

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS MATERIALES  
DERIVADOS DE LA 2,6-BIS(2-FORMILFENOXIMETIL)PIRIDINA Y  
IONES LANTÁNIDOS Y SU APLICACIÓN EN PELÍCULAS HÍBRIDAS  
CON POTENCIALES PROPIEDADES LUMINISCENTES**

**POR**

**SARA LUISA RODRÍGUEZ DE LUNA**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN  
QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

**DICIEMBRE, 2009**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS MATERIALES DERIVADOS  
DE LA 2,6-BIS(2-FORMILFENOXIMETIL)PIRIDINA Y IONES LANTÁNIDOS Y  
SU APLICACIÓN EN PELÍCULAS HÍBRIDAS CON POTENCIALES  
PROPIEDADES LUMINISCENTES**

**Aprobación de la Tesis**

---

**Dra. Perla Elizondo Martínez**  
**Directora de Tesis**

---

**Dra. Idalia Gómez de la Fuente**  
**Colaboradora**

---

**Dr. Sylvain Jean Bernès Flouriot**  
**Comité de Tesis**

---

**Dr. Boris Ildusovich Kharissov**  
**Comité de Tesis**

---

**Dra. Yolanda Peña Méndez**  
**Comité de Tesis**

---

**Dra. Ma. Teresa Garza González**  
**Subdirectora de Estudios de Postgrado**

**RESUMEN****Sara Luisa Rodríguez de Luna****Fecha de graduación: Diciembre 2009****Universidad Autónoma de Nuevo León****Facultad de Ciencias Químicas****Título del Estudio: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS MATERIALES DERIVADOS DE LA 2,6-BIS(2-FORMILFENOXIMETIL)PIRIDINA Y IONES LANTÁNIDOS Y SU APLICACIÓN EN PELÍCULAS HÍBRIDAS CON POTENCIALES PROPIEDADES LUMINISCENTES****Número de páginas: 76****Candidata para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales****Área de Estudio: Química de los Materiales**

**Propósito y Método de estudio:** La síntesis de complejos formados con iones lantánidos y ligantes orgánicos multidentados, representa una importante línea de investigación, ya que compuestos de este tipo, han mostrado propiedades fotoluminiscentes, algunos de ellos, al ser expuestos a radiación UV son capaces de emitir en la región visible y en ocasiones en el infrarrojo cercano, lo que les permite poseer características tanto fluorescentes como fosforescentes, los cuáles a su vez, se han empleado en el dopaje de materiales del tipo matrices inorgánicas, mejorando sus propiedades para su uso en sensores, láseres o en fibras ópticas entre otros. En vista de la importancia que representa la existencia de estos materiales, en este trabajo se sintetizaron y estudiaron las propiedades fotoluminiscentes de los complejos de La(III), Nd(III) y Pr(III) con el macroligante 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina (**L**), los cuales se emplearon en la preparación de películas a base de sílica mediante el método sol-gel, analizando el efecto en las propiedades fotoluminiscentes con la incorporación de los complejos en estado sólido y en disolución a dicha matriz.

**Conclusiones y contribuciones:** Se logró obtener la estructura cristalina de los complejos de La(III), Nd(III) y Pr(III) con **L** mediante difracción de Rayos X de monocristal, resultando ser isoestructurales, con número de coordinación de 10. Los tres complejos presentan propiedades fotoluminiscentes tanto en estado sólido como en disolución, en ambos casos emitieron en el visible al ser excitados con radiación UV, dando como resultado un mayor desplazamiento de Stokes en estado sólido de 337, 447 y 470 nm respectivamente ( $\lambda_{em}=667\text{nm}$ ,  $\lambda_{em}=767\text{nm}$  y  $\lambda_{em}=760\text{nm}$  respectivamente). Las propiedades fotoluminiscentes se vieron intensificadas al preparar películas híbridas por sol-gel, incorporando los complejos tanto en sólido como en disolución en una matriz de sílica, comparadas con las que presentaron los complejos por si solos. Las películas a base de los complejos de La(III), Nd(III) y Pr(III) emitieron en 709, 829 y 787 nm respectivamente. Los mejores resultados se presentaron cuando se incorporaron los complejos en estado sólido y se puede concluir que se obtuvieron eficientes materiales emisores de luz visible.

**FIRMA DEL ASESOR:**

---

**Dra. Perla Elizondo Martínez**

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 Introducción General .....	2
1.2 Antecedentes .....	8
1.3 Hipótesis .....	22
1.4 Objetivos .....	22
1.4.1 Objetivo General .....	22
1.4.2 Objetivos Específicos .....	23
2. METODOLOGÍA .....	24
2.1 Equipos y Reactivos Utilizados .....	25
2.1.1 Equipos .....	25
2.1.2 Reactivos.....	26
2.2 Metodología General.....	27
2.3 Síntesis de los Complejos .....	28
2.4 Estudio de las Propiedades Fotoluminiscentes a los Complejos .....	29
2.5 Preparación de Películas .....	30
2.5.1 Preparación de Películas de Sílica Pura .....	31
2.5.2 Preparación de Películas con Incorporación de los Complejos en Estado Sólido.....	32
2.5.3 Preparación de las Películas con Incorporación de los Complejos en Disolución .....	33
2.6 Estudio de Propiedades Fotoluminiscentes de las Películas .....	33
3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	35
3.1 Síntesis del Ligante 2,6- <i>bis</i> (2-formilfenoximetil)piridina (L).....	36
3.2 Síntesis de los Complejos.....	38
3.2.1 Estudio Espectrométrico .....	39
3.2.2 Estudio Cristalográfico .....	44
3.3 Estudio de las Propiedades Fotoluminiscentes a los Complejos .....	47
3.4 Preparación de las Películas.....	54
3.4.1 Caracterización de las Películas .....	55
3.4.2 Espectroscopía de Infrarrojo .....	55
3.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido .....	60
3.5 Estudio de las Propiedades Fotoluminiscentes de las Películas.....	61
4. CONCLUSIONES .....	68
RECOMENDACIONES.....	71
REFERENCIAS .....	72

**LISTA DE TABLAS**

<b>Tabla</b>	<b>Página</b>
1 Experimentos para la preparación de las películas.....	31
2 Características y resultados del análisis elemental de los complejos de La(III), Nd(III) y Pr(III) con <b>L</b> .....	38
3 Resultados del análisis IR de <b>L</b> y los complejos de La(III), Nd(III) y Pr(III) .....	40
4 Asignación de picos principales del análisis por espectrometría de masas ESI-TOF de los complejos .....	42
5 Datos cristalográficos de los complejos .....	46
6 Resultados del análisis IR de las películas obtenidas en la Tabla 1 .....	59

## LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Representación del mecanismo denominado “efecto antena” .....	3
2	Representación del diagrama de luminiscencia efectuada por un complejo con los lantánidos .....	5
3	Estructura química del 2,6- <i>bis</i> (2-formilfenoximetil)piridina.....	7
4	Ligantes utilizados como antenas colectoras de luz en los complejos formados con Eu(III) y Tb(III) .....	11
5	Espectros de los complejos de Eu(III) y Tb(III) derivados del ligante b. Espectro de máxima absorción (línea continua negra), excitación (línea punteada) y emisión (línea continua) de Eu(III) (en rojo) y Tb(III) (en verde) .....	12
6	Estructuras del complejo a) [Nd(tta) <sub>3</sub> (Fc <sub>2</sub> phen)] y b) [Nd(Hfta) <sub>3</sub> (phen)].....	13
7	a) Ligante en la forma HpicO <sup>-</sup> , b) ligante en la forma picOH <sup>-</sup> , c) estructura del complejo [Eu(H <sub>2</sub> O)(picOH) <sub>2</sub> (μ-HpicO)].3H <sub>2</sub> O .....	16
8	Representación del complejo del ligante calceín con Nd(III).....	17
9	Estructura del material [SIDBM-Eu(DBM) <sub>2</sub> ].....	18
10	Estructura de los nuevos materiales .....	19
11	Espectro IR de <b>L</b> .....	37
12	Espectro IR del complejo de Pr(III) con <b>L</b> .....	40
13	Espectro de masas ESI-TOF del complejo [PrL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] .....	41
14	Espectros UV-Vis de a) <b>L</b> , b) [LaL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ], c) [NdL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] y d) [PrL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] .....	43
15	Estructura de los complejos a) [LaL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ], b) [NdL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] y c) [PrL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] .....	45
16	Fotografías de los complejos en presencia y ausencia de radiación UV, a λ=366nm .....	47

17	Disoluciones de los complejos [LaL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ], [NdL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] y [PrL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] comparadas con el disolvente <i>N,N</i> -dimetilformamida, a) sin luz UV y b) con luz UV de 366nm.....	49
18	Espectro de emisión de <b>L</b> en disolución en <i>N,N</i> -dimetilformamida (línea roja) y en estado sólido (línea azul) ( $\lambda_{exc}=350nm$ ).....	50
19	Espectros de excitación (línea verde), emisión en disolución (línea roja) y emisión en estado sólido (línea azul) de [LaL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] ( $\lambda_{exc}=330nm$ ).....	51
20	Espectros de excitación (línea verde), emisión en disolución (línea roja) y emisión en estado sólido (línea azul) de [NdL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] ( $\lambda_{exc}=320nm$ ) .....	52
21	Espectros de excitación (línea verde), emisión en disolución (línea roja) y emisión en estado sólido (línea azul) de [PrL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] ( $\lambda_{exc}=290nm$ ) .....	52
22	Espectro IR de a) SiO <sub>2</sub> del experimento 1A y b) SiO <sub>2</sub> -DMF el experimento 1B .....	56
23	Espectro IR de SiO <sub>2</sub> -NdL <sub>2</sub> .....	58
24	Difractograma de a) SiO <sub>2</sub> y de b) SiO <sub>2</sub> -NdL <sub>2</sub> .....	60
25	Micrografía SEM de a) película de SiO <sub>2</sub> y b) película de SiO <sub>2</sub> -NdL <sub>2</sub> .....	61
26	Fotografía de las películas SiO <sub>2</sub> -NdL <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> -LaL <sub>2</sub> y SiO <sub>2</sub> -PrL <sub>2</sub> a) sin luz UV, b) con luz UV de 366nm .....	62
27	Espectros de emisión de [LaL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (línea azul, $\lambda_{exc}=330nm$ ), SiO <sub>2</sub> -LaL <sub>2</sub> (línea roja) y SiO <sub>2</sub> -LaL <sub>2</sub> /DMF (línea verde) ( $\lambda_{exc}=350nm$ ).....	63
28	Espectros de emisión de [NdL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (línea azul, $\lambda_{exc}=320nm$ ), SiO <sub>2</sub> -NdL <sub>2</sub> (línea roja) y SiO <sub>2</sub> -NdL <sub>2</sub> /DMF (línea verde) ( $\lambda_{exc}=350nm$ ) .....	64
29	Espectros de emisión de [PrL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (línea azul, $\lambda_{exc}=290nm$ ), SiO <sub>2</sub> -PrL <sub>2</sub> (línea roja) y SiO <sub>2</sub> -PrL <sub>2</sub> /DMF (línea verde) ( $\lambda_{exc}=350nm$ ) .....	65

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema	Página
1 Reacción de síntesis de los complejos de <b>L</b> con La(III), Nd(III) y Pr(III).....	9
2 Reacción de síntesis del ligante 2,6- <i>bis</i> (2-formilfenoximetil)piridina ( <b>L</b> ).....	28

**NOMENCLATURA**

Å	Angstrom
AE	Análisis Elemental
cba	Cianobenzoico
col	Colaboradores
DBM	Dibenzoilmetano
DBMP	2,6-(dibromometil)piridina
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
Fc <sub>2</sub> phen	Bis(ferrocenil-etinil)-1,10-fenantrolina
fta	Ferrocenoiltrifluoroacetato
g	Gramos
h	Horas
Hpico	ácido 3- hidroxipicolinico
IR	Infrarrojo
L	2,6- <i>bis</i> (2-formilfenoximetil)piridina
M	Molar
mL	Mililitros
nm	Nanómetros
Pf	Punto de fusión
phen	Fenantrolina
SEM	Scanning Electron Microscope
TEOS	Tetraetilortosilicato
u.a	Unidades arbitrarias

UV	Ultravioleta
Vis	Visible
YAG	Granate de Itrio y Aluminio
$\nu$	Frecuencia
$\lambda$	Longitud de onda

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**

## 1.1 Introducción General

En la actualidad, la síntesis y caracterización de complejos formados con iones lantánidos y receptores o ligantes orgánicos multidentados, ha adquirido un gran auge y representa una importante línea de investigación, debido a que se han estado utilizando en la creación y desarrollo de nuevos materiales, además de mejorar las propiedades en muchos de los ya existentes los cuales presentan diversas e interesantes aplicaciones, en áreas tanto industriales como en la medicina, catálisis, bioinorgánica entre otras<sup>[1,2]</sup>.

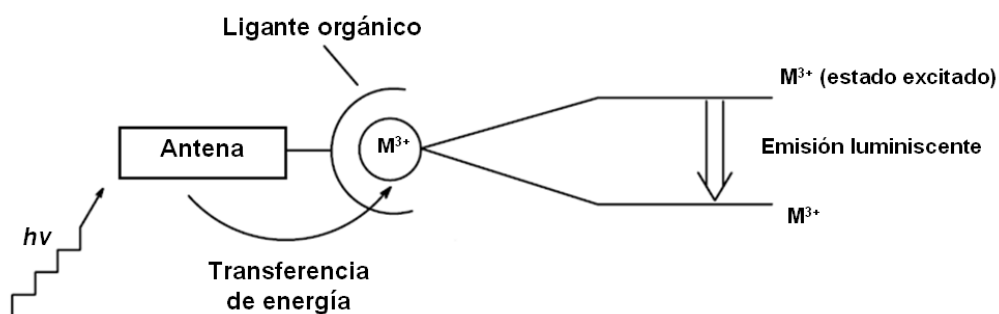
Compuestos de este tipo, han mostrado propiedades magnéticas, ópticas y fotoluminiscentes de gran importancia, algunos de ellos, al ser expuestos a radiación UV son capaces de emitir en la región visible y en ocasiones en el infrarrojo cercano, logrando que dicha radiación sea intensa, constante y se mantenga por tiempos prolongados lo que les permite poseer características tanto fluorescentes como fosforescentes<sup>[3-5]</sup>. Estas propiedades los hace candidatos para utilizarse en la fabricación de materiales que exhiban dichas características.

El uso de ligantes orgánicos multidentados resulta ser de gran utilidad en la preparación de complejos y/o materiales derivados de metales lantánidos que pretenden ser utilizados en la creación de dispositivos con características fotoluminiscentes. Esto se debe a que suelen presentar grupos

cromóforos y particularmente segmentos aromáticos en su estructura, ricos en electrones  $\pi$ , con capacidad de absorber radiación, lo cual les permite funcionar como pequeñas antenas collectoras de luz, proceso fundamental en compuestos luminiscentes, que se conoce como “efecto antena”<sup>[6-8]</sup>, el cual consta de 3 etapas:

1. El ligante absorbe la máxima cantidad posible de la radiación incidente.
2. Los grupos cromóforos presentes en el ligante se encargan de transferir la energía absorbida al ion lantánido tan eficientemente como sea posible.
3. Finalmente, el ion lantánido, mediante transiciones electrónicas f-f, emite dicha energía a menores frecuencias.

En la **Figura 1** se muestra un prototipo del mecanismo llevado a cabo en el efecto antena.



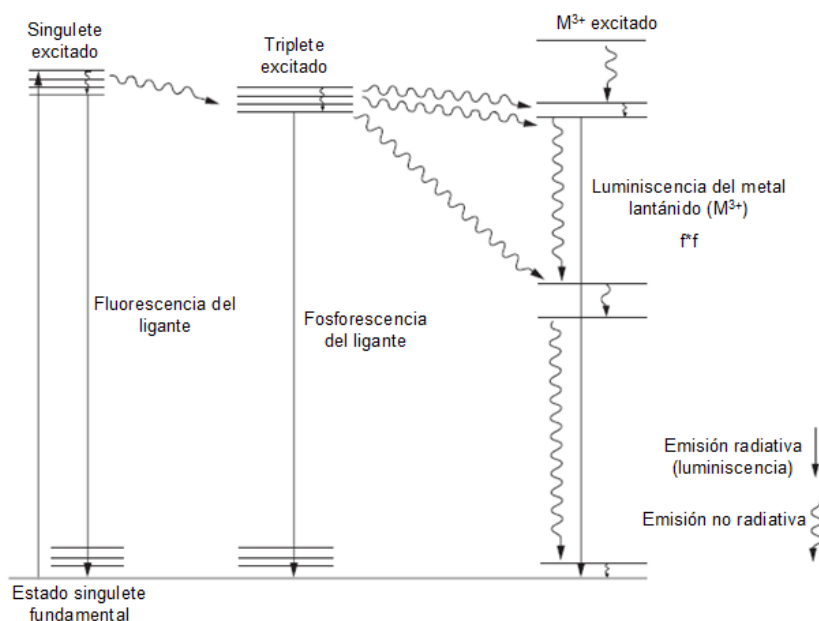
**Figura 1.** Representación del mecanismo denominado “efecto antena”.

\* $M^{3+}$  representa el ion lantánido.

\*Tomado de Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*<sup>[8]</sup>.

Los ligantes además de promover el efecto antena al formar complejos con los iones lantánidos, los encapsula, lo que favorece una mejor emisión por parte del metal, al impedir que estos se puedan coordinar a moléculas de agua, lo cual puede provocar disminución en la luminiscencia, debido a que gran parte de la energía transferida al ion metálico, se pierde en energía no radiativa por vibración de las moléculas de agua<sup>[9-10]</sup>. Así, si el metal está aislado de dichas moléculas, la energía absorbida por el ligante será transferida al metal eficientemente, lo que provoca que las transiciones electrónicas f-f se lleven a cabo de una manera eficaz y por consecuencia culmine en una buena emisión por parte del ion lantánido<sup>[9-12]</sup>.

Otro punto a favor del uso de macroligantes de este tipo, se debe a que la mayoría de las sales de los lantánidos presentan bajos coeficientes de absorción molar, por lo cual, la excitación de los iones es poco eficaz, sin embargo, el ligante es capaz de absorber mayor cantidad de energía de excitación, transferirla al metal y teniendo como resultado un estado excitado que da origen a la emisión por parte del ion lantánido<sup>[10]</sup>. La **Figura 2** explica esta transferencia de energía.



**Figura 2.** Representación del diagrama de luminiscencia efectuada por un complejo con los lantánidos.

*\*Tomado de Cotton, S. Lanthanide and Actinide Chemistry<sup>[8]</sup>.*

Se ha comprobado que las propiedades fotoluminiscentes de algunos complejos se ven altamente favorecidas cuando son incorporados a cierto tipo de matrices de naturaleza poliméricas<sup>[13]</sup>, cerámicas u óxido de silicio o sílica (SiO<sub>2</sub>)<sup>[14-18]</sup> entre otras. Estas últimas son ampliamente utilizadas y presentan algunas ventajas, una de ellas, es la nula reactividad química frente a otro tipo de material y la obtención de un material resistente a altas temperaturas.

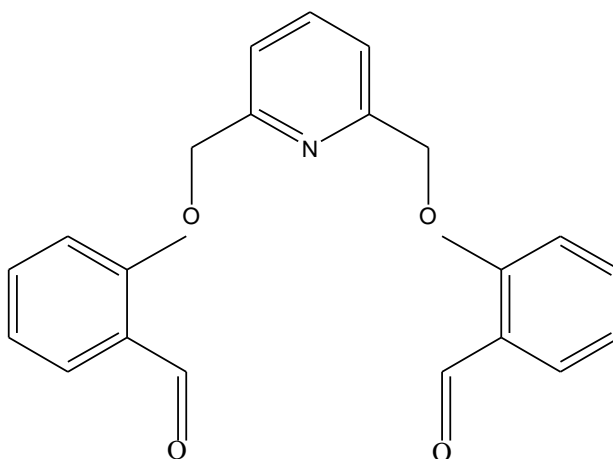
Los complejos participan como huéspedes al incorporarse a la sílica, contribuyendo a reforzar las propiedades fotoluminiscentes, magnéticas, ópticas, eléctricas y conductoras, lo que promete la generación de nuevos materiales con aplicaciones en electrónica, magneto-óptica, óptica no lineal,

procesos de separación y adsorción de moléculas biomedicina, tecnología de membranas, en ingeniería molecular y como soportes de catalizadores<sup>[19]</sup>.

Debido a la gran diversidad de aplicaciones que han mostrado estos materiales asociadas en particular a las características luminiscentes que presentan, les ha permitido ser usados para diseñar dispositivos que exhiban dichas propiedades, como por ejemplo, el desarrollo de sensores para la detección de gases<sup>[20]</sup> y compuestos aromáticos en alimentos<sup>[21]</sup>, en la fabricación de láseres basados en granates de itrio y aluminio (YAG) (ejemplo de ello es el láser Nd(III):YAG)<sup>[22-24]</sup>, etiquetas luminiscentes, dispositivos moleculares convertidores de luz (LCMDs por sus siglas en ingles), dispositivos orgánicos emisores de luz (OLEDs por sus siglas en ingles), lámparas fluorescentes, tubos de rayos catódicos y pantallas de plasma<sup>[25]</sup>; y en cuanto a las aplicaciones en el área médica, estos materiales son utilizados como reactivos de contraste en imágenes médicas de resonancia, en el diagnóstico de enfermedades infecciosas, desórdenes genéticos y tratamiento de algunos cánceres<sup>[26-28]</sup>.

En vista de la importancia que representa la existencia de estos materiales en el área industrial, médica y tecnológica, en este trabajo se llevó a cabo la síntesis y el estudio de las propiedades fotoluminiscentes de los complejos de La(III), Nd(III) y Pr(III) derivados del macroligante tipo oxaaza, 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina (**L**) (**Figura 3**). Por otro lado, se prepararon películas híbridas a base de sílica y los complejos sintetizados mediante el método sol-gel, técnica utilizada cuando se pretende obtener películas

homogéneas y transparentes<sup>[29]</sup>, además de estudiar y analizar el efecto en las propiedades fotoluminiscentes con la incorporación de los complejos a dicha matriz.



**Figura 3.** Estructura química del 2,6-*bis*(2- formilfenoximetil)piridina (L).

## 1.2 Antecedentes

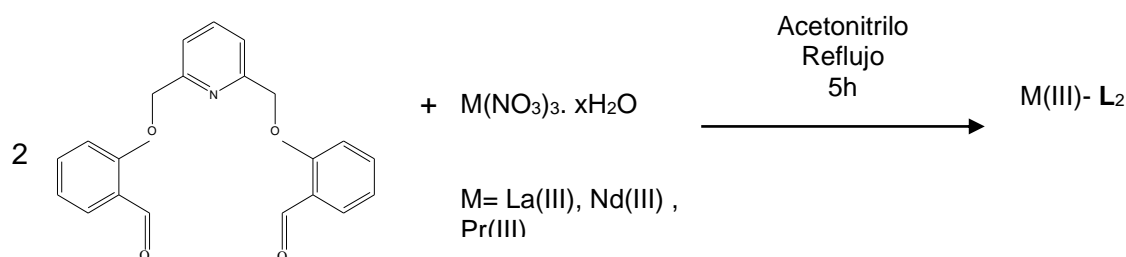
Los receptores que en su estructura presentan grupos cromóforos y particularmente segmentos aromáticos que les confiere la capacidad de actuar como antenas colectoras de luz, han sido de gran interés, especialmente en la síntesis de complejos con iones lantánidos con potenciales propiedades fotoluminiscentes, ya que esto permitirá que se utilicen en la preparación de materiales que presenten dichas características.

El macroligante (**L**) es un ejemplo de ello, el cual en este trabajo se utilizó para la síntesis de los complejos con los iones La(III), Nd(III) y Pr(III), Asimismo, se prepararon películas híbridas mediante la incorporación de los complejos sobre sílica y se estudiaron las propiedades fotoluminiscentes tanto de los complejos como de las películas.

A continuación se describen los trabajos que sirvieron de base para la realización de este proyecto, en donde se presentan los que se refieren a la parte sintética, a las aplicaciones y los que se utilizaron como apoyo para la preparación de las películas híbridas.

En 1997, Nájera<sup>[30]</sup> sintetizó el macroligante **L**, en donde su objetivo era utilizarlo como precursor en la obtención de macrociclos tipo “cryptandos”. En el desarrollo de su investigación aisló el complejo de **L** con Ce(III). Posteriormente, se decidió retomar el trabajo de Nájera y en 2007,

Rodríguez<sup>[31]</sup> logró sintetizar los complejos de **L** con La(III) y Nd(III) estableciendo las mejores condiciones para su obtención (**Esquema 1**), asimismo se elucidaron las estructuras cristalinas de los complejos mediante difracción de Rayos X de monocristal. Teniendo como base estos trabajos y las características del ligante y los complejos, en este proyecto de tesis se continuó con la síntesis del complejo de Pr(III), siguiendo la metodología descrita por Rodríguez<sup>[31]</sup>. Además, se prepararon películas híbridas de sílice con los complejos y finalmente se estudiaron las propiedades fotoluminiscentes tanto de los complejos como de las películas.



**Esquema 1.** Reacción de síntesis de los complejos de **L** con La(III), Nd(III) y Pr(III).

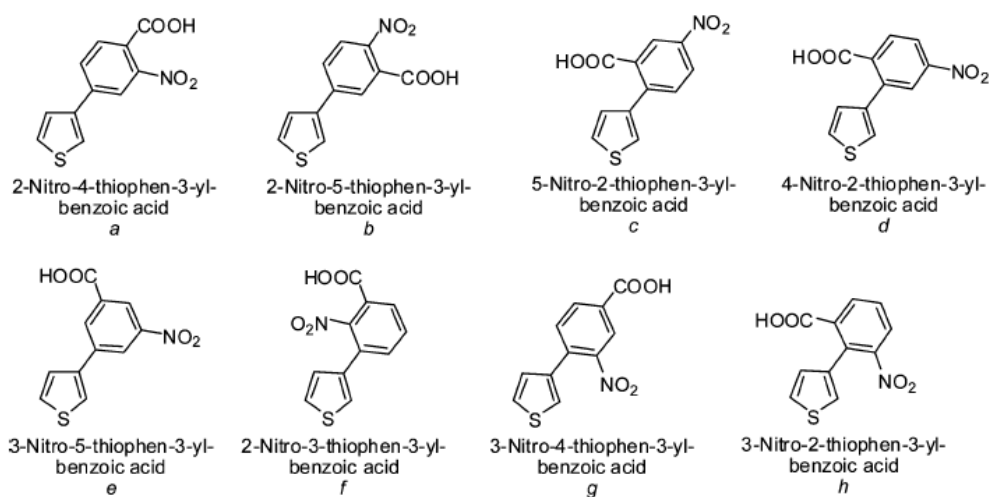
Las propiedades fotoluminiscentes de los complejos con los lantánidos, han sido objeto de estudio en los últimos años, tal como lo demuestra el trabajo realizado en el año 2000 por C. Lescop y col<sup>[32]</sup>, quienes sintetizaron y caracterizaron complejos de La(III), Gd(III) y Eu(III) derivados de ligantes con unidades de nitronilo nitroxido. Con base al análisis de los espectros de excitación y emisión, concluyeron que los complejos presentaron propiedades fotoluminiscentes al emitir a mayor longitud de onda que la de excitación. Los

compuestos se excitaron con luz visible y emitieron en el infrarrojo cercano. Para lograr observar esto, hicieron uso de un fluorómetro en donde el fotomultiplicador abarcaba la región del IR cercano (600- 1700 nm), Además, descubrieron que estos compuestos exhiben una extensa variación de propiedades magnéticas provocada por la interacción de los electrones desapareados del ligante y el ion lantánido. En este trabajo, los investigadores comentaron que gracias a las propiedades que presentaron los complejos sintetizados, posteriormente, los utilizarían en la preparación de sensores ópticos y magnéticos.

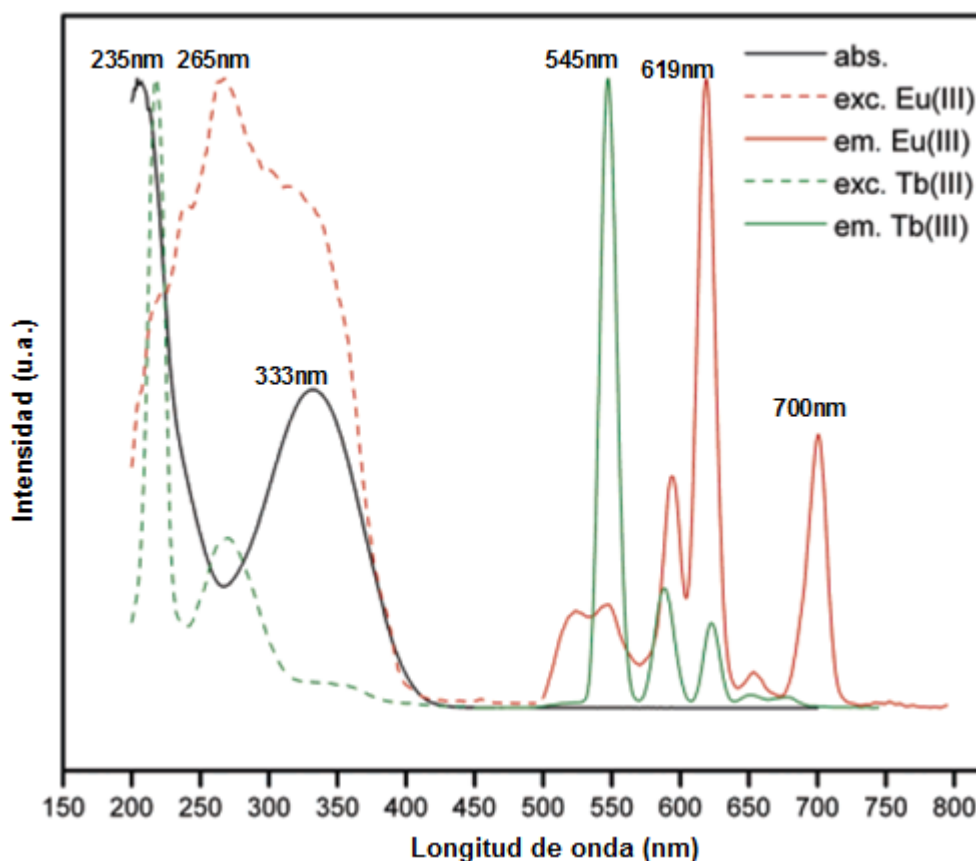
Otros compuestos que mostraron tener propiedades fotoluminiscentes fueron los que reportaron Y. Li y col<sup>[33]</sup>, quienes en el 2006, sintetizaron y caracterizaron complejos binucleares de La(III), Sm(III), Dy(III) y Pr(III) derivados del ácido 4- cianobenzoico con fórmula general  $[Ln^{III}_2(4-cba)_6(phen)_2(H_2O)_6]$ . Mediante un estudio de las propiedades fotoluminiscentes concluyeron que todos los complejos presentaron luminiscencia al ser irradiados con energía visible emitiendo a una longitud de onda mayor en esa misma región, haciéndolos buenos candidatos para aplicaciones en materiales luminiscentes. Adicionalmente, se les hizo un estudio de susceptibilidad magnética y encontraron que los complejos de La(III) y Pr(III) presentaron propiedades magnéticas.

En el 2006, I. Oueslati y col<sup>[34]</sup> sintetizaron y caracterizaron complejos de Eu(III), Tb(III), Nd(III), Er(III) y La(III) con un receptor cuya estructura posee grupos hidroxilo, amino y carbonilo, lograron generar compuestos con

propiedades adecuadas para utilizarse en el desarrollo de materiales luminiscentes y en sensores. De igual manera, en el 2006, A. Días y col<sup>[35]</sup>, sintetizaron y caracterizaron complejos de Eu(III) y Tb(III) con 8 ligantes diferentes derivados del ácido nitrobenzoico, los cuales contenían el grupo tiofenilo en su molécula. Las estructuras se muestran en la **Figura 4**. Posteriormente estudiaron sus propiedades luminiscentes, midiendo los espectros de absorción y emisión, y observaron que el complejo de Eu(III) derivado del ligante b, fue el que presentó mayor rendimiento en la luminiscencia, el cual se muestra en la **Figura 5**, en donde también se aprecia el del complejo de Tb(III). Llegaron a concluir que estos complejos pueden ser aplicados en el dopaje de materiales para aumentar la intensidad luminiscente.



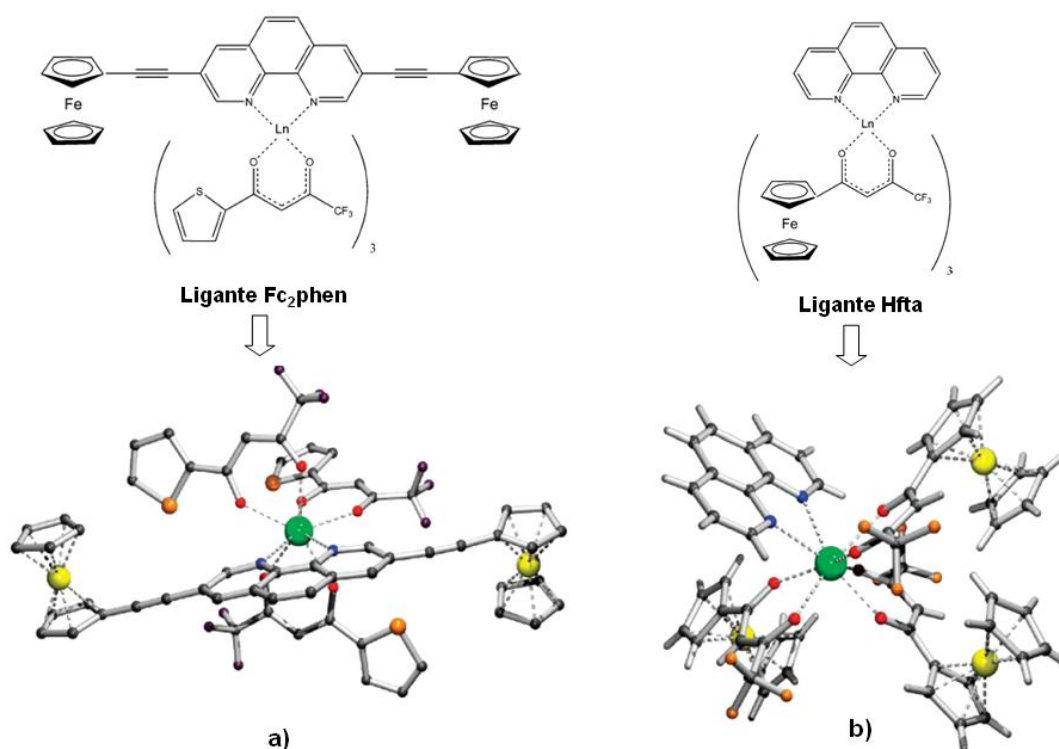
**Figura 4.** Ligantes utilizados como antenas colectoras de luz en los complejos formados con Eu(III) y Tb(III)<sup>[35]</sup>.



**Figura 5.** Espectros de los complejos de Eu(III) y Tb(III) derivados del ligante b. Espectro de máxima absorción (línea continua negra), excitación (línea punteada) y emisión (línea continua) de Eu(III) (en rojo) y Tb(III) (en verde)<sup>[35]</sup>.

En este mismo sentido, P. Nockemann y col<sup>[36]</sup>, en el 2007, sintetizaron y caracterizaron complejos derivados de bis(ferrocenil-etinil)-1,10-fenantrolina (Fc<sub>2</sub>phen) y del ferrocenoiltrifluoroacetato (fta) con los iones La(III), Nd(III), Eu(III) y Yb(III), los cuales mediante el estudio de los espectros de excitación y emisión correspondientes demostraron que poseen propiedades luminiscentes en la región visible e infrarrojo cercano. Para observar la luminiscencia en la región del IR cercano, fue necesario hacer uso de un equipo con tubo fotomultiplicador sensible a dicha región del espectro electromagnético. Con base a esos resultados los investigadores pretenden utilizarlos para la fabricación de películas poliméricas luminiscentes o fibras

ópticas para transmisión de datos, e impulsar el desarrollo de nuevos materiales que tendrán un papel importante en la industria de las telecomunicaciones para el desarrollo de sensores ópticos de bajo costo. En la **Figura 6** se muestran las estructuras formadas a) con el ligante Fc<sub>2</sub>phen y b) el ligante hfta para los complejos de neodimio.



**Figura 6.** Estructuras del complejo a) [Nd(tta)<sub>3</sub>(Fc<sub>2</sub>phen)] y b) [Nd(Hfta)<sub>3</sub>(phen)]<sup>[36]</sup>.

También en el 2007, P. Cheng y col<sup>[37]</sup> sintetizaron y caracterizaron complejos de Sm(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III) y Nd(III) con el ácido 2,4,6- piridintricarboxílico. Encontraron que estos compuestos presentan propiedades luminiscentes al emitir en la región visible al ser excitados por radiación UV, y eso los hace candidatos para emplearse en la fabricación de

dispositivos optoelectrónicos para utilizarse en el área médica, pues el que emitan en el UV, restringe su uso, ya que resulta primordial que la longitud de onda de emisión de los materiales utilizados como los láseres, no sea absorbida por materiales biológicos, además de que al emitir en el visible e infrarrojo cercano les confiere un efecto bactericida<sup>[22]</sup>. Además de las propiedades luminiscentes, encontraron que los complejos pueden ser usados en la polimerización de olefinas y reacciones de hidroaminación<sup>[38]</sup>, demostrando con ello ser buenos catalizadores.

A continuación se mencionan los trabajos relacionados con la preparación de películas híbridas a base de ciertos complejos con los lantánidos soportados en diferentes matrices, además de sus aplicaciones.

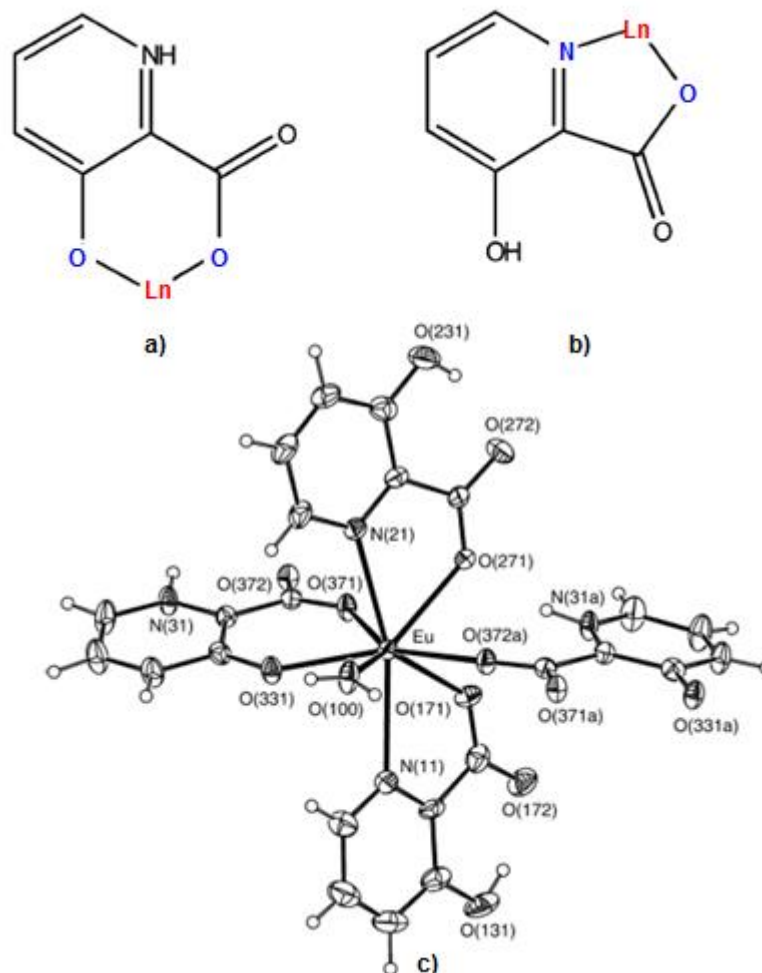
Los primeros trabajos en donde se utilizaron soportes para los complejos con los lantánidos fueron del tipo matriz polimérica, como lo muestra el trabajo de V. Bekiari y col<sup>[39]</sup>, quienes en 1999 sintetizaron materiales fotolumiscentes de Eu(III) y Tb(III), al hacer reaccionar los iones lantánidos con el ligante 2,2'-bipiridina soportado en una matriz de polietilenglicol. El ligante presentó el "efecto antena" para la radiación UV e infrarrojo cercano, lo que permitirá que dichos materiales sean utilizados en el desarrollo de sensores y láseres ópticos.

Observando el desarrollo en la síntesis de complejos y su incorporación en varios tipos de matrices poliméricas, en el 2005, K. Binnemans y col<sup>[40]</sup>, sintetizaron complejos de Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III),

Tb(III), Er(III) y Yb(III) con la 1,10- fenantrolina, los complejos fueron incorporados a una resina polimérica entrecruzada de poliestireno. Los nuevos materiales, presentaron propiedades luminiscentes y dependiendo del ion lantánido, la emisión se dio en el visible para las resinas dopadas con los complejos de Sm(III), Eu(III) y Tb(III) y en el infrarrojo cercano para las de Nd(III), Er(III) e Yb(III), medido en un espectrofotómetro luminiscente con tubo fotomultiplicador integrado sensible a la región infrarroja.

En la síntesis de complejos con los lantánidos, la estructura del ligante utilizado es de suma importancia, ya que en base a ello, se presentará o no el “efecto antena”, promotor de muchas de las propiedades de los compuestos. T. Trindade y col<sup>[41]</sup>, en el 2003 describieron tal fenómeno, al sintetizar y caracterizar nuevos complejos de los lantánidos derivados del ligante ácido 3-hidroxicolinico, el cual en su estructura presenta un anillo piridínico que favorece “el efecto antena”, Ellos encontraron que el ligante mostró interesantes posibilidades de coordinarse mediante enlaces N,O- (formando con el lantánido un anillo de 5 miembros, **Figura 7a**) y enlaces O,O- (formando un anillo de 6 miembros, **Figura 7b**) .En este trabajo reportaron que el ligante formó complejos estables con los iones lantánidos con fórmula  $[Ln(H_2O)-(picOH)_2(-HpicO)].3H_2O$ , donde Ln= Eu, Tb, Er) y HpicOH es el ligante. Dado que el complejo de europio presentó mayor luminiscencia (**Figura 7c**), lo estudiaron con más detalle con la finalidad de utilizarlo como material óptico, para ello, prepararon nanocompuestos de SiO<sub>2</sub>, mediante la dispersión del complejo en una matriz de sílica aplicando el método sol-gel.

Encontraron que el material mostró luminiscencia de mayor intensidad que la del complejo solo.

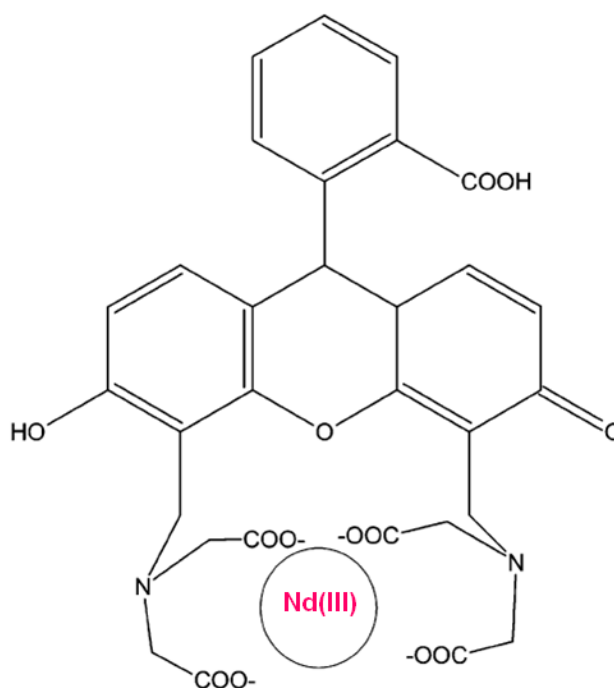


**Figura 7.** a) Ligante en la forma HpicO<sup>-</sup>, b) ligante en la forma picOH<sup>-</sup>, c) estructura del complejo [Eu(H<sub>2</sub>O)(picOH)<sub>2</sub>(μ-HpicO)].3H<sub>2</sub>O<sup>[41]</sup>.

En el 2003 A. Klonkowski y col<sup>[42]</sup>, al igual que T. Trindade y col, realizaron un estudio sobre materiales luminiscentes basados en el “efecto antena”, los materiales se prepararon por el método sol-gel, mediante la incorporación de los complejos de Eu(III) con los ligandos 1,10- fenantrolina y 2,2'- bipyridina respectivamente a tres matrices de xerogel de sílica (SiO<sub>2</sub>) modificadas con titanio (TiO<sub>2</sub>), zirconio (ZrO<sub>2</sub>) y (3-glicidoxipropil)trimetilsilano.

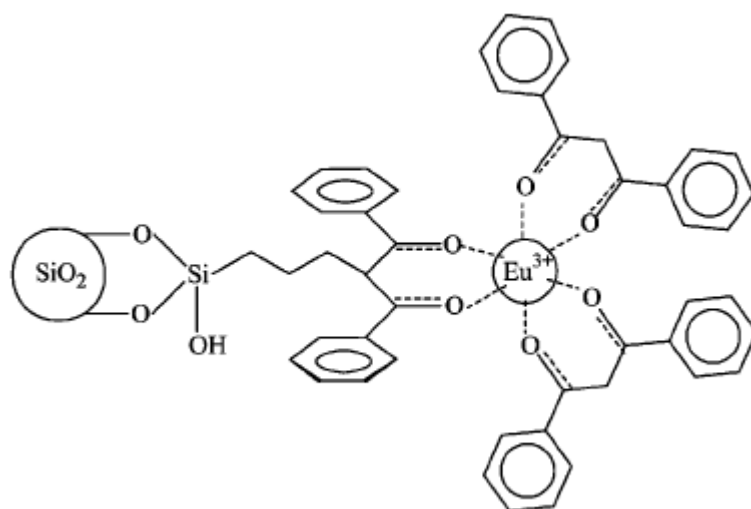
Dichos investigadores concluyeron que las propiedades luminiscentes dependen: del ligante que se utilizó en la formación de los complejos, del tipo de material, de la concentración de agua y de los grupos OH presentes en la matriz.

En el 2004, K. Driesen y col<sup>[43]</sup>, investigaron la luminiscencia de materiales híbridos preparados mediante sol-gel a base de sílica-polietilenglicol (sílica- PEG), dopados con complejos de Pr(III), Sm(III), Er(III), Ho(III), Dy(III) y Nd(III), derivados de los receptores: 4,5- bis[N,N-bis(carboximetil)aminometil]fluoresceína (calcein) y el ácido piridin-2,6-dicarboxílico (dipicolinato). Los materiales fueron excitados en el visible y todos presentaron luminiscencia siendo mayor la longitud de onda de emisión para los complejos de Er(III)- dipicolinato y Nd(III)-calcein cada uno dopado en la matriz sol-gel. En la **Figura 8** se muestra del complejo Nd(III)-calcein, que es la misma para el complejo con Er(III).



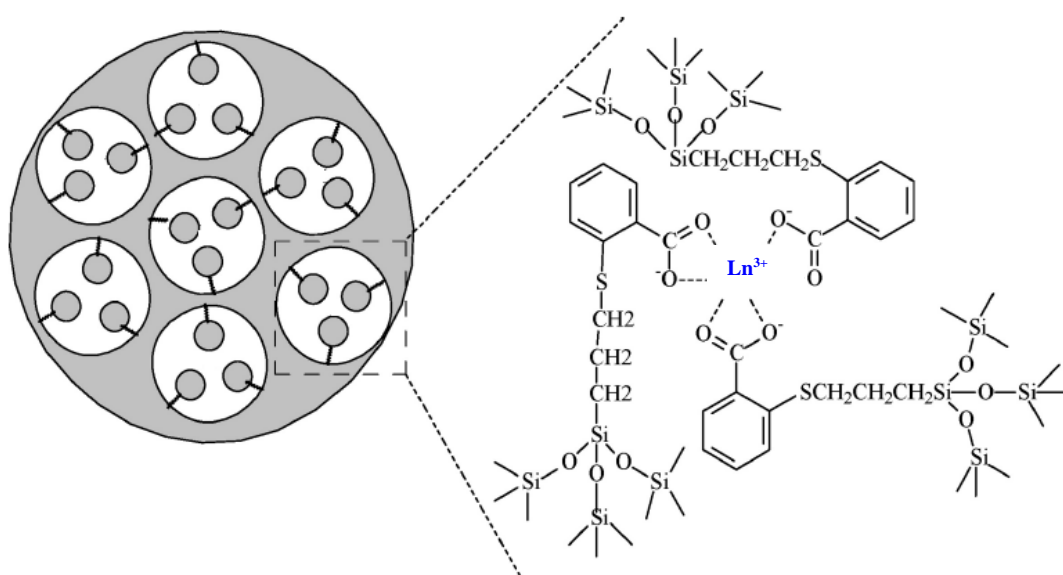
**Figura 8.** Representación del complejo del ligante calceín con Nd(III)<sup>[43]</sup>.

Como ya se ha visto, la incorporación de complejos con los iones lantánidos en superficies sólidas de sílica se ha destacado debido a las características fotofísicas que se pueden modificar por la interacción entre la matriz y el complejo. En el 2007, E. DeOliveira y col<sup>[44]</sup> establecieron una ruta sintética para la preparación del material luminiscente de sílica mesoporosa hexagonal denominado SiDBM-Eu(DBM)<sub>2</sub> (**Figura 9**), donde anclaron el ligante dibenzoilmetano (DBM) dentro de la matriz, para posteriormente hacerlo reaccionar con iones Eu(III), el complejo se formó dentro de la matriz inorgánica. Se estudiaron las propiedades fotoluminiscentes del nuevo material mediante espectros de absorción-emisión y concluyeron que presenta un eficiente proceso intramolecular de energía (efecto antena), haciendo posible su aplicación en el campo de la optoelectrónica.



**Figura 9.** Estructura del material [SiDBM-Eu(DBM)<sub>2</sub>]<sup>[44]</sup>.

En el 2008, B. Yan y col<sup>[45]</sup> sintetizaron y caracterizaron nuevos materiales híbridos por el método sol-gel mediante modificación del ligante ácido tiasilícico con 5 compuestos precursores de sílica: 3-cloropropiltriethoxisilano, 3-metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, y 3-(triethoxisilil)propilisocianato, para posteriormente enlazar al carbonilo libre los metales Eu(III), Tb(III), Dy(III) y Sm(III), con la finalidad de obtener compuestos que presenten propiedades luminiscentes. Estos investigadores concluyeron que el precursor de sílica tiene gran influencia sobre: la microestructura del material, el tiempo de vida de la luminiscencia (fluorescencia o fosforescencia), así como de la eficiencia del proceso fotoluminiscente. En la **Figura 10** se representa la posible estructura de estos nuevos compuestos, en donde Ln(III) representa al metal lantánido.



**Figura 10.** Estructura de los nuevos materiales<sup>[45]</sup>.

Continuando con esta línea de investigación, en el 2009, el mismo grupo de investigadores<sup>[46]</sup> sintetizó, caracterizó y estudió las propiedades fotoluminiscentes de materiales con complejos de Tb(III) y Eu(III) derivados de un ligante macrocíclico areno modificado con tetraetilortosilicato (TEOS) por la técnica sol-gel, encontraron que los nuevos materiales emiten en la región del visible, presentando el de Tb(III) mejores resultados al mostrar mayor luminiscencia.

Más recientemente, en el 2009, S. Quici y col<sup>[47]</sup> sintetizaron y caracterizaron complejos de Eu(III) y Tb(III) empleando 2 ligantes compuestos con unidades de fenantrolina y otro de acetofenona en su estructura. Con ellos, prepararon películas híbridas a base de sílica mediante la técnica sol-gel, incorporando los complejos en disolución acuosa. Mediante el estudio de sus espectros de excitación y emisión, concluyeron que las películas mostraron mejores resultados en las propiedades fotoluminiscentes que los complejos por sí solos al emitir en la región del visible a mayor longitud de onda e intensidad.

Teniendo en cuenta la importancia en el desarrollo de materiales luminiscentes obtenidos por incorporación de complejos lantánidos a matrices inorgánicas y su potencial aplicación, en este trabajo se prepararon películas híbridas con propiedades luminiscentes compuestas de sílica y complejos de los metales La(III), Nd(III) y Pr(III) derivados del ligante **L**, ya que de acuerdo a las propiedades estructurales de los compuestos estos presentaron propiedades fotoluminiscente, las cuales fueron mejoradas al incorporar los complejos a la sílica, como se verá más adelante en la sección de resultados.

Este proyecto sentará las bases, para que en trabajos futuros, estos materiales se propongan para la fabricación de dispositivos que exhiban dichas características.

### 1.3 Hipótesis

La conjugación extendida de los grupos fenilo presentes en la 2,6-*bis*(2-formilfenoximetil)piridina favorecerán el “efecto antena” al formar complejos con los iones lantánidos, permitiendo que se presente la fotoluminiscencia.

### 1.4 Objetivos

#### 1.4.1 Objetivo General

Llevar a cabo reacciones de formación de complejos del receptor 2,6-*bis*(2-formilfenoximetil)piridina (**L**) con los iones metálicos de los lantánidos, para utilizarse en la preparación de películas híbridas con potenciales propiedades luminiscentes.

#### 1.4.2 Objetivos Específicos

1. Sintetizar y caracterizar 2,6-*bis*(2-formilfenoximetil)piridina (**L**).
2. Sintetizar y caracterizar los complejos de La(III), Nd(III) y Pr(III).
3. Realizar un estudio de las propiedades fotoluminiscentes de los complejos sintetizados.
4. Preparar películas híbridas a base de SiO<sub>2</sub> y los complejos.
5. Estudiar las propiedades fotoluminiscentes de las películas.

## **CAPÍTULO 2**

### **METODOLOGÍA**

## 2.1 Equipos y Reactivos Utilizados

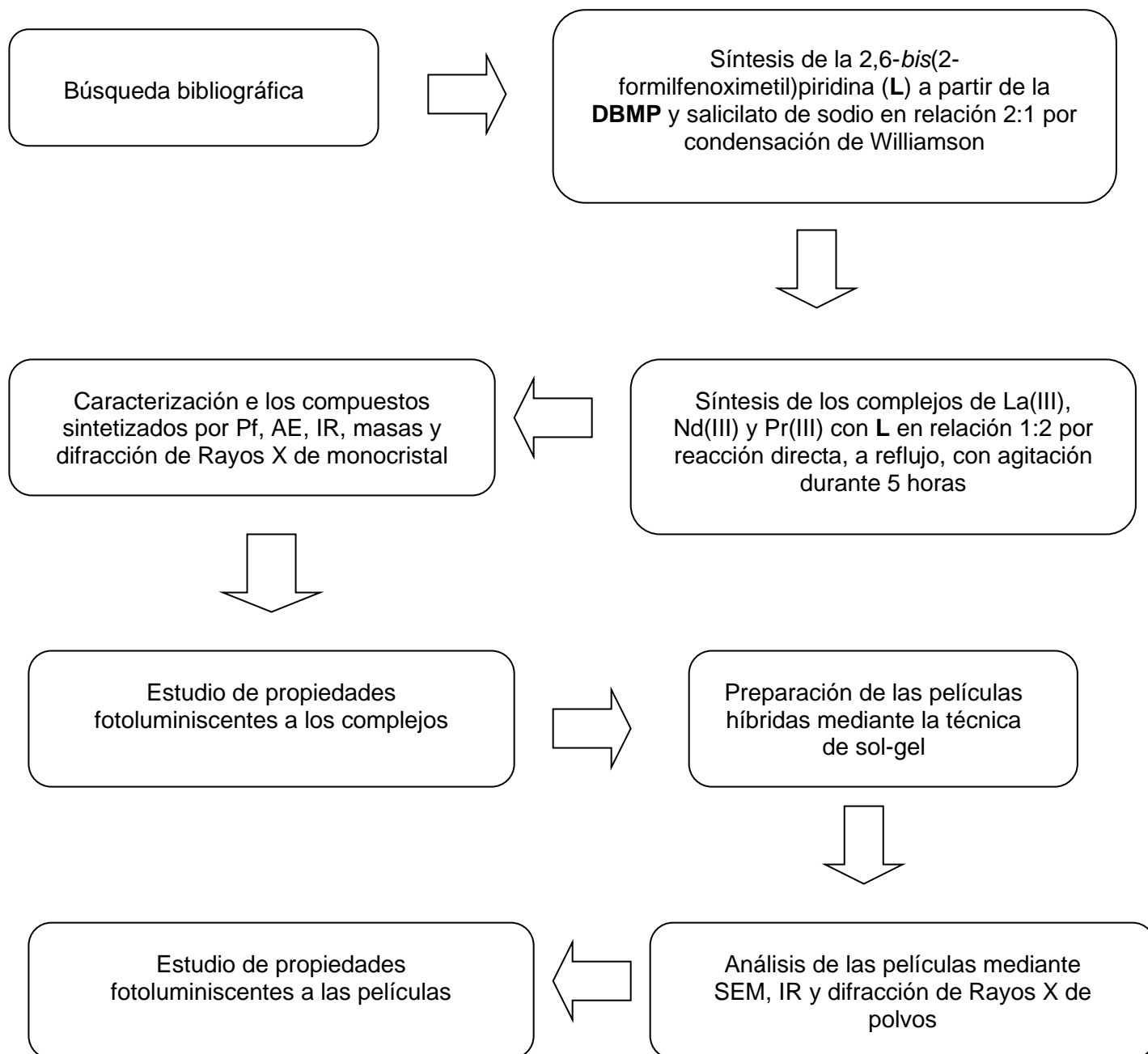
### 2.1.1 Equipos

- Medidor de punto de fusión Electrothermal 9100.
- Difractómetro de Rayos X de Monocristal, Buker modelo P4.
- IR- FT Nicolet 550 Modelo Magna- IR Spectrometer.
- Analizador elemental, Perkin Elmer Inst. Series II 2400 CHNS- O.
- Enfriador en serpentín, marca LAUDA IC-6/ b brinkmann instruments.
- Bomba de recirculación de agua, marca Thermally Protected, modelo 3E- 12N.
- Estufa marca Quincy Lab Inc., modelo 40 GC Lab oven.
- Cortadora de vidrio Buehler, modelo Isomet.
- pH- metro Thermoelectron Co. Modelo Orion 420A+.
- Lámpara UV Entela, UVP Upland, CA 91786, U.S.A. 8W Model: UVLMS- 38. 115V, 60 HZ, 0.16 AMPS.
- Espectrofotómetro de luminiscencia, Perkin Elmer modelo LS55.
- UV- Vis Varian modelo CARY 100
- Espectrómetro de masas, Bruker Daltonics DataAnalysis 3.3.
- Microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM-6510
- Difractómetro de Rayos X de polvos Siemens modelo D5000.
- Microscopio óptico Olympus optical, modelo BX60F5.

### 2.1.2 Reactivos

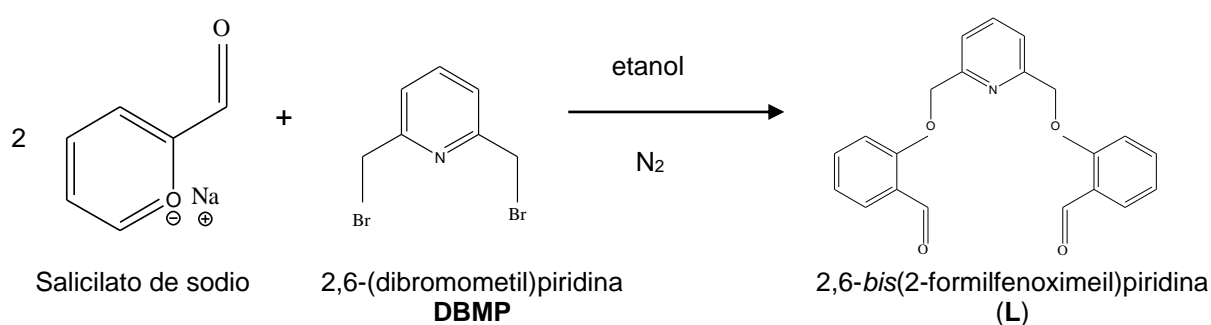
- $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (99.9% de pureza, marca Aldrich).
- $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9% de pureza, marca Aldrich).
- $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9% de pureza, marca Aldrich).
- KBr (99% de pureza, marca Fluka).
- 2,6- (dimetanol)piridina (98% de pureza, marca Aldrich).
- NaOH (99% de pureza, marca DEQ).
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (99.8% de pureza, marca Fermont).
- $\text{CH}_3\text{CN}$  (99.6% de pureza, marca Baker Analyzed).
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (99.8% de pureza, marca DEQ).
- Salicilaldehído ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ ) (98% de pureza, marca Acros Organics).
- Éter de petróleo (99.8% de pureza, marca DEQ).
- HCl concentrado (99.8% de pureza, marca Fermont).
- Tetraetilortosilicato (98% de pureza, marca Aldrich).
- *N,N*-dimetilformamida (99.8% de pureza, marca Aldrich).

## 2.2 Metodología General



## 2.3 Síntesis de los Complejos

Primeramente se obtiene el ligante mediante condensación de Williamson<sup>[48]</sup> por modificación del procedimiento descrito en la literatura<sup>[31]</sup>. **(Esquema 2)**.



**Esquema 2.** Reacción de síntesis del ligante 2,6-*bis*(2-formilfenoximeil)piridina (**L**).

Para la síntesis de **L**, se prepara una disolución de salicilato de sodio mediante la adición de 46mL de una disolución de NaOH 0.5 molar a otra disolución formada con 2.4mL de salicilaldehído/ 2.3mL de etanol, formándose una disolución color amarillo, la cual se calienta con agitación durante 10 minutos. La disolución de salicilato de sodio es transferida a un matraz de 3 bocas que contiene 0.011 moles de **DBMP** y esta mezcla se coloca a reflujo durante 4 horas en atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, la mezcla de reacción se deja enfriar a temperatura ambiente, en donde se

observa la formación de un sólido color blanco, el cual se lava, se purifica y se caracteriza.

La síntesis de los complejos se realizó vía directa entre una disolución de la sal del metal lantánido respectivo (nitratos) y una disolución del ligante **L** en acetonitrilo, (**Esquema 1**), mediante el siguiente procedimiento descrito por Rodríguez<sup>[31]</sup>: Se mezclan 25 mL de una disolución de 0.0004 moles (0.1735g) de **L**, con 4 mL de una disolución de 0.0002 moles del nitrato del lantánido correspondiente, ambas en acetonitrilo. ((0.0685g de La(III), 0.0877g de Nd(III) y 0.0870g de Pr(III)).

#### **2.4 Estudio de las Propiedades Fotoluminiscentes a los Complejos**

El estudio de las propiedades fotoluminiscentes se realizó exponiendo a radiación UV de longitudes de onda de 254nm y 366nm a **L**, las sales de los lantánidos y los complejos sintetizados. Tanto el ligante como los complejos se estudiaron en forma sólida y en disolución en concentraciones de  $4.5 \times 10^{-3}$  M en *N,N*-dimetilformamida (DMF).

Después de observar los compuestos bajo radiación UV, se les realizó un espectro de UV-Vis para conocer la longitud de onda de máxima absorción, y posteriormente llevar a cabo la medición de los espectros de excitación y emisión tanto en estado sólido como en disolución. En el caso de

los análisis de los compuestos en sólido, fue necesario pulverizar las muestras para poder colocarlas en la celda de medición dentro del equipo.

## 2.5 Preparación de Películas

Las películas híbridas, se prepararon a base de sílica gel a la que se le incorporaron los complejos tanto en estado sólido como en disolución, mediante el método sol-gel (ver **Tabla 1**). Además, se realizaron películas de sílica pura, para después estudiarlas por microscopía electrónica de barrido y compararlas frente a las películas de cada uno de los complejos una vez preparadas. Los experimentos se identificaron con las letras A y B para indicar que se llevaron a cabo en ausencia y presencia del disolvente *N,N*-dimetilformamida (DMF) respectivamente, el número uno corresponde a las películas de sílica y del 2-4, a las películas con incorporación de los complejos de La(III), Nd(III) y Pr(III) respectivamente.

**Tabla 1**

Experimentos para la preparación de las películas.

<b>EXPERIMENTO</b>	<b>INCORPORACIÓN DEL COMPLEJO</b>	<b>PELÍCULA</b>	<b>NOMBRE CORTO DE LA PELÍCULA</b>
1A	_____	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
1B	_____	SiO <sub>2</sub> / DMF	SiO <sub>2</sub> -DMF
2A	Sólido	LaL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> -LaL <sub>2</sub>
2B	En disolución	LaL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> /DMF- SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> -LaL <sub>2</sub> /DMF
3A	Sólido	NdL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> -NdL <sub>2</sub>
3B	En disolución	NdL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> /DMF- SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> -NdL <sub>2</sub> /DMF
4A	Sólido	PrL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> -PrL <sub>2</sub>
4B	En disolución	PrL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> /DMF- SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> -PrL <sub>2</sub> /DMF

\*DMF: *N,N*-dimetilformamida.

### 2.5.1 Preparación de Películas de Sílica Pura

Las películas de sílica pura, se prepararon por modificación del procedimiento seguido por Mallavia y col<sup>[49]</sup>, descrito a continuación para los experimentos 1A y 1B: Primeramente, se añadieron 6mL de agua destilada en un vaso de precipitados de 50mL, 8mL de etanol, 2mL de tetraetilortosilicato (TEOS) y HCl concentrado necesario para mantener el pH en 2. Seguidamente, la mezcla se mantuvo en agitación durante 3 horas para

el caso del experimento 1A. En el caso del experimento 1B, fue necesario añadir antes de la agitación 2mL de DMF. Una vez finalizado el tiempo de agitación, en las mezclas resultantes, placas de vidrio utilizadas como sustratos, se recubrieron con 2 capas mediante inmersión de las mismas. Posteriormente, las películas se dejaron secar al aire durante 24 horas, para finalmente darles tratamiento térmico, el cual consistió en introducir las a la estufa a 112°C durante 12 horas.

#### 2.5.2 Preparación de Películas con Incorporación de los Complejos en Estado Sólido.

Los experimentos que corresponden a la incorporación de los complejos en estado sólido a la matriz de sílica, pertenecen a los identificados como 2A, 3A y 4A.

El procedimiento para llevar a cabo tales experimentos se describe a continuación: En un vaso de precipitados de 50mL se añadieron 6mL de agua destilada, 8mL de etanol, 2mL de tetraetilortosilicato (TEOS) y ácido clorhídrico concentrado necesario para mantener la solución a pH=2. La mezcla anterior se mantuvo en agitación durante 30 minutos, transcurrido dicho tiempo, se añadieron por separado para los experimentos 2A, 3A y 4A respectivamente, 0.01g de los complejos de La(III), Nd(III) y Pr(III). La disolución se mantuvo en agitación durante 2 horas y media. Pasado el tiempo de agitación, placas de vidrio se sumergieron en cada una de las

disoluciones de los complejos, para recubrir el sustrato de vidrio con 2 capas por inmersión. Después de la deposición, las películas se dejaron secar por un tiempo de 24 horas al aire y finalmente se les dio tratamiento térmico introduciéndolas en la estufa durante 12h a 112°C.

### 2.5.3 Preparación de Películas con Incorporación de los Complejos en Disolución.

Los experimentos 2B - 4B son los que corresponden a la incorporación de los complejos en disolución a la matriz de sílica.

El procedimiento para llevar a cabo tales experimentos fue similar al realizado para las películas con la incorporación de los complejos en estado sólido, con la variante de incorporar a los complejos disueltos en DMF, en concentración de  $4.5 \times 10^{-3}$  M. A partir de aquí, se prosiguió con la misma metodología seguida para los experimentos 2A - 4A.

## **2.6 Estudio de Propiedades Fotoluminiscentes de las Películas**

El estudio de las propiedades fotoluminiscentes de las películas se llevó a cabo de la siguiente manera: A cada una de las películas de los 8

experimentos mostrados en la **Tabla 1**, se le hizo incidir radiación UV de 254 y 366nm.

Después de observar las películas bajo radiación UV, se obtuvieron los espectros UV-Vis para conocer la longitud de onda de máxima absorción, para posteriormente obtener los espectros de excitación y emisión.

## **CAPÍTULO 3**

### **DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

A continuación se hace un análisis y discusión de los resultados obtenidos de cada una de las técnicas utilizadas para la caracterización de los compuestos sintetizados. Asimismo, del estudio de las propiedades fotoluminiscentes en estado sólido y en disolución de los complejos del ligante 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina (**L**) con los iones lantánidos La(III), Nd(III) y Pr(III) y de películas híbridas preparadas a base de sílica y la incorporación en dicha matriz de los complejos sintetizados.

### 3.1 Síntesis del Ligante 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina (**L**)

Para la síntesis de **L** se llevaron a cabo 5 experimentos, el cual se obtuvo como un sólido blanco, con punto de fusión 141-142°C, el cual coincide con el valor reportado en bibliografía<sup>[31]</sup>, lo que sugiere que **L** se obtuvo tal y como se esperaba.

Los resultados del análisis elemental: Experimental (teórico): 72.25 (72.61)%C; 4.67 (4.94)%H; 4.23 (4.03)%N, muestran congruencia con la fórmula molecular (C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub>) correspondiente a **L**.

En el espectro IR obtenido de **L**, el cual es mostrado en la **Figura 11**, se observan las bandas características del grupo carbonilo en 1683 cm<sup>-1</sup>, del grupo C=N en 1591 cm<sup>-1</sup>, así como la señal del grupo éter a 1237 cm<sup>-1</sup>, lo que

indica que la reacción de condensación se llevó a cabo tal y como se esperaba.

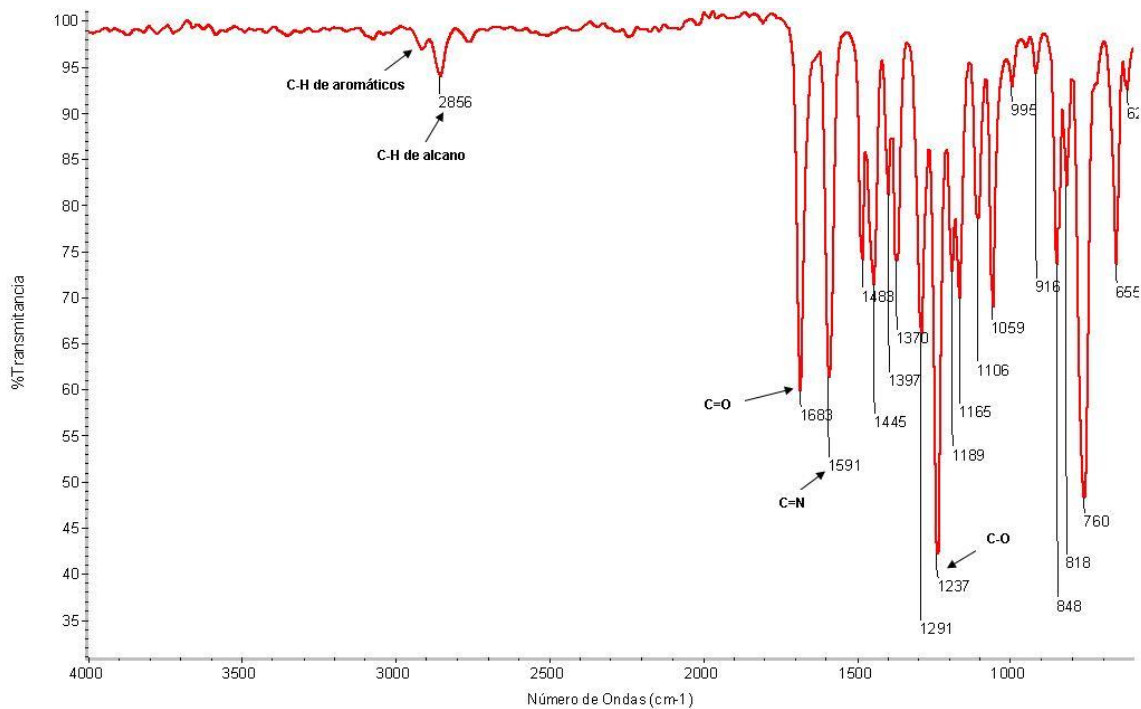


Figura 11. Espectro IR de L.

Los resultados de la caracterización de L señalan que el compuesto se obtuvo con las características esperadas.

### 3.2 Síntesis de los Complejos

Los complejos se obtuvieron como sólidos cristalinos cuyas características se muestra en la **Tabla 2**.

**Tabla 2**

Características y resultados del análisis elemental de los complejos de La(III), Nd(III) y Pr(III) con L.

COMPLEJO	COLOR	P. FUSIÓN (°C)	ANÁLISIS ELEMENTAL		
			%C Exp.(teórico)	%H Exp. (teórico)	%N Exp.(teórico)
C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> N <sub>5</sub> O <sub>19</sub> La	Naranja	153-154	47.87 (47.78)	3.11 (3.63)	6.93 (6.63)
C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> N <sub>5</sub> O <sub>19</sub> Nd	Violeta	157-158	47.63 (47.55)	3.10 (3.61)	6.89 (6.60)
C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> N <sub>5</sub> O <sub>19</sub> Pr	Amarillo	163-164	47.72 (47.64)	3.11 (3.63)	6.91 (6.61)

Los resultados de análisis elemental para los complejos de La(III), Nd(III) y Pr(III) concuerdan con la fórmula molecular (**Tabla 2**), lo que indica la obtención de los complejos en relación M-L 1:2, con adición a la estructura de tres iones nitrato y dos moléculas de agua, estos resultados concuerdan con lo reportado para los complejos de La(III) y Nd(III)<sup>[31]</sup>.

### 3.2.1 Estudio Espectrométrico

Los espectros IR de los tres complejos resultaron muy similares, a manera de ejemplo, en la **Figura 12** se muestra el de Pr(III), en donde se observa desdoblamiento de la frecuencia de vibración de estiramiento del grupo carbonilo en 1661 (carbonilo libre) y 1642  $\text{cm}^{-1}$  (carbonilo coordinado) comparada con la que se presenta en el ligante en 1683  $\text{cm}^{-1}$  (**Figura 11**), lo que indica la interacción del ion metálico con el oxígeno de un solo grupo carbonilo. Adicionalmente, en el espectro del complejo se aprecian las bandas correspondientes al nitrato en 1296, 849 y 791  $\text{cm}^{-1}$ , lo que sugiere que el anión se encuentra coordinado al metal. También se muestra la señal de estiramiento del OH debida a moléculas de agua en 3457  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual coincide con los resultados del análisis elemental, además en los IR de los tres complejos se aprecia la banda correspondiente a C=N piridínico en torno a 1596  $\text{cm}^{-1}$ .

En la **Tabla 3** se da la asignación de señales principales para **L** y los complejos de La(III), Nd(III) y Pr(III).

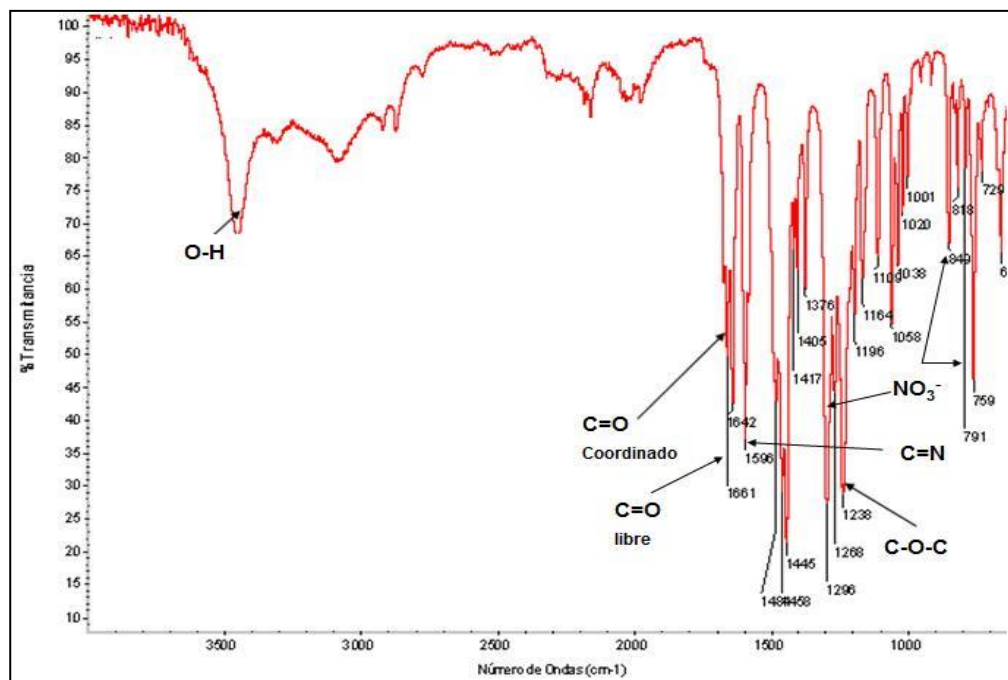


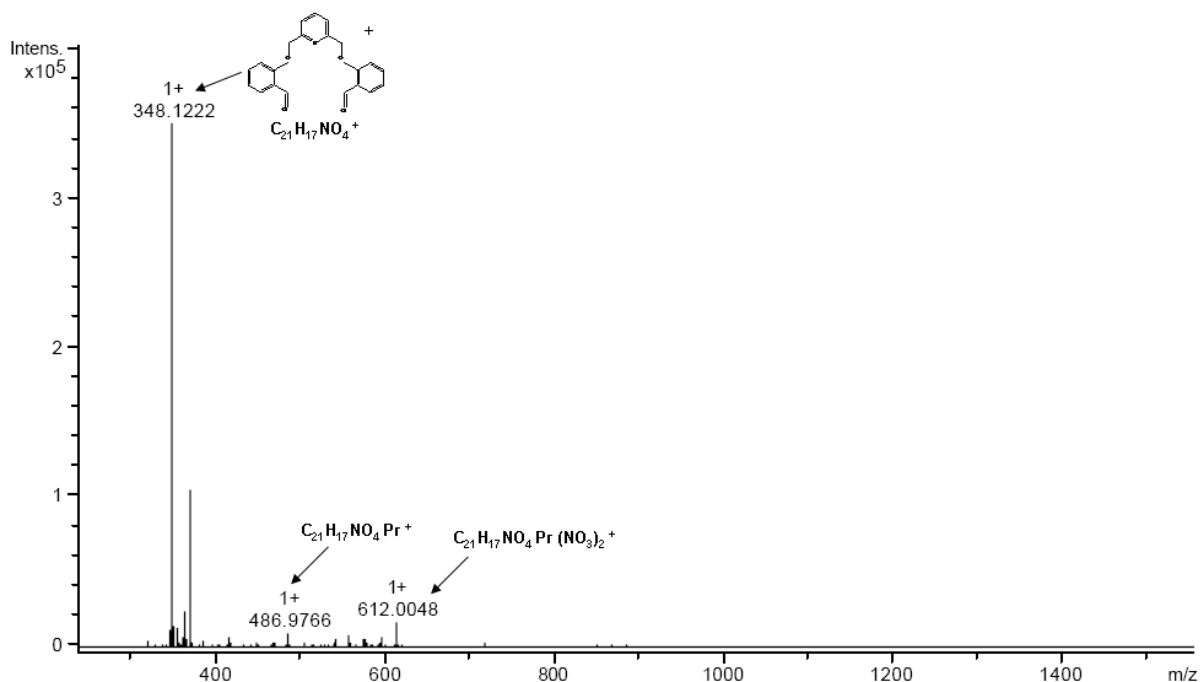
Figura 12. Espectro IR del complejo de Pr(III) con L.

Tabla 3

Resultados del análisis IR de L y los complejos de La(III), Nd(III) y Pr(III).

COMPUESTOS	GRUPOS FUNCIONALES / número de onda $\text{cm}^{-1}$				
	$\nu$ O-H	$\nu$ C=N	$\nu$ C-O-C	$\nu$ C=O (libre)	$\nu$ C=O (coordinado)
L	-----	1591	1237	1683	-----
$[\text{LaL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	3457	1596	1238	1661	1642
$[\text{NdL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	3457	1596	1237	1664	1596
$[\text{PrL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	3457	1596	1238	1661	1642

Los tres complejos fueron estudiados por espectrometría de masas. En la **Figura 13** se observa a manera de ejemplo el espectro del complejo de Pr(III), ya que los correspondientes a los complejos de La(III) y Nd(III) resultaron ser análogos y en ellos se aprecian picos que muestran su presencia. En los tres, el pico base corresponde a una molécula de **L**, también aparecen picos de menor intensidad asignables a una molécula de **L** con el metal respectivo y los pertenecientes a un fragmento de **L**, el metal y dos moléculas de nitratos.



**Figura 13.** Espectro de masas ESI-TOF del complejo [PrL<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].

En la **Tabla 4**, se exponen los resultados del análisis por espectrometría de masas para cada uno de los complejos.

**Tabla 4**

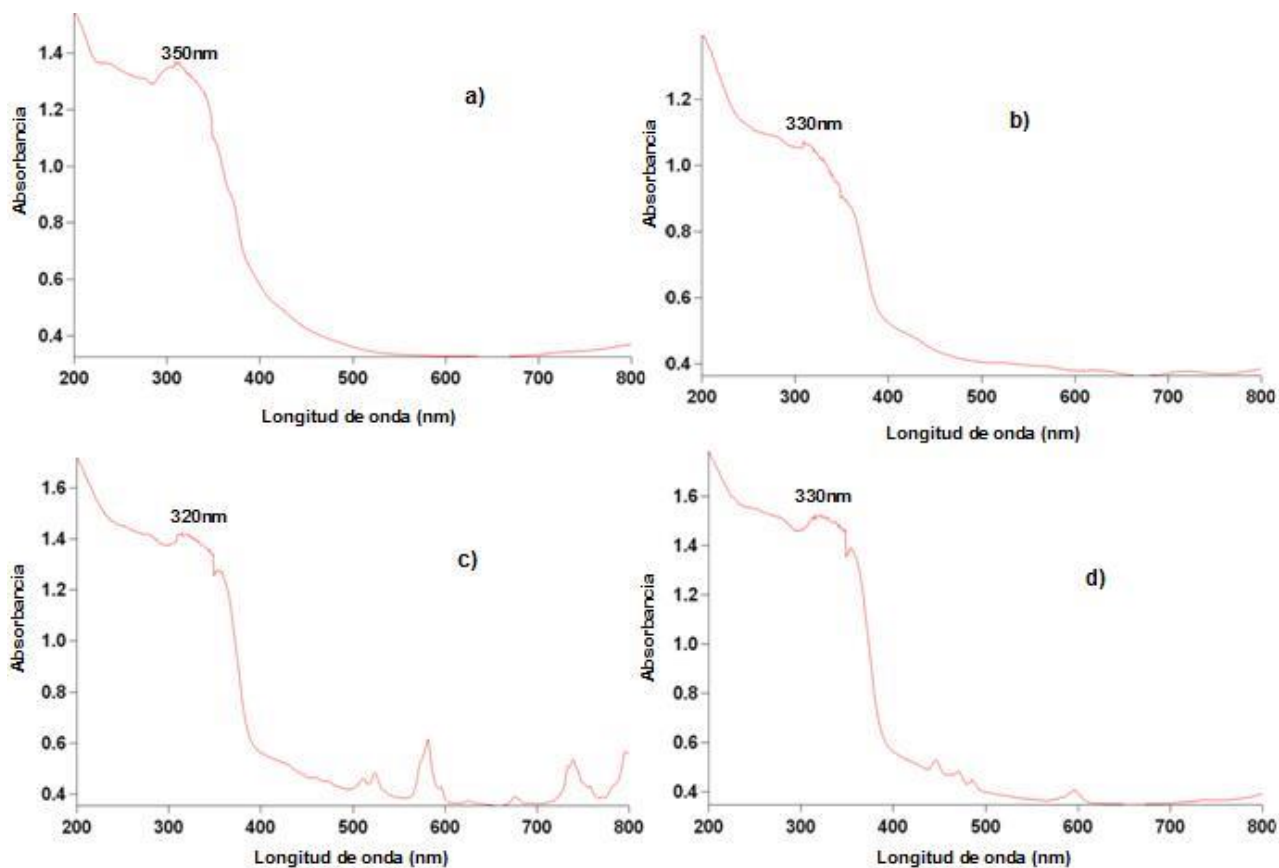
Asignación de picos principales del análisis por espectrometría de masas ESI-TOF de los complejos

<b>COMPLEJO</b>	<b>m/z</b> <b>EM (uma)</b>
[LaL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] 1055 g/mol	348 [L+ H] <sup>+</sup> 484 [L+ La+ H] <sup>+</sup> 610 [L+ La+ (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + H] <sup>+</sup> 707 [L+ La+ (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> + H] <sup>+</sup>
[NdL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] 1061 g/mol	348 [L+H] <sup>+</sup> 490 [L+ Nd+ H] <sup>+</sup> 613 [L+ Nd+ (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + H] <sup>+</sup>
[PrL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] 1057 g/mol	348 [L+H] <sup>+</sup> 486 [L+ Pr + H] <sup>+</sup> 612 [L+ Pr + (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + H] <sup>+</sup>

Los resultados del análisis son resumidos en la **Tabla 4**, estos concuerdan con los obtenidos en el AE, lo que refleja que la obtención de los complejos se dio adecuadamente.

Tanto a **L** como a los complejos en estado sólido y en disolución en DMF, se les realizó el análisis por espectrometría de UV- Vis, para conocer la máxima longitud de onda de absorción, lo cual es un dato necesario para

llevar a cabo el estudio de sus propiedades fotoluminiscentes. En la **Figura 14**, se muestran los espectros de **L** y de los 3 complejos en estado sólido.



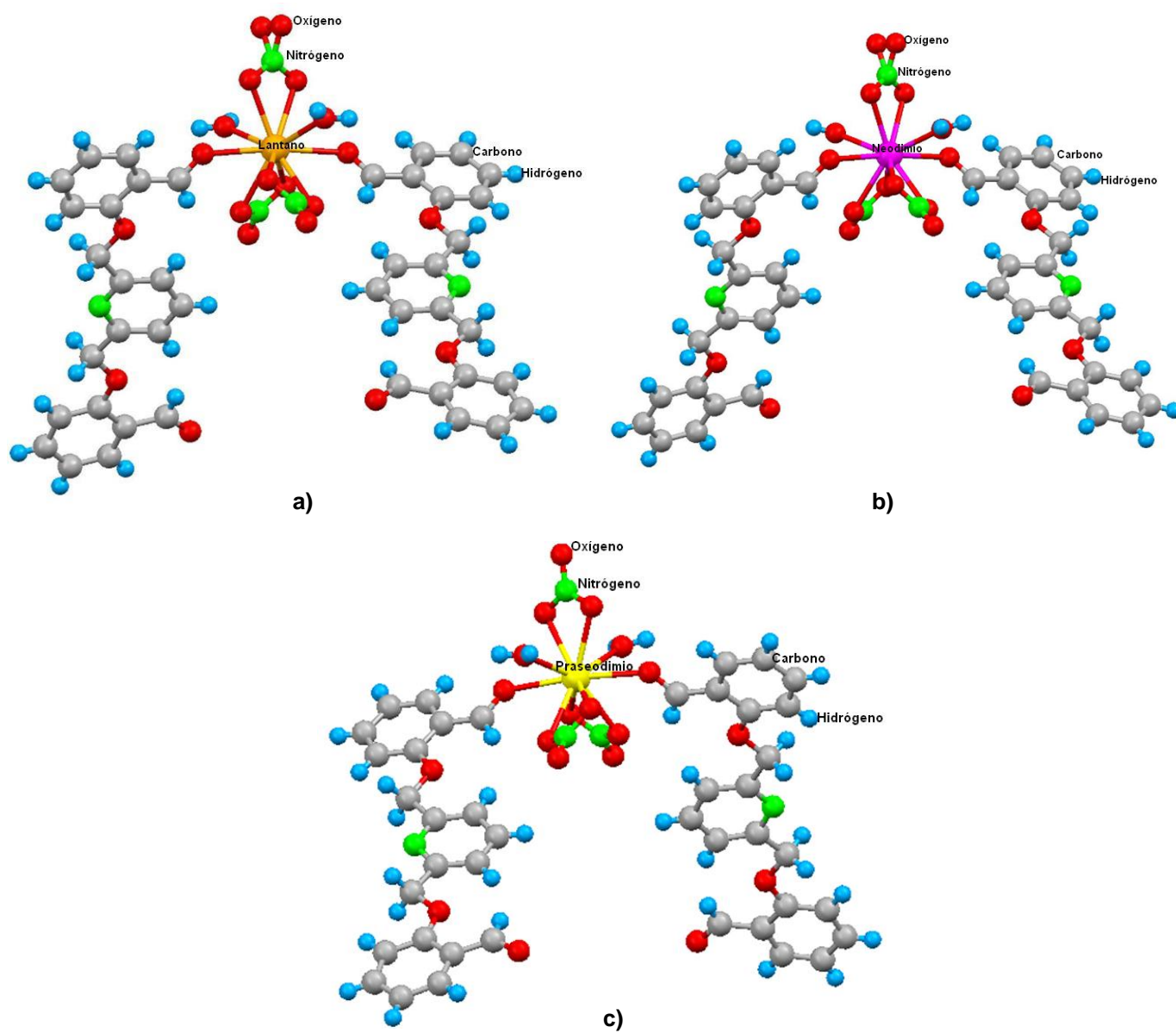
**Figura 14.** Espectros UV-Vis de a) **L**, b)  $[\text{LaL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , c)  $[\text{NdL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  y d)  $[\text{PrL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

En el caso de los espectros UV-Vis de los complejos de Nd(III) y Pr(III) (**Figura 14c** y **d** respectivamente), se observa que muestran señales que indican que absorben en la región visible. Esto indica que es posible excitar a los complejos en dicha región, para observar su posible emisión en el IR

cercano al momento de llevar a cabo el estudio de sus propiedades fotoluminiscentes.

### 3.2.2 Estudio Cristalográfico

Se logro obtener cristales adecuados de los complejos de La(III), Nd(III) y Pr(III) con **L** para su estudio por difracción de Rayos X de monocristal, mediante evaporación lenta de sus disoluciones en acetonitrilo. Se obtuvieron las estructuras cristalinas de los tres complejos, las cuales se muestran en las **Figuras 15a, b y c** respectivamente. Los datos cristalográficos se describen en la **Tabla 5**.



**Figura 15.** Estructura de los complejos a)  $[\text{LaL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , b)  $[\text{NdL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  y c)  $[\text{PrL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Tabla 5

Datos cristalográficos de los complejos

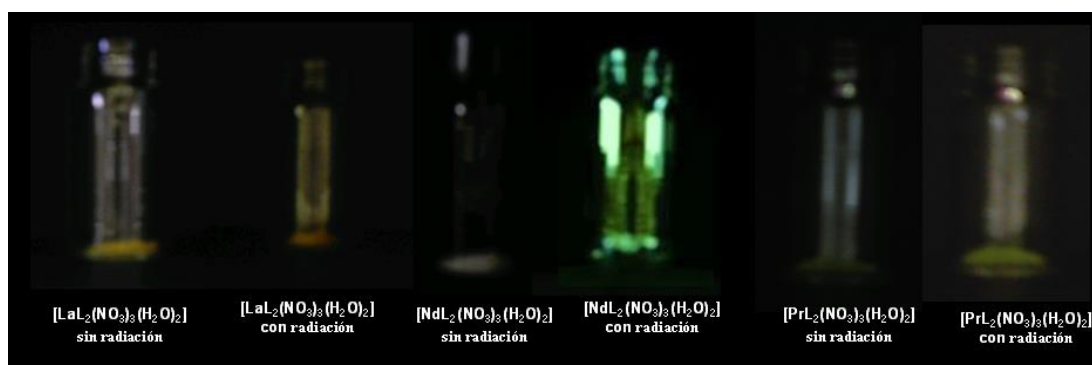
Complejo	Fórmula empírica	Sistema cristalino	Grupo espacial	Dimensiones de celda unitaria (a,b,c, Å)	Volumen, Å <sup>3</sup>
[LaL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> N <sub>5</sub> LaO <sub>19</sub>	Monoclínico	C 2/c	a=20.802, b=9.220 c=22.875 α=90.0°, β=103.683° γ=90.0°	4263.2
[NdL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> N <sub>5</sub> NdO <sub>19</sub>	Monoclínico	P2 <sub>1</sub>	a=20.613, b=9.205 c=22.581 α=90.0°, β=103.822° γ=90.0°	4161.0
[PrL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> N <sub>5</sub> PrO <sub>19</sub>	Monoclínico	C 2/c	a=20.682, b=9.222 c=22.712 α=90.0°, β=103.720° γ=90.0°	4208.2

Los datos cristalográficos obtenidos confirman que los tres complejos se encuentran en relación M:L 1:2, presentan geometría de un antiprisma cuadrado biapuntado<sup>[50]</sup>, con número de coordinación de 10, en donde los iones metálicos se encuentran coordinados, cada uno, con 2 oxígenos de cada uno de los 3 nitratos, 1 oxígeno del carbonilo de cada una de las 2 moléculas de L, así como también a un oxígeno de cada una de 2 moléculas de agua (**Figuras 15 a, b y c**). Estos resultados van de acuerdo a lo propuesto en el análisis elemental y espectrometría de masas e IR.

### 3.3 Estudio de las Propiedades Fotoluminiscentes a los Complejos

Al hacer incidir radiación UV de 254 y 366nm sobre los complejos de La(III), Nd(III) y Pr(III) con **L** en estado sólido y en disolución se observó, que al irradiar a una longitud de onda de 366nm los compuestos emitieron luz con tonalidades distintas mostradas en ausencia de radiación.

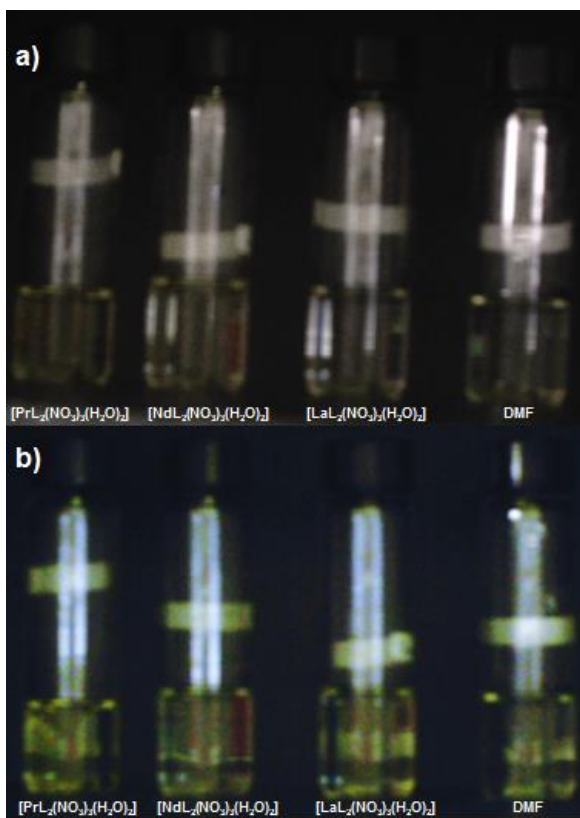
En la **Figura 16** se muestran los complejos en estado sólido, antes y después de incidir radiación UV (366nm), en dónde se pueden apreciar diferencias. Se observa que el complejo de La(III) emite luz de color amarillo intenso, y en ausencia de radiación presenta un color amarillo tenue, el de Nd(III), emite luz verde muy intensa, distinto al violeta opaco que presenta sin exponerse a la radiación y el de Pr(III) mostró la emisión de luz amarillo brillante diferente a la observada en ausencia de radiación (amarillo tenue). Con estos resultados, se sugiere que los complejos, en estado sólido, emiten en la región visible del espectro electromagnético.



**Figura 16.** Fotografías de los complejos en presencia y ausencia de radiación UV, a  $\lambda=366\text{nm}$ .

En la **Figura 17**, se muestra una fotografía de las disoluciones de los complejos en presencia y ausencia de radiación UV (366nm), así como del disolvente (DMF). Se puede observar que los tres complejos emiten coloración diferente cuando se les hace incidir radiación, comparada con la que muestran en ausencia de la misma.

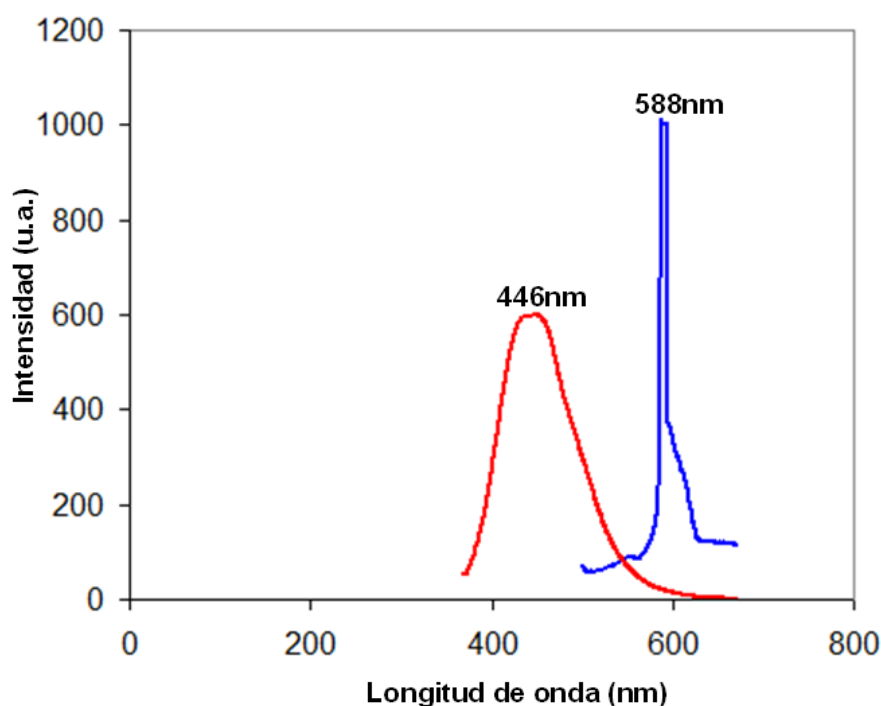
Teniendo en cuenta estos resultados, se pensó que la DMF reforzaría las propiedades fotoluminiscentes de los complejos mostradas en estado sólido, sin embargo, como se verá más adelante (al final de la presente sección), mediante el análisis de los espectros de excitación-emisión de las disoluciones de los tres complejos, se comprobó que no fue así, pues contrario a lo que se esperaba, el disolvente ocasiona la emisión a menores longitudes de onda y con una gran disminución en la intensidad de los picos.



**Figura 17.** Disoluciones de los complejos  $[\text{LaL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{NdL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  y  $[\text{PrL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  comparadas con el disolvente *N,N*-dimetilformamida, a) sin luz UV y b) con luz UV de 366nm.

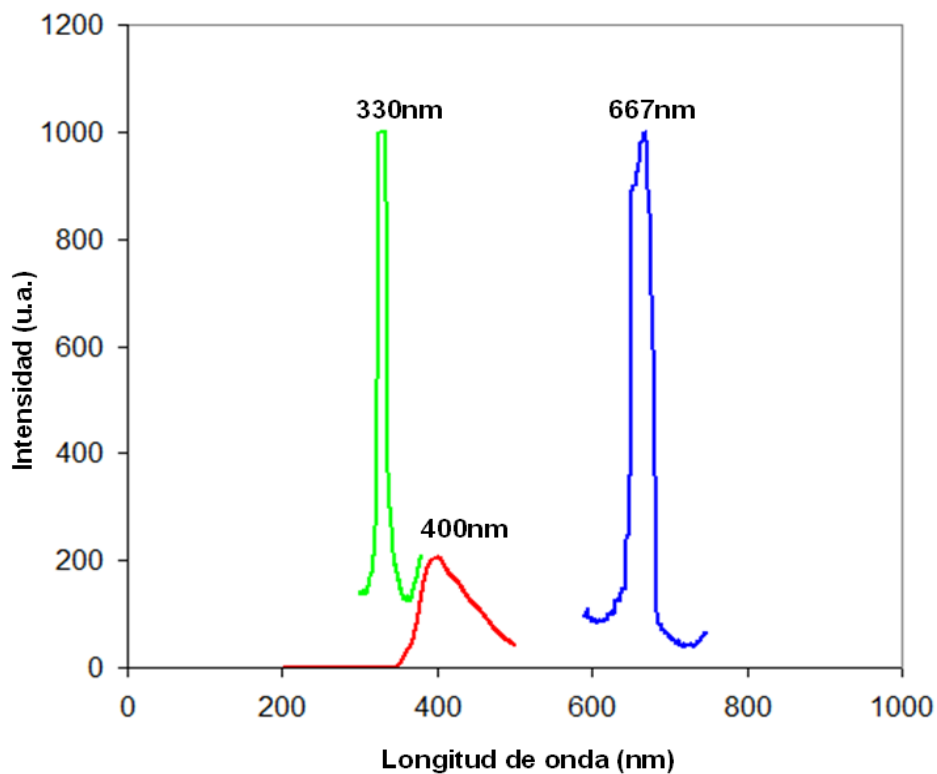
En la **Figura 18**, se muestran los espectros de emisión de **L** tanto en estado sólido como en disolución en DMF, los cuales se excitaron con radiación de 350nm, observándose en ambas situaciones desplazamiento de Stokes hacia el visible, (en sólido a  $\lambda_{\text{em}}=588\text{nm}$  y en disolución a  $\lambda_{\text{em}}=446\text{nm}$ ), comportamiento esperado en un ligante cuyas característica es funcionar como antena colectora de luz en el complejo, debido a las transiciones  $\pi-\pi^*$  que ocurren al momento de absorber radiación, en este caso, UV, para que al complejar al ion lantánido, este finalmente emita la energía desplazada a mayores longitudes de onda<sup>[8,10]</sup>.

El mayor desplazamiento de Stokes en el caso de **L** en estado sólido que en disolución, se puede explicar, a que el disolvente puede tomar parte de la radiación UV, haciendo que se pierda dicha energía de manera no radiativa y que en lugar de promover las transiciones  $\pi-\pi^*$ , la energía se gaste en la vibración de las moléculas de la DMF, lo cual desfavorece la luminiscencia.



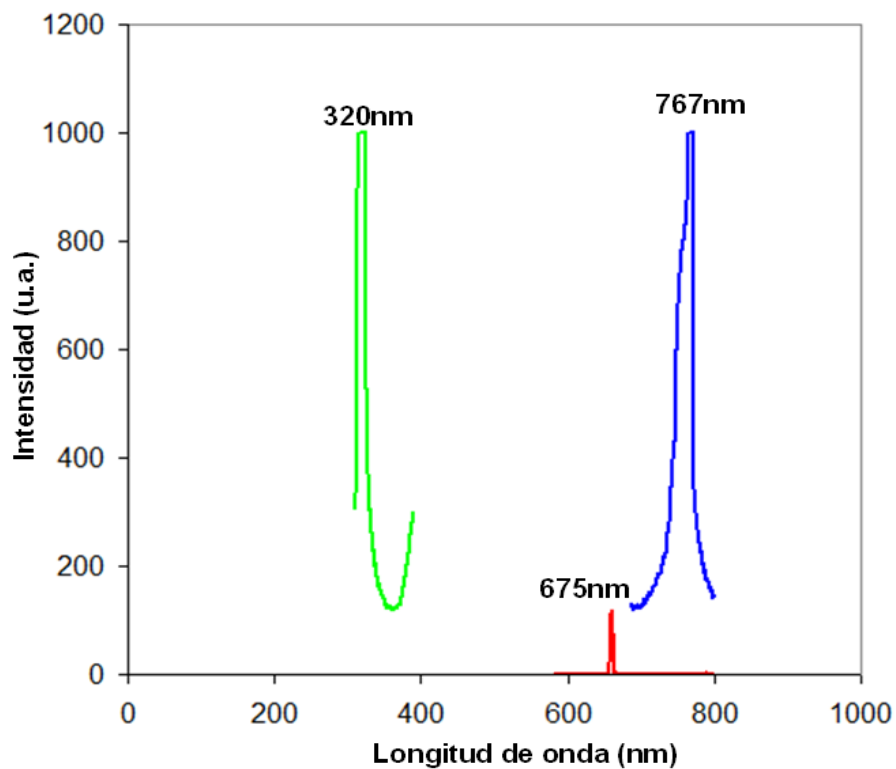
**Figura 18.** Espectro de emisión de **L** en disolución en *N,N*-dimetilformamida (línea roja) y en estado sólido (línea azul). ( $\lambda_{exc}=350\text{nm}$ ).

Con respecto al comportamiento de los complejos, el de La(III) mostró una emisión a mayor longitud de onda en estado sólido ( $\lambda_{em}=667\text{nm}$ ) que en disolución ( $\lambda_{em}=400\text{nm}$ ), en ambos caso se excitaron con radiación de 330nm. En la **Figura 19** se aprecia tanto el espectro de excitación como los de emisión, donde se muestra que en sólido emitió a mayor longitud de onda en la región del visible y con mayor intensidad.

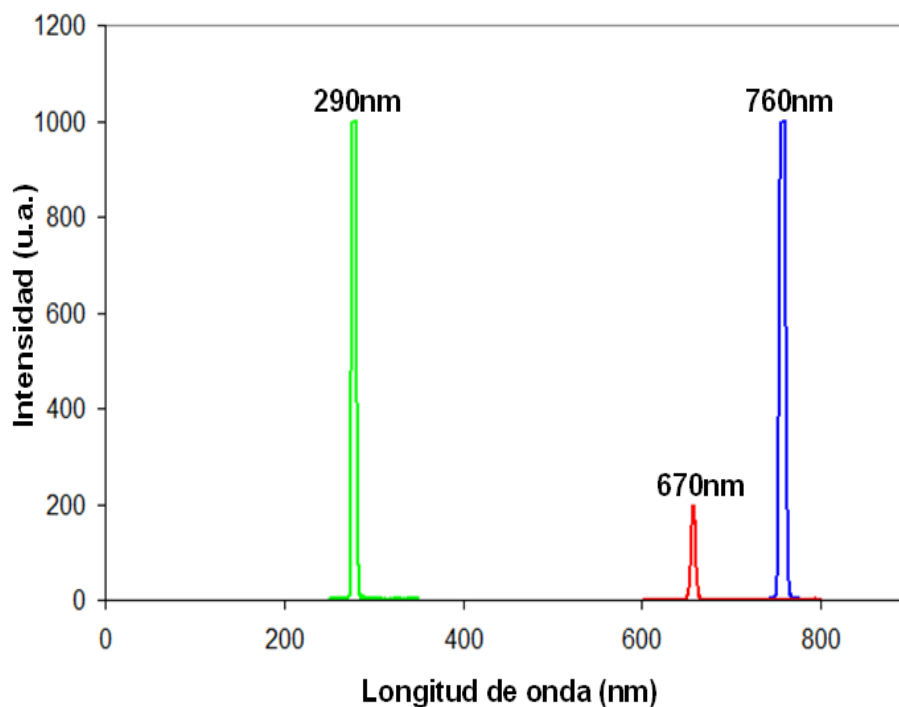


**Figura 19.** Espectros de excitación (línea verde), emisión en disolución (línea roja) y emisión en estado sólido (línea azul) de  $[\text{LaL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\lambda_{\text{exc}}=330\text{nm}$ ).

Al igual que el complejo de La(III), los de Nd(III) y Pr(III) emitieron en la región del visible, presentándose de igual manera, a mayor longitud de onda en estado sólido que en disolución y con mayor intensidad en la luminiscencia, tal y como se observa en las **Figuras 20 y 21**.



**Figura 20.** Espectros de excitación (línea verde), emisión en disolución (línea roja) y emisión en estado sólido (línea azul) de  $[\text{NdL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\lambda_{\text{exc}}=320\text{nm}$ ).



**Figura 21.** Espectros de excitación (línea verde), emisión en disolución (línea roja) y emisión en estado sólido (línea azul) de  $[\text{PrL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\lambda_{\text{exc}}=290\text{nm}$ ).

Con base al análisis de los espectros de excitación y emisión, se observa que en todos los casos, la emisión de los complejos se da en el visible, asimismo, en estado sólido se aprecia mayor intensidad y mayor desplazamiento de Stokes: 337nm para el complejo de La(III) ( $\lambda_{exc}= 330\text{nm}$ ,  $\lambda_{em}= 667\text{nm}$ ), 447nm para el de Nd(III) ( $\lambda_{exc}= 320\text{nm}$ ,  $\lambda_{em}= 767\text{nm}$ ) y 430nm para el de Pr(III) ( $\lambda_{exc}= 290\text{nm}$ ,  $\lambda_{em}= 760\text{nm}$ ). Estos resultados son congruentes con lo observado cuando fueron irradiados con luz UV.

El mayor desplazamiento de Stokes en los complejos en estado sólido, indica mayor eficacia en la relajación vibracional, cuando toma lugar una transición electrónica, lo que ocasiona que la banda de luminiscencia se desplace a mayores longitudes de onda respecto a la banda de absorción para cada complejo, contrario a lo que sucedería con un desplazamiento anti-Stokes, ya que en los espectros se observaría traslapo en las energías de excitación y emisión, o la presencia de bandas de emisión, a longitud de onda menores que las correspondientes a las de absorción<sup>[51]</sup> .

Una de las razones por la cuál los complejos en estado sólido exhiben mejores resultados en la emisión, (por presentarse, tanto a mayores longitudes de onda como con mayor intensidad) se puede deber, como se mencionó anteriormente, a la posible competencia que existe entre el ligante L y el disolvente, al momento de absorber radiación cuando se presenta el efecto antena, lo que provoca pérdida de energía no radiativa por vibración de las moléculas del disolvente y en consecuencia, la luminiscencia se ve disminuida.

La tendencia en el comportamiento de los complejos en cuanto a sus propiedades fotoluminescentes es la esperada,  $\text{Nd(III)} > \text{Pr(III)} > \text{La(III)}$ , teniendo en cuenta que al disminuir la longitud del enlace  $\text{O-Ln}^{\text{III}}$ , (correspondiente a los oxígenos en los grupos carbonilo),  $\text{Nd(III)}$  (2.583 Å),  $\text{Pr(III)}$  (2.610 Å) y  $\text{La(III)}$  (2.642 Å), disminuye la distancia que hay entre el metal y el ligante lo que favorece que la transferencia de energía entre **L** y el metal se de con mayor eficiencia.

### 3.4 Preparación de las Películas

El método sol-gel, permitió obtener películas de sílica amorfa de una manera relativamente sencilla, este método mostró entre otras, las siguientes ventajas frente al método convencional: menor gasto de energía y la obtención de películas transparentes, principal característica del método.

Se llevaron a cabo 8 experimentos identificados como se menciona en la **Tabla 1** (sección 2.5 del capítulo de metodología). En los experimentos 1A y 1B, la solución sol-gel se observó de un color transparente, mientras que los experimentos realizados con la incorporación de los complejos de  $\text{La(III)}$ ,  $\text{Nd(III)}$  y  $\text{Pr(III)}$  en estado sólido (2A, 3A y 4A respectivamente) mostraron cierta turbidez mientras se disolvió el complejo, y un poco menos turbios los experimentos que corresponden a los experimentos donde se incorporaron los complejos  $\text{La(III)}$ ,  $\text{Nd(III)}$  y  $\text{Pr(III)}$  en disolución (2B, 3B y 4B

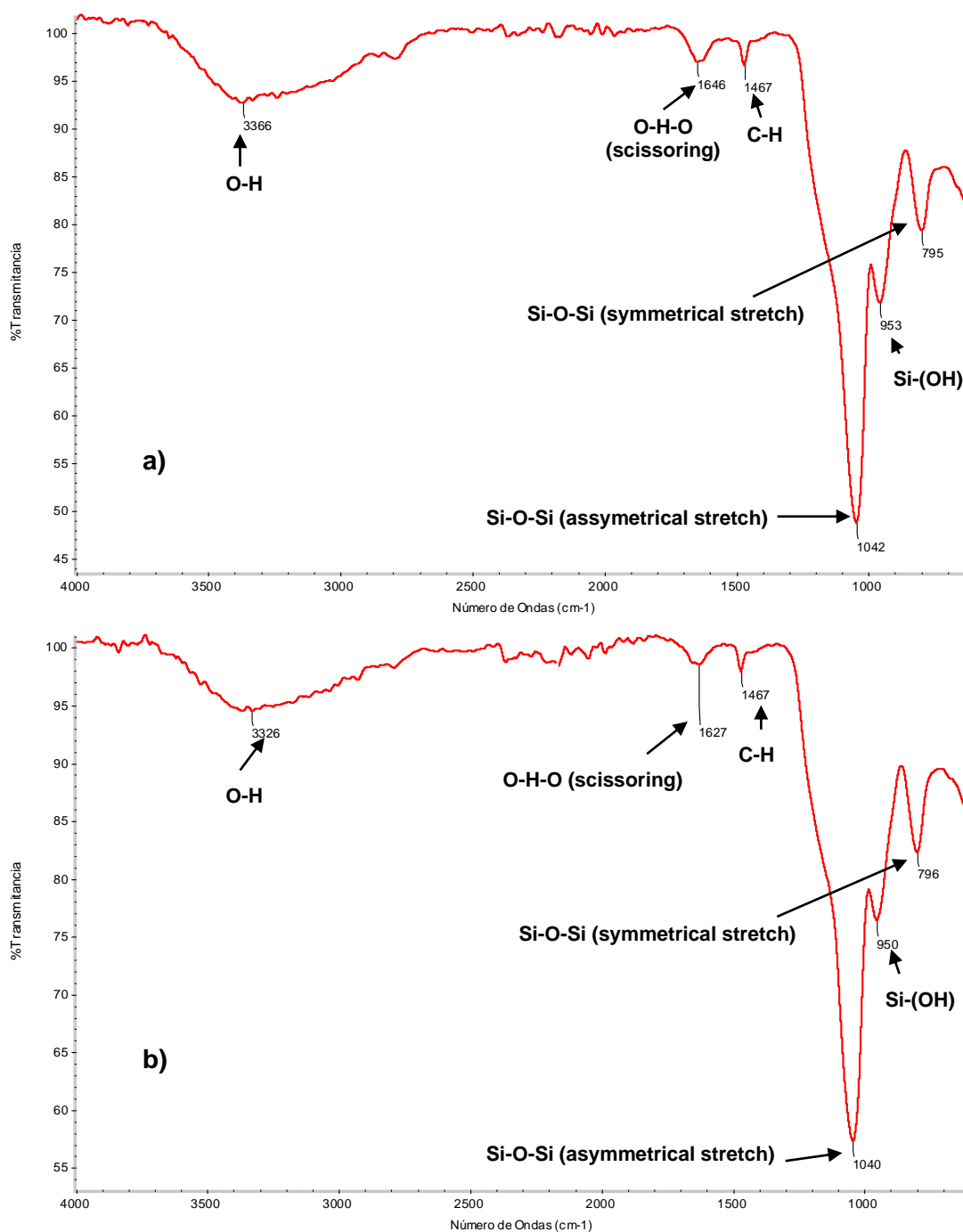
respectivamente), debido probablemente a que los complejos ya se encontraban disueltos en la DMF. Una vez realizadas las películas de los experimentos listados en la **Tabla 1**, se observó que presentaron tal y como se esperaba, homogeneidad y transparencia, por lo que el método de preparación mediante método sol-gel resultó apropiado.

#### 3.4.1 Caracterización de las Películas

La caracterización de las películas se realizó mediante espectroscopía de infrarrojo, microscopía electrónica de barrido y difracción de Rayos X de polvos.

#### 3.4.2 Espectroscopia de Infrarrojo

Se obtuvieron espectros IR de la sílica preparada de cada uno de los experimentos de la **Tabla 1**. En la **Figura 22** se muestran los espectros de la SiO<sub>2</sub> pura (experimento 1A) comparado con el espectro de la SiO<sub>2</sub> en el disolvente, DMF (SiO<sub>2</sub>-DMF experimento 1B).



**Figura 22.** Espectro IR de a)  $\text{SiO}_2$  del experimento 1A y b)  $\text{SiO}_2\text{-DMF}$  del experimento 1B.

Tanto el espectro de la  $\text{SiO}_2$  como el de la  $\text{SiO}_2\text{-DMF}$  resultaron similares, la diferencia es que en el caso del espectro de  $\text{SiO}_2\text{-DMF}$ , las bandas se aprecian a menores frecuencias, (excepto la señal correspondiente

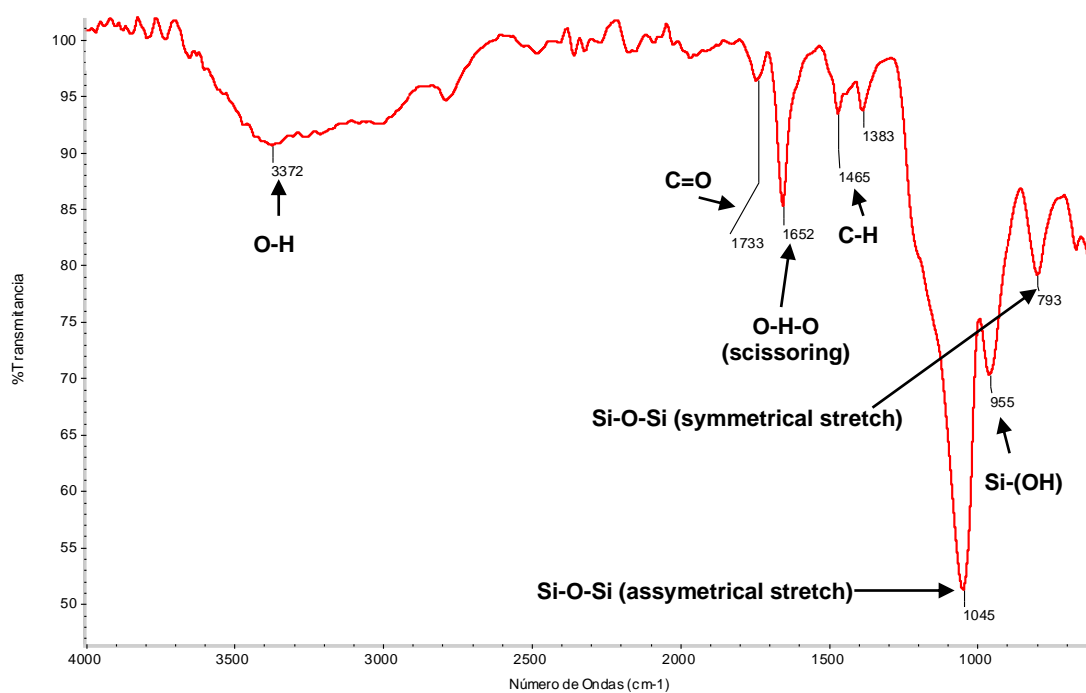
al estiramiento simétrico Si-O-Si), lo que sugiere la interacción de la sílica con el disolvente.

Ambos presentan las bandas de absorción características para la sílica amorfa, tal y como se reporta en literatura<sup>[52]</sup>. Tomando como ejemplo la **Figura 22a**, se aprecia la señal debida al estiramiento simétrico del átomo de O a lo largo de la línea que bisecta al eje que forma con 2 átomos de Si (movimientos de flexión de enlaces Si-O-Si) en  $795\text{ cm}^{-1}$ , al igual que la banda de absorción a números de onda mas altos ( $1042\text{ cm}^{-1}$ ), asociada a la señal principal en la estructura de  $\text{SiO}_2$  y debida al estiramiento asimétrico del átomo de O hacia atrás y adelante paralelo al eje que lo une con los 2 átomos de Si. Además se aprecia la banda de absorción en  $953\text{ cm}^{-1}$  debida a grupos silanol (Si-OH) y la señal en  $3366\text{ cm}^{-1}$  asociada tanto al agua molecular que permanece atrapada en la red de la sílica como al estiramiento OH de los grupos silanol conferidos por la matriz inorgánica.

A manera de ejemplo en la **Figura 23** se presenta el espectro del complejo de Nd(III) incorporado a la sílica en estado sólido. Comparando los espectros de la  $\text{SiO}_2$  pura (**Figura 22**) con el de la  $\text{SiO}_2$  con complejo, en este último la única señal diferente es la que se presenta en  $1733\text{ cm}^{-1}$  asignada al grupo C=O libre, es decir el que no se encuentra coordinado al metal. No obstante las demás bandas no aparecen, debido probablemente a que se encuentren enmascaradas por las de la sílica, la mayor parte de las señales en los espectros de las películas con los complejos sufrieron desplazamiento

con respecto a la de la sílica pura o en DMF, lo que sugiere la presencia de los complejos en las películas.

En la **Tabla 6**, se da la asignación de las señales principales para los materiales.



**Figura 23.** Espectro IR de SiO<sub>2</sub>- NdL<sub>2</sub>.

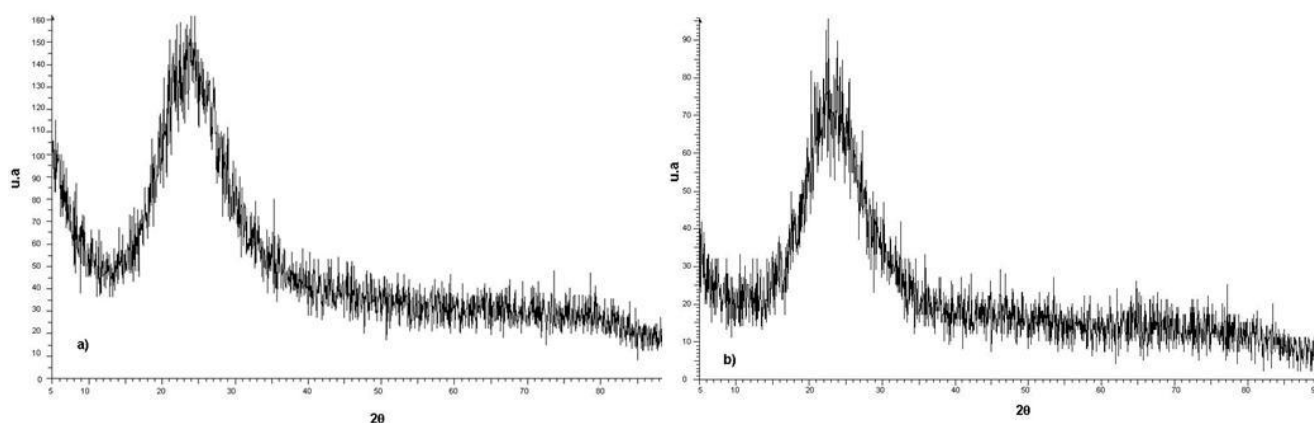
Tabla 6

Resultados del análisis IR de las películas obtenidas en la **Tabla 1**.

PELÍCULAS	GRUPOS FUNCIONALES						
	$\nu$ $\text{cm}^{-1}$ O-H	$\nu$ $\text{cm}^{-1}$ C=O	$\nu$ $\text{cm}^{-1}$ O-H-O	$\nu$ $\text{cm}^{-1}$ C-H	$\nu$ $\text{cm}^{-1}$ Si-O-Si (AS)	$\nu$ $\text{cm}^{-1}$ Si-O-Si (SS)	$\nu$ $\text{cm}^{-1}$ Si-(OH)
SiO <sub>2</sub>	3366	-----	1646	1467	1042	795	953
SiO <sub>2</sub> -DMF	3326	-----	1627	1467	1040	796	950
SiO <sub>2</sub> -[LaL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	3295	1730	1644	1509	1048	793	949
SiO <sub>2</sub> -[LaL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]/DMF	3290	1730	1638	1509	1048	793	949
SiO <sub>2</sub> -[NdL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	3372	1733	1652	1465	1045	793	955
SiO <sub>2</sub> -[NdL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]/DMF	3366	1733	1646	1467	1042	795	953
SiO <sub>2</sub> -[PrL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	3374	1735	1651	1400	1051	794	952
SiO <sub>2</sub> -[PrL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]/DMF	3374	1735	1650	1400	1049	794	952

La SiO<sub>2</sub> pura (experimento 1A) y la SiO<sub>2</sub>-NdL<sub>2</sub> (experimento 3A) fueron estudiados por difracción de rayos X de polvos. En la **Figura 24** se comparan ambos difractogramas, los cuales no muestran diferencia y en ambos se demuestra el carácter amorfo. Presentan la máxima señal en  $2\theta$  aproximadamente a  $25^\circ$ , los cuales coinciden con los difractogramas típicos para la sílica con bajo ordenamiento molecular<sup>[53]</sup>, Estos resultados van de acuerdo con lo que se esperaba obtener por método sol-gel, ya que este tipo de sílica tiene como característica distintiva ser altamente inerte, ópticamente transparente y contar con temperaturas de fundido relativamente altas, propiedades convenientes para emplear las películas en las aplicaciones

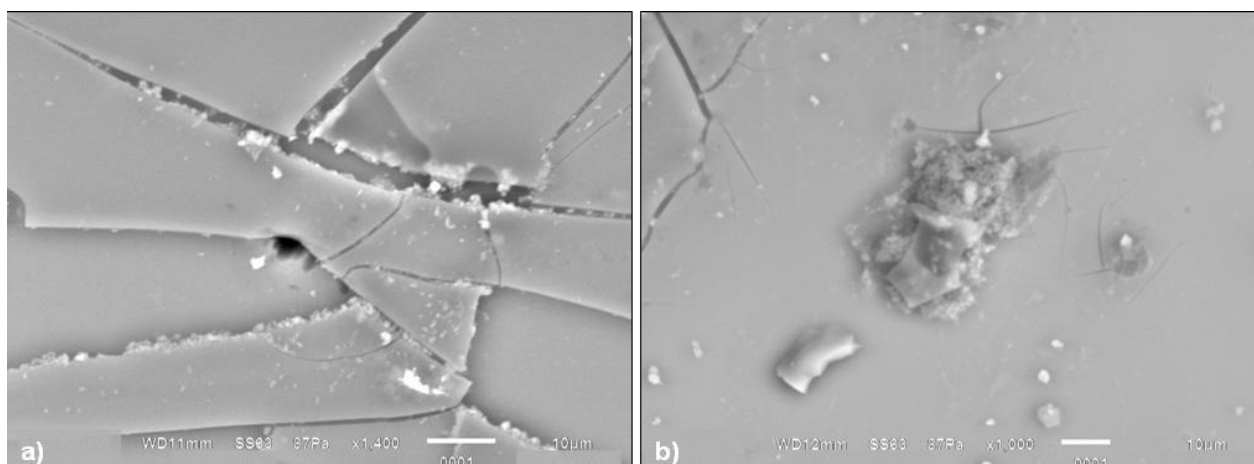
descritas en la introducción, dentro de las cuales destacan las fotoluminiscentes y ópticas<sup>[52]</sup>.



**Figura 24.** Difractograma de a)  $\text{SiO}_2$  y de b)  $\text{SiO}_2\text{-NdL}_2$ .

### 3.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido

El estudio por microscopía electrónica de barrido fue llevado a cabo para estudiar la morfología de las películas. En la **Figura 25**, se muestran las micrografías de las películas obtenidas en los experimentos 1A y 3A, correspondientes a la película de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{SiO}_2\text{-NdL}_2$  respectivamente. En las imágenes, se aprecia la diferencia existente entre las dos películas, observando un alto nivel de agregación (**Figura 25b**) causado por la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos silanol de la matriz de sílica y las partículas del complejo.

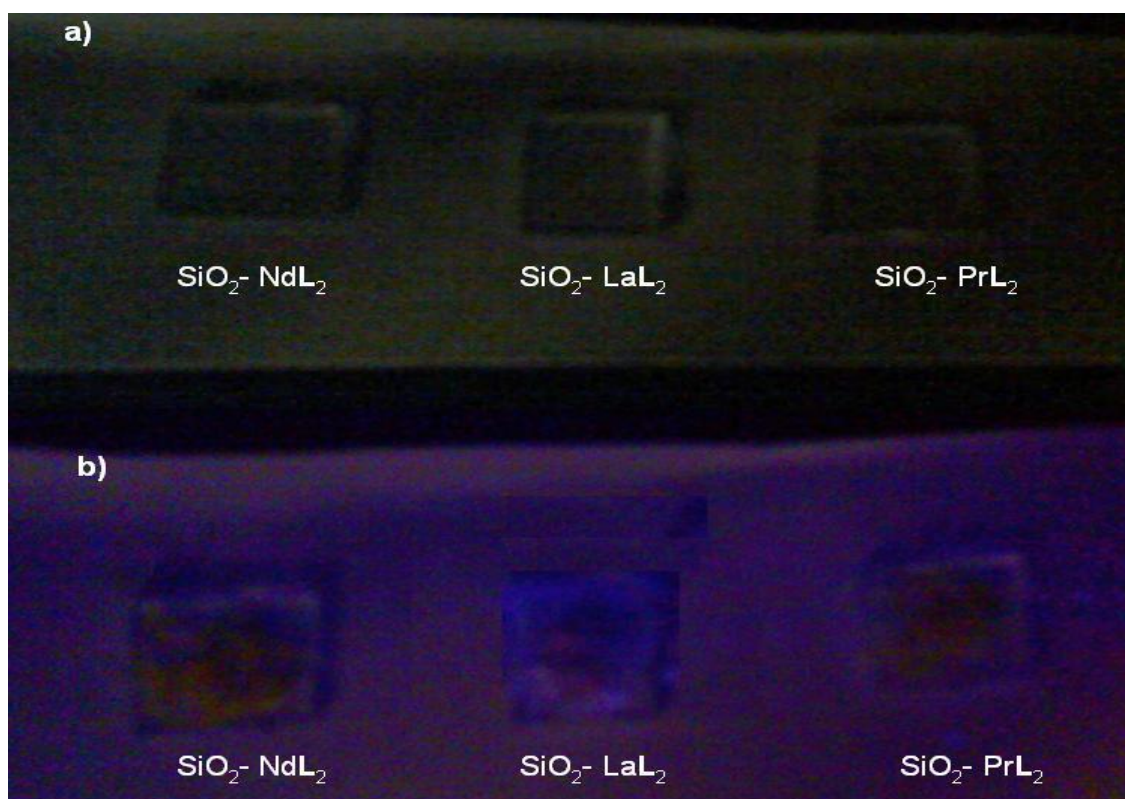


**Figura 25.** Micrografía SEM de a) película de SiO<sub>2</sub> y b) película de SiO<sub>2</sub>-NdL<sub>2</sub>.

### 3.5 Estudio de Propiedades Fotoluminiscentes de las Películas.

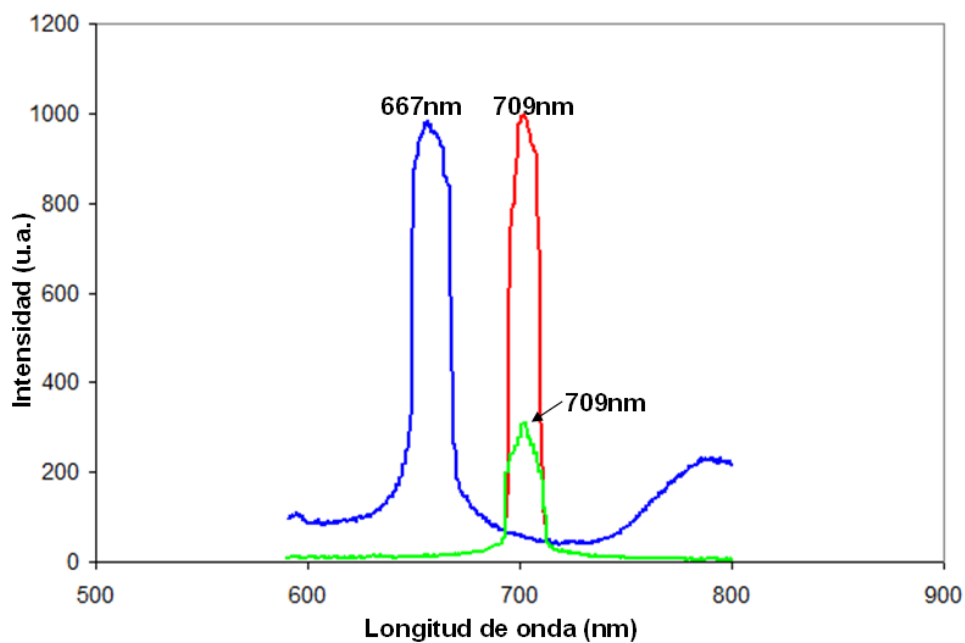
Al incidir radiación UV de 366nm sobre las películas de los tres complejos preparadas con la incorporación de estos en estado sólido, se observó que emitieron luz con tonalidad distinta a las mostradas en ausencia de dicha radiación. Las películas preparadas a partir de la disolución de cada uno de los complejos, no mostraron emisión de luz.

En la **Figura 26** se aprecian las películas de los complejos bajo radiación de 366nm y en ausencia de ella, en donde se observan diferencias en el color de emisión, dando de color amarillo-naranja para las películas de SiO<sub>2</sub>-NdL<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>-PrL<sub>2</sub> y verde para la de SiO<sub>2</sub>-LaL<sub>2</sub>.



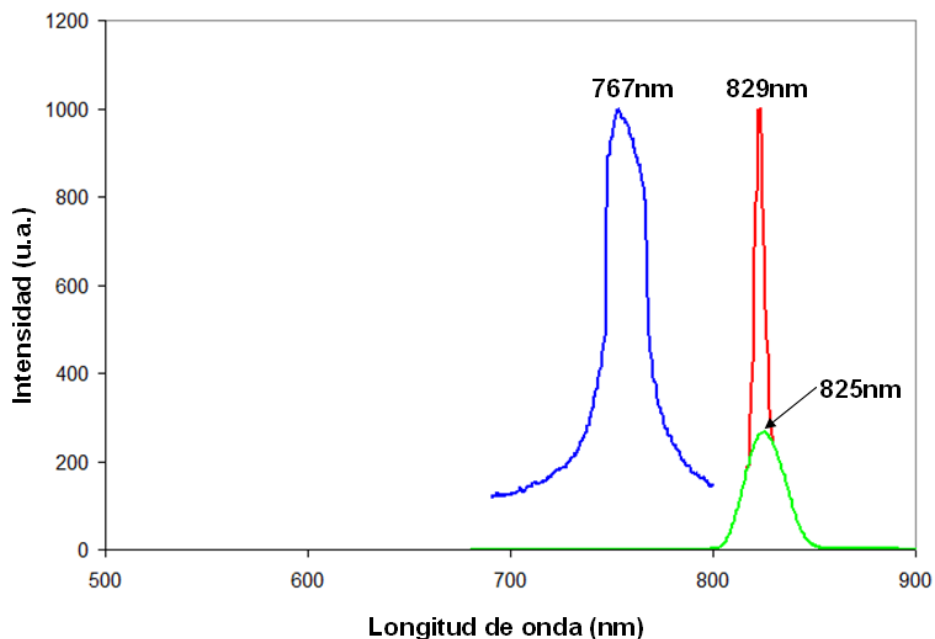
**Figura 26.** Fotografía de las películas de SiO<sub>2</sub>-NdL<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-LaL<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>-PrL<sub>2</sub> a) sin luz UV, b) con luz UV de 366nm.

La película SiO<sub>2</sub>-LaL<sub>2</sub> (experimento 2A) exhibió una banda de emisión a igual longitud de onda ( $\lambda_{em}$ = 709nm) que la película SiO<sub>2</sub>-LaL<sub>2</sub>/DMF, pero de mayor intensidad, tal y como se observa en la **Figura 27**. También se muestra para fines de comparación el espectro de emisión del complejo solo en estado sólido ( $\lambda_{em}$ = 667nm), en donde se puede apreciar que las propiedades fotoluminiscentes se ven favorecidas en las películas, debido a que la emisión se dio a mayor longitud de onda, lo cual refleja un mayor rendimiento cuántico en la luminiscencia<sup>[51]</sup>.



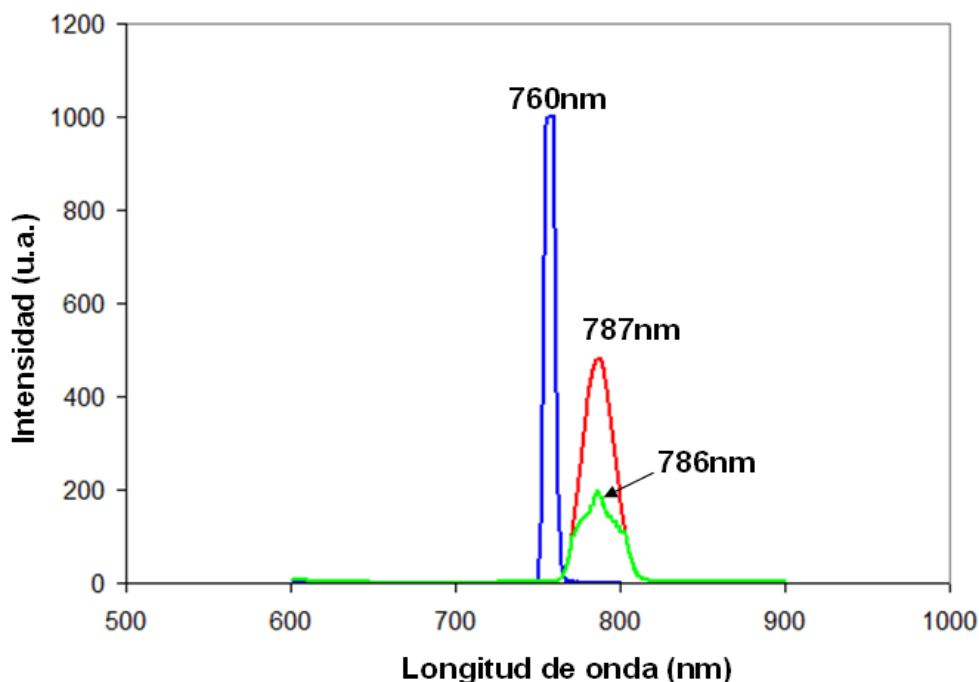
**Figura 27.** Espectros de emisión de  $[\text{LaL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (línea azul,  $\lambda_{\text{exc}}=330\text{nm}$ ),  $\text{SiO}_2\text{-LaL}_2$  (línea roja) y  $\text{SiO}_2\text{-LaL}_2/\text{DMF}$  (línea verde) ( $\lambda_{\text{exc}}=350\text{nm}$ ).

En los espectros de emisión realizados a las películas  $\text{SiO}_2\text{-NdL}_2$  ( $\lambda_{\text{em}}=829\text{nm}$ ) y  $\text{SiO}_2\text{-NdL}_2/\text{DMF}$  ( $\lambda_{\text{em}}=825\text{nm}$ ), se observó el pico de emisión con mayor intensidad y ligeramente a mayor longitud de onda para la película con la incorporación del complejo en estado sólido, como se muestra en la **Figura 28**, donde son comparados con el espectro de emisión del complejo  $[\text{NdL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\lambda_{\text{em}}=767\text{nm}$ ).



**Figura 28.** Espectros de emisión de  $[\text{NdL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (línea azul,  $\lambda_{\text{exc}}=320\text{nm}$ ),  $\text{SiO}_2\text{-NdL}_2$  (línea roja) y  $\text{SiO}_2\text{-NdL}_2/\text{DMF}$  (línea verde) ( $\lambda_{\text{exc}}=350\text{nm}$ ).

Al igual que ocurrió con las películas del complejo de Nd(III), la película de  $\text{SiO}_2\text{-PrL}_2$  mostró el pico de emisión a mayor longitud de onda e intensidad ( $\lambda_{\text{em}}=787\text{nm}$ ) que la película de  $\text{SiO}_2\text{-PrL}_2/\text{DMF}$  ( $\lambda_{\text{em}}=786\text{nm}$ ), como se muestra en la **Figura 29**, observando que en las películas se vieron favorecidas las propiedades fotoluminiscentes frente al complejo  $[\text{PrL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\lambda_{\text{em}}=760\text{nm}$ ), debido al corrimiento hacia una mayor longitud de onda en la emisión.



**Figura 29.** Espectros de emisión de [PrL<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (línea azul, λ<sub>exc</sub>=290nm), SiO<sub>2</sub>-PrL<sub>2</sub> (línea roja) y SiO<sub>2</sub>-PrL<sub>2</sub>/DMF (línea verde) (λ<sub>exc</sub>=350nm).

En vista de los resultados obtenidos en los espectros de emisión de las películas, se puede afirmar que las propiedades fotoluminiscentes se vieron favorecidas en las películas preparadas con la incorporación de los complejos tanto en estado sólido como en disolución comparadas con las propiedades que mostraron los complejos por sí solos, ya que la emisión se da mayores longitudes de onda, lo cual se debe muy posiblemente a la rigidez que le confiere la matriz de sílica a las moléculas del complejo, evitando movimientos en las moléculas del mismo, lo que ocasiona una baja probabilidad de que en el proceso fotoluminiscente se pierda la energía en forma no radiativa, principal causante de una disminución en la luminiscencia de un material. Esto reafirma lo observado en los análisis de microscopía electrónica de barrido, donde se observó un alto nivel de agregación debido a

la formación de enlaces de hidrógeno entre la matriz de sílica y las moléculas del complejo, que en el mayor de los casos dichas moléculas también pudieran estar atrapadas por efectos estéricos que actúan en conjunto con fuerzas de Van der Waals.

Particularmente, en las películas con la incorporación de los complejos en estado sólido (películas obtenidas de los experimentos 2A, 3A y 4A) se apreciaron mejores resultados que en las películas obtenidas incorporando el complejo en disolución (de los experimentos 2B, 3B y 4B), debido a que se observa mayor desplazamiento de Stokes e intensidad en el pico de emisión.

Aun y cuando las películas de los complejos de La(III), Nd(III) y Pr(III) emitieron prácticamente a igual longitud de onda cuando se incorporaron a la sílica, tanto en estado sólido como en disolución, en sólido mostraron mayor intensidad, la cual está directamente relacionada a la eficiencia del ligante en pasar la energía absorbida al ion lantánido y al rendimiento cuántico de luminiscencia que resulta por parte del lantánido. Este hecho se puede explicar de igual manera que se realizó para el estudio de la fotoluminiscencia de los complejos sencillos en estado sólido y en disolución, en donde se afirma que el disolvente compite con el ligante **L** al momento de absorber radiación cuando se presenta el efecto antena, lo cual ocasiona que se pierda energía de manera no radiativa por vibración de las moléculas del disolvente, trayendo consigo una disminución en la luminiscencia.

Otra posible causa, es que al calentar las placas, prácticamente el disolvente DMF se haya evaporado casi en su totalidad de las películas, resultando por ello las bandas de emisión sin mucha diferencia comparadas con las películas preparadas con los complejos en estado sólido. La menor intensidad, probablemente se deba a la menor proporción de los complejos en las películas.

## **CAPÍTULO 4**

### **CONCLUSIONES**

1. Mediante difracción de Rayos X de monocristal se comprobó que los complejos de La(III) , Nd(III) y Pr(III) presentan la fórmula molecular  $[Ln^{III} L_2(NO_3)_3(H_2O)_2]$ , que son isoestructurales, con número de coordinación de 10.
2. Los complejos  $[LaL_2(NO_3)_3(H_2O)_2]$ ,  $[NdL_2(NO_3)_3(H_2O)_2]$  y  $[PrL_2(NO_3)_3(H_2O)_2]$  presentan propiedades fotoluminiscentes, ya que de acuerdo a los espectros emiten en la región del visible a  $\lambda_{em}=667nm$ ,  $\lambda_{em}=767nm$  y  $\lambda_{em}=760$  respectivamente. Las propiedades resultaron mejor para los complejos en estado sólido que en disolución, presentando desplazamientos de Stokes de 337, 447 y 470nm respectivamente.
3. La longitud del enlace O-Ln<sup>III</sup> en los complejos, Nd(III) (2.583 Å), Pr(III) (2.610 Å) y La(III) (2.642 Å), resultó determinante para el comportamiento de los mismos, con respecto a sus propiedades fotoluminiscentes, ya que a menor longitud de enlace, la emisión se da a mayor longitud de onda, quedando en el siguiente orden Nd(III) > Pr(III) > La(III).
4. Del análisis de los espectros de emisión se establece que las propiedades fotoluminiscentes se vieron intensificadas en las películas frente a las mostradas por los complejos puros.

5. La preparación de películas con la incorporación de los 3 complejos a una matriz de sílica, produjo eficientes materiales emisores de luz visible.
6. Las películas preparadas con la incorporación del complejo en estado sólido presentan mejores resultados en la fotoluminiscencia frente a las preparadas con la incorporación del complejo en disolución.
7. Se obtuvieron películas homogéneas y transparentes con potencial aplicación para materiales ópticos.
8. Los espectros de IR sugieren la incorporación de los complejos en la matriz de sílica.

## RECOMENDACIONES

Continuar con el estudio de las propiedades fotoluminiscentes en las películas para observar como afecta la variación de distintos factores, como por ejemplo, el grosor de la película, el pH para la obtención de la sílica, la concentración de los complejos dentro de la sílica y la temperatura del tratamiento térmico a las películas. Lo anterior con el fin de poder determinar el tipo de luminiscencia que presentan estos nuevos materiales, así como su desgaste en cuanto a la propiedad fotoluminiscente con respecto al tiempo una vez preparados.

Además, es de gran interés realizar la excitación tanto de los complejos como de las películas en la región visible, para establecer la posible emisión en el infrarrojo cercano, para lo cual es necesario contar con un fotomultiplicador integrado al espectrofotómetro de luminiscencia que sea sensible a dicha región.

## REFERENCIAS

- [1] Sastri, V.; Bünzli, J-C. Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes. *Elsevier B. V. Ed. 1*, ISBN 0444 51010 9, **2003**.
- [2] Bünzli, J-C. Benefiting from the Unique Properties of Lanthanide Ions. *Acc. Chem. Res.*, vol. 39, no. 1, p. 53-61, **2006**.
- [3] Liu, F.; Carlos, D.; Ferreira, R. Photoluminescent Porous Alginate Hybrids Materials Containing Lanthanide Ions. *Biomacromolecules*, vol. 9, no. 7, p. 1945-1950, **2008**.
- [4] Jia, G.; Law, G.; Wong, K. Synthesis, Cristal Structures, and Luminescence of Organic-Lanhanide Complexes with Nicotinate and Isonicotinate Ligands. *Inorg. Chem.*, vol. 47, no. 20, p. 9431-9438, **2008**.
- [5] Shavaleev, N.; Moorcraft, L. Visible- Light Sensitization of Near-Infrared Luminescence from Yb(III), Nd(III) and Er(III) Complexes of 3,6-bis(2-pyridyl)tetrazine. *Chem Eur. J.* vol. 9, no. 21, p. 5283- 5291, **2003**.
- [6] Lehn, J. M. Perspectives in Supramoleular Chemistry-From Molecular Recognition Towards Molecular Information Processing and Self Organization. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* no. 29, p. 304-1319, **1990**.
- [7] Oxley, D.; Walters, L.; Copenhafer, E. Mono-and Terfluorene Oligomers as Versatile Sensitizers for the Luminescent  $\text{Eu}^{3+}$  Cation. *Inorg. Chem.* vol. 48, no. 14, p. 6332-6334, **2009**.
- [8] Cotton, S. Lanthanide and Actinide Chemistry. *Ed. Jhon Wiley & Sons*, ISBN 9-78-0-470-01006-8, **2006**.
- [9] Galaup, Ch.; Azéma, J.; Tisnès, P. Luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  Complexes of Two Macrobicyclic Ligands Derived from a Tetralactam Ring and Chromophoric Antenna. *Helvetica Chimica Acta.* vol. 85, **2002**.
- [10] Fernández, M. Síntesis, Propiedades y Aplicaciones de Complejos Metálicos con Nuevos Receptores Macroyclicos. Universidad de Santiago de Compostela. Tesis doctoral, **2006**.
- [11] Mameri, S.; Ziessel, R. Lanthanide/ ATP Interaction in Water Mediated by Luminescent Hemispherical-Shaped Complexes. *Inorg. Chem. Communication*, vol. 43, no. 6, p. 1819- 1821, **2003**.

- [12] Burton, B.; Faulkner, S. Synthesis and Luminescence Properties of Lanthanide Complexes Incorporating a Hydralazine-Derived Chromophore." *Dalton transactions*, no. 1, p. 146- 149, **2005**.
- [13] Driesen, K.; Binnemans, Koen. Near- Infrared Luminescence of Lanthanide Calcein and Lanthanide Dipicolinate Complexes Doped into a Silica- Peg Hybrid Material." *Chem. Mater.* vol. 16, no. 8, p. 1531- 1535, **2004**.
- [14] Klier, K.; Miller, A. Luminescence of Intraporous Cerium(III) Complexes in Alkyl Sulfonic Mesoporous Silica. *Chem. Mater.* vol. 20, no.4, p. 1359-1366, **2008**.
- [15] Tiseanu, C.; Kumke, M. Photoluminescence Response of Terbium-Exchanged MFI- Type Materials to Si/Al Ratio, Texture, and Hydration State. *J. Phys. Chem.* vol. 110, no. 51, p. 25707-25715, **2006**.
- [16] Brun, N.; Julián-López, B.; Hasseman, P. Eu<sup>3+</sup> @ Organo-Si(HIPE) Macro-Mesocellular Hybrids Foams Generation: Syntheses, Characterizations, and Photonics Properties. *Chem. Mater.* vol. 20, no. 22, p. 7117-7129, **2008**.
- [17] Sun, L.; Zhang, H. Near-Infrared Emission from Novel Tris(8-hidroxyquinolate)lanthanide(III) Complexes-Functionalized Mesoporous SBA-15. *Langmuir.* vol. 24, no. 10, p. 5500-5507, **2008**.
- [18] Li, Y.; Yan, B.; Yang, H. Construction, Characterization, and Photoluminescence of Mesoporous Hybrids Containing Europium(III) Complexes Covalently Bonded to SBA-15 Directly Functionalized by Modified  $\beta$ -Diketone. *J. Phys. Chem.* vol. 112, no. 10, p. 3959-3968, **2008**.
- [19] Picot, A.; D'Aléo, A.; Beldeck, P. Long-Lived Two-Photon Excited Luminescence of Water-Soluble Europium Complex: Applications in Biological Imaging Using Two-Photon Scanning Microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* vol. 130, no. 5, p. 1532-1533, **2008**.
- [20] Bassett, A.; Deun, R.; Nockemann, P. Long- Lived Near- Infrared Luminescent Lanthanide Complexes of Imidodiphosphinate "Shell" Ligands." *Inorg. Chem. Communication*, vol. 44, no. 18, p. 6140- 6492, **2005**.
- [21] Rodríguez, R.; Aguilar, M. Usefulness of Ytterbium(III) as Analytical Reagent for Total Sulfite Determination in White Wine Samples. *J. Agric. Food Chem.* vol. 52, no. 26, p. 7777-7781, **2004**.

- [22] Zavaleta, D.; España, A.; Berini, L. Aplicaciones del Láser Nd:YAG en Odontología. *RCOE*, vol. 9, no. 5, p. 539- 545, **2004**.
- [23] Solares, R.; Torres, E.; Bojórquez, F. Uso del Láser de Holmio: YAG en Cirugías Artroscópicas de la Rodilla. *Rev. Mex. Ortop. Traum.* vol. 12, no. 1, p. 8- 11, **1998**.
- [24] Vivo, P. Neodimio, Nd. *QUARK Asociación Curie*. Rev digital, p. 1-5., **2003**.
- [25] Ashby, M.; Ferreira, P.; Schodec, D. Nanomaterials, Nanotechnologies and Design. *Ed. Elsevier Ltd*, ISBN 978-0-7506-8149-0, **2009**.
- [26] De Mello, C. Highly Luminescent Europium(III) Complexes with Naphtoiltrifluoroacetone and Dimethyl Sulphoxide. *Molecular Physics*, vol. 101, no. 7, p. 1037- 1045, **2003**.
- [27] Woods, M.; Woessner, D. Europium(III) Macrocyclic Complexes with Alcohol Pendant Groups as Chemical Exchange Saturation Transfer Agents. *J. Am. Chem. Soc.* vol. 128, no. 31, p. 10155-10162, **2006**.
- [28] Yang, Y.; Alexandratos, S. Affinity of Polymer- Supported Reagents for Lanthanides as a Function of Donor Atom Polarizability. *Ind. Eng. Chem. Res.* vol. 48, no. 13, p. 6173-6187, **2009**.
- [29] González, J.; Pérez, J. Vidrios SiO<sub>2</sub> Nanocompuestos Preparados por Sol-gel: Revisión. *Superficies y Vacío*. vol. 11, p. 1-16, **2000**.
- [30] Nájera, B. Ligandos Macrociclicos Base de Schiff y sus Complejos. Universidad de Sheffield, UK, Tesis doctoral, **1998**.
- [31] Rodríguez, S. Estudio de Complejamiento del Ligante 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina con los Iones de los Metales Lantánidos La(III), Nd(III) y Gd(III). Universidad Autónoma de Nuevo León. Tesis de licenciatura, **2007**.
- [32] Lescop, C.; Luneau, G.; Bussiere, M. Ligand-Centered Near-Infrared Luminescence from Lanthanide Complexes with Chelating Nitronyl Nitroxide Free Radicals. *Inorg. Chem.* vol. 39, no. 17, p. 3740- 3741, **2000**.
- [33] Li, Y.; Zheng, K.; Liu, X.; Zou, Q.; Guo, C.; Lu, Z. Crystal Structures and Magnetic and Luminescent Properties of a Series of Homodinuclear Lanthanide Complexes with 4- Cyanobenzoic Ligand. *Inorg. Chem.* vol. 45, no. 16, p. 6308- 6316, **2006**.
- [34] Oueslati, I.; Ferreira, R.; Baleizao, C. Calix[4]azacrowns as Novel Molecular Scaffolds for the Generation of Visible and Near-Infrared Lanthanide Luminescence. *Inorg. Chem.* vol. 45, no. 6, p. 2652- 2660, **2006**.

- [35] Dias, A.; Viswanathan, S. Eu(III) and Tb(III) Luminescence Sensitized by Thiophenyl-Derivatized Nitrobenzoate Antennas. *Inorg. Chem.* vol. 45, no. 25, p. 10138- 10146, **2006**.
- [36] Nockeman, P.; Yuan, Y.; Lunstroot, K. Rare-Earth Complexes of Ferrocene-Containing Ligands: Visible-Light Excitable Luminescent Materials. *Inorg. Chem.* vol. 46, no. 13, p. 5302- 5309, **2007**.
- [37] Cheng, P.; Wang, H.; Zhao, B. Syntheses, Structures, and Photoluminescence of One-Dimensional Lanthanide Coordination Polymers with 2,4,6-Pyridinetricarboxylic Acid. *Crystal Growth & Design.* vol. 7, no. 9, p. 1851- 1857, **2007**.
- [38] Long, D.; Bianconi, P. A Catalytic System for Ethylene Polymerization Based on Group III and Lanthanide Complexes of Tris(pyrazolyl)borate Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* vol. 118, no. 49, p. 12453- 12454, **1996**.
- [39] Bekiari, V., Pistolis, G.; Lianos P. Intensely Luminescent Materials Obtained by Combining Lanthanide Ions, 2,2'-Bipyridine, and Poly(ethylene glycol) in Various Fluid or Solid Environments. *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 11, p. 3189- 3195, **1999**.
- [40] Binnemans, K.; Leanerts, P.; Mulens, J. Films of Highly Luminescent Lanthanide Complexes Covalently Linked to an Organic-Inorganic Hybrid Material via 2-Substituted Imidazo[4,5-f]-1,10-phenanthroline Groups. *Chem. Mater.* vol. 17, no. 20, p. 5194- 5201, **2005**.
- [41] Trindade, T.; Soares- Santos, P.; Nogueira, H. Novel Lanthanide Luminescent Materials Based on Complexes of 3-Hydroxypicolinic Acid and Silica Nanoparticles. *Chem. Mater.* vol. 15, no. 1, p. 100- 108, **2003**.
- [42] Klonkowski, A.; Lis, S.; Pietraszkiewicz, M. Luminescence Properties of Materials with Eu(III) Complexes: Role of Ligand, Coligand, Anion, and Matrix. *Chem. Mater.* vol. 15, no. 3, p. 656- 663, **2003**.
- [43] Driesen, K.; Binnemans, Koen. Near- Infrared Luminescence of Lanthanide Calcein and Lanthanide Dipicolinate Complexes Doped into a Silica- Peg Hybrid Material. *Chem. Mater.* vol. 16, no. 8, p. 1531- 1535, **2004**.
- [44] DeOliveira, E.; Nei, C.; Serra, O. Antenna Effect in Highly Luminescent Eu<sup>3+</sup> Anchored in Hexagonal Mesoporous Sílica. *Chem. Mater.* **2007**.
- [45] Yan, B.; Lu, H. Lanthanide-Centered Covalently Bonded Hybrids through Sulfide Linkage: Molecular Assembly, Physical Characterization, and Photoluminescence. *Inorg. Chem.* vol. 47, no. 13, p. 5601-5611, **2008**.

- [46] Yan, B.; Wang, Q.; Ma, D. Molecular Construction, Characterization, and Photophysical Properties of Supramolecular Lanthanide-Calix[4]arene Covalently Bonded Hybrid Systems. *Inorg. Chem.* vol. 48, no. 1, p. 36-44, **2009**.
- [47] Quici, S.; Scalera, Ch. Highly Photoluminescent Silica Layers Doped with Efficient Eu(III) and Tb(III) Antenna Complexes. *Chem. Mater.* vol. xxx, no. Xx, p. A-I, **2009**.
- [48] Morrison, R.; Boyd, R. Química Orgánica; ed. 5, *Addison-Wesley Iberoamericana*, ISBN 0-201-62932-1, **1996**.
- [49] Mallavia, R.; Martínez, D. Plículas Fluorescentes Azules Basadas en Derivados de poli-2,7-fluorenofenilideno. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* vol. 43, no. 2, p. 327-330, **2004**.
- [50] Tang, X.; Dou, W. Crystal Structure of  $[CeL(NO_3)] \cdot CHCl_3$ ,  $H_2L=1,8$ -Bis[2-(2-hydroxyphenylideneimino)phenoxy]-3,6-dioxaoctane. *Anal. Sci.* vol. xxx, no.xx, p. 83-84, **2008**.
- [51] Salanin, M.; Rieckensky, V. Luminescence of Molecules and Crystals. *Cambridge International Science Publishing*, ISBN 9781898326335, **1995**.
- [52] Araujo, C.; Ortega, C.; Ponce, S. Análisis de las Reacciones de Hidrólisis y Condensación en Muestras de Sílica Xerogeles Usando Espectroscopía Infrarroja. *Rev. Mex. Fís.* vol. 6, p. 593-597, **2000**.
- [53] Sáenz, M.; Báez, C.; Díaz, J. Estudio de las Variables de Reacción en la Síntesis de Sílica Gel Adsorbente. *Revista Ingeniería e Investigación.* vol. 27, no.2, p. 44-50, **2007**.