estado excitado.

Cabe mencionar que la mayoría de las moléculas pierden la energía absorbida mediante relajaciones vibracionales o cuentan con emisiones poco energéticas, por lo que procesos de fluorescencia y fosforescencia son muy escasos, sobre todo de esta última, ya que implica un cambio de espín.

El proceso de absorción y emisión de energía es el siguiente:

- 1) La molécula absorbe un fotón que le permite pasar del estado basal S_0 a uno de los estados vibracionales (v_i) del estado excitado S_2 en un tiempo de 10^{-15} s.
- 2) Existe una pérdida de energía debido a relajaciones vibracionales seguida de una conversión interna para pasar del estado electrónico $S_2 v_i$ al estado electrónico excitado $S_1 v_i$, en un tiempo de aproximado de 10^{-12} s.
- 3) Hay dos vías que puede seguir el proceso de desactivación de los estados excitados:

- Libерación de energía del estado S_1v_i hacia el estado electrónico basal o a alguno de sus estados vibracionales. Esto ocurre en un tiempo de 0.5 a 20 nanosegundos. Este proceso de emisión es conocido como *fluorescencia*.
- Ocurre un entrecruzamiento de sistemas entre dos estados, que permite el paso del estado electrónico S_1 al estado electrónico T_1 en el cual hay un cambio de espín. La liberación de energía desde este estado electrónico T_1 está prohibida por la regla de selección de espín. El proceso de emisión se efectúa en un tiempo que va desde microsegundos, hasta segundos. Este proceso de emisión es conocido como *fosforescencia*.

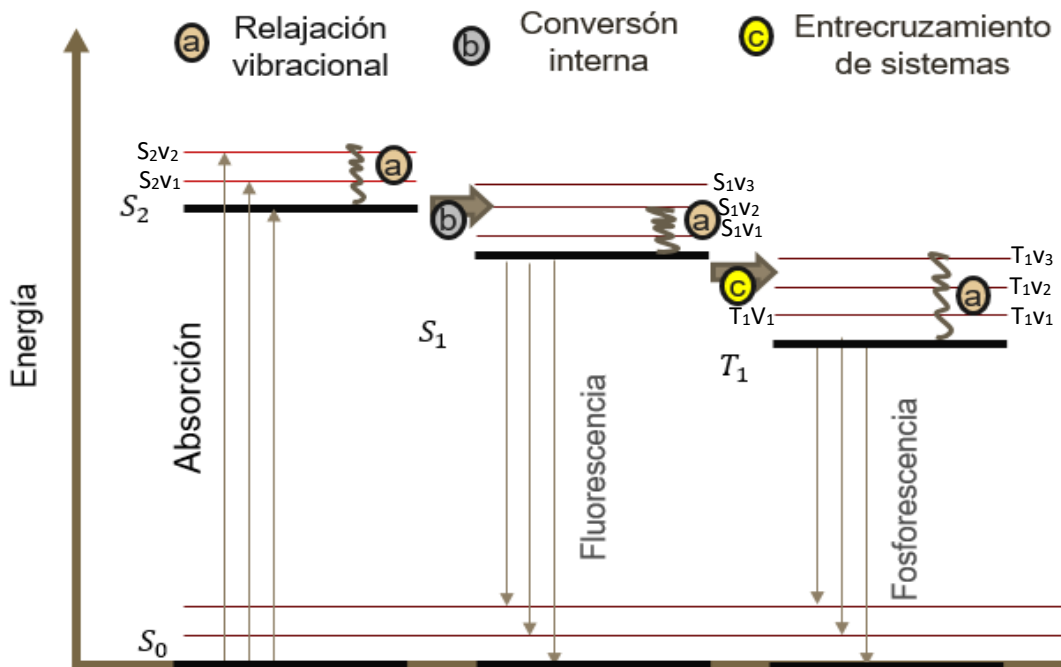


Figura 2.3.4 Diagrama de Jablonski para una molécula orgánica.

2.3.4 Luminiscencia en lantánidos

Los compuestos de iones trivalentes lantánidos presentan fluorescencia, especialmente emisiones en la región visible e infrarrojo cercano (a excepción de lantano y lutecio), sin embargo, dicha fluorescencia es muy pobre, porque por regla de Laporte las transiciones $f-f$ están prohibidas, esto conlleva a que no puedan absorber energía de manera directa para efectuar promociones electrónicas, por lo que la excitación debe efectuarse de otra manera ^[13].

En 1941 el químico Weissman logró mejorar la emisión del ion Eu^{3+} en compuestos de coordinación con un ligante orgánico cromóforo (molécula orgánica con alto coeficiente de absorción). Dicho efecto de sensibilización se atribuyó a la acción del cromóforo en el compuesto de coordinación, el cual tuvo la función de receptor de energía electromagnética que posteriormente transfiere al ion lantánido; posteriormente a este fenómeno se le dio el nombre de efecto antena ^[13].

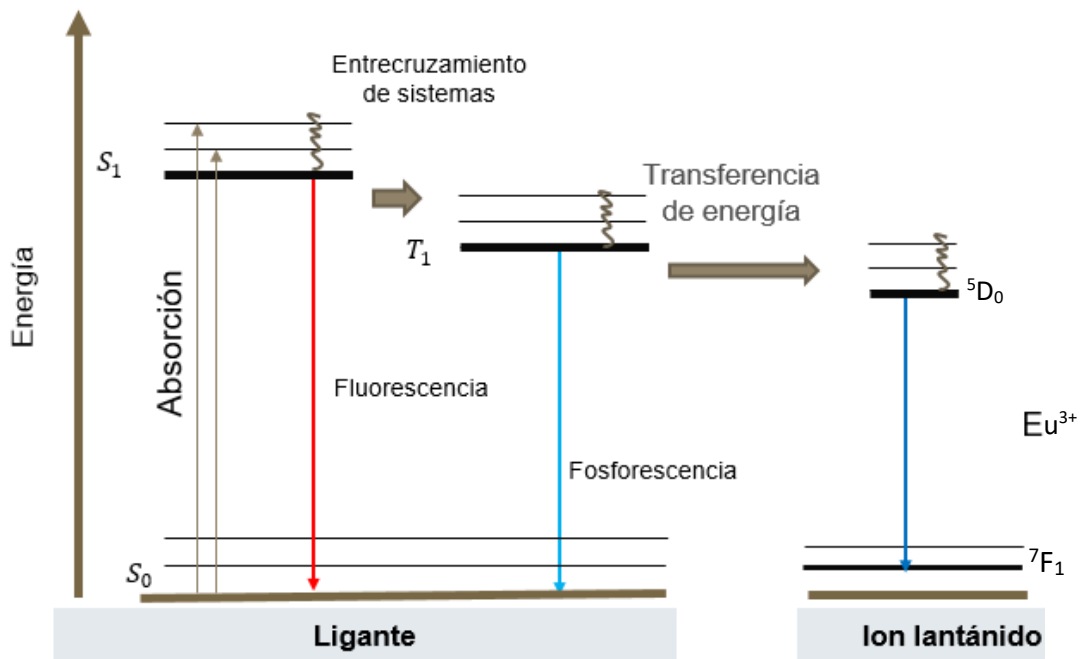


Figura 2.3.5 Diagrama de Jablonski acoplado. Se representa la transferencia de energía hacia uno de los estados excitados del ion Eu^{3+} ^[6].

Para describir el efecto antena se hará uso de un diagrama de Jablonski acoplado a un ion lantánido y un grupo cromóforo ligante (Figura 2.3.5). Debido a que los orbitales f del ion lantánido no participan en el enlace y las interacciones entre ligante y ion tienen carácter predominantemente iónico, se pueden modelar por separado los estados electrónicos.

El proceso de transferencia de energía comienza con la absorción de energía por parte del ligante, que se lleva a cabo principalmente por transiciones electrónicas ($\pi \rightarrow \pi^*$) y ($n \rightarrow \pi^*$), pasando de un estado S_0 a S_1 , el cual puede desactivarse mediante transiciones no radiativas o por entrecruzamiento entre sistemas. O bien, la energía puede ser transferida al estado T_1 , el cual es favorecido por el "efecto del átomo pesado". Se lleva a cabo la transferencia de energía del estado triplete a un estado excitado $4f$ del ion lantánido, estado desde el cual se llevará a cabo la emisión.

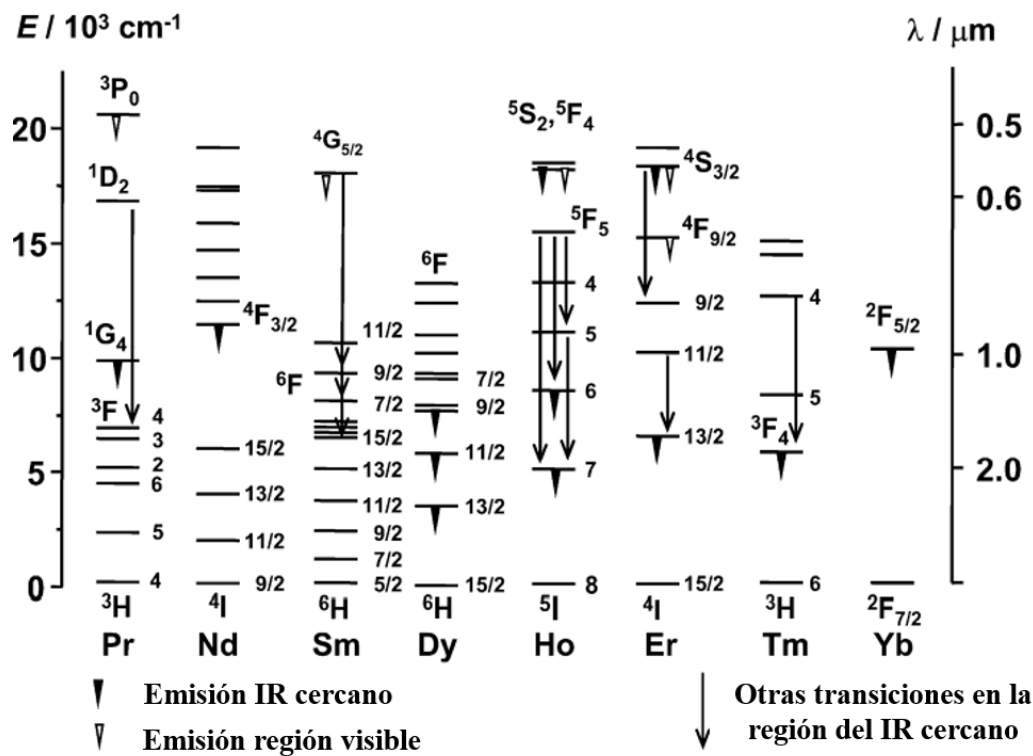


Figura 2.3.6 estados electrónicos correspondientes a emisiones en la región visible e IR^[16].

En la Figura 2.3.6 se puede observar un diagrama de Dieke en el que se resaltan estados electrónicos de algunos iones lantánidos de los que se llevan a cabo emisiones que coinciden con frecuencias en la región visible o infrarrojo. Cabe destacar que, en comparación con las emisiones en la región visible, las emisiones en el infrarrojo son mucho menos intensas, además de que son más susceptibles a desactivarse por transiciones vibracionales [16].

Las líneas de emisión $f-f$ son nítidas debido a que no se perturba significativamente la distancia de enlace al llevarse a cabo una promoción electrónica en dichos orbitales. Por lo tanto, se obtienen bandas más finas (Figura 2.3.4.3) y desplazamientos de Stokes muy pequeños, esto es que la diferencia entre las posiciones de los máximos de banda de los espectros de absorción y emisión es muy poca (Figura 2.3.7). Esto es en contraste con una molécula orgánica, en la que la excitación electrónica provoca un alargamiento de los enlaces, a su vez presentan desplazamientos de Stokes grandes y amplias bandas de emisión [9].

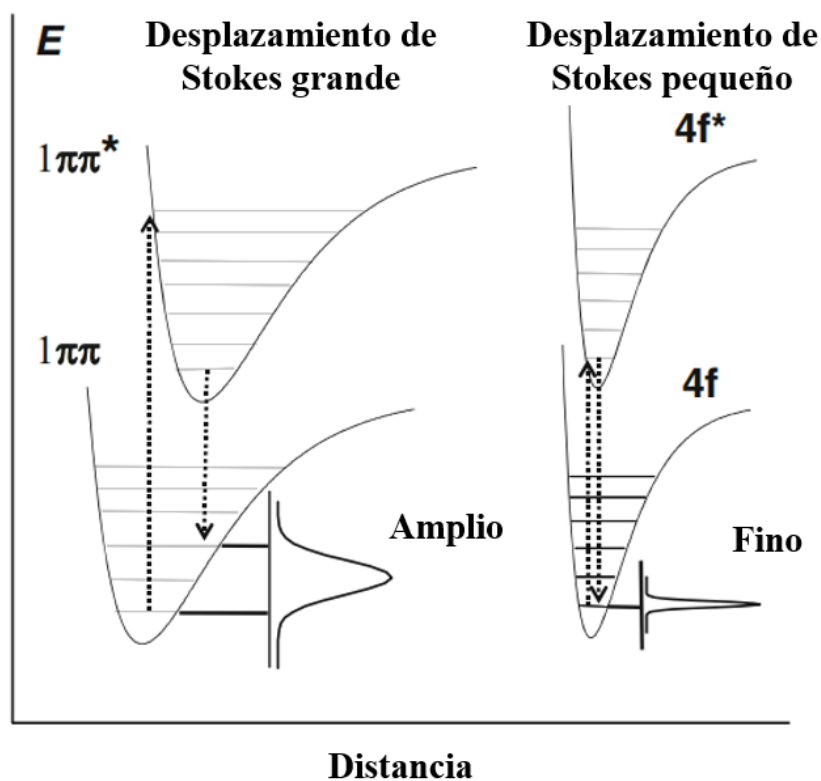


Figura 2.3.7 Diagrama energético para un grupo cromóforo orgánico y un ion lantánido [9].

Una consecuencia de que el efecto del desdoblamiento de campo cristalino sobre el ion lantánido por parte del ligante sea muy poco, es que los espectros de emisión de un mismo lantánido coordinado a distintos ligantes tienen los picos en casi la misma longitud de onda, variando muy poco esta última y variando solamente la intensidad obtenida. (Figura 2.3.8)^[18]

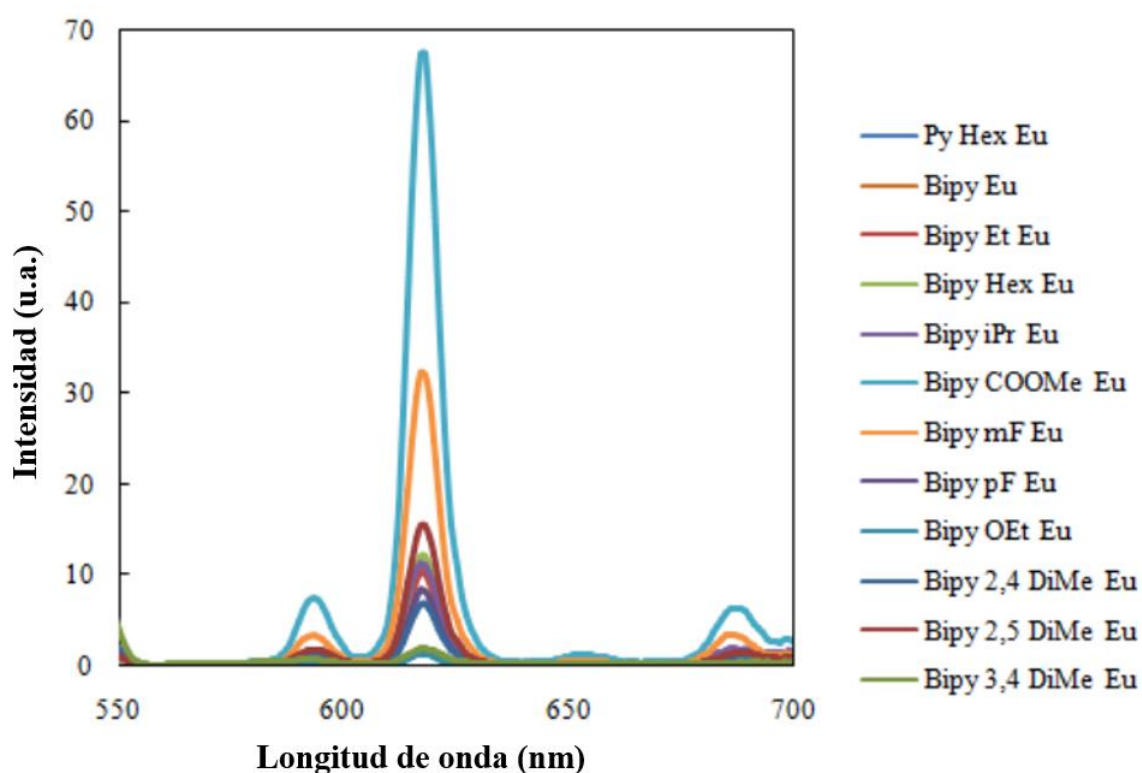


Figura 2.3.8 Espectros de emisión de distintos compuestos de coordinación de europio.^[18]

Existen dos modelos que explican cómo se lleva a cabo la transferencia de energía: (Figura 2.3.9)

El proceso Dexter^[19] se presenta a distancias de enlace y es fundamental que exista un traslape de orbitales entre el donador y aceptor. Se lleva a cabo una transferencia doble de electrón, el electrón del estado excitado es transferido al estado aceptor del lantánido y el electrón del estado basal del lantánido es transferido a la molécula orgánica, este proceso permite transferencias de electrones en estado singulete y triplete^[19].

El proceso Förster^[19] es un mecanismo electrostático que actúa a largas distancias (arriba de 1000 pm). El electrón del estado excitado regresa al estado basal a su vez que un electrón del lantánido es promovido, esto debido a interacciones coulómbicas promovidas por fuerzas de London que se generan entre el donante y el aceptor. La transferencia de electrón ocurre en estado singulete ^[19].

Hay evidencia experimental que indica que la transferencia de energía se lleva a cabo mayoritariamente desde el estado triplete ya que tiene un mayor tiempo de vida comparado con el singulete, aunque es posible que ocurran transferencias desde este último en menor proporción, por lo que en un sistema con un ligante coordinado a un metal, se espera que domine la transferencia de energía por el proceso Dexter ^[13].

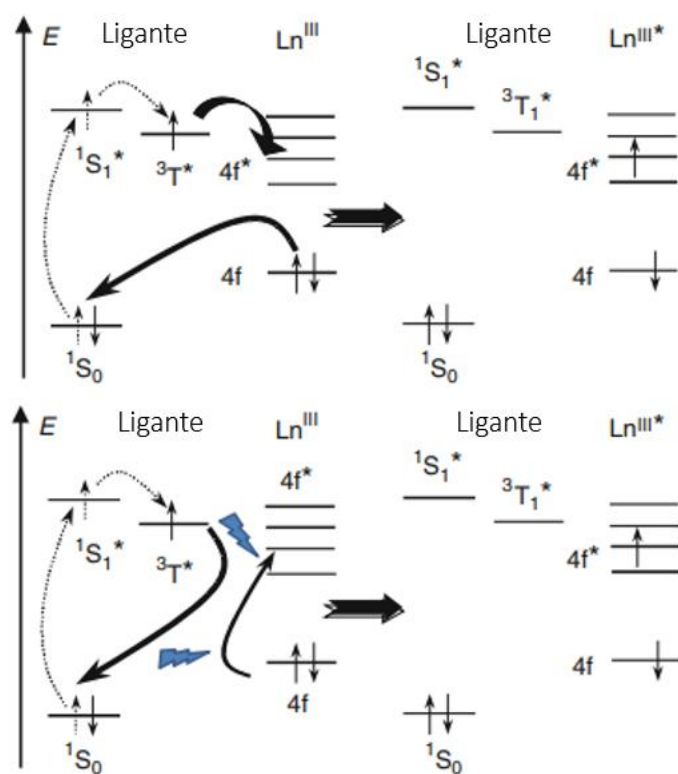


Figura 2.3.9 Proceso Dexter (superior) y proceso Förster (inferior)^[13].

2.3.5 Factores que afectan la luminiscencia

Basados en tendencias experimentales, algunos autores han intentado establecer reglas que permitan obtener mejores resultados basados en la ruta de transferencia de energía, la diferencia de energía que hay entre el estado triplete y el estado excitado del ion y el nivel de emisión del ion. La información recabada es la siguiente:

Los valores máximos de rendimiento cuántico ocurren cuando la energía del estado triplete del ligante está cerca de la energía del estado excitado principal del ion lantánido. La diferencia de energía óptima entre el estado triplete del ligante y el estado aceptor del ion está entre 2500 a 3000 cm^{-1} . Si la diferencia energética es muy grande no se logra una transferencia, provocando la emisión del ligante, mientras que, si la diferencia es pequeña, se genera un fenómeno conocido como “back-transfer” que consiste en una transferencia de energía hacia el ion, seguido de la transferencia de energía del ion a la molécula orgánica, disminuyendo el rendimiento cuántico [6], [13], [14].

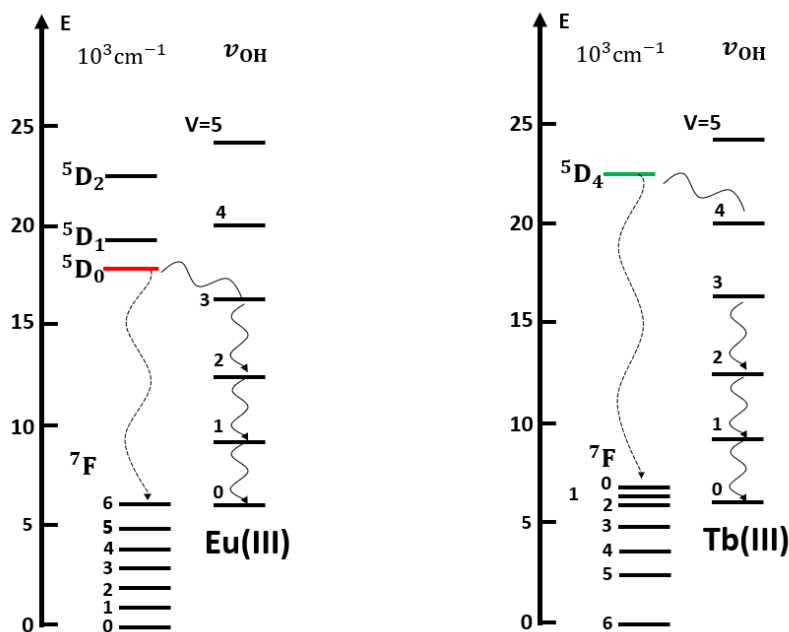


Figura 2.3.10 Desactivación vibracional de los estados excitados Eu^{3+} y Tb^{3+} por relajaciones vibracionales de alta energía.

Al minimizar las transiciones no radiativas dentro de la primera y segunda esfera de coordinación, como las que ocurren en moléculas con enlaces tipo O-H, N-H y C-H que cuentan con estados vibracionales de alta energía, se evita el proceso conocido como “luminescence quenching” o apagamiento luminescente ^[20], el cual hace referencia a cualquier proceso que produzca una disminución de la intensidad de la luminiscencia. (Figura 2.3.10)

La desactivación de luminiscencia del ion lantánido por modos vibracionales de alta energía puede ser controlada saturando la esfera de coordinación del compuesto con ligantes que no presenten enlaces con modos vibracionales de alta frecuencia, de tal forma que por efectos estéricos moléculas de disolvente no se coordinen al ion lantánido ^[20].

2.3.6 Medición de la luminiscencia

Uno de los parámetros más importantes que permiten cuantificar la eficiencia en el proceso de emisión del ion lantánido y por consiguiente la capacidad de transferir la energía de los ligantes hacia el centro metálico es mediante la medición del rendimiento cuántico, el cual puede definirse como la relación entre el número de fotones emitidos por el compuesto y el número de fotones absorbidos ^[21].

$$\varphi = \frac{\text{fotones emitidos}}{\text{fotones absorbidos}}$$

La medición del rendimiento se lleva a cabo utilizando una esfera de integración, acoplada a un espectrofotómetro de luminiscencia. La esfera es un dispositivo hecho de un material altamente reflejante que permite que la luz emitida por la muestra se difunda uniformemente en toda la superficie del interior y pueda ser cuantificada por el detector del equipo. Para obtener el rendimiento cuántico se hace una relación utilizando el área de la señal de excitación perteneciente al blanco, esto es, al porta muestras vacío, y al área de la señal emisión de la muestra, con lo que

se obtiene un valor entre cero y uno; La relación está representada mediante la ecuación en la Figura 2.3.11, donde ϕ = rendimiento cuántico, E_A = Emisión del blanco, E_B = Emisión de la muestra, S_A = Medición del espectro de excitación del blanco, S_B = Medición del espectro de excitación de la muestra.

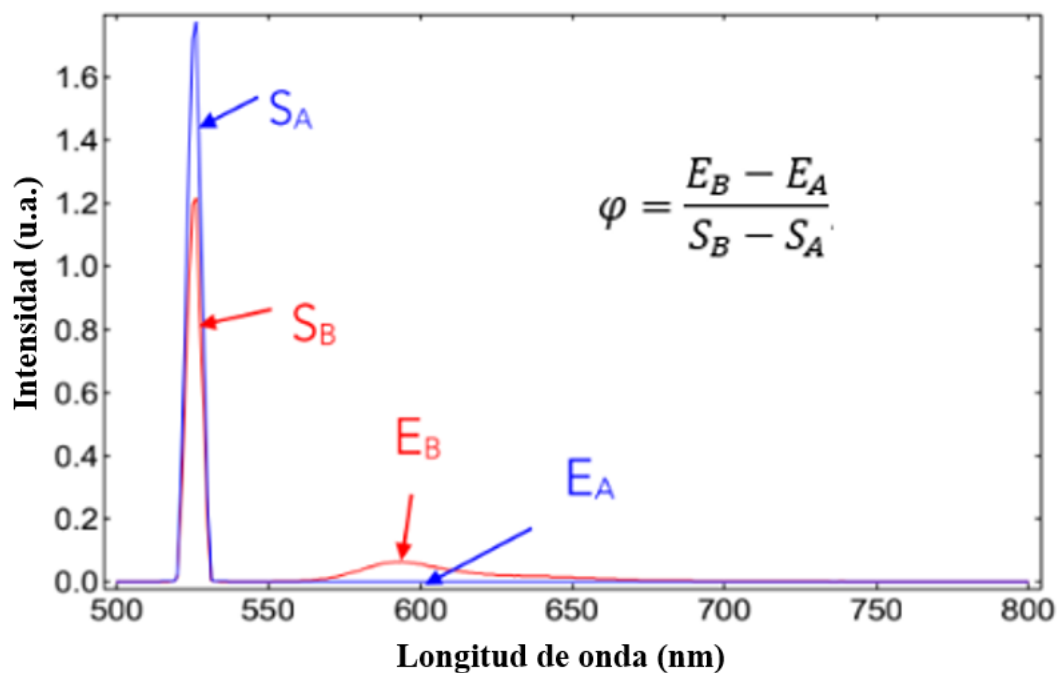


Figura 2.3.11 Modelo matemático para el cálculo del rendimiento cuántico y ejemplo de espectros de referencia vs muestra problema.^[21]

2.4 Estudio de luminiscencia [$\text{Ln}(\text{cum})_3(\text{s})_2$]

Las cumarinas son moléculas orgánicas pertenecientes a la familia de las benzopironas, poseen una estructura altamente conjugada y propiedades luminiscentes, presentando emisiones entre 410 y 470 nm al excitarse con luz UV [22].

Derivados de cumarinas se han utilizado en la sensibilización de iones lantánidos debido a su alta absorbanza, sin embargo, los compuestos sensibilizadores que se han utilizado no han contado con una buena eficiencia en

la luminiscencia; dichos compuestos contienen a la cumarina en su estructura, pero no como ligante principal (figura 2.4.1) [23], [24].

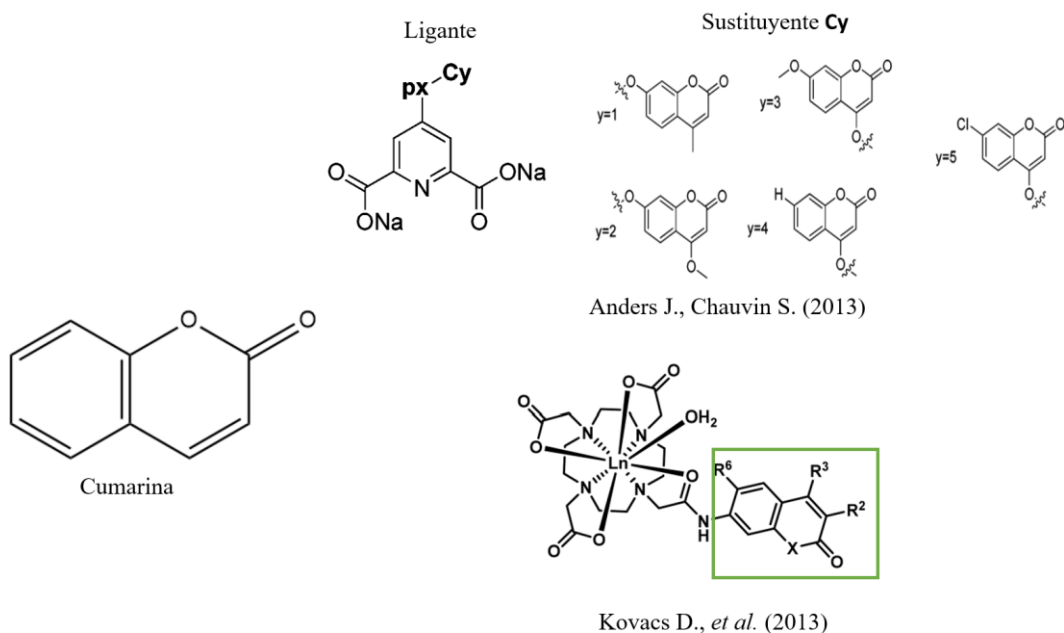


Figura 2.4.1 moléculas con derivados de cumarinas utilizados en la sensibilización de iones lantánidos.^[23]

Es ampliamente reportado que los β -dicetonatos son ligantes muy buenos para la sensibilización de iones lantánidos, por lo que se trabajó con la 3-acetil-4-hidroxycumarina (Hcum) como ligante principal. Para utilizar dicha molécula como ligante se debe formar su forma aniónica como ligante bidentado, esto se logra al desprotonar el grupo hidroxilo, causando la deslocalización de la carga, formando así el grupo β -dicetonato como estructura resonante principal. La forma desprotonada del ligante principal se encuentra abreviada como cum [24]. (Figura 2.4.2)

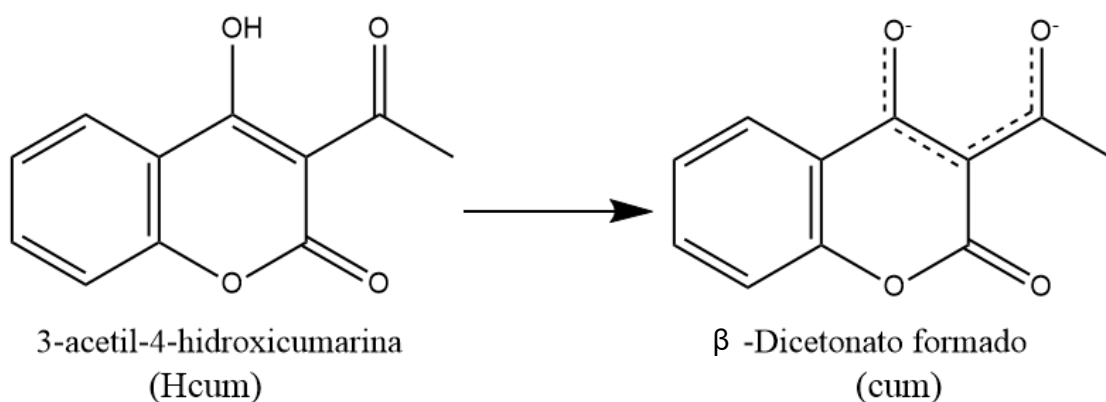


Figura 2.4.2 ligante principal como anión β -dicetonato.

Se sintetizaron compuestos del tipo $[Ln(cum)_3(s)_2]$, con $s = H_2O, EtOH$, para toda la serie lantánida, de los cuales sobresalieron los compuestos con Sm, Eu, Tb y Dy, ya que presentaron luminiscencia en disolución (Figura 2.4.3).^{[25] [26]}

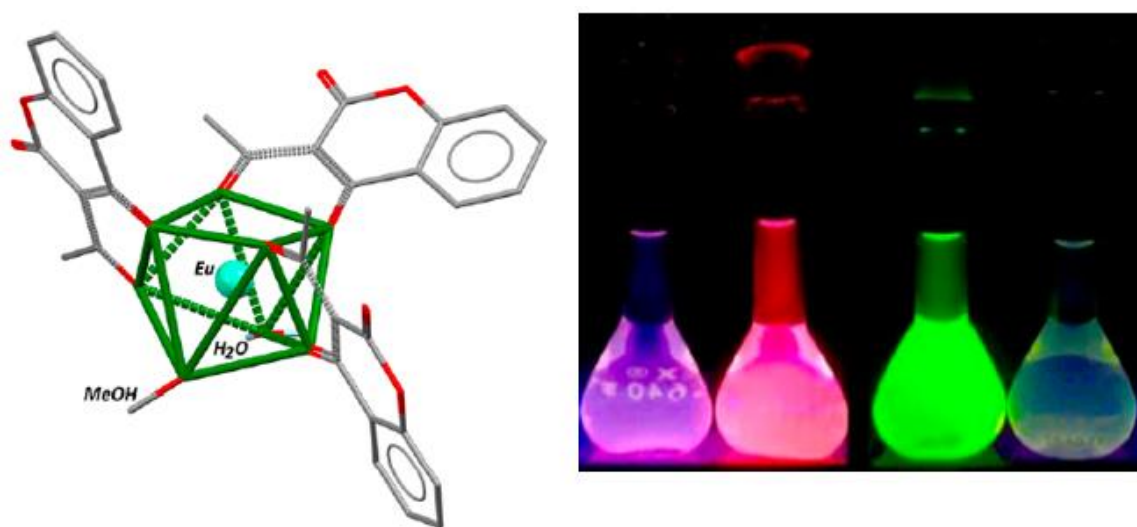


Figura 2.4.3 Estructura $[Ln(cum)_3(H_2O)(EtOH)]$ y disoluciones de Sm, Eu, Tb y Dy en EtOH^[26].

Los estudios de luminiscencia realizados arrojaron rendimientos cuánticos muy buenos comparados con los reportados en la literatura, especialmente con respecto a compuestos de coordinación con derivados de cumarina, obteniendo para los compuestos de europio un máximo de 45% de eficiencia cuántica, mientras

que los estudios con los ligantes presentes en la Figura 2.4.1 con respecto a europio se reportan rendimientos del 0.5 al 4% de eficiencia cuántica [23]–[24]

En los estudios de difracción de rayos X se observó que las moléculas de disolvente se encontraban dentro de la esfera de coordinación del ion lantánido, hecho que genera un apagamiento luminescente por relajaciones vibracionales de alta energía como lo son los enlaces O-H. [25], [26]

2.5 Estudio de luminiscencia [Ln(cum)₃(x)]

Con el fin de eliminar las moléculas de disolvente encontradas en los compuestos de coordinación tipo [Ln(cum)₃(s)₂], se añadió un segundo ligante con alta absorbancia que sirve al metal como segunda antena; de esa manera se satura la esfera de coordinación, lo que evita la entrada de moléculas de disolvente. Los ligantes auxiliares escogidos fueron 1,10-fenantrolina y batofenantrolina (Figura 2.5.1), moléculas heterocíclicas bidentadas coordinantes por nitrógeno [27].

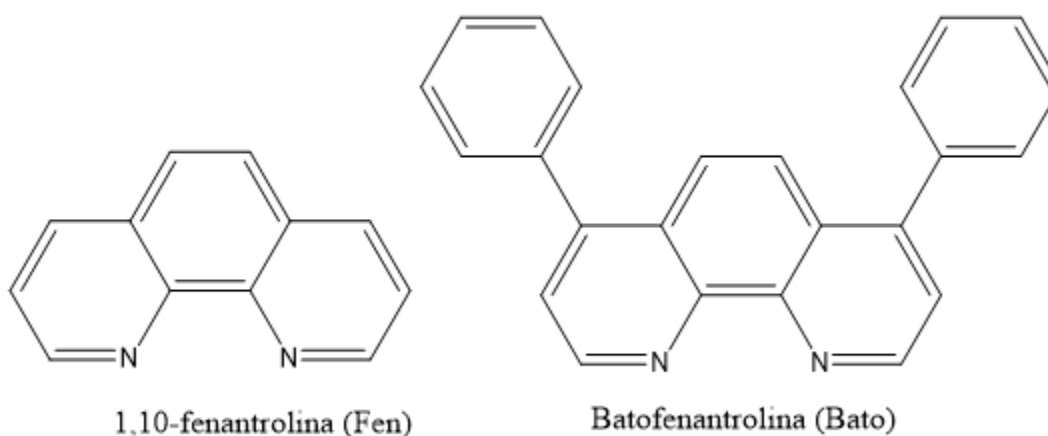


Figura 2.5.1 ligantes auxiliares utilizados.

Tabla 2.5.1 Rendimientos cuánticos de $[Ln(cum)_3(x)]$ vs $[Ln(cum)_3(s)_2]$ ^[28]

compuesto	Rendimiento cuántico [%]	λ_{exc} [nm]	λ_{em} [nm]
$[Tb(cum)_3(s)_2]$ (disolución)	29.2	340	490
$[Tb(cum)_3(s)_2]$	65	340	543
$[Tb(cum)_3(Fen)]$	75	360	546
$[Tb(cum)_3(Bato)]$	58	360	548
$[Dy(cum)_3(s)_2]$	22.0	330	574
$[Dy(cum)_3(Fen)]$	1.0	350	578
$[Dy(cum)_3(Bato)]$	0.0	350	577
$[Eu(cum)_3(s)_2]$ (disolución)	11.6.0	340	575
$[Eu(cum)_3(s)_2]$ (estimado)	26.0	-	-
$[Eu(cum)_3(Fen)]$	45.0	365	611
$[Eu(cum)_3(Bato)]$	40.0	365	611
$[Tm(cum)_3(s)_2]$	0.5		
$[Tm(cum)_3(Fen)]$	0.3	350	476
$[Tm(cum)_3(Bato)]$	0.2	350	-

Los compuestos sintetizados con estos ligantes auxiliares tienen la fórmula mínima $[Ln(cum)_3(x)]$, con x=1,10-fenantrolina, batofenantrolina, abreviados como Fen y Bato, respectivamente. De estos nuevos compuestos se obtuvieron resultados variados, en donde se observan aumentos en el rendimiento cuántico para Eu y Tb y disminución para Dy y Tm (Tabla 2.5.1.).

Al analizar los estados energéticos de los estados tripletes de los ligantes con el estado emisor principal de los iones lantánidos (Figura 2.4.5) se observó que para los metales en los que disminuyó la luminiscencia el estado emisor principal estuvo muy cercano al estado triplete del ligante secundario y no se llevó a cabo una correcta transferencia de energía.

Posteriormente se consideró que estos ligantes auxiliares podrían utilizarse para sensibilizar iones metálicos con emisión en el infrarrojo.

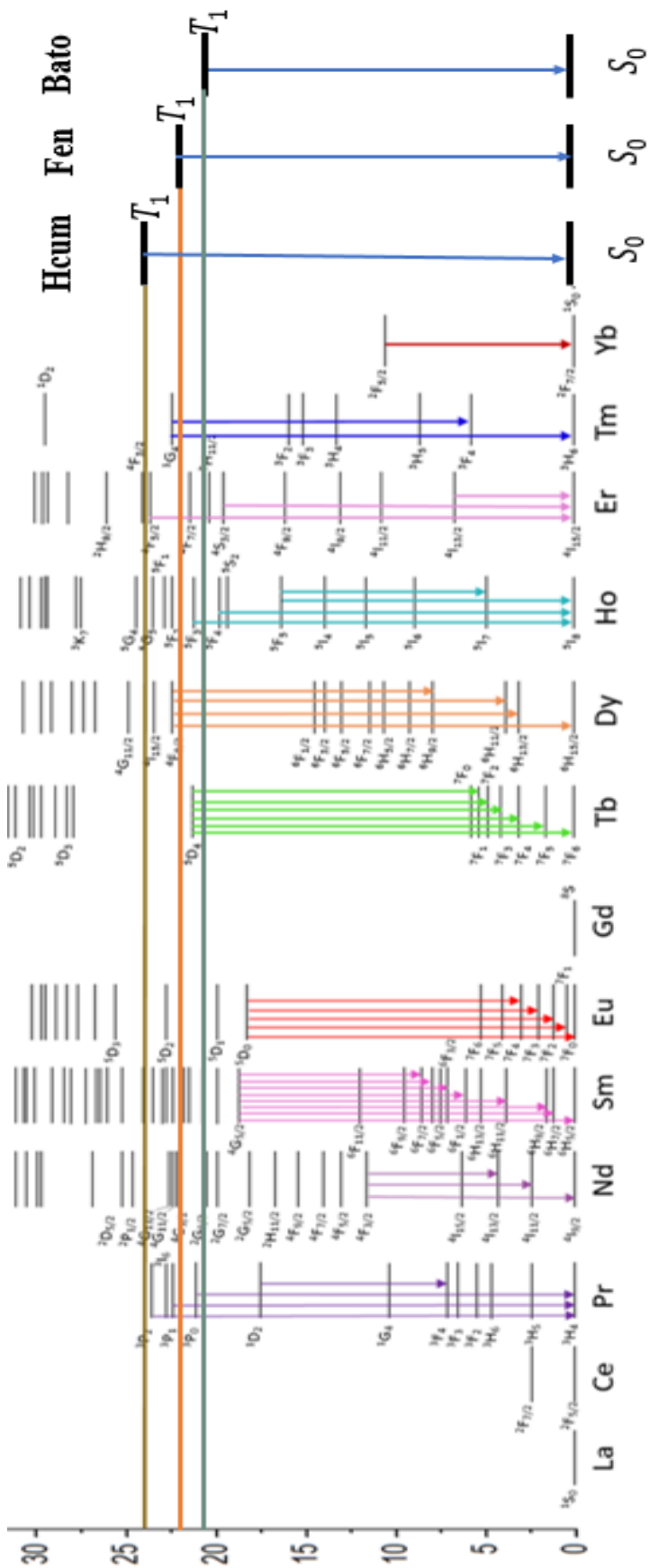


Figura 2.4.5 Diagrama de energía: triplete de Hc, F y Bato vs estados emisivos principales de los lantánidos^{[25],[27],[28]}

3. Objetivos e hipótesis

Objetivos

El objetivo general del proyecto es llevar a cabo el estudio de luminiscencia de los compuestos $[\text{Ln}(\text{cum})_3(\text{s})_2]$, $[\text{Ln}(\text{cumD})_3(\text{s})_2]$, $[\text{Ln}(\text{cum})_3(\text{x})]$ y $[\text{Ln}(\text{cumD})_3(\text{x})]$ en la región del espectro infrarrojo para Sm, Nd e Yb. Evaluar en la región del visible la luminiscencia para Sm e identificar el efecto que tiene la deuteración del ligante principal en la eficiencia cuántica del complejo tanto en la región del infrarrojo cercano como en la región del espectro visible.

Se tienen los siguientes objetivos particulares:

- Síntesis y caracterización de 3-acetil-(d_3)-4-hidroxicumarina por medio de análisis IR y RMN.
- Síntesis de los compuestos de coordinación $[\text{Ln}(\text{cum})_3(\text{s})_2]$, $[\text{Ln}(\text{cumD})_3(\text{s})_2]$, $[\text{Ln}(\text{cum})_3(\text{x})]$ y $[\text{Ln}(\text{cumD})_3(\text{x})]$ para Ln= Sm, Nd e Yb, s= H₂O, EtOH y x= fenantrolina y batofenantrolina para un total de 18 compuestos distintos.
- Caracterización de los compuestos de coordinación mediante análisis elemental, espectroscopía vibracional, espectroscopía de absorción y susceptibilidad magnética.
- Estudio de las propiedades luminiscentes en estado sólido para Sm, Nd e Yb en la región del IR.

Hipótesis

Al cambiar los átomos de hidrógeno del acetilo de la 3-acetil-4-hidroxicumarina por deuterios, se evitará el apagamiento luminiscente en los compuestos de coordinación, ya que los enlaces C-D tienen modos normales de vibración de menor energía que sus análogos C-H, dando como resultado que compuestos de coordinación del tipo $[\text{Ln}(\text{cumD})_3(\text{s})_2]$ y $[\text{Ln}(\text{cumD})_3(\text{x})]$ presenten una mejor eficiencia cuántica en la región del espectro IR y visible comparados con sus análogos $[\text{Ln}(\text{cum})_3(\text{s})_2]$ y $[\text{Ln}(\text{cum})_3(\text{x})]$.

4. Desarrollo experimental

4.1 Reactivos y equipos

Reactivos

Para la Síntesis de la 3-acetil-4hidroxicumarina se utilizó 4-hidroxicumarina (Sigma Aldrich), ácido acético glacial (Sigma Aldrich), oxiclورو de fósforo (Sigma Aldrich) y etanol grado reactivo 99.9% (JT Baker).

Para la Síntesis de la 3-acetil-(d-3)-4hidroxicumarina se utilizó 4-hidroxicumarina (Sigma Aldrich), ácido acético tetradeuterado (Sigma Aldrich), oxiclورو de fosforo (Sigma Aldrich) y etanol grado reactivo 99.9% (JT Baker).

Para la Síntesis de los compuestos de coordinación se utilizaron las sales $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Nd}$ e Yb) (Sigma Aldrich), una solución 0.5 M de metóxido de sodio (Sigma Aldrich), etanol anhidro 99.9% (JT Baker), 1,10-fenantrolina (Sigma Aldrich) y 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (batofenantrolina) (Sigma Aldrich).

Los estudios de fotoluminiscencia en disolución se realizaron con etanol HPLC (Sigma Aldrich) y etanol deuterado 99.9% (Sigma Aldrich).

Equipos

Análisis elemental: Analizador elemental Perkin 2400 para C, H, N y S. Unidad de Servicios de Apoyo a la Industria y a la Investigación (USAII). Edificio H-Mario Molina, Facultad de Química de la UNAM.

Espectroscopía vibracional: Espectrómetro FTIR Spectrum Two de Perkin Elmer. Laboratorio C-2, Edificio C, Facultad de Química.

Resonancia magnética nuclear: Espectrómetro de RMN de 14.09 T (600 MHz) Marca Jeol, Modelo ECZ600R. Unidad de Servicios de Apoyo a la Industria y a la Investigación (USAII). Edificio H- Mario Molina, Facultad de Química de la UNAM.

Espectroscopía electrónica de absorción en disolución: Espectrofotómetro Agilent 8453, Lab. 216, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Unidad de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.

Estudios de fotoluminiscencia: Fluorescence spectrometer modelo FS5, Edinburgh Instruments. Instituto de Investigación en Materiales UNAM.

4.2 Síntesis de ligantes

Síntesis de 3-acetil-4-hidroxicumarina (Hcum)

En un matraz bola se disolvieron 3 g (18 mmol) de 4-hidroxicumarina en 16 mL de ácido acético glacial y posteriormente se añadió 5.6 mL de oxiclورو de fósforo (60 mmol). La disolución se llevó a 110°C bajo reflujo con agitación constante por una hora. Pasado el tiempo se dejó enfriar para inducir la cristalización del producto, se filtró y se hizo una recristalización de etanol.

Hcum: 2.198 g. Rendimiento: 73.24%. Fórmula mínima: $C_{11}H_8O_4$. Espectroscopía IR: 1713 ($\nu C=O$ lactona), 1607 ($\nu C=O$ COCH₃), 1423 (δ_{as} CH₃), 1323 (δ_s CH₃).

P.F: 136-137 °C.

Síntesis de 3-(acetil-d₃)-4-hidroxicumarina (HcumD)

En un matraz bola se disolvieron 3 g (18 mmol) de 4-hidroxicumarina en 16 mL de ácido acético tetra deuterado y posteriormente se añadió 5.6 mL de oxiclورو de fósforo (60 mmol). La disolución se llevó a 110°C bajo reflujo por una hora. Pasado el tiempo se dejó enfriar para inducir la cristalización del producto, se filtró y se hizo una recristalización de etanol.

HcumD: 1.983g. Rendimiento 66.14%. Fórmula mínima: $C_{11}H_5D_3O_4$
Espectroscopía IR: 1713 ($\nu C=O$ lactona), 1607 ($\nu C=O$ COCD₃).

4.3 Síntesis de compuestos de coordinación de iones lantánidos (III)

Síntesis de $[Ln(cum)_3(s)_2]$, $s = EtOH, H_2O$

Se disuelven 3 mmol (0.612 g) de 3-acetil-4-hidroxicumarina en etanol RA y se adicionan 6 mL de una solución 0.5 mol/L (en metanol) de metóxido de sodio. Aparte se disuelve 1 mmol de $Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ ($Ln=Sm, Nd, Yb$) en etanol RA y se adiciona a la disolución anterior. Se deja 4 h a 60 °C. Se evapora el disolvente de la mezcla de reacción hasta dejar 5 mL aproximadamente y se adiciona agua destilada para precipitar el producto, que se filtra y se seca a 60°C y vacío.

[Sm(cum)₃(s)₂]: 0.734 g. Rendimiento: 96.65%. Fórmula mínima C₃₃H₂₈O₁₄Sm

[Nd(cum)₃(s)₂]: 0.654 g. Rendimiento: 86.79%. Fórmula mínima C₃₃H₂₈O₁₄Nd

[Yb(cum)₃(s)₂]: 0.649 g. Rendimiento: 88.15%. Fórmula mínima C₃₃H₂₈O₁₄Yb

Síntesis de [Ln(cumD)₃(s)₂], s = EtOH, H₂O

Se disuelven 3 mmol (0.618 g) de 3-(acetil-d3)-4-hidroxicumarina en etanol RA y se adicionan 6 mL de una solución 0.5 M (en metanol) de metóxido de sodio. Aparte se disuelve 1 mmol de Ln(NO₃)₃·XH₂O (Ln=Sm, Nd, Yb) en etanol RA y se adiciona a la disolución anterior. Se deja 4 h a 60 °C. Se evapora el disolvente de la mezcla de reacción hasta dejar 5 mL aproximadamente y se adiciona agua destilada para precipitar el producto, que se filtra y se seca a 60°C y vacío.

[Sm(cumD)₃(s)₂]: 0.724 g. Rendimiento: 94.22%. Fórmula mínima C₃₅H₂₀D₉O₁₄Sm

[Nd(cumD)₃(s)₂]: 0.649 g. Rendimiento: 85.19%. Fórmula mínima C₃₃H₂₀D₉O₁₄Nd

[Yb(cumD)₃(s)₂]: 0.677 g. Rendimiento: 85.68%. Fórmula mínima C₃₃H₁₄D₉O₁₃Yb

Síntesis de [Ln(cum)₃(Fen)]

Se disuelven 3 mmol (0.612g) de 3-acetil-4-hidroxicumarina en etanol anhidro y se adicionan 6 mL de una solución 0.5 M (en metanol) de metóxido de sodio. Aparte se disuelve 1 mmol de Ln(NO₃)₃·xH₂O (Ln=Sm, Nd, Yb) en etanol anhidro, se adiciona a la disolución anterior y se deja 1 h a 60 °C. Pasado este tiempo se adiciona 1 mmol (0.180 g) de 1,10- fenantrolina (Fen) previamente disuelta en etanol anhidro y se deja 4 h más a 60 °C. Se evapora el disolvente de la mezcla de reacción hasta dejar 5 mL aproximadamente y se adiciona agua destilada para precipitar el producto, que se filtra y se seca a 60°C y vacío.

[Sm (cum)₃(Fen)]:0.788 g. Rendimiento: 83.90%. Fórmula mínima C₄₅H₃₄N₂O₁₃Sm

[Nd(cum)₃(Fen)]: 0.415g. Rendimiento: 44.02%. Fórmula mínima C₄₅H₃₈N₂O₁₅Nd

[Yb(cum)₃(Fen)]:0.871 g. Rendimiento:81.72%. Fórmula mínima C₄₅H₃₄N₂O₁₃Yb

Síntesis de [Ln(cumD)₃(Fen)]

Se disuelven 3 mmol (0.618g) de 3-(acetil-d3)-4-hidroxycumarina en etanol anhidro y se adicionan 6 mL de una solución 0.5 M (en metanol) de metóxido de sodio. Aparte se disuelve 1 mmol de Ln(NO₃)₃·xH₂O (Ln=Sm, Nd, Yb) en etanol anhidro, se adiciona a la disolución anterior y se deja 1 h a 60 °C. Pasado este tiempo se adiciona 1 mmol (0.180 g) de 1,10- fenantrolina previamente disuelta en etanol anhidro y se deja 4 h más a 60 °C. Se evapora el disolvente de la mezcla de reacción hasta dejar 5 mL aproximadamente y se adiciona agua destilada para precipitar el producto, que se filtra y se seca a 60°C y vacío.

[Sm (cumD)₃(Fen)]:0.8537 g. Rendimiento: 89.95%. Fórmula mínima C₄₅H₂₂D₉N₂O₁₃Sm

[Nd(cumD)₃(Fen)]: 0.903 g. Rendimiento: 90.10%. Fórmula mínima C₄₅H₂₂D₉N₂O₁₃Nd

[Yb(cumD)₃(Fen)]:0.894 g. Rendimiento:92.08%. Fórmula mínima C₄₅H₂₂D₉N₂O₁₃Yb

Síntesis de [Ln(cum)₃(Bato)]

Se disuelven 0.5 mmol del compuesto [Ln(cum)₃(s)₂] en etanol anhidro y se adiciona 0.5 mmol (0.166 g) de batofenantrolina (Bato) previamente disuelta en etanol anhidro. Se deja 48 h a 60 °C. Se evapora el disolvente de la mezcla de reacción hasta dejar 5 mL aproximadamente y se adiciona agua destilada para precipitar el producto, que se filtra y se seca a 60°C y vacío.

[Sm (cum)₃(Bato)]:0.947 g. Rendimiento: 86.75%. Fórmula mínima C₅₇H₄₂N₂O₁₃Sm

[Nd(cum)₃(Bato)]: 0.402 g. Rendimiento: 37.02%. Fórmula mínima C₅₇H₄₂N₂O₁₃Nd

[Yb(cum)₃(Bato)]:0.845 g. Rendimiento:78.99%. Fórmula mínima C₅₇H₄₂N₂O₁₃Yb

Síntesis de [Ln(cumD)₃(Bato)]

Se disuelven 0.5 mmol del compuesto [Ln(cumD)₃(s)₂] en etanol anhidro y se adiciona 0.5 mmol (0.166 g) de batofenantrolina previamente disuelta en etanol anhidro. Se deja 48 h a 60 °C. Se evapora el disolvente de la mezcla de reacción

hasta dejar 5 mL aproximadamente y se adiciona agua destilada para precipitar el producto, que se filtra y se seca a 60°C y vacío.

[Sm(cumD)₃(Bato)]: 0.8 06g. Rendimiento: 73.85%. Fórmula mínima C₅₇H₃₀D₉N₂O₁₃Sm

[Nd(cumD)₃(Bato)]: 0.965 g. Rendimiento: 88.15%. Fórmula mínima C₅₇H₃₀D₉N₂O₁₃Nd

[Yb(cumD)₃(Bato)]: 0.913 g. Rendimiento: 81.16%. Fórmula mínima C₅₇H₂₈D₉N₂O₁₂Yb

Las fórmulas mínimas presentadas fueron propuestas basándose en los resultados obtenidos en los análisis elementales presentes en la Tabla 4.3

Tabla 4.3 Análisis elementales de los compuestos de coordinación de iones lantánidos.

Compuesto	%C _T	%C _E	%H _T	%H _E	%N _T	%N _E
[Sm(cum) ₃ (H ₂ O) ₂]	49.80	50.50	3.17	2.89	0.00	0.00
[Sm(cum) ₃ (Fen)]. H ₂ O	56.41	54.65	3.26	3.80	2.74	2.92
[Sm(cum) ₃ (Bato)]. H ₂ O	61.66	60.64	3.54	3.50	2.52	2.65
[Sm(cumD) ₃ (H ₂ O) ₂]	49.24	49.67	4.26	2.88	0.00	0.01
[Sm(cumD) ₃ (Fen)]. H ₂ O	55.88	55.35	4.17	3.43	2.9	2.90
[Sm(cumD) ₃ (Bato)]. H ₂ O	61.16	61.59	4.32	3.19	2.5	2.48
[Nd(cum) ₃ (H ₂ O) ₂]	50.19	50.65	3.19	2.87	0.00	0.01
[Nd(cum) ₃ (Fen)(H ₂ O)].2 H ₂ O	56.78	53.44	3.28	3.56	2.94	2.81
[Nd(cum) ₃ (Bato)(H ₂ O)]	62.00	61.22	3.56	3.66	2.5	2.40
[Nd(cumD) ₃ (H ₂ O)(EtOH)]	50.8	50.59	4.63	2.72	0.00	0.01
[Nd(cumD) ₃ (Fen)(H ₂ O)]	56.24	55.59	4.19	3.04	2.91	2.98
[Nd(cumD) ₃ (Bato)(H ₂ O)]	61.50	60.93	4.34	3.55	2.56	2.52
[Yb(cum) ₃ (H ₂ O) ₂]	48.42	47.84	3.08	2.91	0.00	0.01
[Yb(cum) ₃ (Fen)]. H ₂ O	55.11	55.01	3.19	3.14	2.86	2.75
[Yb(cum) ₃ (Bato)]. H ₂ O	60.43	60.35	3.47	3.41	2.47	2.40
[Yb(cumD) ₃ (H ₂ O)]	47.89	48.02	4.14	3.02	0.00	0.00
[Yb(cumD) ₃ (Fen)]. H ₂ O	54.60	54.54	4.07	3.13	2.83	2.84
[Yb(cumD) ₃ (Bato)]	60.91	60.80	4.12	3.39	2.49	2.58

5. Resultados y discusión

5.1 Caracterización de los compuestos de coordinación

5.1.1 Espectroscopía vibracional

Caracterización del ligante principal

Se obtuvieron cristales de 3-acetil-4-hidroxicumarina (Hcum), así como de 3-acetil-(d_3)-4-hidroxicumarina (HcumD), los cuales se analizaron mediante espectroscopía vibracional. En la Figura 5.1.1 se muestran los espectros IR de ambos compuestos y se identificaron los grupos funcionales propios de la molécula: una banda en 1607 cm^{-1} debido al estiramiento C=O del grupo acetilo, una banda en 1727 debido al estiramiento C=O del grupo lactona y una banda en 756 debido vibraciones fuera del plano causado por la *o*-sustitución del anillo aromático.

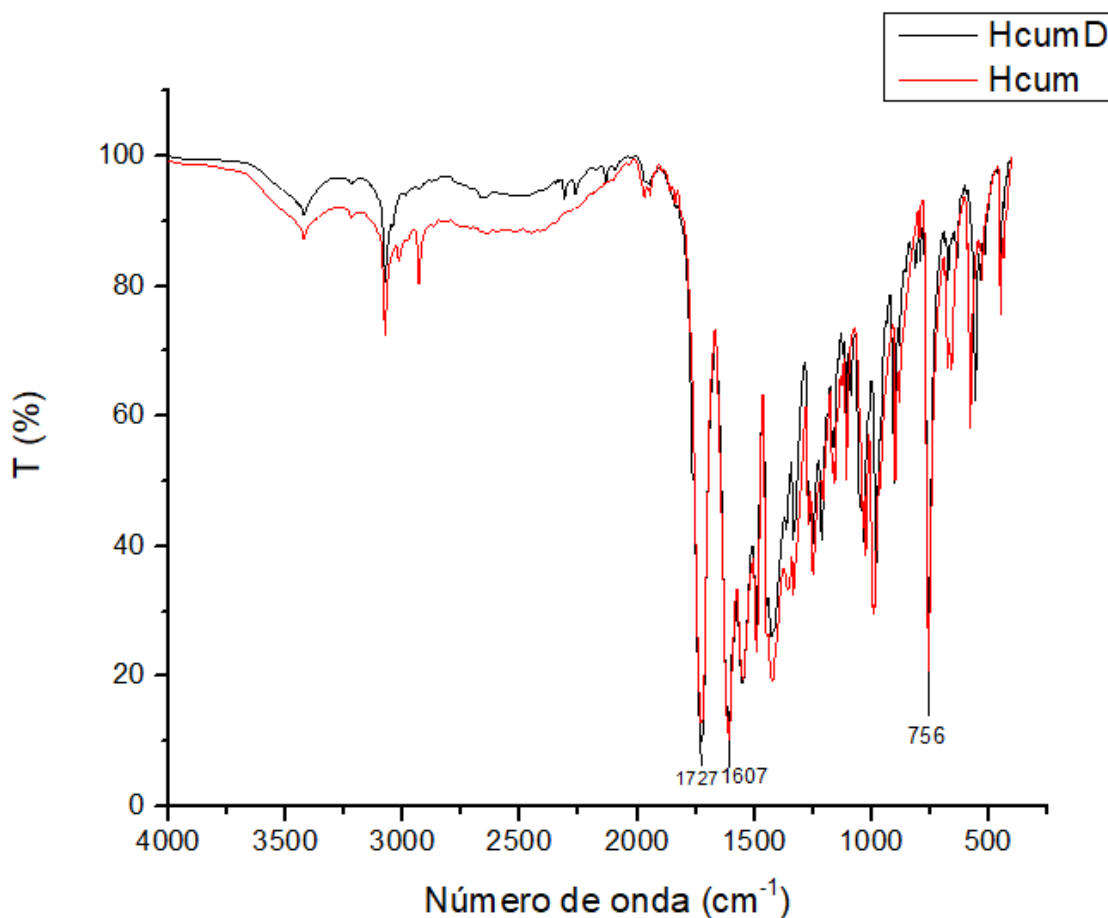


Figura 5.1.1 espectro IR Hcum vs HcumD

Se observan diferencias entre ambos espectros en la región de 3200 a 2500 cm^{-1} que es causada debido a la deuteración del grupo metilo en la molécula, afectando las frecuencias de enlace C-H que aparecen en 3017 y 2931 para Hcum y se ven desplazadas a frecuencias de menor energía en HcumD, 2263 y 2310 cm^{-1} respectivamente (Figura 5.1.2).

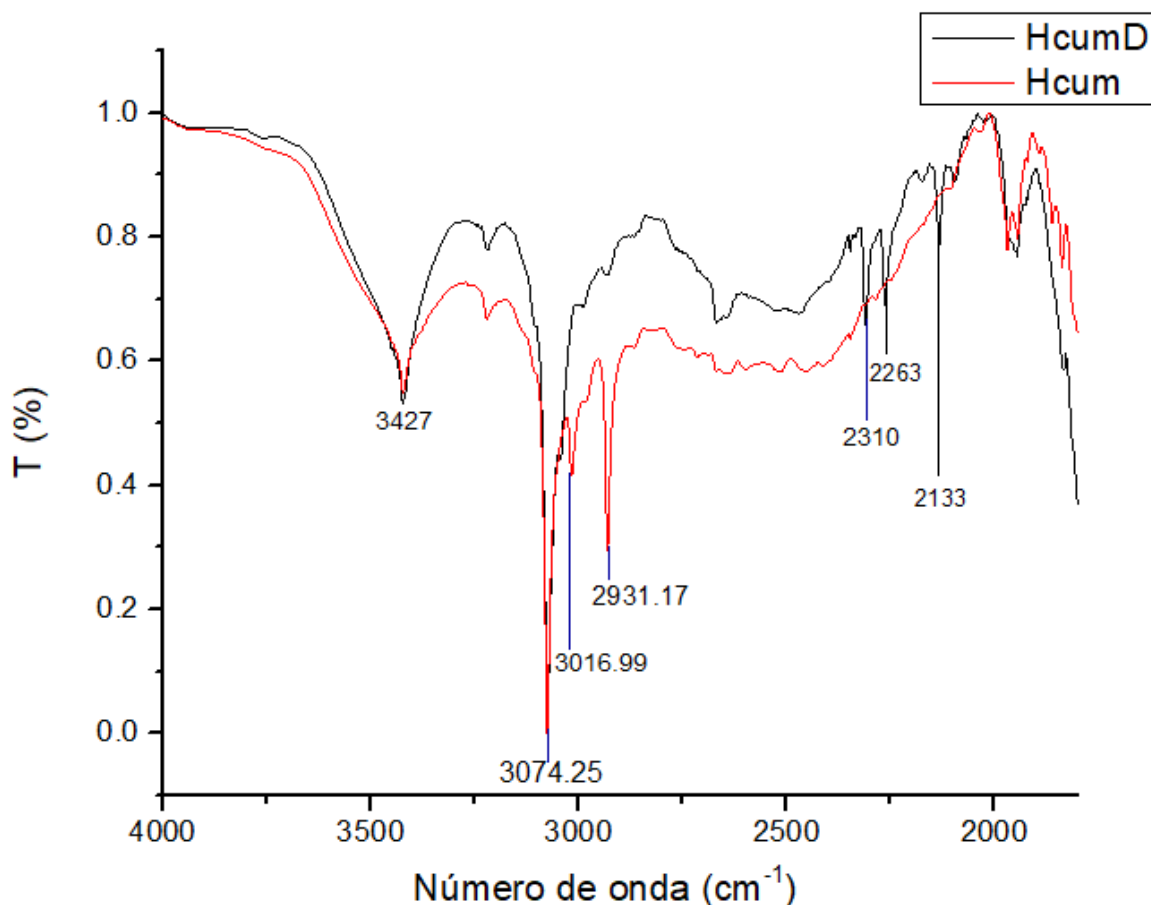


Figura 5.1.2 Ampliación espectro IR Hcum vs HcumD.

Espectroscopía vibracional aplicada a los compuestos de coordinación

A los dieciocho compuestos sintetizados se les realizó espectroscopía vibracional para identificar que los distintos ligantes se hayan coordinado al metal. Se agruparon en tres grupos de seis compuestos de coordinación: $[\text{Ln}(\text{cum})_3(\text{s})_2]$, $[\text{Ln}(\text{cum})_3(\text{Fen})]$ y $[\text{Ln}(\text{cum})_3(\text{Bato})]$ para $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Nd}$ e Yb . En cada grupo se espera

encontrar una serie de señales similares, debido a que el centro metálico no altera significativamente la frecuencia a la cual se encuentran.

Grupo 1 [Ln(cum)₃(s)₂]:

Las señales esperadas en este grupo son las correspondientes a la 3-acetil-4-hidroxycumarina, las cuales se encuentran un poco desplazadas por la acción del metal, dichas señales son:

Tabla 5.1.1: señales presentes en los espectros vibracionales correspondientes al ligante principal.

<i>compuesto</i>	<i>C=O acetilo [cm⁻¹]</i>	<i>C=O Lactona [cm⁻¹]</i>	<i>Torsión asimétrica -CH₃ [cm⁻¹]</i>	<i>Flexión "γ" o-sustitución [cm⁻¹]</i>
<i>Hcum</i>	1713	1606	1423	756
<i>[Sm(cum)₃(s)₂]</i>	1691	1608	1388	751
<i>[Sm(cumD)₃(s)₂]</i>	1691	1608	1388	751
<i>[Nd(cum)₃(s)₂]</i>	1710	1603	1390	755
<i>[Nd(cumD)₃(s)₂]</i>	1710	1603	1390	755
<i>[Yb(cum)₃(s)₂]</i>	1681	1603	1392	754
<i>[Yb(cumD)₃(s)₂]</i>	1681	1603	1392	754

NOTA: γ: fuera del plano.

La figura 5.1.3 es un ejemplo del tratamiento hecho a los espectros vibracionales, en el cual se comparan los espectros de samario [Sm(cum)₃(s)₂] vs [Sm(cumD)₃(s)₂], donde se puede apreciar que las señales principales son superponibles, a excepción de una pequeña señal correspondiente al estiramiento C-H en 2979 cm⁻¹ que en el compuesto con cumD desaparece, prueba de que el metilo del ligante se encuentra deuterado.

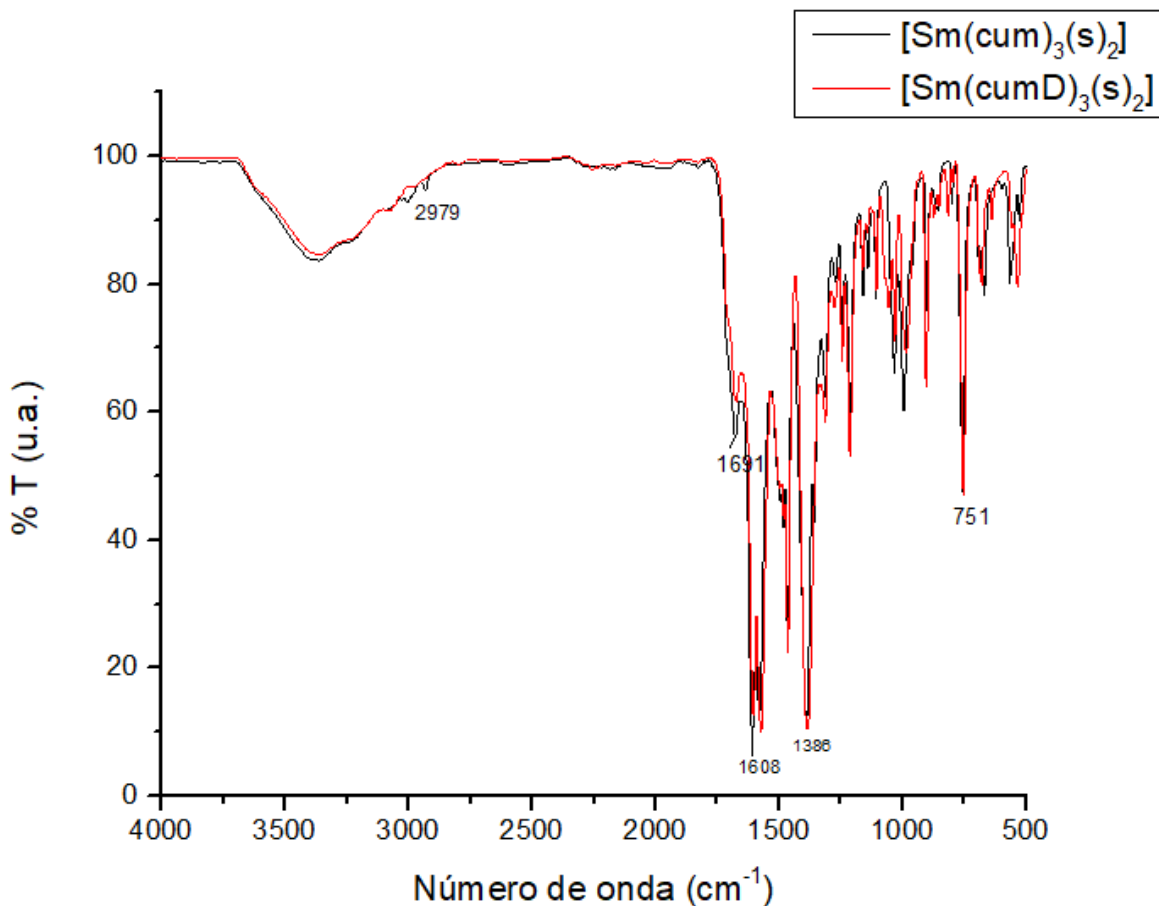


Figura 5.1.3 Espectro vibracional de $[Sm(cum)_3(s)_2]$ vs $[Sm(cumD)_3(s)_2]$

Grupo 2 $[Ln(cum)_3(Fen)]$:

Las señales esperadas en este grupo son las correspondientes a la 3-acetil-4-hidroxicumarina (las presentes en el grupo 1), además de señales características de la 1,10-fenantrolina, (Fen). Para el estudio se escogieron las señales C-H correspondientes a los anillos aromáticos y heterociclos de la 1,10-fenantrolina. (Tabla 5.1.2). En la figura 5.1.4 se encuentran representado los compuestos $[Sm(cum)_3(Fen)]$ vs $[Sm(cumD)_3(Fen)]$, en donde se aprecia que la señal situada en 731 cm^{-1} tiene mayor intensidad que la de 841 cm^{-1} , hecho que se repite en el resto de los espectros de este grupo (Anexo 8.1 Espectroscopía IR).

Tabla 5.1.2: señales presentes en los espectros vibracionales correspondientes al ligante auxiliar 1,10-fenantrolina.

Compuesto	γ - H-C (anillos aromáticos) [cm^{-1}]	γ - H-C (heterociclo) [cm^{-1}]
1,10-Fenantrolina	737	855
[Sm(cum) ₃ (Fen)]	731	841
[Sm(CumD) ₃ (Fen)]	731	841
[Nd(cum) ₃ (Fen)]	731	844
[Nd(CumD) ₃ (Fen)]	731	844
[Yb(cum) ₃ (Fen)]	753	845
[Yb(CumD) ₃ (Fen)]	753	845

NOTA: γ = vibración fuera del plano.

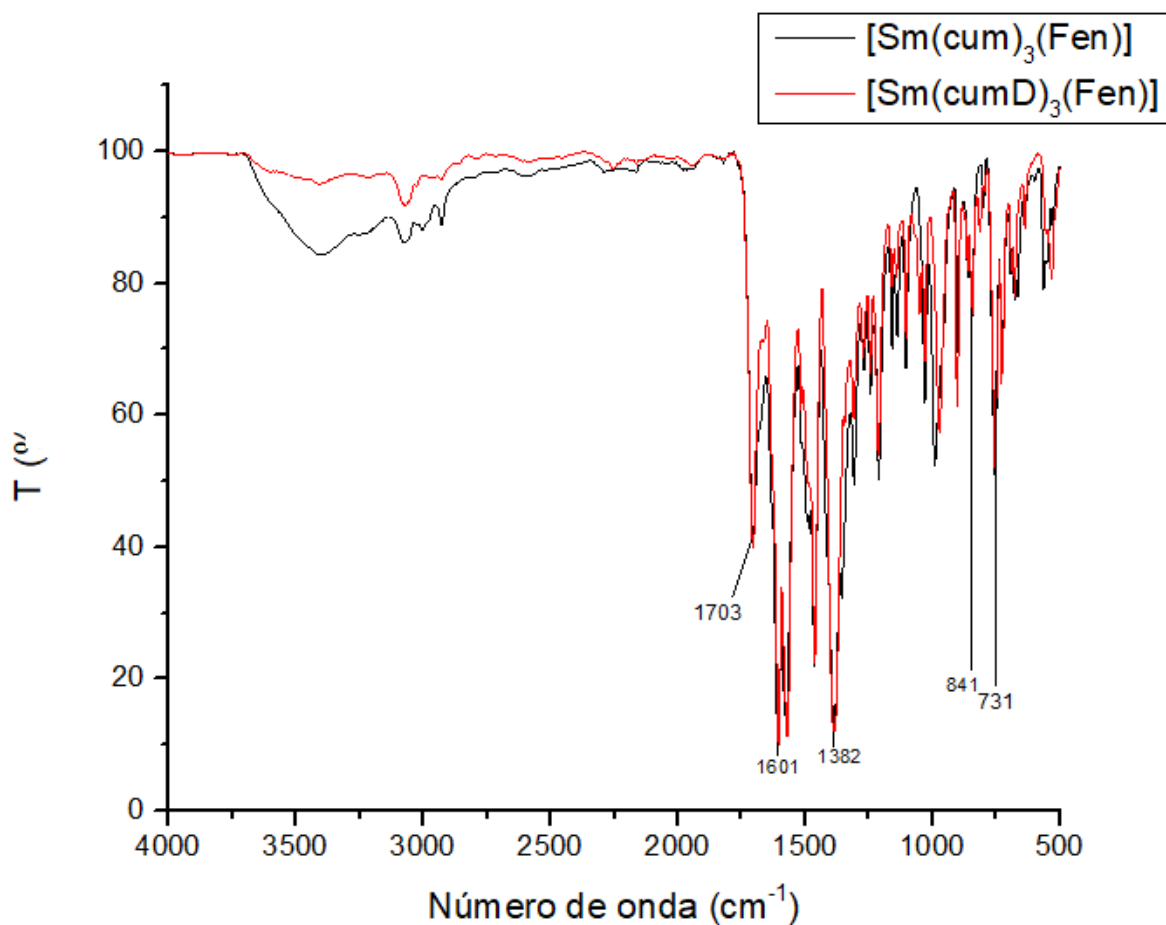


Figura 5.1.4: Espectro vibracional [Sm(cum)₃(Fen)] vs [Sm(cumD)₃(Fen)].

Grupo 3 [Ln(cum)₃(Bato)]:

Las señales esperadas para este grupo son las correspondientes a la 3-acetil-4-hidroxycumarina, además de las señales características de la batofenantrolina. Se tomaron las señales del anillo monosustituido, así como la vibración C-H fuera del plano como las señales más intensas y relevantes del ligante (Tabla 5.1.3).

Tabla 5.1.3: señales presentes en los espectros vibracionales correspondientes al ligante auxiliar batofenantrolina.

Compuesto	γ - H-C (anillos aromáticos) [cm ⁻¹]	γ - H-C (heterociclo) [cm ⁻¹]
Batofenantrolina	701	840
[Sm(cum) ₃ (Bato)]	731	841
[Sm(cumD) ₃ (Bato)]	731	841
[Nd(cum) ₃ (Bato)]	731	844
[Nd(cumD) ₃ (Bato)]	731	844
[Yb(cum) ₃ (Bato)]	753	845
[Yb(cumD) ₃ (Bato)]	753	845

NOTA: γ = vibración fuera del plano

En la figura 5.1.5 se representa el compuesto de [Sm(cum)₃(Bato)] vs [Sm(cumD)₃(Bato)], y en ambos se pueden observar que entre 500 y 1250 cm⁻¹ la cantidad de señales se aumenta, sin embargo, las señales características de dicho ligante auxiliar se logran distinguir de entre las producidas por el ligante principal y el resto de las vibraciones causadas por la presencia de anillos aromáticos en la estructura de la batofenantrolina.

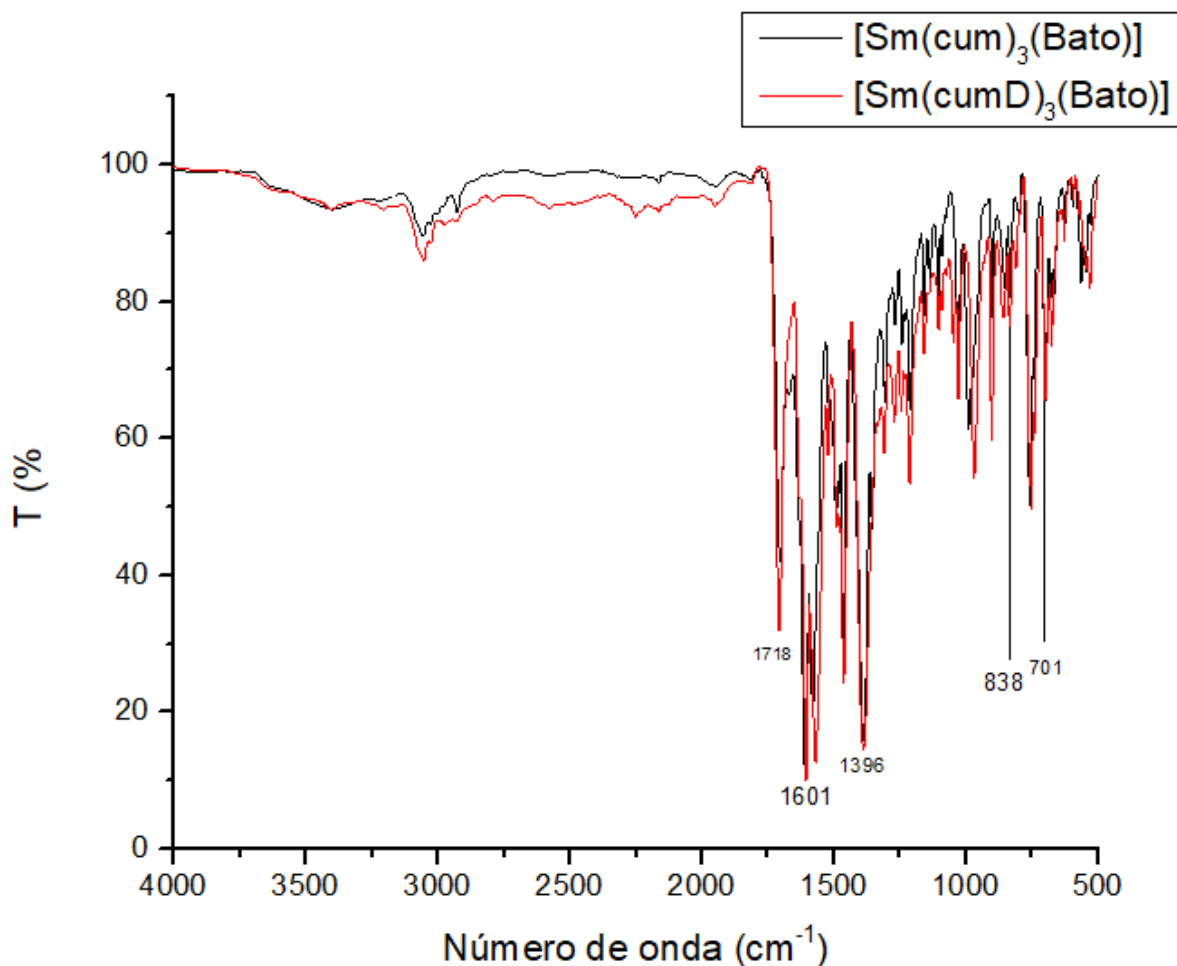


Figura 5.1.5 Espectro vibracional [Sm(cum)₃(Bato)] vs [Sm(cumD)₃(Bato)].

5.1.2 Susceptibilidad magnética

Los estudios de susceptibilidad magnética se llevaron a cabo mediante el método de Evans, método que consiste en utilizar RMN para determinar el momento magnético de una solución paramagnética; y por el método de la balanza de Gouy para los compuestos insolubles.

Los compuestos analizados por el método de Evans fueron [Sm(cum)₃(Fen)], [Sm(cum)₃(Bato)], [Nd(cum)₃] y [Nd(cum)₃(Bato)], debido a que su solubilidad lo

permitió. Se utilizaron disoluciones 0.05 mol/L en una mezcla 50:1 de $(CD_3)_2CO/(CH_3)_2CO$.

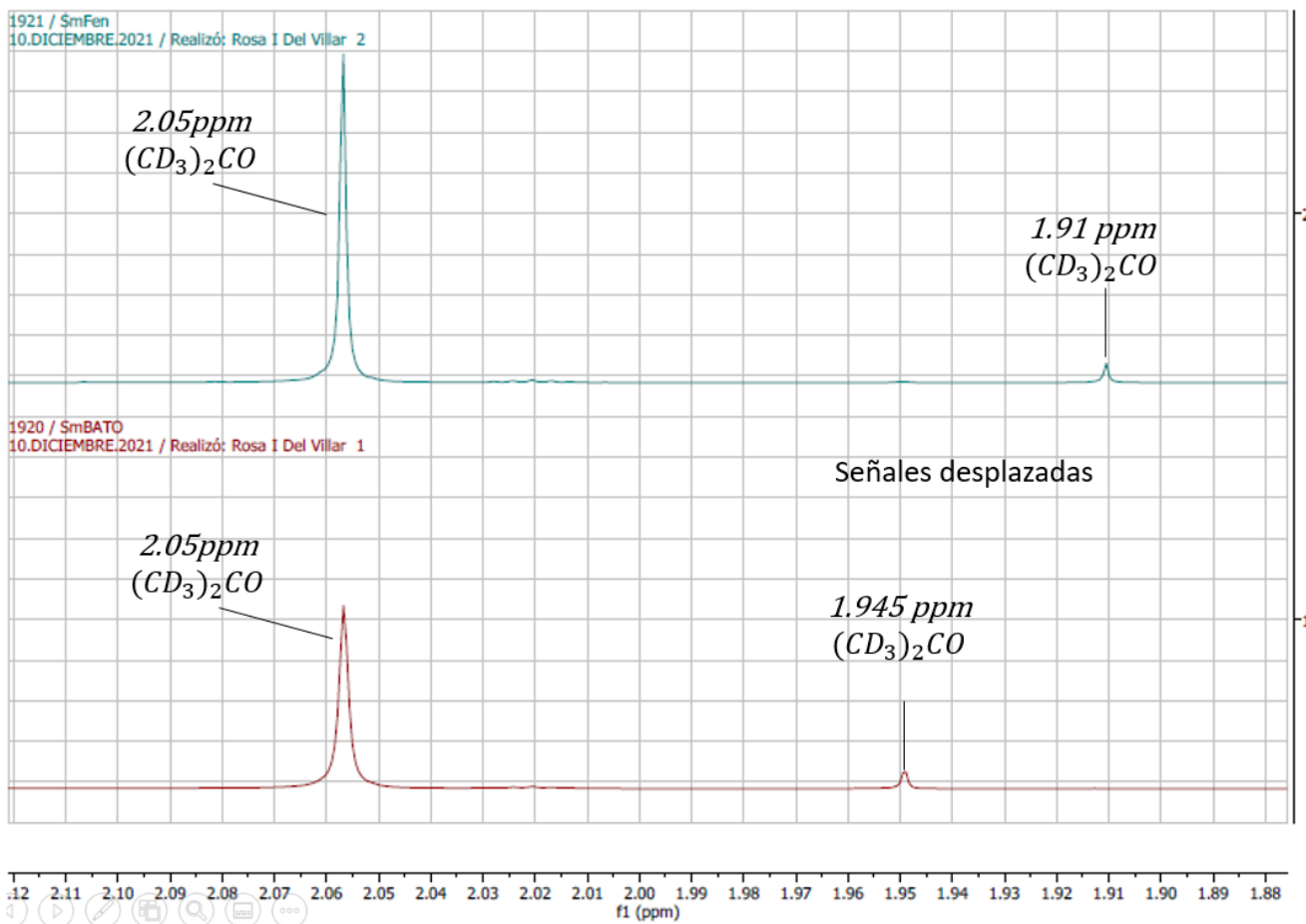


Figura 5.1.6 Espectro RMN de $[Sm(cum)_3(Fen)]$ (superior) y $[Sm(cum)_3(Bato)]$ (inferior).

Para determinar el momento magnético con los datos recabados, se utilizó el siguiente modelo matemático: [29]

Cálculo de la susceptibilidad magnética molar:

$$\chi_M = \frac{3\Delta f}{4\pi Fc}$$

Donde: χ_M = Susceptibilidad molar magnética, Δf = Desplazamiento de la señal [Hz],
 F = Frecuencia del equipo [Hz], c = Concentración en mol/cm³.

Cálculo del momento magnético:

$$\mu = \sqrt{8(\chi_M T)}$$

Donde: μ = momento magnético, T = temperatura [K00].

Para los compuestos de [Sm(cum)₃(Fen)] y [Sm(cum)₃(Bato)] analizados se obtuvieron desplazamientos de la señal de (CD₃)₂CO/(CH₃)₂CO de 0.147 ppm y 0.112ppm respectivamente (Figura 5.1.6).

Utilizando el modelo matemático anterior se obtuvieron los siguientes resultados para los compuestos de samario:

Tabla 5.1.4 momento magnético de los compuestos de Sm.

Compuesto	Momento magnético obtenido [μB]	Momento magnético esperado [μB]
[Sm(cum) ₃ (Fen)]	1.39	1.36-1.74
[Sm(cum) ₃ (Bato)]	1.37	

Nota: Valores consultados en referencias [30] y [31].

Los momentos magnéticos obtenidos para samario corresponden con los reportados en la literatura, obteniendo variaciones que se atribuyen a variaciones en la concentración de las muestras analizadas y al efecto que generan los distintos ligantes auxiliares.

Para los compuestos [Nd(cum)₃(s)₂] y [Nd(cum)₃(Bato)] se obtuvieron desplazamientos de 0.824 y 0.879 ppm respectivamente. (Figura 5.1.7)

Tabla 5.1.5 momento magnético de los compuestos de Nd.

Compuesto	Momento magnético obtenido [μ_B]	Momento magnético esperado [μ_B]
$[Nd(cum)_3(s)_2]$	3.06	3.10-3.50
$[Nd(cum)_3(Bato)]$	3.16	

Nota: Valores consultados en referencias [30] y [31].

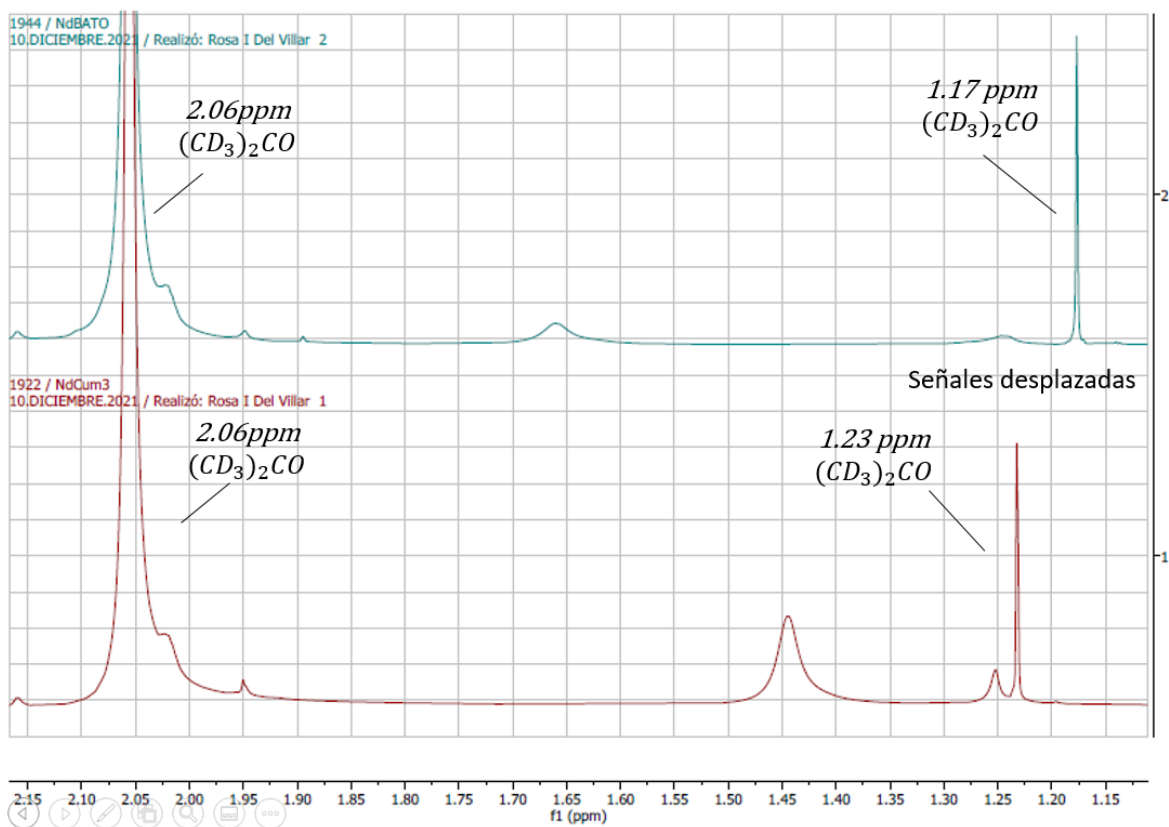


Figura 5.1.7 Espectro RMN de $[Nd(cum)_3(s)_2]$ (superior) y $[Nd(cum)_3(Bato)]$ (inferior).

Los momentos magnéticos obtenidos para neodimio (Tabla 5.1.5) difieren de los reportados en la literatura por una diferencia del 4%, por lo que se considera un resultado válido; las variaciones presentes se atribuyen a la presencia de

compuesto sin solubilizar, por lo que la concentración real fue menor que la preparada.

Para los compuestos de Yb se utilizó el método de la balanza de Gouy y el siguiente modelo matemático [32]:

$$\mu_{calculado} = g\sqrt{J(J + 1)}$$

$$g = \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)}$$

Donde g =factor de Landé, J= momento angular orbital, S= momento angular de espín y L= momento angular orbital.

Los compuestos analizados fueron [Yb(cum)₃(s)₂] e [Yb(cum)₃(Fen)] debido a que se contó con mayor cantidad de estos. Los resultados fueron los siguientes:

Tabla 5.1.6 momento magnético de los compuestos de Yb.

Compuesto	Momento magnético obtenido [μ_B]	Momento magnético esperado [μ_B]
[Yb(cum) ₃ (s) ₂]	4.30	3.90-4.50
[Yb(cum) ₃ (Fen)]	4.38	

Nota: Valores consultados en referencias [30] y [31].

Los momentos magnéticos obtenidos para iterbio concuerdan con los reportados en la literatura.

5.1.3 Espectroscopía de absorción UV

Se realizó un estudio de absorción a los compuestos 3-acetil-4-hidroxycumarina y su análogo deuterado, con la finalidad de corroborar que ambos compuestos presentaran máximos en la misma región del espectro, los cuales se encontraron en 300 y 323 nanómetros (Figura 5.1.8).

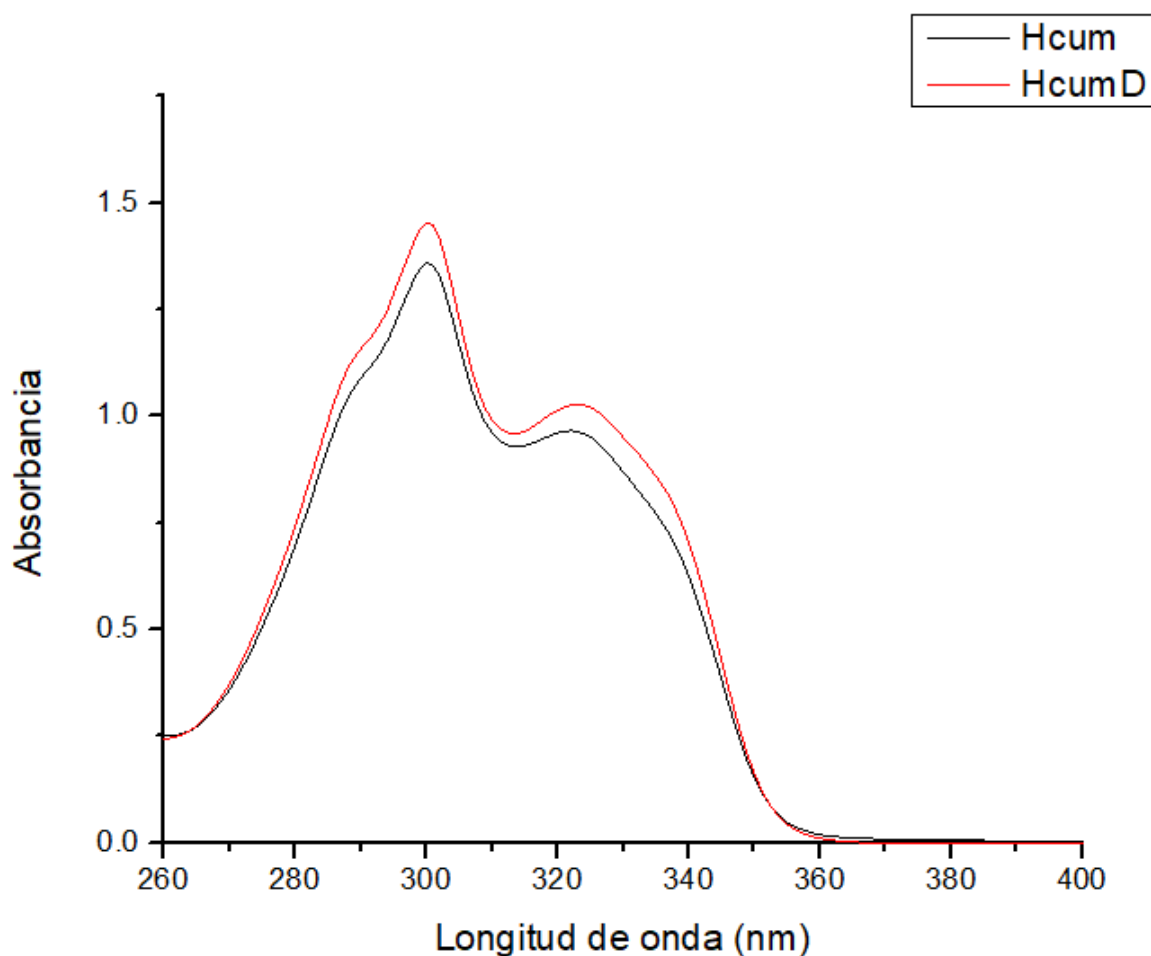


Figura 5.1.8 espectro de absorción Hcum vs HcumD conc. 3×10^{-5} mol/L en etanol.

Así mismo se realizó el mismo estudio a disoluciones de los ligantes auxiliares fenantrolina y batofenantrolina; se utilizó la misma concentración y se compararon los resultados contra el espectro obtenido de Hcum. Para fenantrolina

se obtuvo un pico máximo en 265 nm y para batofenantrolina se obtuvo un máximo en 275 nanómetros (Figura 5.1.9).

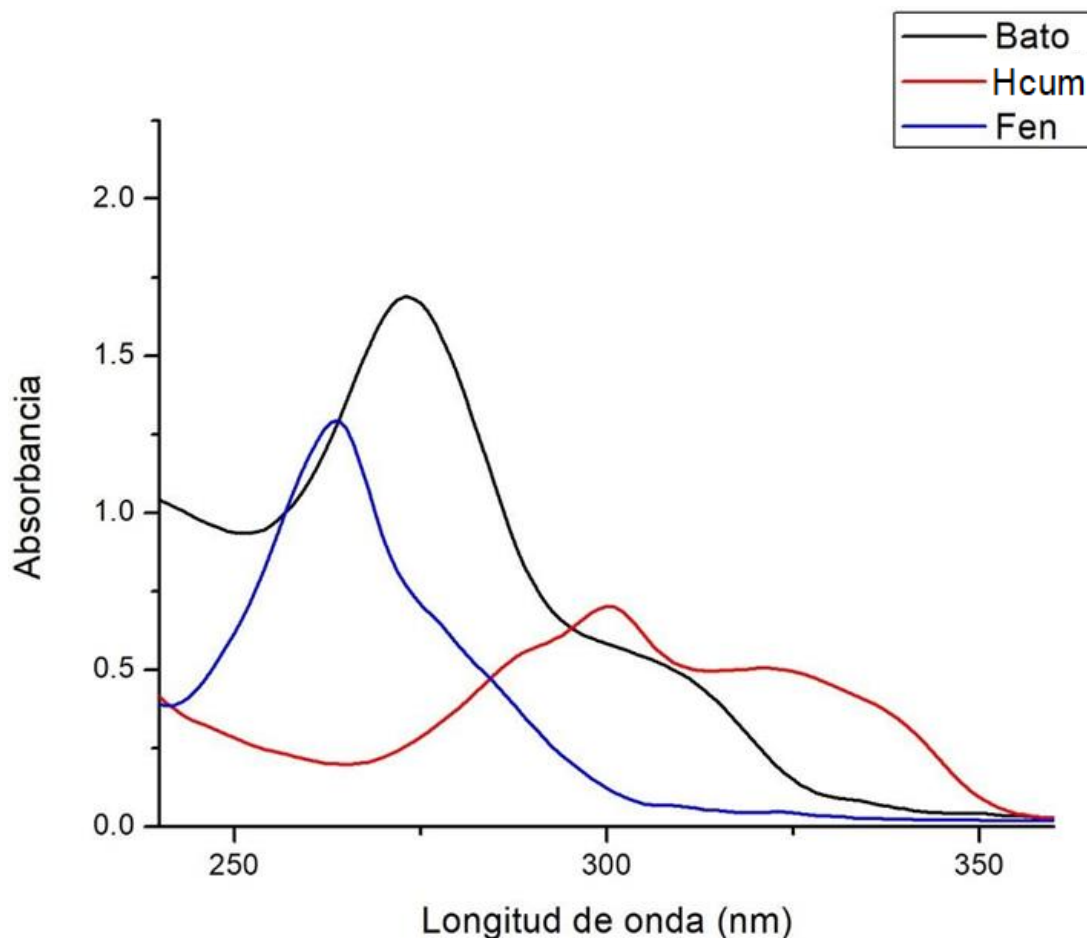


Figura 5.1.9 espectro de absorción Fen y Bato vs Hcum conc. 3×10^{-5} mol/L en etanol.

Se obtuvieron los espectros de absorción para los compuestos de coordinación de samario, neodimio e yterbio. En ellos se encuentran presentes los picos de absorción del ligante principal (300 y 323 nm) y del correspondiente ligante auxiliar (265nm para Fen y 275 para Bato) (Figura 5.1.10), esto ayuda en parte a corroborar que en el compuesto de coordinación se encuentran presentes los ligantes esperados. Adicionalmente se compararon los espectros de los compuestos con el ligante principal sin deuterar contra el deuterado para samario,

dando como resultado el mismo espectro para ambos casos (Anexo 8.2 espectroscopía de absorción).

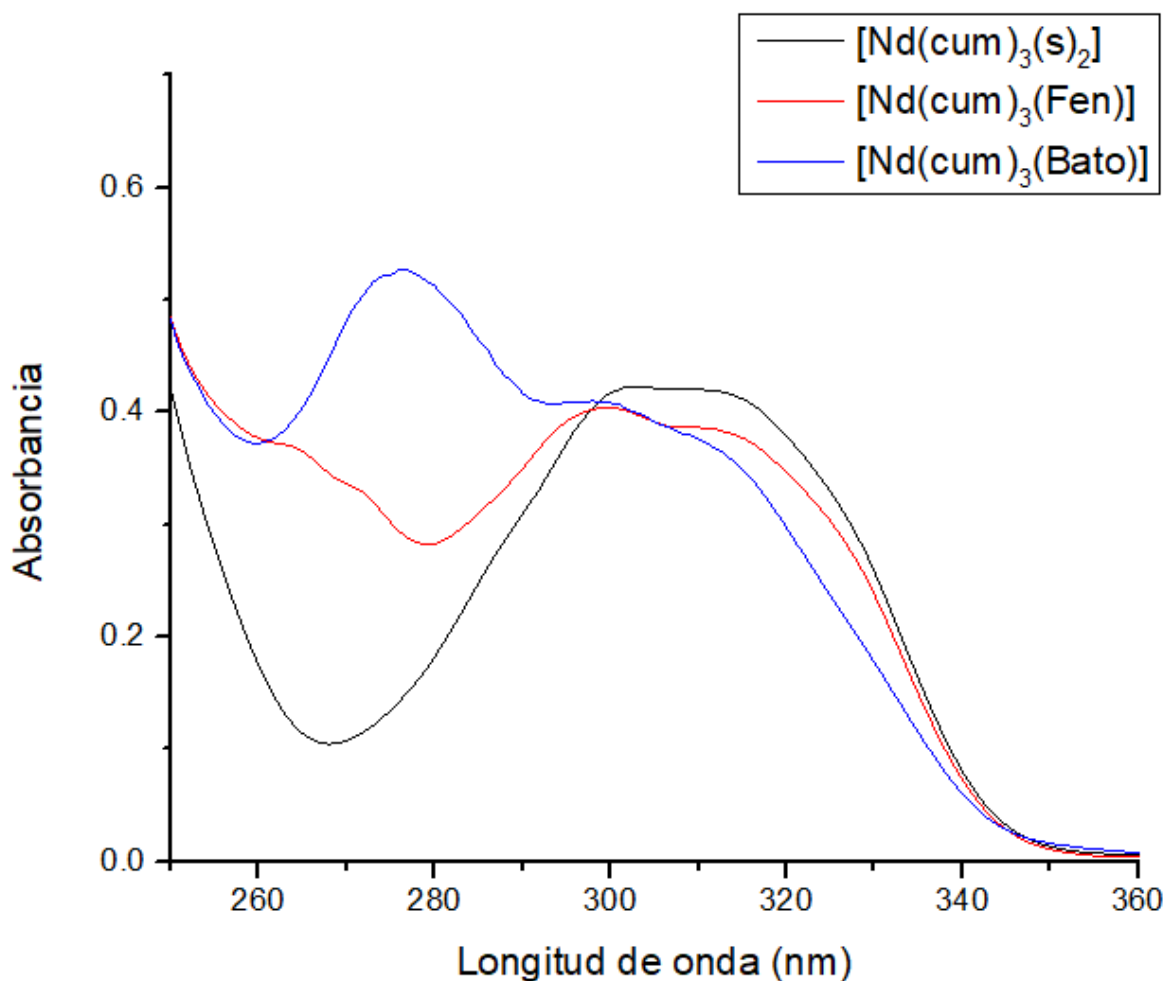


Figura 5.1.10 Espectros de absorción de los compuestos de coordinación de neodimio conc. 3×10^{-5} mol/L en etanol.

5.2 Estudios de luminiscencia

5.2.1 Samario

Fotoluminiscencia en estado sólido

Debido a que el samario cuenta con emisiones en la región del espectro visible y en la región del infrarrojo, el estudio de la luminiscencia se hizo por

separado, realizando primero el estudio en la región visible y posteriormente el estudio en la región IR, esto con la finalidad de obtener resultados más precisos.

Región del espectro visible

Los espectros correspondientes a la región visible se obtuvieron utilizando como detector un fotomultiplicador UV-NIR al excitar en una longitud de onda de 345 nanómetros, la cual se encuentra dentro de la región de absorción del ligante principal; así mismo todos los compuestos presentaron su máximo de intensidad cuando se utilizó dicha longitud de excitación, dando indicios de que el principal transferente de energía es la 3-acetil-4-hidroxicumarina, así como su homólogo deuterado.

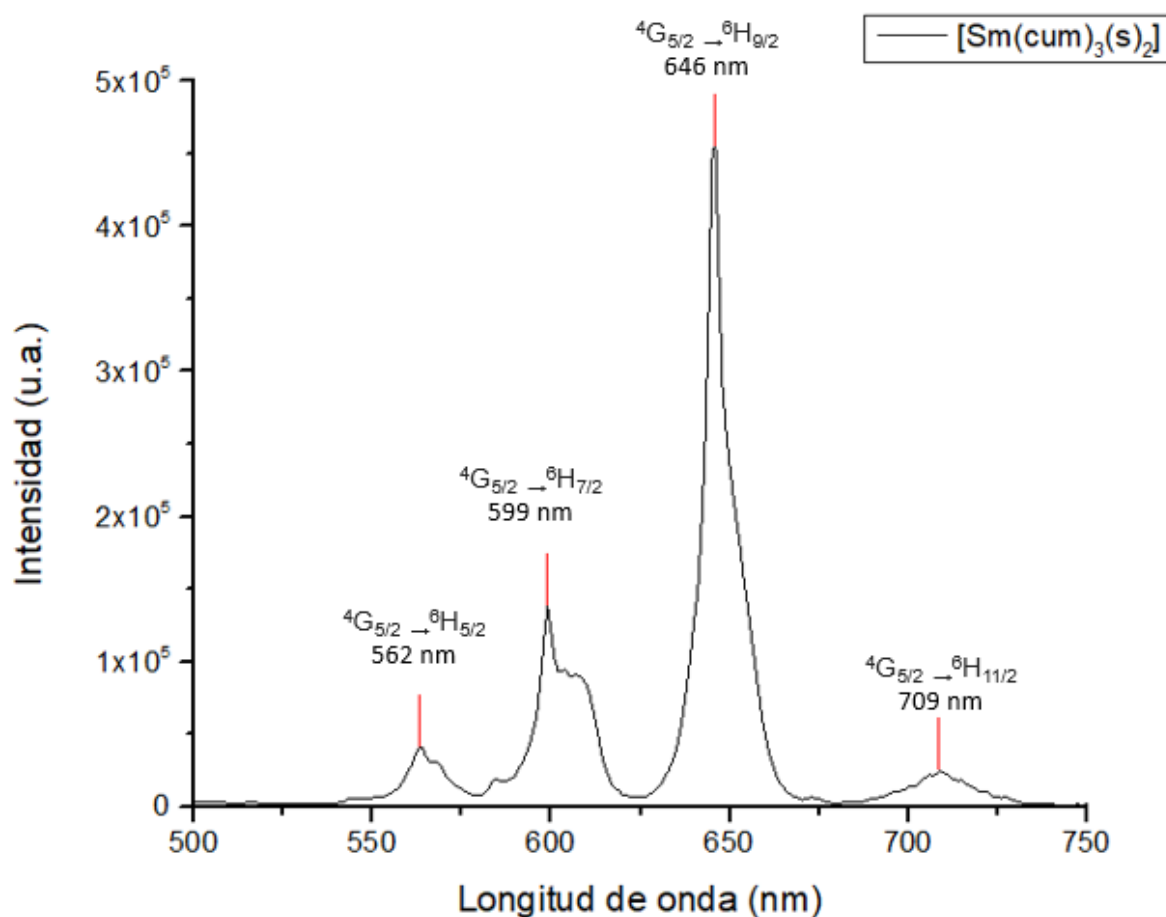


Figura 5.2.1: Espectro de emisión de $[Sm(cum)_3(s)_2]$ en estado sólido ($\lambda_{ex}= 345nm$).

Se observaron cuatro picos situados entre 550 y 750 nanómetros que corresponden a longitudes entre amarillo y rojo del espectro visible, entre los cuales predomina el correspondiente a la transición $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ situada en 646 nanómetros (Figura 5.2.1).

En primer lugar, se presenta la pareja $[\text{Sm}(\text{cum})_3(\text{s})_2]$ vs $[\text{Sm}(\text{cumD})_3(\text{s})_2]$ (Figura 5.2.2), que se estudia con la finalidad de observar el efecto que tiene en la luminiscencia la adición de un ligante auxiliar, debido a que se ha observado que, si el estado triplete del ligante auxiliar no es compatible con el estado emisor del metal, la luminiscencia se ve disminuida^{[27],[28]}.

Se observa que las intensidades de los compuestos son similares, dando indicios que el uso del ligante deuterado en este compuesto no es efectivo para evitar el apagamiento luminiscente, sin embargo, esto puede explicarse debido a que dichos compuestos aún presentan en su esfera de coordinación moléculas de disolvente (etanol, agua)^{[25],[26]}, y los enlaces de tipo O-H están atenuando la luminiscencia observada.

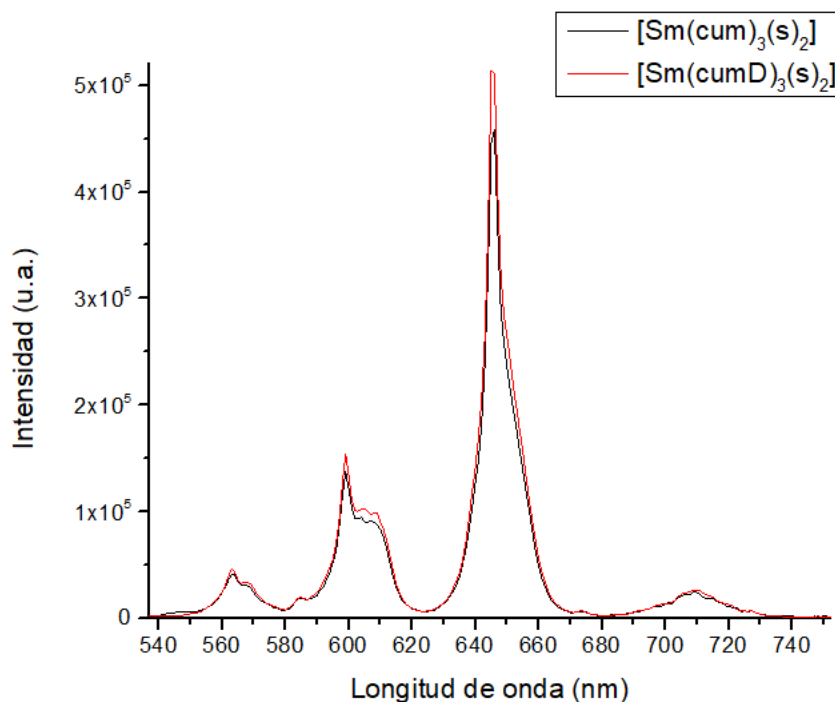


Figura 5.2.2 Espectro de emisión de $[\text{Sm}(\text{cum})_3(\text{s})_2]$ vs $[\text{Sm}(\text{cumD})_3(\text{s})_2]$ en estado sólido ($\lambda_{\text{ex}} = 345 \text{ nm}$).

En la pareja $[\text{Sm}(\text{cum})_3(\text{Fen})]$ vs $[\text{Sm}(\text{cumD})_3(\text{Fen})]$ se pueden observar diferencias en las intensidades de los picos, siendo más intensas las correspondientes a los compuestos con el ligante principal deuterado. Analizando la banda hipersensitiva, esto es, la banda que cuenta con la mayor intensidad de emisión, se obtiene una diferencia por un valor de 5×10^5 unidades.

A su vez se observa que el uso de fenantrolina como ligante auxiliar aumenta la intensidad observada a cerca del doble con respecto a la obtenida para los compuestos $[\text{Sm}(\text{cum})_3(\text{s})_2]$ y $[\text{Sm}(\text{cumD})_3(\text{s})_2]$ pasando de una intensidad en la banda hipersensitiva de 5×10^5 a 8×10^5 unidades para $[\text{Sm}(\text{cum})_3(\text{Fen})]$ y 1.2×10^6 unidades para $[\text{Sm}(\text{cumD})_3(\text{Fen})]$ (Figura 5.2.3).

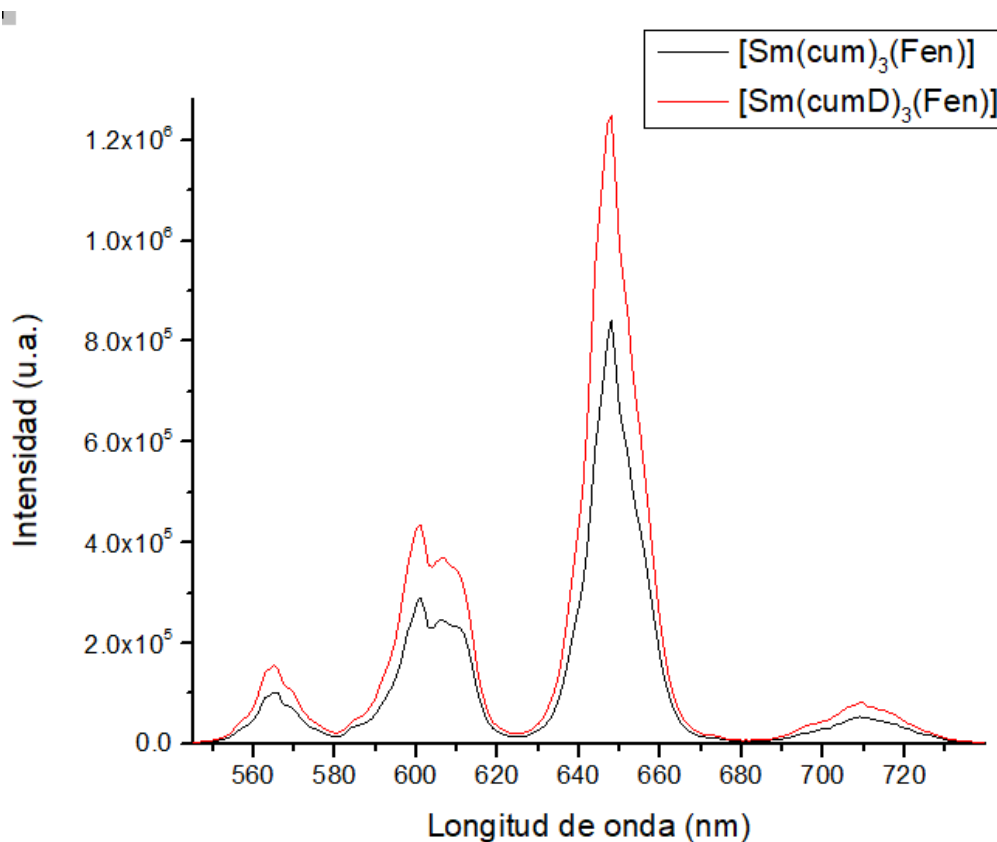


Figura 5.2.3 Espectro de emisión $[\text{Sm}(\text{cum})_3(\text{Fen})]$ vs $[\text{Sm}(\text{cumD})_3(\text{Fen})]$ en estado sólido ($\lambda_{\text{ex}} = 345 \text{ nm}$).

Para el caso de los espectros de los compuestos con batofenantrolina, se observa que hay un cambio en la forma del pico correspondiente a la transición

$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ cambiando de un máximo en 599nm en $[Sm(cum)_3(Bato)]$ a 609 nm en $[Sm(cumD)_3(Bato)]$, además de un corrimiento al rojo de la transición $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ pasando de 709 nm a 715 nm, lo que explicaría ligeras diferencias del color de la emisión.

Se observa que la intensidad obtenida para estos compuestos es mayor que la obtenida para $[Sm(cum)_3(s)_2]$ y $[Sm(cumD)_3(s)_2]$, pasando de un valor de 5×10^5 a 1×10^6 unidades para $[Sm(cum)_3(Bato)]$ y 1.4×10^6 unidades para $[Sm(cumD)_3(Bato)]$. Además, se muestra una mejoría en la eficiencia por el uso del ligante principal deuterado de 5×10^5 unidades entre las bandas hipersensitivas de $[Sm(cum)_3(Bato)]$ y $[Sm(cumD)_3(Bato)]$ (Figura 5.2.4).

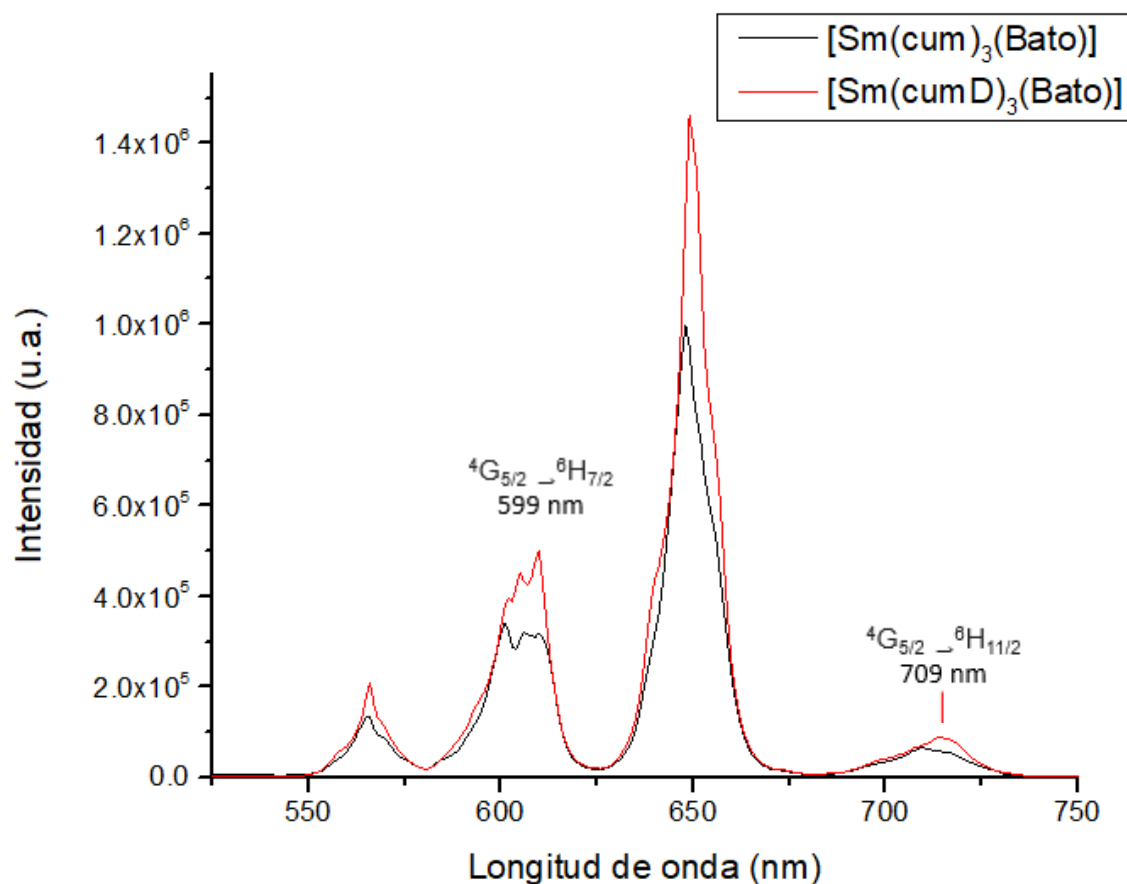


Figura 5.2.4 Espectro de emisión $[Sm(cum)_3(Bato)]$ vs $[Sm(cumD)_3(Bato)]$ en estado sólido ($\lambda_{ex} = 345nm$).

En la Tabla 5.2.1 se observan las intensidades obtenidas para la banda hipersensitiva de los compuestos anteriores, donde se observa que, de los compuestos de coordinación, aquellos que presentan el mayor valor de intensidad son los compuestos con batofenantrolina, seguidos de los compuestos con fenantrolina y por último los compuestos que no presentan un ligante auxiliar y a su vez que el uso del ligante principal deuterado aumenta la intensidad de dicha banda.

Tabla 5.2.1 intensidades obtenidas para la banda hipersensitiva de los compuestos de coordinación de Sm.

<i>Compuesto</i>	<i>Intensidad (u.a.)</i>	<i>Compuesto</i>	<i>Intensidad (u.a.)</i>
[Sm(cum) ₃ (s) ₂]	4.5x10 ⁵	Sm(cumD) ₃ (s) ₂]	5x10 ⁵
[Sm(cum) ₃ (Fen)]	8x10 ⁵	[Sm(cumD) ₃ (Fen)]	1.2x10 ⁶
[Sm(cum) ₃ (Bato)]	1x10 ⁶	[Sm(cumD) ₃ (Bato)]	1.4x10 ⁶

Debido a que la comparación de intensidades de los espectros es un método cualitativo para estudiar la eficiencia de emisión, adicionalmente se llevó a cabo el estudio de rendimiento cuántico en estado sólido del cual se obtuvo la siguiente información:

Tabla 5.2.2 Rendimiento cuántico de los compuestos de Sm.

Compuesto	Rendimiento cuántico (%)	Diferencia %
[Sm(cum) ₃ (s) ₂]	1.85	
[Sm(cumD) ₃ (s) ₂]	1.77	-4.5
[Sm(cum) ₃ (Fen)]	2.27	
[Sm(cumD) ₃ (Fen)]	3.98	+75.3
[Sm(cum) ₃ (Bato)]	2.44	
[Sm(cumD) ₃ (Bato)]	3.37	+38.1

Se esperaba que los resultados del rendimiento cuántico para la pareja [Sm(cum)₃(s)₂] vs [Sm(cumD)₃(s)₂] fueran similares entre sí como lo ocurrido en las intensidades de los espectros. Los resultados obtenidos indican que para

[Sm(cumD)₃(s)₂] se obtiene una disminución del rendimiento cuántico correspondiente al 4.5% con respecto a [Sm(cum)₃(s)₂], sin embargo, la variación obtenida se encuentra dentro del margen de error del método y los resultados concuerdan con lo esperado.

Para [Sm(cumD)₃(Fen)] se observa un aumento del 75.3% con respecto a [Sm(cum)₃(Fen)], siendo además el compuesto con una mayor eficiencia cuántica (del 3.98%), en dicho compuesto se observa claramente que la deuteración del ligante principal tiene un efecto muy significativo en la eficiencia de la emisión.

Finalmente, para el compuesto de [Sm(cumD)₃(Bato)] se observa un aumento en la eficiencia del 38.1% con respecto a [Sm(cum)₃(Bato)]; Se puede observar que de los compuestos que presentan el ligante principal sin deuterar, el compuesto [Sm(cum)₃(Bato)] cuenta con el mayor rendimiento cuántico, sin embargo, en los compuestos con el ligante principal deuterado [Sm(cumD)₃(Fen)] presentó un mejor valor de eficiencia que [Sm(cumD)₃(Bato)].

Región del espectro IR cercano

Para esta región se utilizó el detector InGaAs, detector utilizado para la zona de IR cercano a IR lejano, las condiciones de la medición fueron modificadas debido a que la emisión en el IR es de muy poca intensidad; se realizaron 3 barridos y se conservó la longitud de excitación de 345 nanómetros, mientras que la apertura de las ventanas del equipo se modificó, la de excitación fue abierta a 5 y la de emisión se abrió hasta 8, esto en una escala de 0 a 10, con la finalidad de dejar pasar más luz y los espectros tuvieran mejor calidad. Cabe mencionar que dicha acción puede alterar el espectro dando falsos picos.

Se observaron los cuatro picos representativos de samario para la región IR, picos situados entre 875 y 1000 nanómetros entre los cuales predomina el correspondiente a la transición $^4G_{5/2} \rightarrow ^6F_{5/2}$ situada en 950 nanómetros (Figura 5.2.5). Adicionalmente entre 975 y 1000 nanómetros se aprecian 2 picos que presumiblemente son asociados al equipo ya que en la figura 5.2.6 se observa que

sus intensidades se mantienen constantes sin importar el tipo de compuesto analizado.

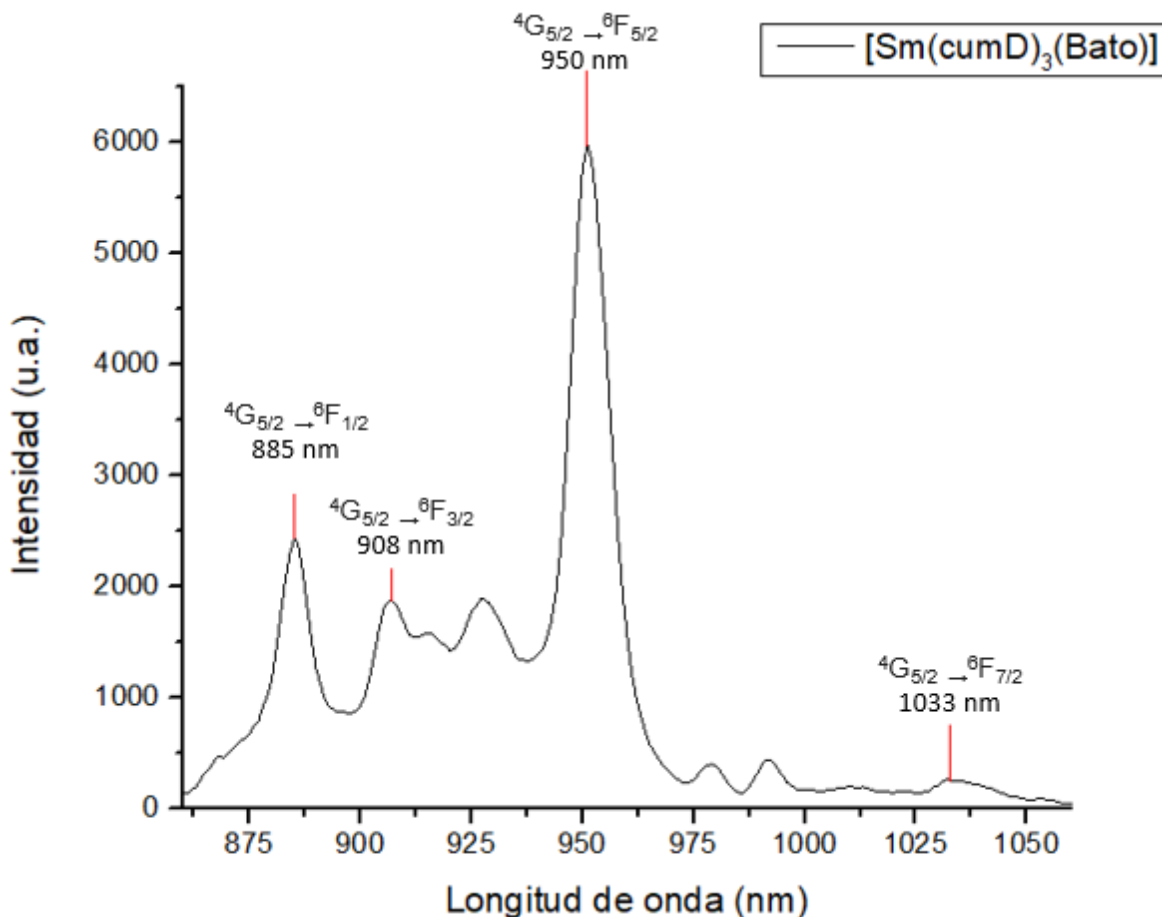


Figura 5.2.5 Espectro NIR $[Sm(cumD)_3(Bato)]$ en estado sólido para la región IR cercano ($\lambda_{ex} = 345nm$).

Las emisiones de los compuestos en la región del IR son muy similares entre sus análogos, observando un muy pequeño aumento en la intensidad por parte de los compuestos que presentan el ligante deuterado (Figura 5.2.6), ya que se observó que la emisión en la región visible es la más afectada por dicha deuteración. Así mismo el efecto que tiene mayor impacto en la luminiscencia en el IR para samario es el uso de un ligante auxiliar, ya que es claramente superior la emisión de los compuestos que contienen fenantrolina y batofenantrolina a los que no lo tienen.

La emisión en la región IR es más susceptible a desactivaciones por procesos no radiativos, por lo que en disolución no se llevó a cabo el estudio de esta región.

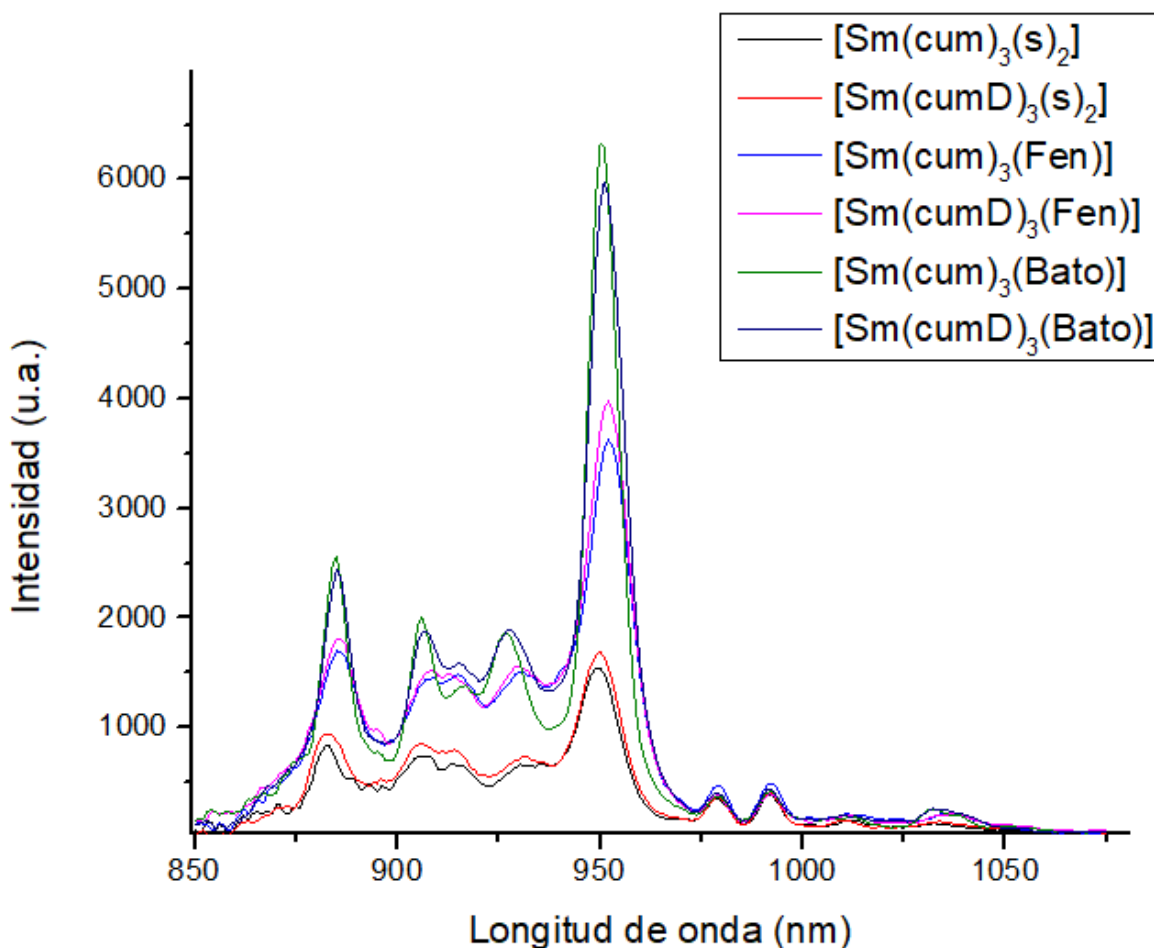


Figura 5.2.6 Espectros de los compuestos de coordinación de samario en la región IR cercano en estado sólido ($\lambda_{ex}= 345nm$).

Fotoluminiscencia en disolución

Se realizaron disoluciones en etanol de concentración 3×10^{-5} mol/L de los compuestos de coordinación de samario, de los cuales se obtuvieron los espectros de emisión.

Se sabe que en la región de 350 a 500 nanómetros aparecen señales correspondientes a emisiones de los ligantes auxiliares y el ligante principal; si los ligantes llevan a cabo una transferencia de energía eficiente hacia el ion lantánido,

la emisión del ligante no aparece, dando lugar a un espectro de emisión solamente del ion lantánido.

En los espectros realizados se puede apreciar que para $[\text{Sm}(\text{cum})_3(\text{s})_2]$, $[\text{Sm}(\text{cumD})_3(\text{s})_2]$, $[\text{Sm}(\text{cum})_3(\text{Fen})]$ y $[\text{Sm}(\text{cumD})_3(\text{Fen})]$, no se observan señales en la región de 350 a 500 nanómetros, mientras que para los compuestos que contienen batofenantrolina como ligante auxiliar se encuentra una señal con un máximo en 377 nm (Figura 5.2.7), lo que indica que dicha molécula se está descoordinado del metal, esto es debido a que los enlaces de coordinación presentes son lábiles en disolución^[27].

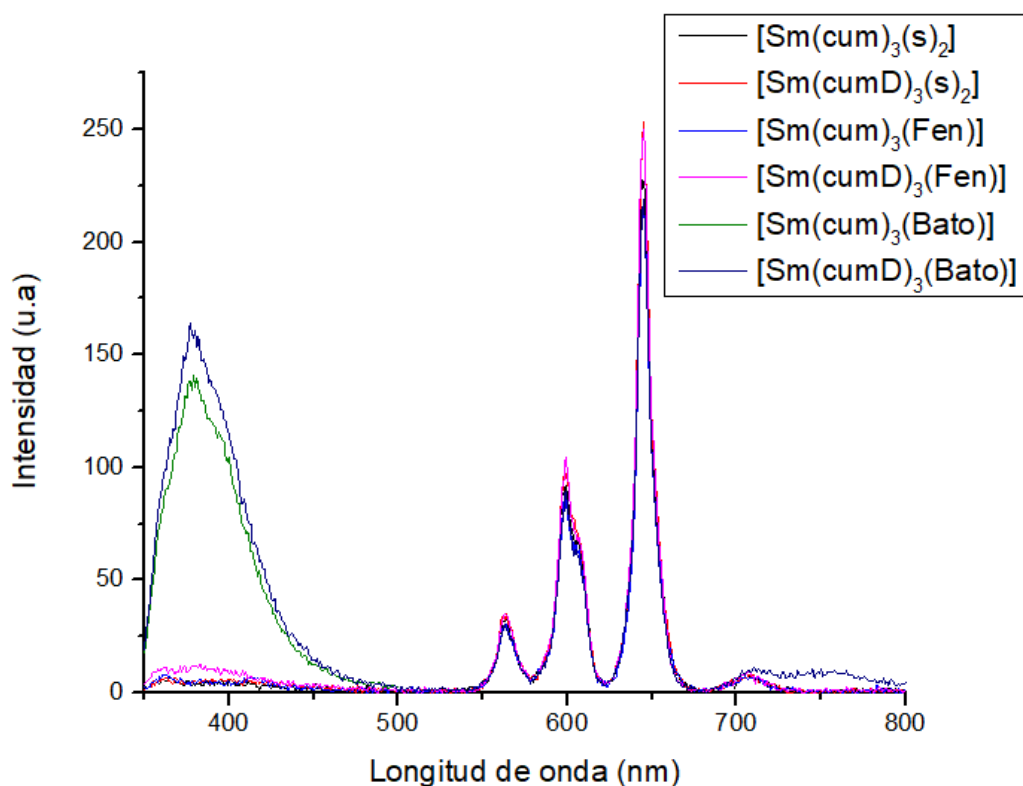


Figura 5.2.7 Espectro de emisión de los compuestos de Sm 3×10^{-5} mol/L en etanol ($\lambda_{\text{ex}} = 345 \text{ nm}$).

Analizando los niveles de energía del samario con respecto al estado triplete de los ligandos utilizados se obtienen diferencias de energía óptimas para una buena transferencia según datos experimentales. Los valores de los estados tripletes de

todos los ligantes fueron se consultaron en el trabajo de Arauzo, A., *Et al* (2020), (referencia 27) (Figura 5.2.8).

Además, se puede observar que las señales de todos los compuestos rondan la misma intensidad, esto debido a que, en disolución, los compuestos se encuentran solvatados por moléculas apagadoras de la luminiscencia.

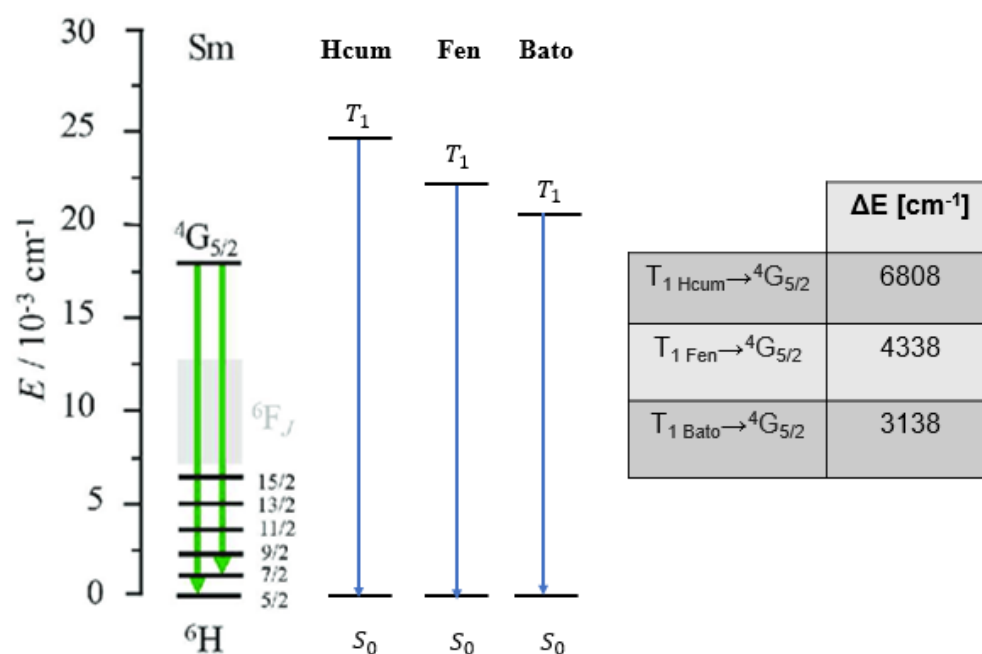


Figura 5.2.8 Niveles energéticos de Sm vs ligantes utilizados.

5.2.2 Neodimio

Para el estudio de los compuestos de coordinación de neodimio se utilizaron los siguientes parámetros: se realizaron 3 barridos, se utilizó una apertura de la ventana de excitación de 5 y una apertura en la ventana de emisión de 8 en una escala de 0 a 10, además las mediciones se llevaron a cabo dejando un tiempo de exposición de 5 minutos antes de realizar el primer barrido ya que las intensidades obtenidas fueron muy pequeñas y la variación de las intensidades entre mediciones de la misma muestra fue considerable.

Para obtener la mayor intensidad posible se llevó a cabo un barrido de las longitudes de excitación dentro del rango del espectro de absorción de Hcum en estado sólido, las longitudes de excitación utilizadas fueron las siguientes:

Tabla 5.2.3 Longitudes de excitación utilizadas.

Compuesto	$\lambda_{excitación}$ [nm]
[Nd(cum) ₃ (s) ₂]	345
[Nd(cumD) ₃ (s) ₂]	345
[Nd(cum) ₃ (Fen)]	351
[Nd(cumD) ₃ (Fen)]	350
[Nd(cum) ₃ (Bato)]	355
[Nd(cumD) ₃ (Bato)]	355

Se observaron 2 de los picos representativos del neodimio para la región IR, picos situados entre 1000 y 1400 nanómetros entre los cuales predomina el correspondiente a la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^6I_{11/2}$ situada en 1058 nanómetros (Figura 5.2.9).

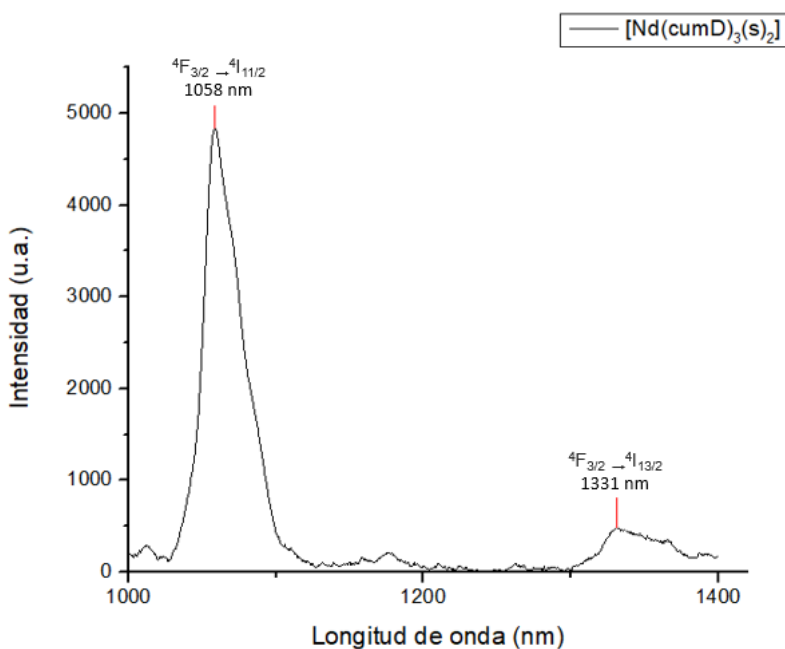


Figura 5.2.9 Espectro de emisión [Nd(cumD)₃(s)₂] en estado sólido $\lambda_{ex}=345$ nm.

Las intensidades de los compuestos no fueron las óptimas para el buen funcionamiento del detector, por lo que al medir repetidas veces una misma muestra podía variar de intensidad, para minimizar estas variaciones se analizaron los compuestos por parejas. Una de las razones por la cual la intensidad resultó tan pequeña es porque el neodimio presenta un número de coordinación de 9^[6], por lo que aún con los ligantes auxiliares puede tener coordinada una molécula de disolvente, lo que propicia el apagamiento luminescente por relajaciones vibracionales.

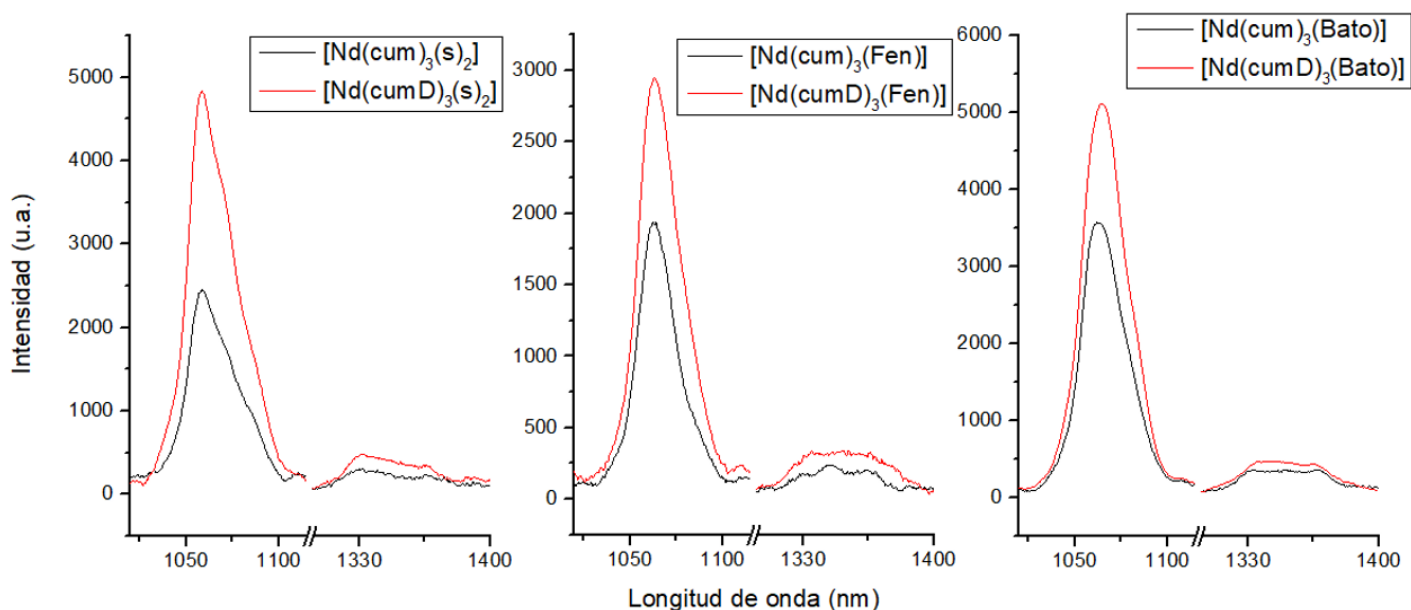


Figura 5.2.10 Estudios de luminiscencia en estado sólido de los compuestos de coordinación de Nd (λ_{ex} en tabla 5.2.3).

En la figura 5.2.10 se puede observar que los tres pares de compuestos presentan intensidades muy similares entre sí de entre 2000 y 5000 unidades para su banda más intensa, prueba de que para este metal el uso de ligante auxiliar bidentado no es efectivo para saturar todos los sitios de coordinación, por lo que un ligante tridentado en su lugar podría resultar más útil para este fin. Por dicha razón, los datos obtenidos evidencian únicamente la minimización de los procesos de desactivación por relajaciones vibracionales provocadas por el uso del ligante principal deuterado; dicho efecto es observado en el aumento de las intensidades

de emisión de los compuestos que presentan cumD en su estructura comparado con sus análogos.

5.2.3 Iterbio

Para el estudio de los compuestos de coordinación de iterbio se utilizaron los siguientes parámetros: se realizaron 3 barridos, se utilizó una apertura de la ventana de excitación de 5 y una apertura en la ventana de emisión de 8 en una escala de 0 a 10 con la finalidad de dejar pasar más luz al detector.

Para obtener la mayor intensidad posible se llevó a cabo un barrido de las longitudes de excitación dentro del rango del espectro de absorción de la Hcum en estado sólido, las longitudes de excitación utilizadas se reportan en la Tabla 5.2.4.

Tabla 5.2.4 Longitudes de excitación utilizadas.

Compuesto	λ excitación [nm]
$[Yb(cum)_3(s)_2]$	340
$[Yb(cumD)_3(s)_2]$	340
$[Yb(cum)_3(Fen)]$	352
$[Yb(cumD)_3(Fen)]$	352
$[Yb(cum)_3(Bato)]$	365
$[Yb(cumD)_3(Bato)]$	365

Se obtuvieron dos tipos de espectros, de los cuales $[Yb(cum)_3(s)_2]$, $[Yb(cumD)_3(s)_2]$, $[Yb(cum)_3(Fen)]$ e $[Yb(cumD)_3(Fen)]$ presentan el tipo 1 mientras que $[Yb(cum)_3(Bato)]$ $[Yb(cumD)_3(Bato)]$ presentan el tipo 2 (Figura 5.2.11). En ambos espectros se encuentra la transición principal de Yb $2F_{5/2} \rightarrow 2F_{7/2}$ ubicada en 975 y 978 nm respectivamente.

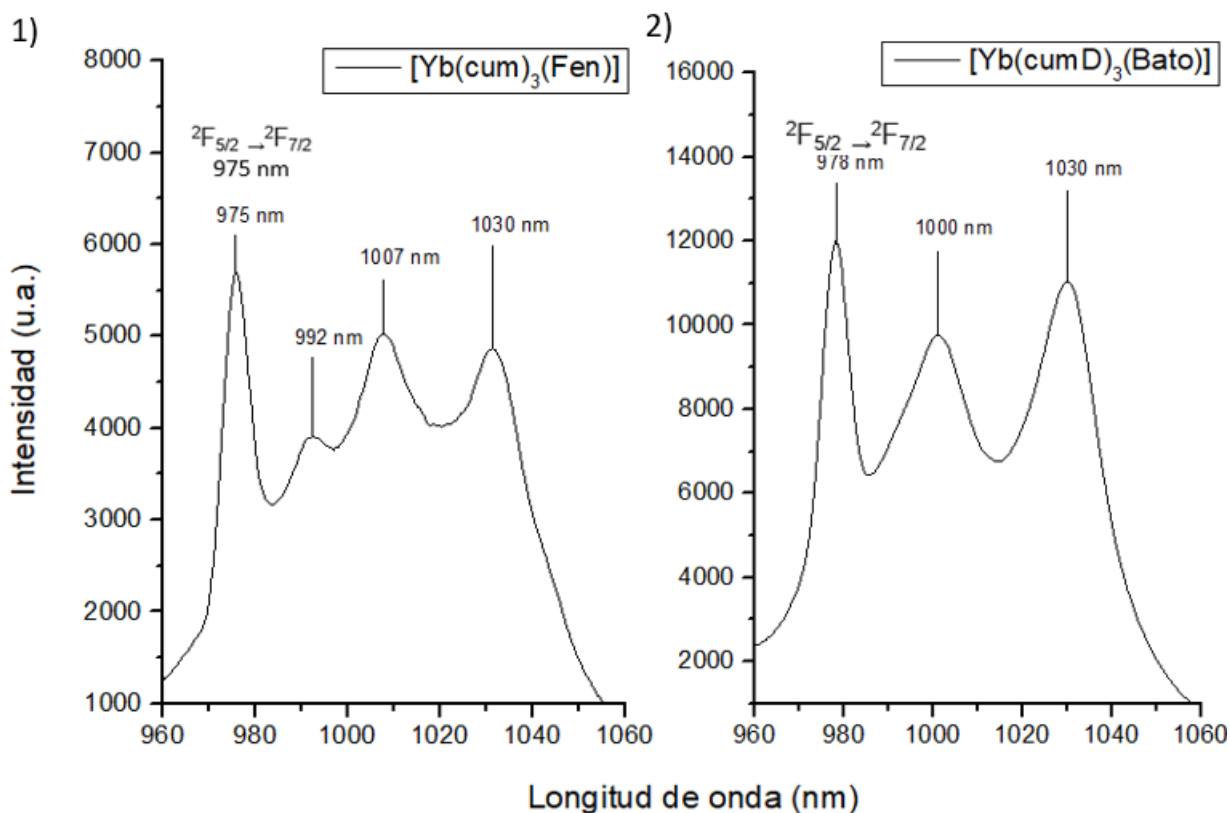


Figura 5.2.11 Espectros de emisión de los compuestos coordinación de Yb en estado sólido(1. $\lambda_{\text{ex}}= 352\text{nm}$, 2. ($\lambda_{\text{ex}}= 365\text{nm}$).

Además de la transición principal, en los espectros se encuentran picos asociados a transiciones que se producen desde subniveles energéticos causados por el desdoblamiento del nivel energético principal, desdoblamiento producido por efectos de campo cristalino; dicho efecto es suficientemente importante para iterbio, ya que de la serie lantánida (a excepción del lutecio) es el de menor radio iónico, por lo que las distancias de enlace son más pequeñas, razón por la cual la interacción con distintos ligantes generó espectros diferentes.

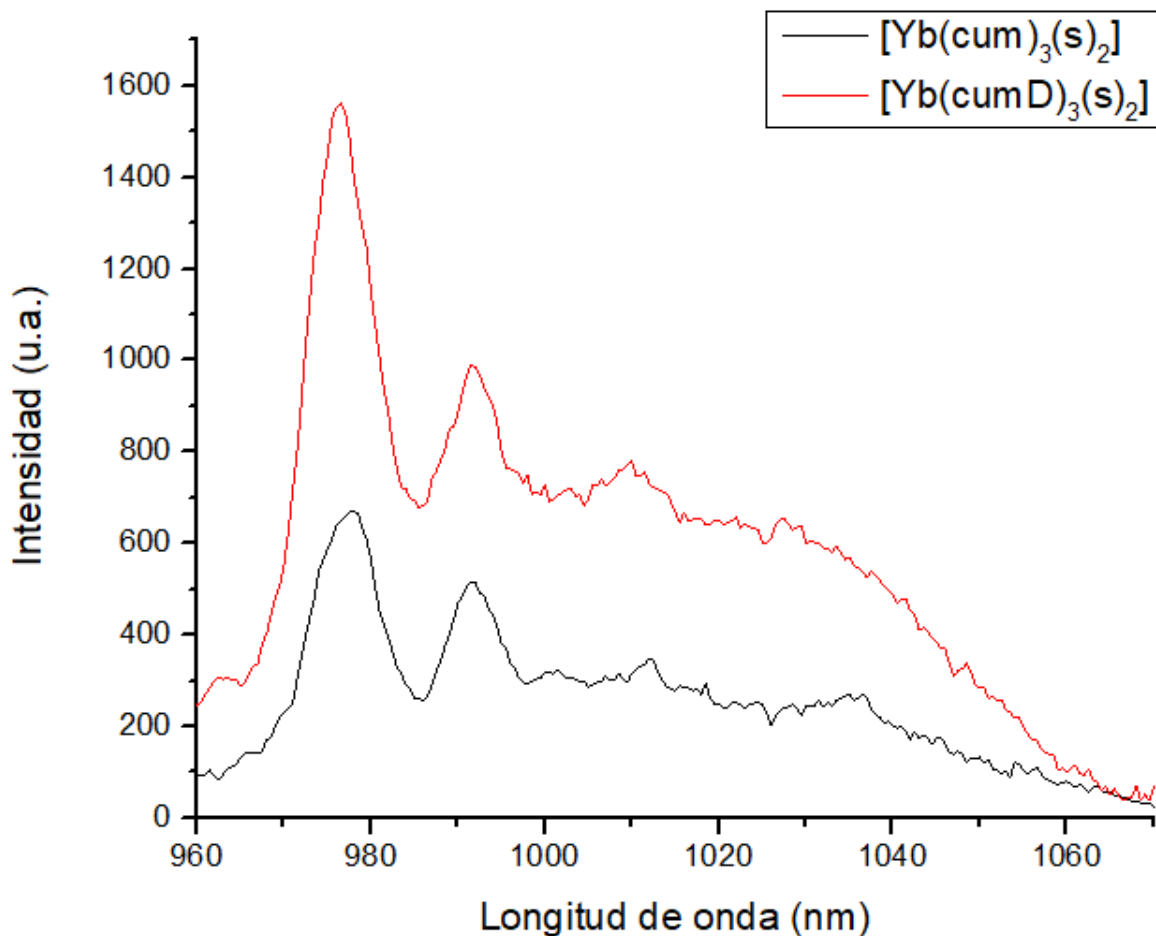


Figura 5.2.12 espectros de emisión $[Yb(cum)_3(s)_2]$ vs $[Yb(cumD)_3(s)_2]$ en estado sólido ($\lambda_{ex}= 340nm$).

En el estudio de la pareja $[Yb(cum)_3(s)_2]$ vs $[Yb(cumD)_3(s)_2]$ se puede observar que la intensidad del compuesto $[Yb(cumD)_3(s)_2]$ es superior a su análogo, lo que se atribuye a la deuteración del ligante principal, a su vez se puede observar que a comparación de los compuestos que presentan un ligante auxiliar, la luminiscencia es muy pobre comparado con los compuestos que presentan un ligante auxiliar (Figura 5.2.13) obteniendo ordenes de magnitud de 600 unidades para la banda de mayor intensidad para $[Yb(cum)_3(s)_2]$ y de 1600 unidades para $[Yb(cumD)_3(s)_2]$, contrastado con la banda de mayor emisión del compuesto $[Yb(cumD)_3(Bato)]$ que llega a las 13000 unidades, esto es debido a que esta pareja aún tiene moléculas de disolvente coordinadas directamente al metal, lo que provoca un apagamiento luminiscente.

Para los casos de las parejas $[\text{Yb}(\text{cum})_3(\text{Fen})]$ vs $[\text{Yb}(\text{cumD})_3(\text{Fen})]$ e $[\text{Yb}(\text{cum})_3(\text{Bato})]$ vs $[\text{Yb}(\text{cumD})_3(\text{Bato})]$ se observa que aquellos que presentan el ligante principal deuterado tienen una mayor intensidad que sus análogos (Figura 5.2.13); la mayor intensidad de los 6 compuestos lo presenta $[\text{Yb}(\text{cumD})_3(\text{Bato})]$, esto debido a que ya no presenta moléculas de disolvente coordinadas, la transferencia de energía de la batofenantrolina hacia el ligante es óptima y de mayor contribución en comparación de la 1,10 fenantrolina, además de que el uso del ligante deuterado disminuye el apagamiento luminescente por relajaciones vibracionales.

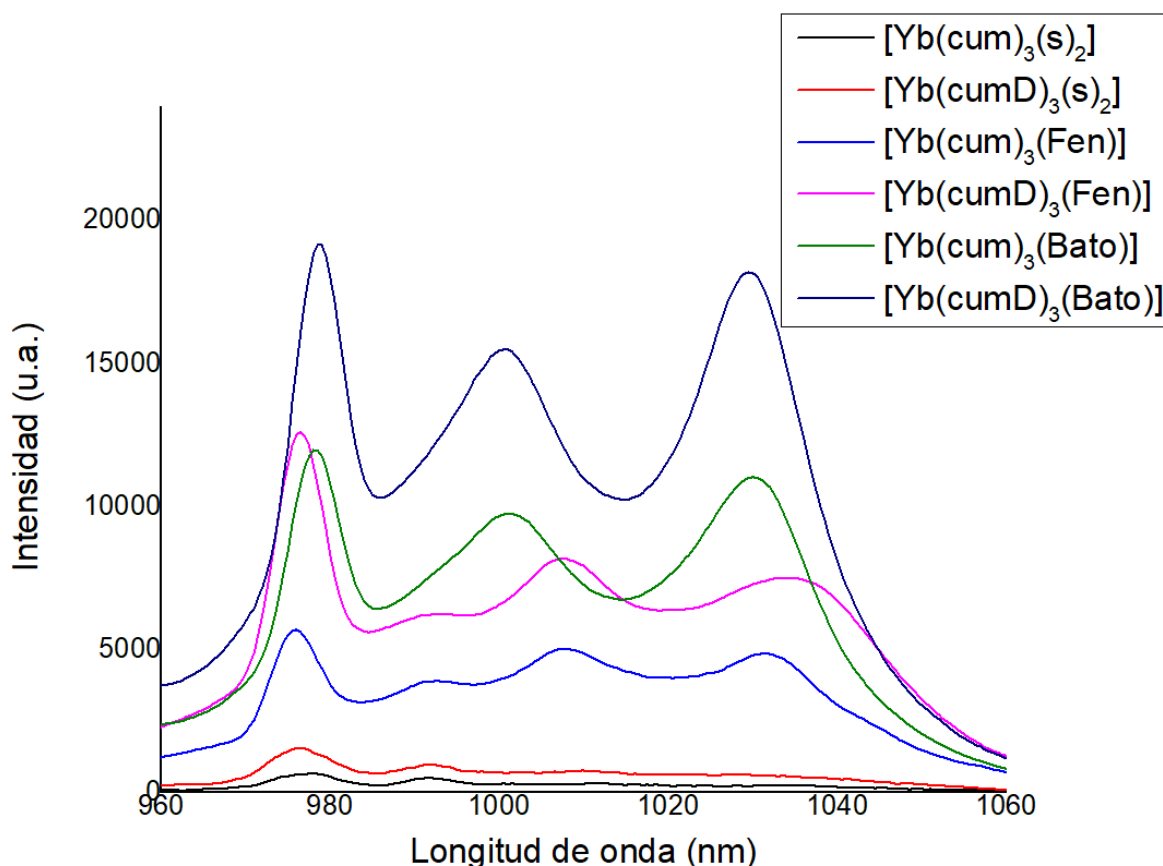


Figura 5.2.13 Estudio de luminiscencia en estado sólido de los compuestos de coordinación de Yb (λ_{ex} en tabla 5.2.4).

6. Conclusiones

- Fue posible sintetizar 3-acetil-(d_3)-4-hidroxicumarina mediante la misma ruta de síntesis que la 3-acetil-4-hidroxicumarina, únicamente cambiando ácido acético glacial por ácido acético tetradeuterado.
- La caracterización de los 18 compuestos de coordinación mediante IR, análisis elemental y espectroscopía de absorción permitieron identificar la presencia de ligantes auxiliares y ligante principal coordinado al ion lantánido, además se logró corroborar la presencia del ligante principal deuterado. Dichos resultados junto a los rendimientos obtenidos permiten hablar de una síntesis exitosa.
- Los estudios realizados revelaron que el uso del ligante deuterado aumenta la luminiscencia de los compuestos de coordinación tanto en la región visible para samario, como la región IR para samario, neodimio e iterbio.
- El uso del ligante principal deuterado y 1,10-fenantrolina como ligante auxiliar fue la combinación más eficiente para la luminiscencia con respecto al samario en la región visible. En la región IR se obtuvieron mejores resultados con el uso de batofenantrolina como ligante auxiliar para los tres metales estudiados.
- El uso de un ligante auxiliar bidentado para Nd no fue eficiente, puesto que aún conserva una molécula de disolvente dentro de su esfera de coordinación que provoca apagamiento luminiscente.

7. Referencias

1. Balaram, V. (2019). Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, 10(4), 1285-1303.
2. Jyothi, R. K., Thenepalli, T., Ahn, J. W., Parhi, P. K., Chung, K. W., & Lee, J. Y. (2020). Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to create wealth from waste. *Journal of Cleaner Production*, 122048.
3. Martin, A., & Iles, A. (2020). The Ethics of Rare Earth Elements Over Time and Space. *HYLE–International Journal for Philosophy of Chemistry*, 26, 5-30.
4. Trench, A., & Sykes, J. P. (2020). Rare Earth Permanent Magnets and Their Place in the Future Economy. *Engineering*, 6(2), 115-118.
5. Wang, R., & Zhang, F. (2016). Lanthanide-based near infrared nanomaterials for bioimaging. In *Near-infrared Nanomaterials* (pp. 1-39).
6. Bünzli, J. C. G. (2016). Lanthanide luminescence: from a mystery to rationalization, understanding, and applications. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Vol. 50, pp. 141-176). Elsevier.
7. Haxel, G. (2002). *Rare earth elements: critical resources for high technology* (Vol. 87, No. 2). US Department of the Interior, US Geological Survey.
8. Huang, C. H. (2011). *Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
9. Atwood, D. A. (Ed.). (2013). *The rare earth elements: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
10. Gispert, J. C. (1996). *Estructura atómica y enlace químico*. Reverté.
11. Huheey, J. E., Keiter, E. A., & Keiter, R. L. (1981). Química inorgánica. *Principios de Estructura y Reactividad, 2da Edición, Capítulo, 11*.
12. Binnemans, K. (2015). Interpretation of europium (III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, 295, 1-45.

13. Bünzli, J. C. G., & Eliseeva, S. V. (2010). Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion. *Journal of Rare Earths*, 28(6), 824-842.
14. Bünzli, J. C. G., & Piguet, C. (2005). Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chemical Society Reviews*, 34(12), 1048-1077.
15. García, F. P., Pèrez, D. A. O., & Tapia, Q. I. F. (2004). Conceptos y bibliografía sobre la fotoluminiscencia y procesos similares. *diciembre de*, 1, 41.
16. Comby, S., & Bünzli, J. C. G. (2007). Lanthanide near-infrared luminescence in molecular probes and devices. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, 37, 217-470
17. Dieke, G. H., & Crosswhite, H. M. (1963). The spectra of the doubly and triply ionized rare earths. *Applied optics*, 2(7), 675-686.
18. Kharcheva, A. V., Ivanov, A. V., Borisova, N. E., Kaminskaya, T. P., Patsaeva, S. V., Popov, V. V., & Yuzhakov, V. I. (2015, March). Luminescent solutions and films of new europium complexes with chelating ligands. In *Saratov Fall Meeting 2014: Optical Technologies in Biophysics and Medicine XVI; Laser Physics and Photonics XVI; and Computational Biophysics* (Vol. 9448, p. 944813). International Society for Optics and Photonics.
19. Ward, M. D. (2010). Mechanisms of sensitization of lanthanide (III)-based luminescence in transition metal/lanthanide and anthracene/lanthanide dyads. *Coordination Chemistry Reviews*, 254(21-22), 2634-2642.
20. Bünzli, J. C. G., & Eliseeva, S. V. (2010). Basics of lanthanide photophysics. *Lanthanide luminescence*, 1-45.
21. Edinburgh Instruments, (2017), *SC-30 Integrating Sphere Module for FS5 User Guide, Issue No. 2. (07/17)*.
22. Jain, P. K., & Joshi, H. (1930). Coumarin: chemical and pharmacological profile. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, (Issue), 236-240.
23. Kovacs, D., Lu, X., Meszaros, L. S., Ott, M., Andres, J., & Borbas, K. E. (2017). Photophysics of coumarin and carbostyryl-sensitized luminescent

- lanthanide complexes: implications for complex design in multiplex detection. *Journal of the American Chemical Society*, 139(16), 5756-5767.
24. Bellusci, A., Barberio, G., Crispini, A., Ghedini, M., La Deda, M., & Pucci, D. (2005). Synthesis and luminescent properties of novel lanthanide (III) β -diketone complexes with nitrogen *p*, *p*'-disubstituted aromatic ligands. *Inorganic chemistry*, 44(6), 1818-1825.
25. Guzmán Méndez, Oscar. (2017). *Síntesis de compuestos de coordinación de iones lantánido (III) con un ligante derivado de cumarina, estudio de propiedades ópticas*. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química.
26. Guzmán Méndez, O., González, F., Bernés, S., Flores-Álamo, M., Ordoñez-Hernández, J., García Ortega, H., ... & Gasque, L. (2018). Coumarin Derivative Directly Coordinated to Lanthanides Acts as an Excellent Antenna for UV–Vis and Near-IR Emission. *Inorganic Chemistry*, 57(3), 908-911.
27. Tenorio Guevara, Carla Mariana. (2019). *Efecto de un ligante secundario X en la luminiscencia*. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química.
28. Arauzo, A., Gasque, L., Fuertes, S., Tenorio, C., Bernès, S., & Bartolomé, E. (2020). Coumarin-lanthanide based compounds with SMM behavior and high quantum yield luminescence. *Dalton Transactions*, 49(39), 13671-13684.
29. JoVE Science Education Database. Química inorgánica. The Evans Method. JoVE, Cambridge, MA, (2022).
30. Mackintosh, A. R. (1991). *Rare earth magnetism: structures and excitations*. Clarendon Press.
31. Meihaus, K. R., Fieser, M. E., Corbey, J. F., Evans, W. J., & Long, J. R. (2015). Record High Single-Ion Magnetic Moments Through 4f n 5d1 Electron Configurations in the Divalent Lanthanide Complexes [(C₅H₄SiMe₃)₃Ln]–. *Journal of the American Chemical Society*, 137(31), 9855-9860.

32. Want, B., & Shah, M. D. (2016). Magnetic susceptibility measurements of pure and mixed gadolinium–terbium fumarate heptahydrate crystals. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 401, 391-393

8. Anexo

8.1 Espectroscopía IR

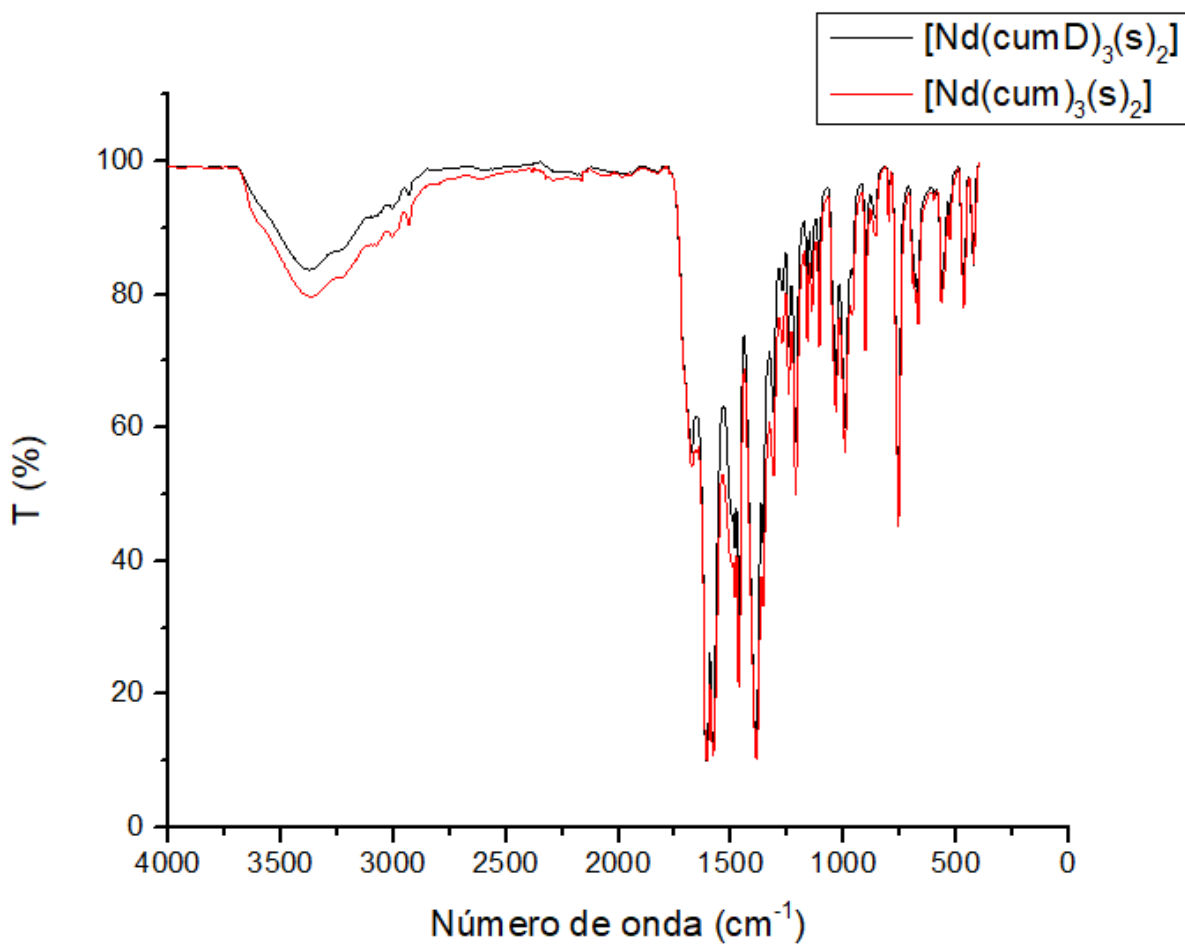


Figura 8.1 Espectro vibracional de $[Sm(cum)_3(s)_2]$ vs $[Sm(cumD)_3(s)_2]$

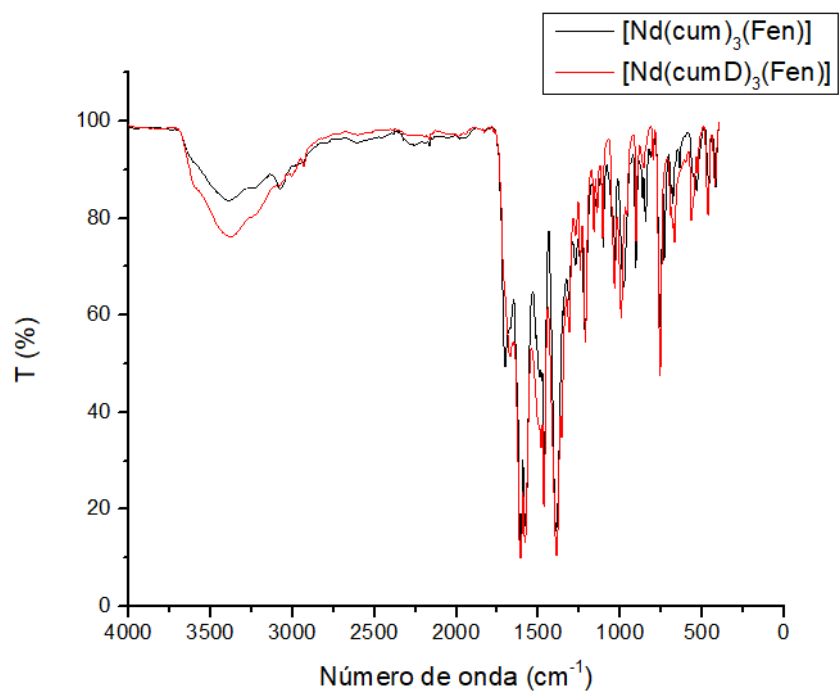


Figura 8.2: Espectro vibracional $[Nd(cum)_3(Fen)]$ vs $[Nd(cumD)_3(Fen)]$.

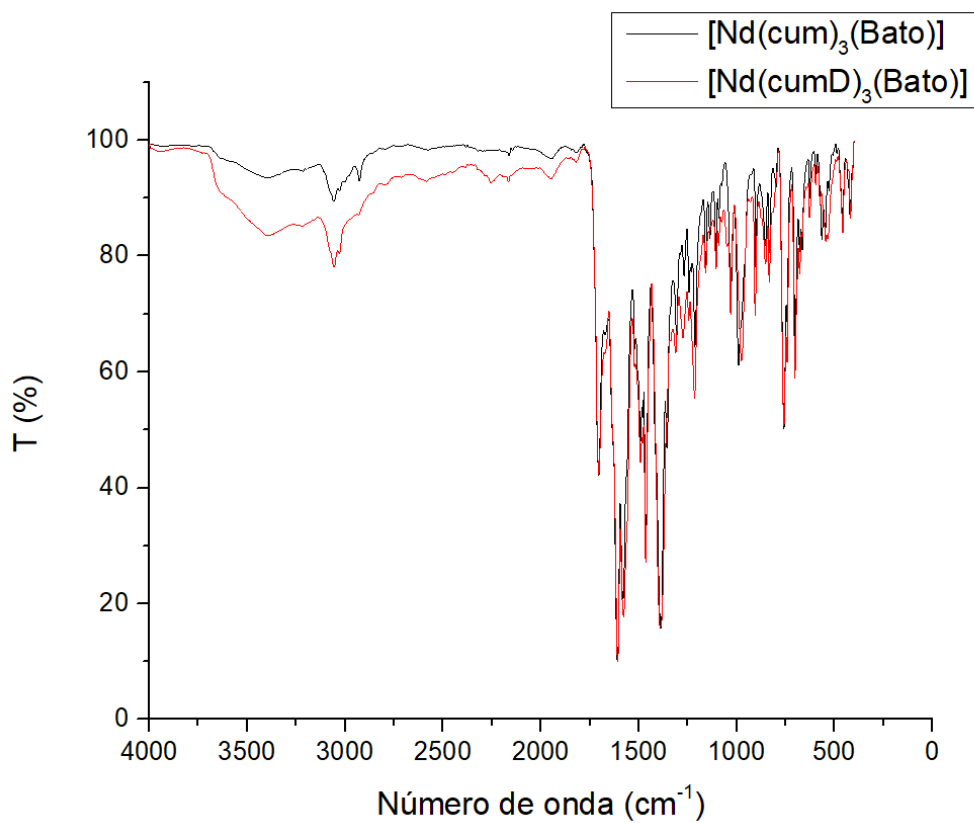


Figura 8.3: Espectro vibracional $[Nd(cum)_3(Bato)]$ vs $[Nd(cumD)_3(Bato)]$.

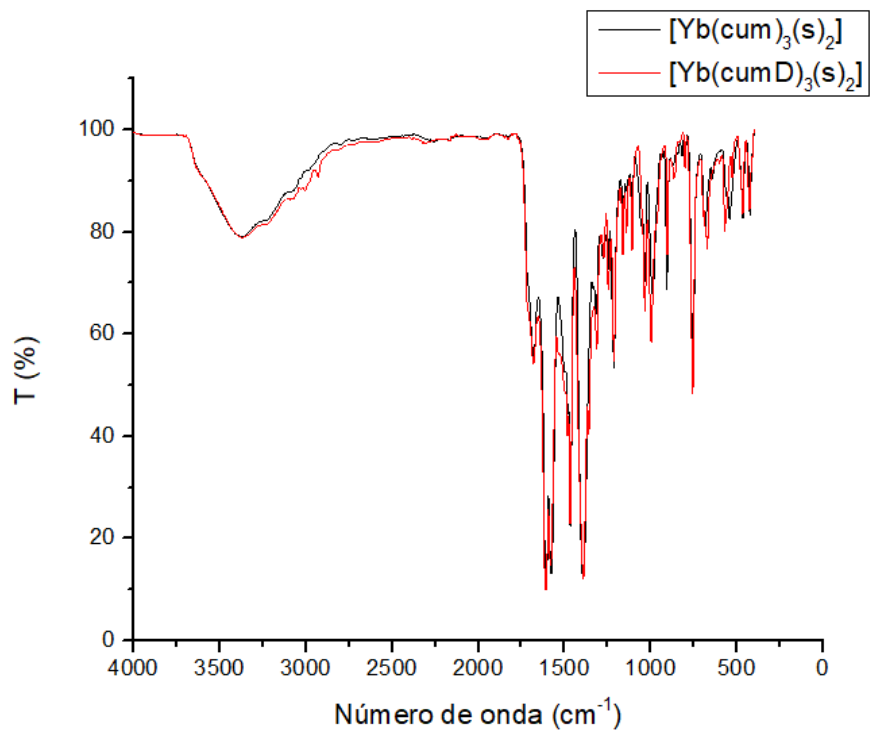


Figura 8.4: Espectro vibracional $[Yb(cum)_3(s)_2]$ vs $[Yb(cumD)_3(s)_2]$

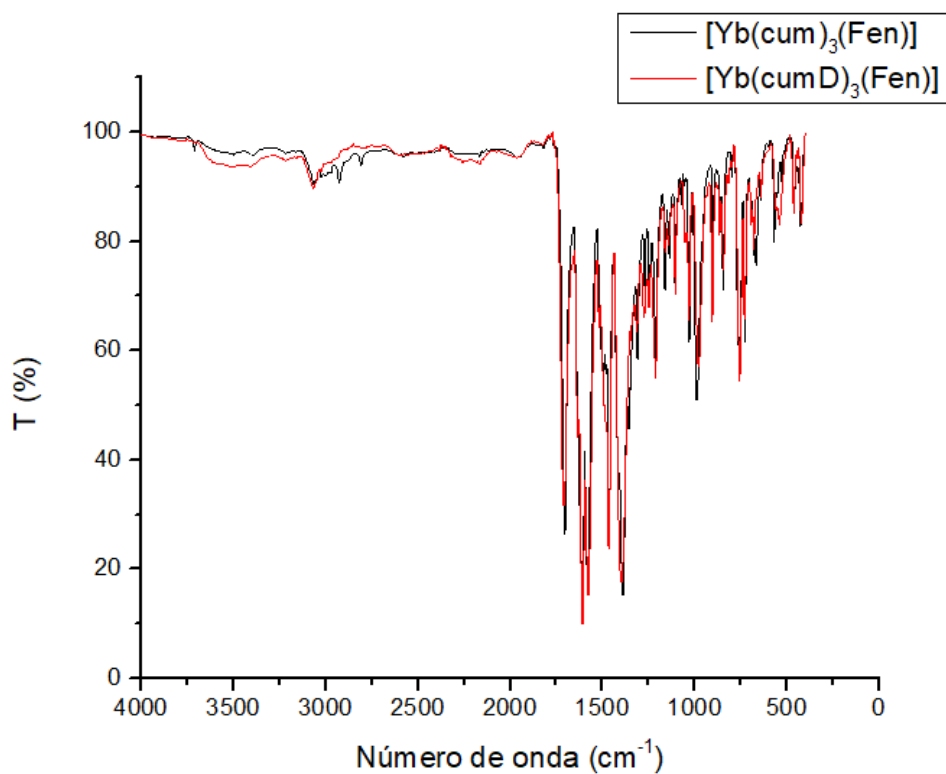


Figura 8.5: Espectro vibracional $[Yb(cum)_3(Fen)]$ vs $[Yb(cumD)_3(Fen)]$.

8.2 Espectroscopía de absorción

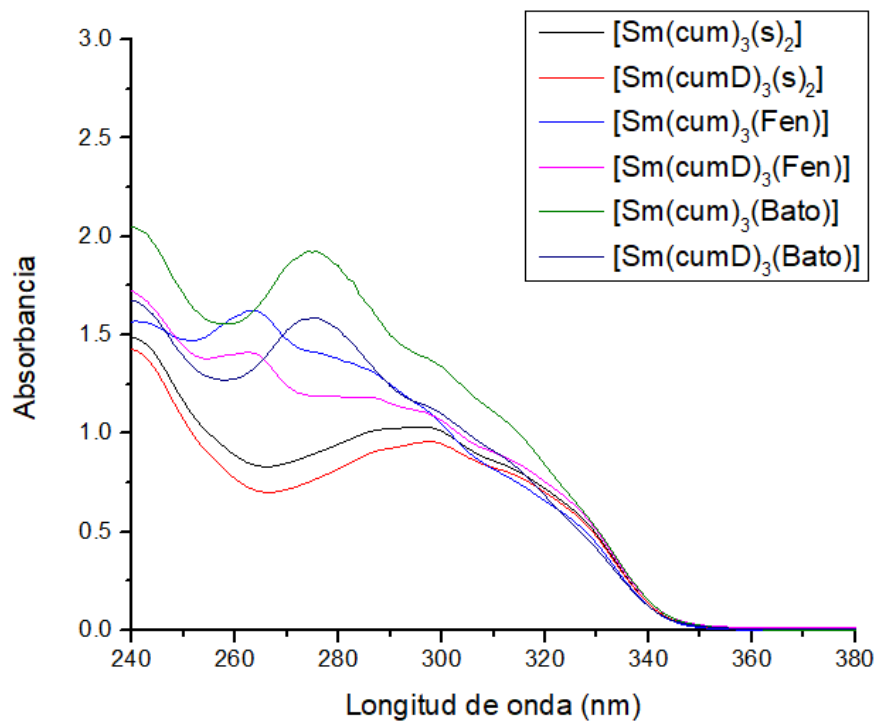


Figura 8.6: Espectro de absorción de compuestos de coordinación de Sm conc. 3×10^{-5} mol/L en etanol

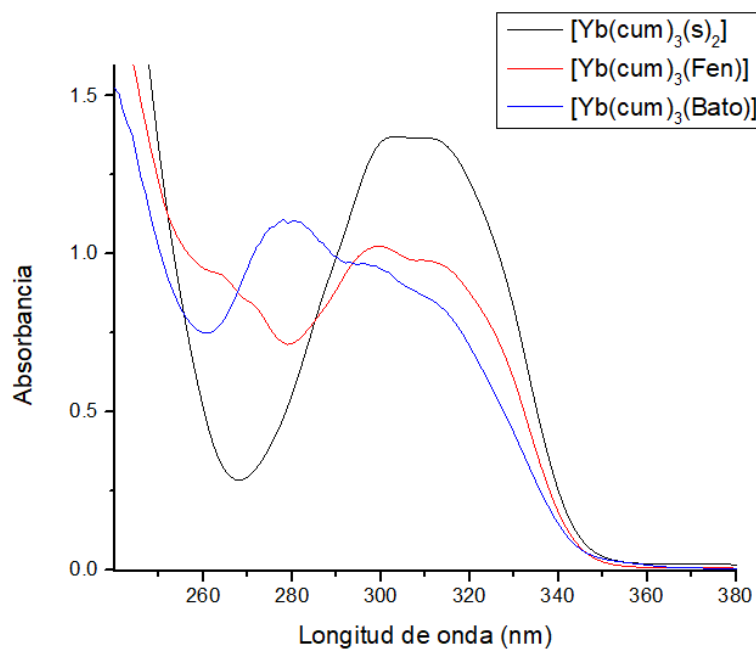


Figura 8.7: Espectro de absorción de compuestos de coordinación de Yb conc. 3×10^{-5} mol/L en etanol