



Trabajo Fin de Máster

**Síntesis y
caracterización de
compuestos
luminiscentes de iones 4f**

**Synthesis and
characterization of
luminescent compounds
of 4f ions**

**Joaquín Gabriel Sanchiz Suárez
Beatriz Gil Hernández**

Dpto. de Química

Gabriela Brito Santos

La Laguna 7/06/2019

Joaquín Sanchiz Suárez, Catedrático de Universidad y Beatriz Gil Hernández, Ayudante Doctor, ambos profesores del Departamento de Química de la Universidad de La Laguna como tutores del Trabajo de Fin de Máster de la estudiante de Máster Oficial en Química Gabriela Brito Santos.

Certificamos que el trabajo titulado “**Síntesis y Caracterización de Compuestos Luminiscentes de Iones 4f**” ha sido realizado bajo nuestra supervisión y autorizamos su presentación para la obtención del Título de Master en Química por la Universidad de La Laguna.

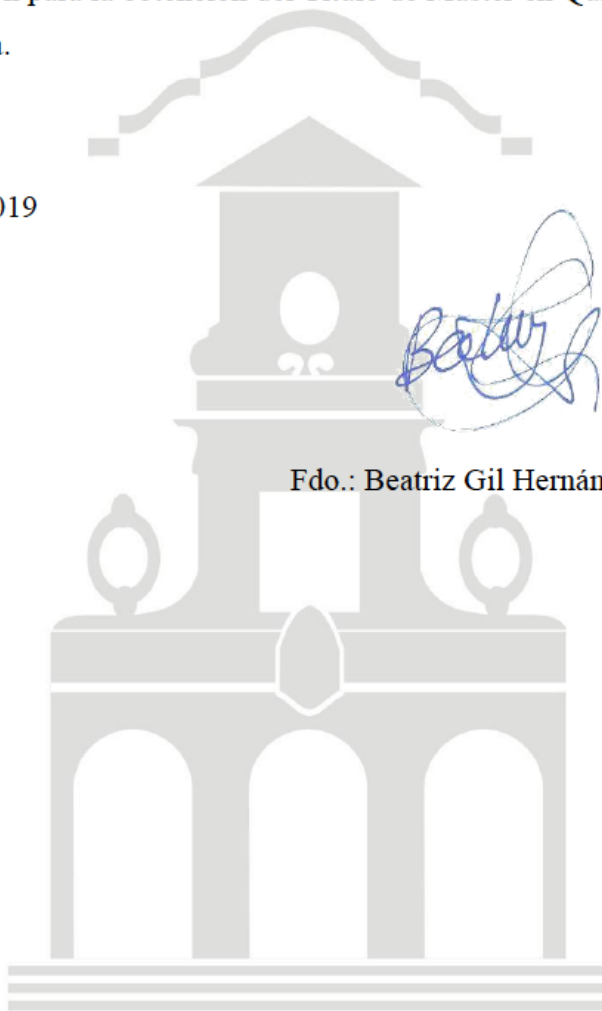
La Laguna a 7 de junio de 2019



Fdo.: Joaquín Sanchiz



Fdo.: Beatriz Gil Hernández



ÍNDICE:

Abstract.....4

Introducción.....6

Metodología.....16

Experimental.....25

Resultados y discusión.....32

Conclusiones.....69

Bibliografía.....71

Agradecimientos.....75

1. ABSTRACT

En este trabajo, se han estudiado los mecanismos de luminiscencia de down-shifting y up-conversion. Para el estudio de down-shifting, se sintetizaron complejos formados por iones lantánidos, como Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} y Er^{3+} , y ligandos orgánicos como sensibilizadores. Para el estudio de up-conversion, se prepararon nanopartículas de NaYF_4 dopadas con Yb^{3+} , Er^{3+} y Tm^{3+} . Los compuestos se caracterizaron por análisis elemental, espectrometría de masas, espectros IR, difracción de rayos X de polvo y monocristal, SEM, absorción UV-Vis, emisiones y tiempos de vida. Las síntesis se llevaron a cabo con un rendimiento superior al 80%. Los resultados de los análisis elementales han sido buenos, y la estructura cristalina se pudo resolver para algunos complejos con uno de los ligandos. Además, el estudio de los patrones de difracción de polvos mostró que los complejos de cada familia eran isoestructurales. Para los up-converters, las imágenes de SEM mostraron que la morfología de las nanopartículas era la esperada. Las propiedades de luminiscencia de los complejos de iones lantánidos revelaron una transferencia de energía altamente eficiente de la antena a los iones Ln^{3+} . Los tiempos de vida medidos fueron del orden de μs para todos los complejos, siendo el τ de los complejos Eu (III) significativamente mayor que el resto.

In this work, the luminescence mechanisms of down-shifting and up-conversion have been studied. For such a purpose, complexes formed by lanthanide ions, such as Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} and Er^{3+} , with organic ligands as sensitizers were synthesized for the down-shifting studies. For the up-conversion study, NaYF_4 nanoparticles doped with Yb^{3+} , Er^{3+} and Tm^{3+} were prepared. The compounds were characterized by elemental analyses, mass spectrometry, IR spectra, simple crystal and powder X-ray diffraction, SEM, UV-Vis absorption, emission and lifetimes. The syntheses were carried out with a yield higher than 80%. The results of elemental analyses have been good, and the crystal structure could be solved for some complexes with one of the ligands. Furthermore, the study of powder diffraction patterns showed that the complexes of each family were isostructural. For the up-converters, the SEM images showed that the morphology of the nanoparticles was as expected. The luminescence properties of the lanthanide complexes revealed a highly efficient energy transfer from the antenna to the

Ln^{3+} ions. Lifetimes measured were of the order of μs for all the complexes, being τ of the Eu (III) complexes significantly greater than the rest.

2. INTRODUCCIÓN

2.1 Iones Lantánidos

Los iones lantánidos¹ tienen propiedades magnéticas y luminiscentes características que les proporcionan numerosas aplicaciones en muchos campos, entre ellos la biomedicina, donde pueden actuar como marcadores o para la obtención de imágenes (*Ashis K. Patra, 2016*). También pueden ser utilizados en diferentes dispositivos fotovoltaicos, especialmente los iones capaces de emitir en el rango visible del espectro, como el Eu(III), el Tb(III), el Er(III) y el Tm(III) (*J. Sanchiz, 2018; H. Li, 2018*), mientras que aquellos iones que emiten en el infrarrojo cercano (NIR), como Nd(III), Er(III) e Yb(III), tienen aplicaciones en el campo de las telecomunicaciones, concretamente en la fibra óptica a modo de repetidores (*M. Ramos Silva, 2013; Pedro S. Pereira da Silva, 2013*). Además, las tierras raras también son utilizadas en tintas para billetes, pantallas planas (*D. Y. Zhao, 2007*), sensores, materiales magnéticos (imanes de neodimio) o como superconductores, entre otras cosas.

El principal objetivo de este trabajo es estudiar los mecanismos de luminiscencia a través de la síntesis y caracterización de los complejos down-shifters [Ln(tta)₃pyz] y [Ln(tta)₃bath], donde Ln = Nd(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III) y Yb(III), y las nanopartículas up-converters de NaYF₄:Yb,Ln, donde Ln = Er(III) y Tm(III). Mediante la caracterización de dichos complejos y la realización de medidas experimentales para estudiar sus propiedades, principalmente las estructurales, de absorción y de emisión (luminiscencia). Se utilizarán las técnicas trabajadas durante el Máster en Química, profundizando así en su aprendizaje.

Centrándonos en las propiedades de luminiscencia, vemos que estas tienen su origen en la particular configuración electrónica de los elementos del grupo de los lantánidos, las cuales van desde [Xe]4f⁰5d¹6s² en el La, hasta [Xe]4f¹⁴5d¹6s² en el Lu, especialmente la

¹ La IUPAC recomienda el término lantanoide, parecido al lantano, para designar a los elementos del 58, cerio, al 71, lutecio, en lugar del término lantánido. Considera que la terminación -ide (en inglés) no es adecuada para un elemento puesto que es la terminación propia de un anión como chloride o nitride (cloruro y nitrato). Sin embargo, el término lantanoide es muy poco utilizado.

de los iones Ln(III), donde Ln puede ser cualquier elemento entre el Lantano y el Lutecio, poseen una configuración electrónica que va llenando el orbital 4f desde la configuración $4f^0$ del La(III) hasta la configuración $4f^{14}$ del Lu(III). Dado el carácter interno de los orbitales 4f, en su progresivo llenado se produce la contracción lantánida; es decir, estos electrones producen un apantallamiento débil y se da un aumento de la carga nuclear efectiva que tiene como resultado una contracción en el radio iónico. Además, el carácter interno de los orbitales 4f proporciona unas propiedades luminiscentes características y diferentes de las propiedades de los iones de las series d. Las transiciones responsables de la luminiscencia son del tipo f-f desde un estado excitado a uno fundamental. Los iones lantánidos tienen poca interacción con los orbitales de los ligandos en los complejos debido al apantallamiento que sufren los electrones de valencia por parte de los electrones $5s^2$ y $5p^6$, por lo que no aparece desdoblamiento de los orbitales por efecto del campo de los ligandos (que sí es importante en los metales de la serie 3d). Como consecuencia, los iones en el entorno molecular se comportan como iones libres (aproximación del ion libre), y esto se traduce en espectros de emisión con señales en forma de picos finos y muy poco afectadas por la presencia de los ligandos (*C. E. Housecroft, 2006; P. W. Atkins, 1999*).

Otra característica de los lantánidos es que presentan un acoplamiento spín-órbita importante. Para conocer el término fundamental aplicamos el acoplamiento de Russell-Saunders que nos dice que el valor de J para el estado fundamental viene dado por $J = (L-S)$ si la capa está menos que semillena y $J = (L+S)$ si está más que semillena (*C. E. Housecroft, 2006*). El término se expresa como $^{(2S+1)}L_J$. De esta forma, en el caso del Eu^{3+} ($4f^6$) tendríamos que $n = 4$, $l = 3$, $m_l = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$ donde tenemos que la capa está menos que semillena.

m_l	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
	↑	↑	↑	↑	↑	↑	

Por tanto $L = +3+2+1+0-1-2 = 3$, $S = 6 \cdot \frac{1}{2} = 3$, lo que corresponde a un estado F, y como la capa no llega a estar semillena tenemos que el nivel de menor energía es el que tiene un valor de $J = L-S = 0$. Esto nos da un término fundamental de 7F_0 para el Eu (III), aunque también tendremos posibles valores de J desde $J = L-S = 0$ hasta $J = L+S = 6$ que nos da todos los niveles del término 7F_J . De esta forma se obtienen los términos de los estados fundamentales del resto de iones Ln (III) que podemos ver en la figura 2.1.

En este diagrama de Dieke también se resaltan los principales estados excitados que producen transiciones hasta el estado fundamental de todos los iones lantánidos.

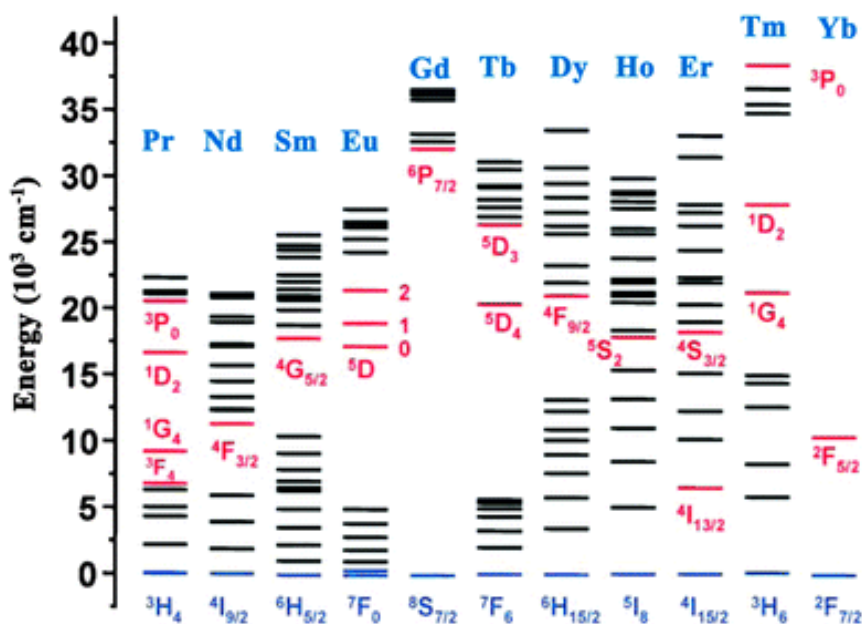


Figura 2.1 Diagrama de Dieke para los iones Ln(III)

En este trabajo, nos centraremos en estudiar las propiedades luminiscentes de algunos de los iones Ln(III), concretamente del neodimio, europio, gadolinio, terbio, erbio, tulio e yterbio, de los cuales encontramos algunas de sus características en la tabla 1.

Elemento	Z	Conf. electrónica	Masa atómica (u)	P. fusión (°C)	P. ebullición (°C)
Nd	60	[Xe]6s ² 4f ⁴	144,240	1024	3100
Eu	63	[Xe]6s ² 4f ⁷	151,964	826	1527
Gd	64	[Xe]6s ² 4f ⁸	157,250	1312	3250
Tb	65	[Xe]6s ² 4f ⁹	158,925	1360	3041
Er	68	[Xe]6s ² 4f ¹²	167,259	1522	2863
Tm	69	[Xe]6s ² 4f ¹³	168,934	1545	1947
Yb	70	[Xe]6s ² 4f ¹⁴	173,040	824	1194

Tabla 1 Principales datos de los elementos del grupo de los lantánidos de interés.

- Neodimio:

El Neodimio (Nd) es un metal de color plateado amarillento que fue descubierto en 1885 por Carl Auer von Welsbach y se aisló por primera vez en 1925. Se trata de una de

las tierras raras más reactivas que oscurece rápidamente al contacto con el aire formando un óxido. En la naturaleza compone en un 18% el metal de Misch. Su isótopo más conocido es el ^{142}Nd , aunque en la naturaleza existen 5 isótopos estables y dos isótopos radiactivos.

El neodimio se ioniza dando lugar al Nd^{3+} como ion más estable. Este ion posee una configuración $4f^3$ y al igual que el resto de lantánidos produce luminiscencia debido a las transiciones f-f, y su emisión aparece en el infrarrojo cercano (NIR). Debido a esto es utilizado en la producción de láseres como por ejemplo el Nd:YAG usado en odontología y medicina.

- Europio

El europio (Eu) es un metal de aspecto plateado que fue descubierto en 1890 y aislado por primera vez en 1901 por el químico francés Eugène Demarçay, quien le dio el nombre debido al continente europeo. Este metal es el más reactivo del grupo de las tierras raras, tiene una gran maleabilidad y es sumamente dúctil, aunque bajo ciertas condiciones puede ser tan duro como el plomo. En la naturaleza se encuentra principalmente en dos formas isotópicas estables, el ^{153}Eu (52%) y el ^{151}Eu (48%), aunque se han obtenido hasta 17 isótopos diferentes de este elemento.

Este elemento forma compuestos con sus iones Eu(II) y Eu(III), siendo este último el más estable y el responsable de la luminiscencia de este metal, al igual que ocurre para el resto de lantánidos (la ionización más allá del estado de oxidación 3+ no es posible en muchos casos desde el punto de vista energético). El ion Eu^{3+} tiene una configuración electrónica de $4f^6$ que permite las transiciones f-f que dan lugar a la luminiscencia, produciendo una fuerte emisión en el visible, donde el pico de mayor intensidad aparece a 612 nm, dando lugar a un color rojo intenso.

-Gadolinio:

El Gadolinio (Gd) es un metal de color blanco-plateado, maleable y dúctil, que solo se encuentra en la naturaleza en forma iónica. Se encontró por primera vez en el mineral de la gadolinita y fue aislado en 1886 por el químico Paul Émile Lecoq de Boisbaudran. El Gd tiene una temperatura de Curie de 292K, por lo que su magnetismo depende de la temperatura. Además, tiene un efecto magnetocalórico (experimenta cambios de temperatura al ser expuesto a un campo magnético variable), lo que le proporciona

aplicaciones de refrigeración magnética a nivel industrial y científico. También tiene usos médicos como contraste en la resonancia magnética nuclear.

El gadolinio (III) tiene una configuración electrónica de $4f^7$ (7 e^- desapareados), con una diferencia de energía bastante grande entre su estado fundamental y su primer estado excitado, lo que provoca que sea muy difícil observar su luminiscencia.

- Terbio

El terbio (Tb) es un metal de color blanco con brillo plateado que fue descubierto el 1843 por el químico sueco Gustaf Mosander, y aislado por primera vez en 1905 por Georges Urbain. Es un sólido maleable, dúctil y lo suficientemente blando como para ser cortado con un cuchillo. Existen dos formas alotrópicas. El Tb no se encuentra en estado libre en la naturaleza sino contenido en diversos minerales como la cerita, la gadolinita o la monazita. Es un elemento de las tierras raras relativamente estable en el aire. En la naturaleza se encuentra un isótopo estable, el ^{159}Tb , aunque se han registrado otros 33 radioisótopos, con tiempos de vida media que van desde los 180 años hasta menos de unos 24 segundos.

El terbio, al igual que el resto de lantánidos, a excepción del Ce, reacciona con el O_2 de la atmósfera y forma el óxido Tb_2O_3 . La configuración electrónica del ion Tb(III) es $4f^8$, y al igual que el Eu(III) , da lugar a fenómenos de luminiscencia con emisiones en el visible, pero en este caso en el color verde, donde la transición más intensa ocurre a 545 nm.

- Erbio:

El Erbio (Er) es un metal de color plateado que fue descubierto en 1843 por Gustaf Mosander y se aisló por primera vez en 1905, aunque no se pudieron estudiar sus características químicas y físicas hasta 1934. Se trata de un elemento trivalente, maleable y relativamente estable al aire que no se oxida tan rápidamente como otros elementos de las tierras raras. No se encuentra libre en la naturaleza sino formando minerales junto con otros lantánidos. Además, en la naturaleza aparece como mezcla de 6 isótopos estables, y se han caracterizado otros 29 radioisótopos.

El erbio también se ioniza dando lugar al Er^{3+} como ion más estable. Este ion posee una configuración $4f^{11}$ y también produce luminiscencia, pero su emisión aparece en el infrarrojo cercano (NIR), concretamente, a 1550 nm.

-Tulio:

El tulio (Tm) es un metal de color gris-plateado que fue descubierto el 1879 por el químico Per Teodor Cleve. Es un sólido blando, maleable, dúctil. El Tm es el menos abundante de los lantánidos, pero aun así es muy utilizado como fuente de radiación en equipos de rayos-X portátiles y láseres de estado sólido.

El tulio, al igual que el resto de lantánidos, a excepción del Ce, se oxida lentamente con la atmósfera y forma el óxido Tm_2O_3 . La configuración electrónica del ion $Tm(III)$ es $4f^{12}$, y al igual que el $Eu(III)$ y el $Tb(III)$, da lugar a fenómenos de luminiscencia con emisiones en el visible, principalmente en la región del violeta a 480 nm.

- Yterbio:

El Yterbio (Yb) es un metal de color plateado que fue descubierto por el químico suizo Jean Charles Galissard de Marignac en 1878 y se aisló por primera vez en 1907 aunque sus propiedades químicas y físicas no pudieron ser determinadas hasta 1953. Se trata de un elemento de las tierras raras bastante dúctil y maleable, con una conductividad eléctrica similar a la de los metales. Es un lantánido relativamente reactivo, que reacciona lentamente con el agua y se oxida al aire. En la naturaleza se encuentra con otras tierras raras en varios minerales, y aparece compuesto por 7 isótopos estables, aunque se han registrado 27 radioisótopos.

Al igual que para el resto de lantánidos, su ion más estable es el Yb^{3+} con una configuración electrónica de $4f^{13}$. Este ion tiene una intensa emisión en el NIR como ya hemos nombrado anteriormente, al igual que el $Er(III)$, aunque en este caso sólo existe una transición posible cuya emisión aparece a 980 nm.

2.2 Luminiscencia

La luminiscencia es un fenómeno que tiene lugar cuando se produce la excitación de los electrones desde un estado fundamental a otro excitado, para después volver al estado fundamental con emisión de radiación. En los lantánidos las transiciones responsables de este fenómeno son las f-f. La luminiscencia casi siempre ocurre mediante un proceso que se denomina down-shifting, aunque también se puede producir mediante down-conversion o up-conversion. El down-shifting es un proceso en el que se absorbe un fotón de alta energía y se emite otro de menor energía debido a procesos no radiativos entre la absorción y la emisión. Por otra parte, en el down-conversion se absorbe un fotón de alta energía el cual se convierte en la emisión de dos o más fotones de menor

energía que producen una emisión distinta cada uno. El up-conversion sería el proceso contrario al down-conversion ya que en este proceso dos o más fotones de baja energía son absorbidos y se combinan para dar lugar a la emisión de un fotón de mayor energía. En la figura 2.2 podemos ver un esquema de estos tres procesos. La luminiscencia que estudiaremos en este trabajo es consecuencia de procesos de down-shifting y de up-conversion.

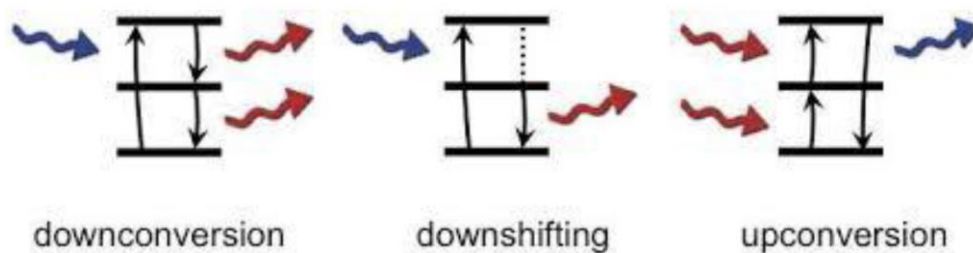


Figura 2.2 Procesos de luminiscencia.

2.3 Down-conversion

Los iones lantánidos no son capaces de absorber fotones de manera eficiente, por lo que para que pueda producirse el proceso de luminiscencia mediante down-shifting se necesita un ligando que actúe como “antena” (Koen Binnemans, 2009). Para la función de antena son muy efectivos los cromóforos orgánicos, los cuales absorben intensamente en la región del espectro del UV, lo cual les permite transferir la energía hasta los estados excitados de los Ln(III) desde donde se produce la luminiscencia (L. Armelao, 2010).

2.3.1 Ligandos para complejos de down-shifting

El ligando 1,10-fenantrolina es un cromóforo muy utilizado en la síntesis de complejos luminiscentes de iones Ln^{3+} puesto que presenta una fuerte absorción en la región del UV que se intensifica al formar los complejos debido al aumento de la rigidez de la estructura. Existen numerosos estudios de síntesis de complejos con los iones Eu^{3+} y Tb^{3+} principalmente, utilizando este ligando o alguno de sus derivados, (Hongshan He, 2017; M. Ramos Silva, 2013; Rodrigo Q. Albuquerque, 2011). Además, tanto la fenantrolina como sus derivados, presentan una transferencia de energía muy eficiente gracias a la rigidez del anillo central y al enlace directo $\text{Ln}^{3+}\text{-N}$, (J. Sanchiz, 2018). En este caso, utilizaremos dos derivados del 1,10-fenantrolina para realizar las síntesis, la

pirazin-2,3-1,10-fenantrolina (pyz) y la 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (bath), cuyas estructuras se encuentran en la figura 2.3.1.

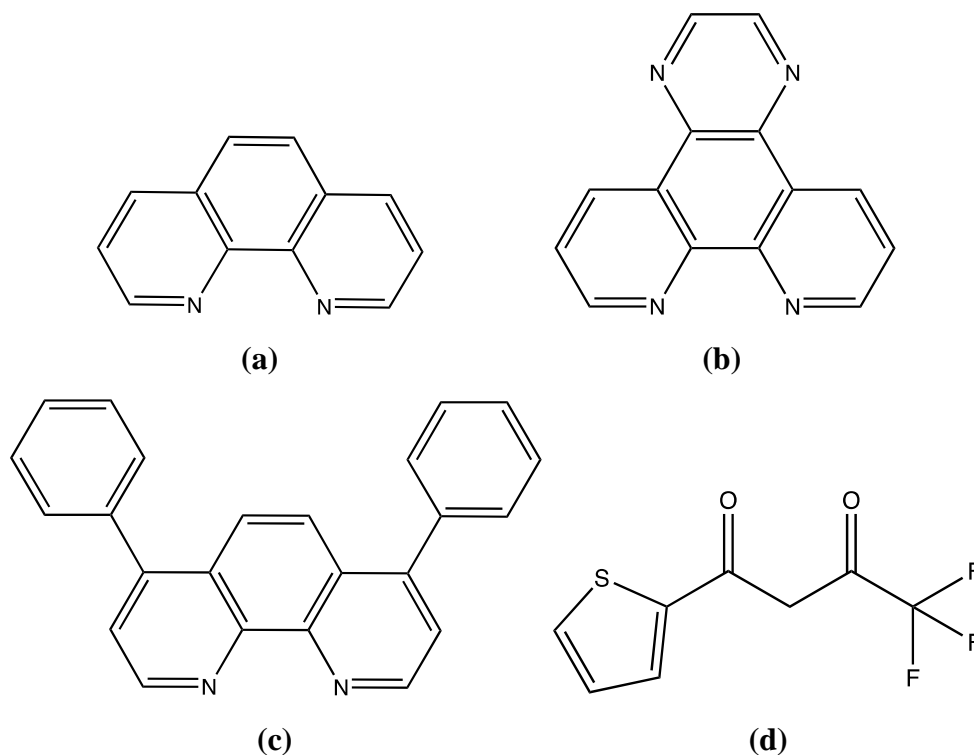


Figura 2.3.1 (a) 1,10-fenantrolina. (b) pirazin-2,3-1,10-fenantrolina. (c) 4,7-difenil-1,10-fenantrolina. (d) Thenoyltrifluoroacetone.

Debido a la neutralidad de los ligandos nombrados anteriormente, los complejos necesitan otro ligando para contrarrestar la carga +3 de los metales. En este caso se ha escogido el ligando thenoyltrifluoroacetone (Htta), cuya estructura se puede ver en la figura 2.3.1 (d). Esta especie se desprotona formando el carbanión representado en la figura 2.3.1 (e). En el complejo, se coordinan tres de estos ligandos de manera que, además de contrarrestar la carga +3, se evita que entren moléculas de agua a la esfera de coordinación, que provocaría que el Ln(III) se pudiese desactivar transfiriendo la energía a modo de energía vibracional a las moléculas de agua y la luminiscencia no tendría lugar. Además, el enlace C-F tiene una energía mayor que el enlace C-H y su frecuencia de vibración es menor que en el caso del hidrógeno, lo cual ayuda a evitar la desactivación de la molécula por procesos no radiativos y que tenga lugar la luminiscencia. También es sabido que las betadictonas como el Htta son capaces de absorber radiación UV y de transferirla a los iones lantánidos de forma eficiente, lo que les hace ser buenos candidatos para la preparación de complejos luminiscentes.

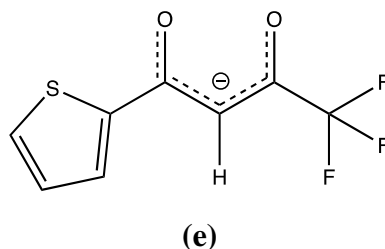


Figura 2.3.1 (e) Thenoyltrifluoroacetate (tta).

2.3.2 Complejos de down-shifting

Los complejos a sintetizar están formados por el ion metálico en cuestión, el derivado de la fenantrolina pyz o bath y las tres moléculas de tta. Sintetizamos dos complejos por cada metal. En la figura 2.3.2 se pueden ver las estructuras condensadas de los complejos que estudiaremos. Al realizar una búsqueda de estos complejos, únicamente se encontró publicada la estructura del complejo $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{pyz}]$ (*F. A. Sigoli, 2018*), para el resto de complejos no se ha publicado la estructura, aunque sí estructuras similares con la fenantrolina como ligando (*Li Yingkui, 2011*).

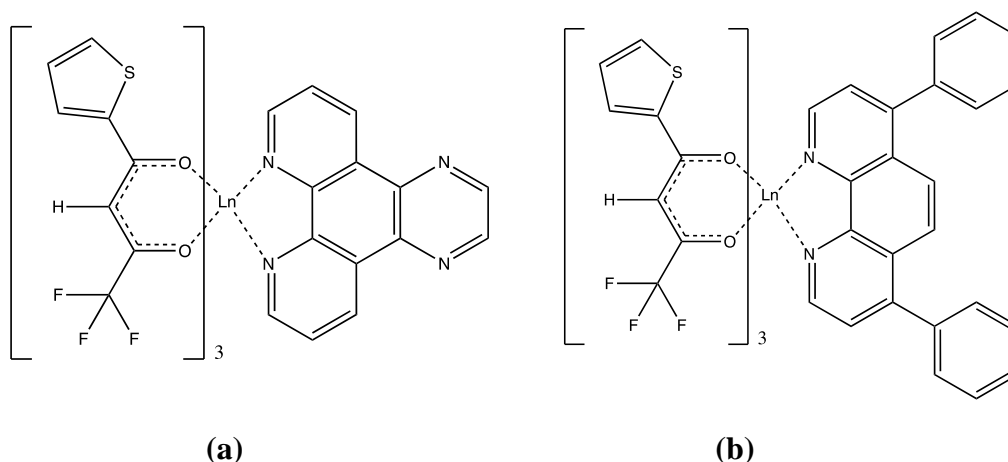


Figura 2.3.2 (a) Complejos $[\text{Ln}(\text{tta})_3\text{pyz}]$. **(b)** Complejos $[\text{Ln}(\text{tta})_3\text{bath}]$.

2.4 Up-conversion

En el caso del mecanismo de up-conversión, resulta difícil encontrar una especie que absorba en la región del infrarrojo cercano de forma más eficiente que el propio ion $\text{Ln}(\text{III})$, siendo el ion lantánido más eficiente para ello el $\text{Yb}(\text{III})$. Su primer estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$ se encuentra a 980 nm. Para estos complejos, se prepara una sal de $\text{Y}(\text{III})$, siendo la más utilizada la $\beta\text{-NaYF}_4$, y se dopa con pequeñas cantidades de $\text{Yb}(\text{III})$ y otro $\text{Ln}(\text{III})$ como Er^{3+} o Tm^{3+} . La red iónica de esta sal (hexagonal, figura 2.4) proporciona las condiciones óptimas para que el Yb^{3+} absorba la radiación. Este ion será el

encargado de transferir la energía hasta los estados excitados del otro ion lantánido presente en la estructura para dar lugar a la luminiscencia.

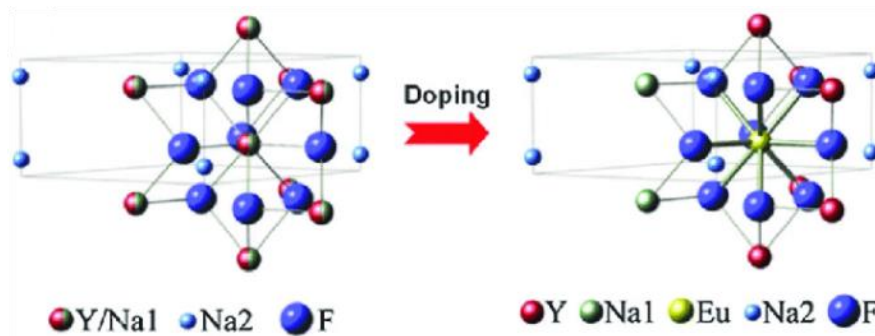


Figura 2.4 Estructura β - NaYF_4 , dopada con Ln(III) (Xueyuan Chen, 2015).

OBJETIVOS:

- Estudiar los mecanismos de luminiscencia de down-shifting y up-conversion, a través de la síntesis de los complejos $[\text{Ln}(\text{tta})_3\text{pyz}]$ y $[\text{Ln}(\text{tta})_3\text{bath}]$ y las nanopartículas de $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Ln}$ respectivamente.
- Caracterizar dichos complejos.
- Realizar medidas experimentales para estudiar sus propiedades. Principalmente difracción RX de polvo y monocristal, análisis elemental, espectroscopía IR y medidas de luminiscencia (absorción y emisión).
- Utilizar las técnicas y los instrumentos estudiadas durante el Máster en Química.

3. METHODS

3.1 Crystallization methods

The crystallization of the compounds was performed by four different methods.

3.1.1 Liquid-vapor diffusion crystallization method

Crystallization by liquid-vapor diffusion is a simple and effective method to obtain single crystals when slow evaporation doesn't work. In this method, there are two solvents separated in different containers, for example, a crystallizer and a glass jar with lid. The solvent in the crystallizer is the one where the compound that we want to crystallize is very soluble, and the solvent in the jar is very volatile and miscible in the other but the compound is not soluble in it. Once the compound is dissolved in the first solvent the crystallization dish is inserted in the glass jar and the lid is closed. Then the second solvent starts to evaporate and diffuse on the other one decreasing the solubility and starting the crystallization.



Figure 3.1.1 Liquid-vapor diffusion method

3.1.2 Simple evaporation crystallization method

Crystallization by simple evaporation method is the basic method to obtain crystals, but it doesn't always work. In this method, the sample is dissolved in a container that can be capped or not. A volatile solvent should be used in which the sample is soluble. Then the solvent starts to evaporate, and when the saturation is reached, the crystallization begins.



Figure 3.1.2 Simple evaporation method

3.1.3 Thermal gradient crystallization method

For this method, we choose a solvent where the product is insoluble at room temperature but dissolves by heating. An H-shaped tube is used in which the product is added on one of the sides, these were dissolved, and the lower part of the tube was started to warm up, in this way the solid product starts to dissolve and diffuse through the solution until reaching the horizontal area of the tube that is at a lower temperature, giving rise to the crystallization of the product.



Figure 3.1.3 Thermal gradient method

3.1.4 Gel diffusion crystallization method

This method consists of growing the crystals by control of the diffusion. The crystalline solid is formed by reaction between two reagents which meet in the interface, but at a

speed slow enough so that crystals can grow. An inert gel is used as support for the reaction, such as agarose.

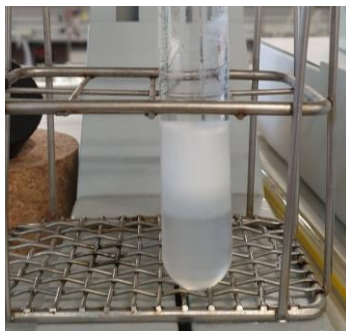


Figure 3.1.4 Gel diffusion method

3.2 Elemental analyses

Elemental analyses of C, H, N, S of the samples were performed on a FLASH EA 1112 CHNS-O microanalytizer.



Figure 3.2 Elemental analyzer CHNS FLASH EA 1112.

3.3 Mass Spectrometry

Mass spectrometry measurements were accomplished using an electrospray ionization technique (ESI). Experiments were performed on an Micromass AutoSpec Mass Spectrometer of the IUBO. The solvent used was methanol.

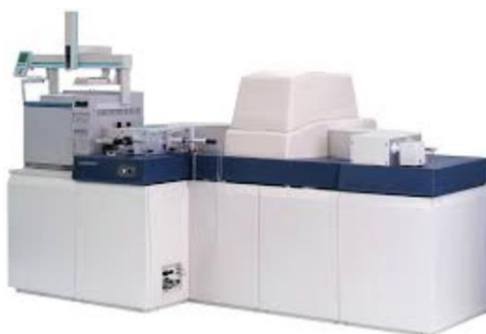


Figure 3.3 Micromass AutoSpec mass spectrometer.

3.4 Infrared spectra

IR spectra between 400 cm^{-1} and 4000 cm^{-1} were recorded on a Thermo NicoletAvatar 360 FT-IR spectrometer with the sample prepared as KBr pellets.



Figure 3.4 Thermo NicoletAvatra FT-IR spectrometer.

3.5 Single-crystal measurements

To identify the crystalline structure of the compounds the samples were measured with an Agilent Supernova Ag Diffractometer with the Nova (Mo) X-ray source at room temperature.

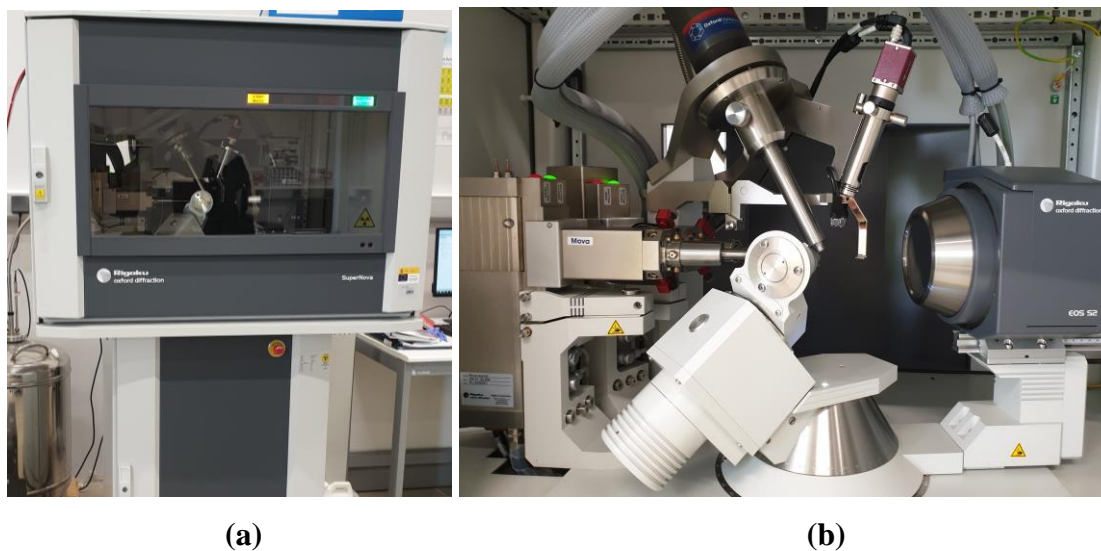


Figure 3.5 (a) Agilent Supernova Ag Diffractometer. (b) Diffractometer cabinet.

3.6 X-Ray Powder Diffraction

X-ray powder diffraction patterns on polycrystalline samples were collected with a PANanalytical Empyrean X-ray diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ radiation = 1.54184 \AA at room temperature.



Figure 3.6 (a) PANalytical Empyrean diffractometer. (b) Diffractometer cabinet.

3.7 Gaussian

We have used the Gaussian09 program (*M. J. Frisch, Gaussian09*) to carry out quantum mechanical optimization calculations. A DFT calculation has been carried out with the B3LYP method, with a base type 3-21G for the H, a type 6-31G for the O, N, C, S, F atoms and a pseudo-MWB52 base for the Eu. This base considers the 52 e^- corresponding to the electronic configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10} 4f^6$ of the Eu (III) as a fixed potential and only calculates the energy and distribution of the valence electrons $5s^2$ and $5p^6$. This method considers that the Eu^{3+} ion has a spin = 0 (*M. M. Nolasco, 2013*).

3.8 Ultraviolet-visible spectra

UV-visible spectra between 220 nm and 800 nm were recorded in a Varian Cary 50 bio UV-Visible Spectrophotometer by scanning at a slow speed. Ethanol was used as solvent.

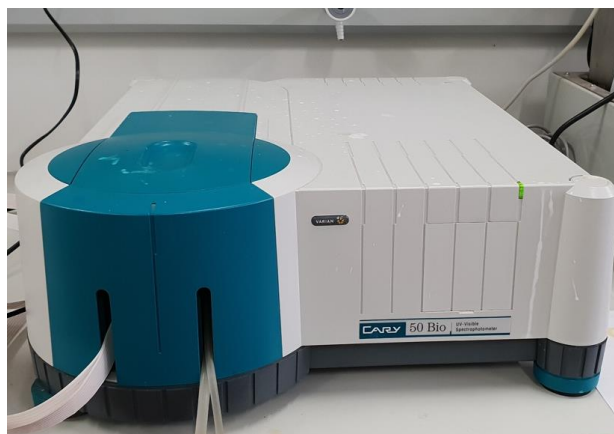


Figure 3.8 Varian Cary 50 bio UV-Visible Spectrophotometer.

3.9 Luminescence measurements. Excitation

The excitation of the compounds was measured between 200 and 500 nm with a Spex Fluorolog 1681C 0.22m Spectrometer. Two monochromators were used, one for excitation and the other for emission. An LP520 filter was placed before the emission monochromator. To obtain a better signal a SR830 DSP Lock-in Amplifier was used.

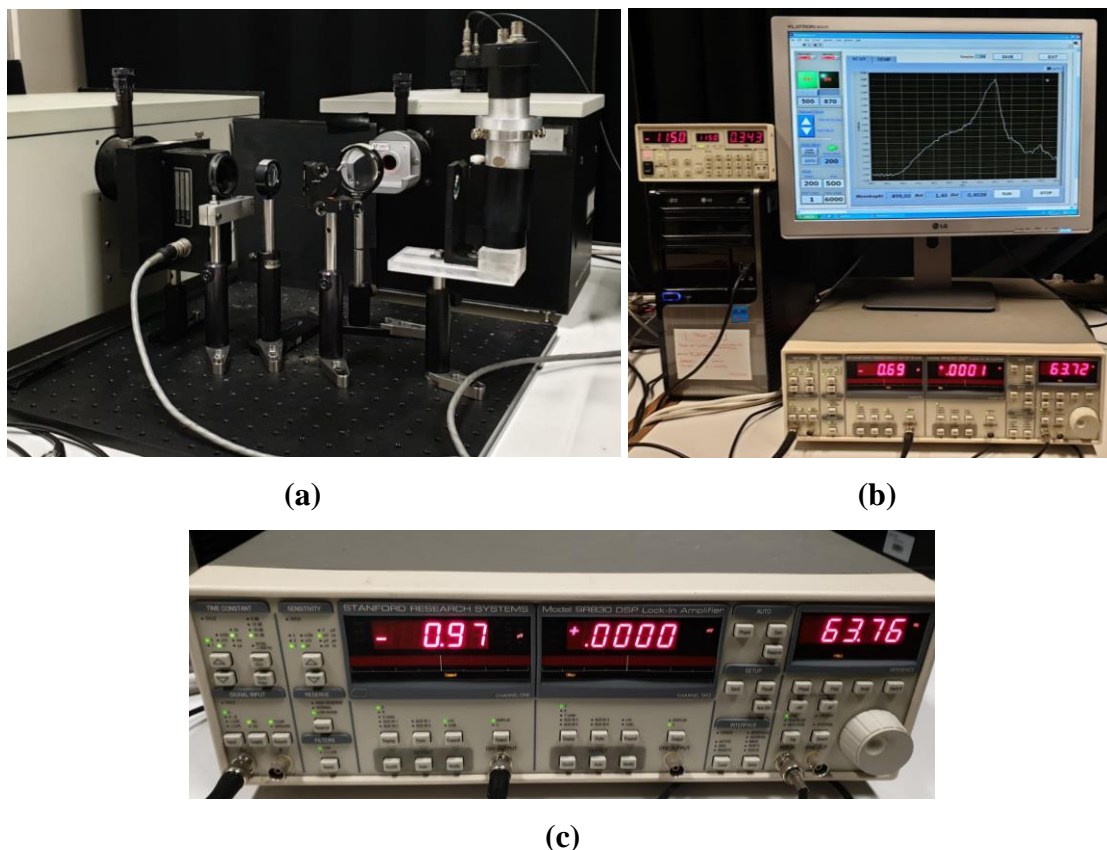


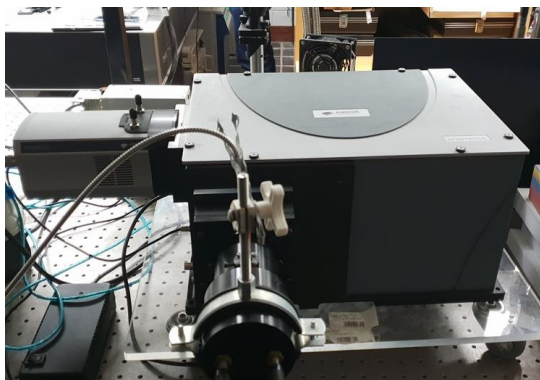
Figure 3.9 (a) and (b) Spex Fluorolog 1681C 0.22m Spectrometer. (c) SR830 DSP Lock-in Amplifier.

3.10 Luminescence measurements. Emission

The emission spectra of the compounds was measured with a 300-1100 nm ANDOR Newton Detector with a DU920P CCD. The samples were excited with a BrixX 375-200 HP OMICRON diode laser at 375 nm. A long pass filter of 400 nm was used between the laser and the sample. For samples of erbium a 800-1800 nm ANDOR Newton Detector with also a DU920P CCD was used.



(a)



(b)



(c)

Figure 3.10 (a) BrixX 375-200 HP OMICRON diode laser at 375 nm and an LP 400 nm filter. (b) 300-1100 nm ANDOR Newton Detector. (c) 800-1800 nm ANDOR Newton Detector.

3.11 Lifetime of the lanthanide ions

The half-life time of the lanthanide ions in the excited state was recorded on a LeCroy WS 424 Oscilloscope. An EKSPLA/NT342/3/UVF Optical Parametric Oscillator (OPO) pulsed laser was used to excite the sample. The duration of the laser pulse is 10 ns and the frequency is 10 Hz (10 shots per second). For Er, IR measurements, a Triask 320 monochromator with a NIR-PMT Hamamatsu were used and for the rest of compounds, visible measurements, a Triask 180 monochromator with a Hamamatsu photomultiplier R928 were used. A silicon diode reference detector was used, which worked as a trigger to verify that the laser was working.

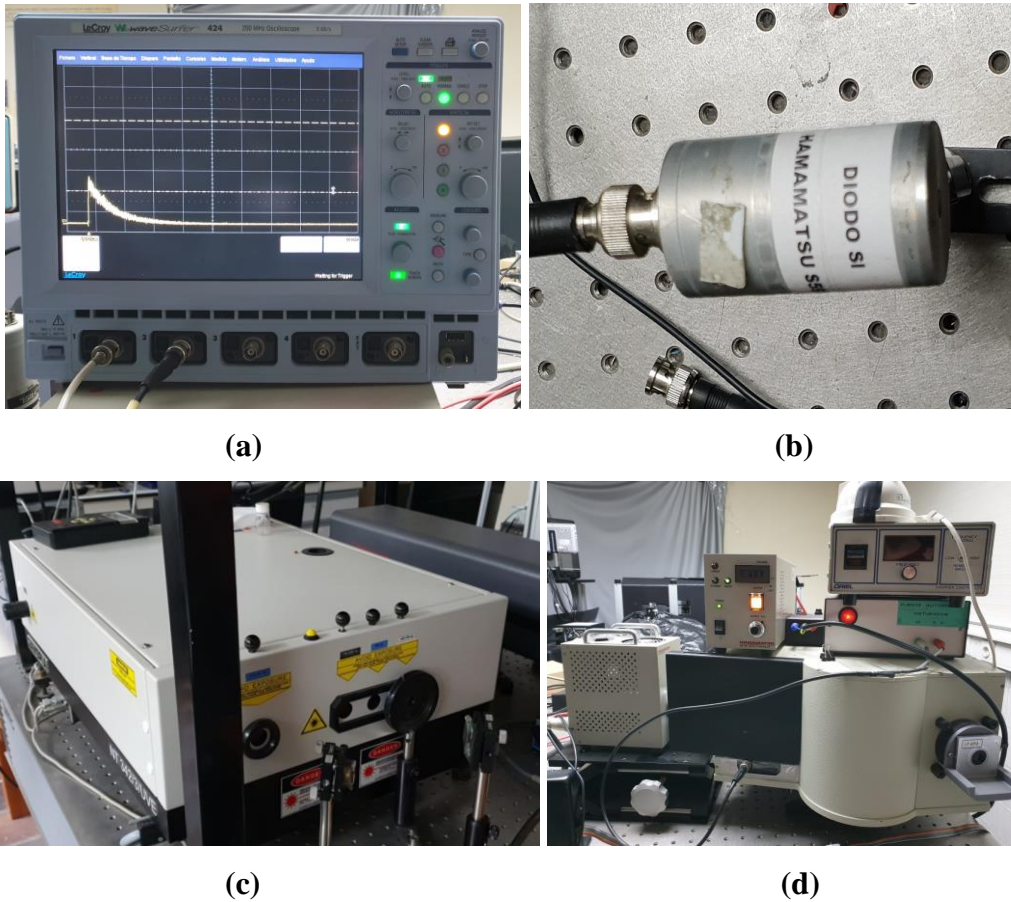


Figure 3.11 (a) LeCroy WaveSurfer 424 Oscilloscope with Triask 180 monochromator with a Hamamatsu photomultiplier R928. (b) Hamamatsu photomultiplier R928 Silicon Diode. (c) EKSPLA/NT342/3/UVF Optical Parametric Oscillator (OPO) pulsed laser. (d) NIR-PMT Hamamatsu.

3.12 Scanning Electron Microscopy SEM

A Scanning electron microscope (SEM) ZEISS EVO 15 with 2 nm resolution with X-ray dispersive energy microanalyzer (EDX) Oxford X-MAX 50 mm² was used to identify the shape of the nanoparticles. Measurements were made with a resolution up to 500 nm.



Figure 3.12 Scanning electron microscope (SEM) ZEISS EVO 15.

4. EXPERIMENTAL

4.1 Down Shifting Complexes

Abbreviation	Compounds
pyz	pyrazin[2,3]-1,10-phenanthroline
bath	4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline
Htta	thenoyltrifluoroacetone
Nd-bath	[Nd(tta) ₃ (bath)]
Nd-pyz	[Nd(tta) ₃ (pyz)]
Eu-bath	[Eu(tta) ₃ (bath)]
Eu-pyz	[Eu(tta) ₃ (pyz)]
Gd-bath	[Gd(tta) ₃ (bath)]
Gd-pyz	[Gd(tta) ₃ (pyz)]
Tb-bath	[Tb(tta) ₃ (bath)]
Tb-pyz	[Tb(tta) ₃ (pyz)]
Er-bath	[Er(tta) ₃ (bath)]
Er-pyz	[Er(tta) ₃ (pyz)]

Table 2. Abbreviation of the compounds.

4.1.1 Reagents

Neodymium (III) nitrate pentahydrate

Europium (III) nitrate pentahydrate

Gadolinium (III) nitrate hexahydrate

Terbium (III) nitrate pentahydrate

Erbium (III) nitrate pentahydrate

Thenoyltrifluoroacetone (Htta)

4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline (bath)

Pyrazin[2,3][1,10]phenanthroline (pyz)

Triethylamine

Ethanol

n-pentane

Acetonitrile

4.1.2 Synthesis of the compounds Ln-R, with Ln=Nd, Eu, Gd, Tb, Er, and R=bath or pyz.

All reagents were commercially available and were used without further purification. All synthetic procedures were performed under an N₂ atmosphere to avoid secondary reactions with atmospheric dioxygen. To an ethanolic solution (20 ml) of Htta (336,7 mg, 1,5 mmol), triethylamine (230 µl, 1,5 mmol) was added under stirring at a constant temperature of 60°C. After 15 minutes, an ethanolic solution (20 ml) of pyz (117,3 mg, 0,5 mmol) or bath (171,4 mg, 0,5 mmol) was added. Finally, 0,5 mmol of the corresponding Ln(III) nitrate were dissolved in 3 ml of ethanol and added to the previous solution. Then, the mixture was heated up to 65°C and refluxed for 2 h. The total volume of ethanol was approximately 50 ml.



Figure 4.1.2 (a) Reflux system.

When the time was over, the heater was stopped and 15 ml of water were added. A white precipitate appeared in the round flask and it was put in the freezer for 15 min to ensure that all the product had precipitated.

Following this procedure, the rest of compounds were obtained. The quantities used are shown on table 3.

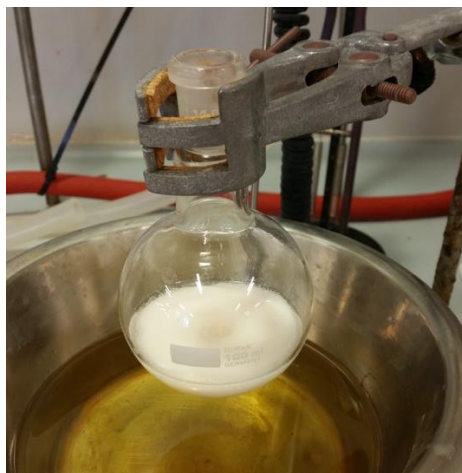


Figure 4.1.2 (b) Precipitated white solid.

After that, the solid was filtered under vacuum and washed with 10 ml of distilled water. Finally, the product was placed in the stove for 24 hours to remove all moisture. When the product was dry, was placed in an eppendorf and labeled for future analysis.

In the synthesis with the ligand pyz the precipitate appeared before adding the water, and for some compounds the amounts were duplicated.

4.1.3 Yields. The yield for all syntheses was higher than 80% and the weight of the products was between 451 mg and 1057,8 mg.

Compound	M.W (u)	Htta (mg)	Ligand (mg)	Ln(NO ₃) ₃ (mg)	Exp. Weight (mg)	Yield (%)
Nd-bath	1140,182	673,3	342,7	438,8	1057,8	92,77
Nd-pyz	1040,022	336,7	117,3	219,4	451,8	86,88
Eu-bath	1147,904	-	-	-	-	-
Eu-pyz	1047,744	-	-	-	-	-
Gd-bath	1153,19	336,7	171,4	225,7	461,7	80,07
Gd-pyz	1053,030	-	-	-	-	-
Tb-bath	1154,865	336,7	171,4	217,7	513,6	88,95
Tb-pyz	1054,705	336,7	117,3	217,7	452,6	85,82
Er-bath	1163,199	673,3	342,7	443,8	1050,5	90,31
Er-pyz	1063,039	673,3	234,6	443,8	981,4	92,32

Table 3. Experimental yield of the compounds.

4.1.4 Crystallization of Ln-pyz compounds by liquid-vapor diffusion method.

400 mg of each compound was placed in a little crystallization dish or beaker and dissolved in 4 ml of acetonitrile (a solvent where the products are very soluble), under

heating if necessary. Then the crystallization dish with the solution was introduced in a glass jar which contained approximately 8 ml of n-pentane (a solvent where the compounds are insoluble). The lid was put on the glass jar and we waited until the pentane diffused in the solution where the compound began to crystallize.



Figure 4.1.4 Diffusion method.

Ln-bath compounds didn't crystallize by this method, so it was necessary to look for another crystallization method that will be described below.

4.1.5 Crystallization of Ln-bath compounds by simple evaporation method.

100 mg of each compound was placed in a little crystallization dish or glass and dissolved in acetonitrile (2 ml). Then the crystallization dish was covered with a perforated parafilm and introduced in a stove at 21°C until the product began to crystallize.



Figure 4.1.5 Simple evaporation method.

Ln-bath compounds didn't crystallize by this method either.

4.1.6 Crystallization of Ln-bath compounds by thermal gradient method.

For this method, we choose a solvent where the product is insoluble at room temperature but dissolves by heating, in this case a 90% ethanol/water solution. An H-shaped tube is used where 60 mg of product is added on one of the sides, these were dissolved in 6 ml of the named solution and the lower part of the tube was started to warm up, in this way the solid product begins to dissolve and diffuse through the solution until reaching the horizontal area of the tube that is at a lower temperature, giving rise to the crystallization of the product.



Figure 4.1.6 Thermal gradient method.

By this method some single crystal were obtained. In addition, a more crystalline powder than the product without recrystallization was get.

4.1.7 Concentration of solutions for UV-Visible spectra. 20,0 mg of all compounds were dissolved in 20 ml of ethanol. Then 0,2 ml of this solution was diluted into 20 ml of ethanol to obtain a concentration of 10^{-5} M. In the case of the ligands, approximately 20 mg were also weighed but these were dissolved in 100 ml, then 0,2 ml were taken and diluted to 20 ml.

Compound	Molecular Weight (u)	Exp. Weight (mg)	Concentration(M)
Nd-bath	1140,182	20,0	$8,77 \cdot 10^{-6}$
Nd-pyz	1040,022	20,0	$9,62 \cdot 10^{-6}$
Eu-bath	1147,904	20,0	$8,71 \cdot 10^{-6}$
Eu-pyz	1047,744	20,0	$9,54 \cdot 10^{-6}$
Gd-bath	1153,19	20,0	$8,67 \cdot 10^{-6}$
Gd-pyz	1053,030	20,0	$9,50 \cdot 10^{-6}$

Tb-bath	1154,865	20,0	$8,66 \cdot 10^{-6}$
Tb-pyz	1054,705	20,0	$9,48 \cdot 10^{-6}$
Er-bath	1163,199	20,0	$8,60 \cdot 10^{-6}$
Er-pyz	1063,039	20,0	$9,41 \cdot 10^{-6}$
Htta	222,18	22,0	$9,90 \cdot 10^{-6}$
bath	332,40	32,0	$9,63 \cdot 10^{-6}$
pyz	232,24	22,0	$9,47 \cdot 10^{-6}$

Table 4. Concentration of solutions for UV-Visible measurements.

4.2 Up Conversion

Abbreviation	Compounds
NaYF ₄ :Yb,Tm	NaY _{0,88} Yb _{0,2} Tm _{0,02} F ₄
NaYF ₄ :Yb,Er	NaY _{0,88} Yb _{0,2} Er _{0,02} F ₄

Table 5. Abbreviation of the compounds.

4.2.1 Reagents

Yttrium (III) nitrate hexahydrate

Ytterbium (III) nitrate pentahydrate

Thulium (III) nitrate pentahydrate

Sodium fluoride

Sodium hydroxide

Oleic acid

Ethanol

4.2.2 Synthesis of NaY_{0,88}Yb_{0,2}Tm_{0,02}F₄ tubular-shaped nanoparticles.

All reagents were commercially available and were used without further purification. For this synthesis, we followed the procedure described in the reference (*D. Y. Zhao, 2007*). 7,1 g of oleic acid were added to 0,7 g of NaOH in a 50 ml erlenmeyer flask. Then ethanol (12.7 ml) was added and the suspension was gently heated to dissolve the precipitate. 0.202 g of NaF were dissolved in 8.3 ml of water, to obtain a 0.58 M NaF solution, and added to the reaction flask. Nitrate salts of the lanthanides Y(NO₃)₃ (0.3370 g), Yb(NO₃)₃ (0.0988 g) and Tm(NO₃)₃ (0.0089 g) were dissolved in 1.5 ml of water and added to the reaction flask under vigorous stirring for 20 min. A white precipitate appears. After that time, the suspension was heated a little to obtain a more homogeneous solution and it was transferred to the autoclave and heated at 230°C for 12h.

Then, the oven was stopped and allowed to cool at room temperature. Then the aqueous and organic phases were decanted and transferred to centrifuge tubes to separate the solid product. The suspension was centrifuged at 3500 rpm for 15 min. The supernatant was discarded, and the product was washed with water and ethanol 3-4 times. Finally, the solid product was placed in the stove at 60 ° C for 24 h to remove all moisture.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Síntesis de los complejos de down-shifting

La síntesis de los complejos se realiza en atmósfera inerte para evitar que durante el reflujo se oxiden los ligandos con el dióxígeno del aire. Para calentar el balón de reacción utilizamos un baño de aceite debido a que el aceite tiene un punto de ebullición de 232°C, una temperatura mucho mayor de la requerida para la síntesis (65°C), además es un método poco contaminante. Como disolvente se usó etanol ya que tanto los reactivos como los productos son solubles en él, el diclorometano también habría sido un buen disolvente para la síntesis, pero al ser más caro, tóxico y contaminante se descartó su utilización. Además, el etanol ha resultado ser un disolvente más eficaz que por ejemplo el agua, ya que disminuye el tiempo de reacción de 8 h o más a solo 2 h (*Panagiotis Lianos, 2003; Xia Li, 2015; Ashis K. Patra, 2016*). Para parar la reacción y precipitar el compuesto se usó agua destilada debido a que los productos de la síntesis son bastante insolubles en este disolvente, por lo que la aparición del precipitado es inmediata.

El procedimiento llevado a cabo da lugar a un polvo poco cristalino de distintos tonos de color blanco para los compuestos de Eu, Gd y Tb, y tonos azulados y rosados para los compuestos de Nd y Er respectivamente (los complejos que tienen pyz como ligando son un poco más amarillentos que aquellos con bath como ligando). El rendimiento es alto en todos los casos, ya que se encuentra entre un 80% y un 93%. Hemos podido comprobar que los productos obtenidos se encontraban con un alto grado de pureza y se pudieron realizar la mayoría de las medidas directamente, aunque para realizar la medida de difracción de rayos X en monocristal fue necesario recrystalizar los compuestos por el método de difusión líquido-vapor, para obtener monocristales lo suficientemente grandes como para poder determinar su estructura mediante esta técnica. También se recrystalizaron los compuestos para realizar las medidas de difracción de rayos X en polvo debido a que el producto sintetizado era poco cristalino y no difractaba adecuadamente. Se obtuvieron cristales de los compuestos con el ligando pyz, y se pudo resolver la estructura del Eu-pyz, mientras que de los compuestos que tenían en su estructura el ligando bath no se pudieron obtener monocristales, aunque para el complejo Er-bath sí se obtuvo un polvo más cristalino que el de partida. El resto de las medidas de espectros de absorción, emisión e

infrarrojos, así como los tiempos de vida media, se pudieron realizar satisfactoriamente con el producto obtenido de la síntesis.

5.1.1 Síntesis de los complejos de up-conversion

En la síntesis de las nanopartículas con forma de tubo de $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Ln}$, donde $\text{Ln}=\text{Er}$ o Tm , se utilizaron todos los reactivos directamente sin necesidad de purificarlos. Primero, utilizando el etanol como disolvente, se añade ácido oleico y NaOH para formar el oleato sódico que luego dará lugar a micelas reversibles con los iones Y^{3+} y Ln^{3+} provenientes de sus respectivos nitratos, ya que el grupo carboxilato se puede coordinar fácilmente con los cationes Ln^{3+} . En otros trabajos (*Yu Huang, 2011*) se utilizan óxidos de Ln(III) en lugar de nitratos y n-octadecano como disolvente, lo que, a pesar de acortar el tiempo de reacción, incrementa la temperatura necesaria para obtener el producto deseado, además el n-octadecano es un disolvente orgánico más nocivo y contaminante que el etanol, por ello se eligió este último para realizar la síntesis. Una vez que se forman las micelas se crea una microemulsión junto con el agua, el ácido oleico y la sal NaF , de forma que el ión en el interior de las micelas puede reaccionar tanto con el oleato como con el ion F^- . La temperatura y el tiempo de reacción influyen en la estructura del producto final, para estudiar la luminiscencia por el mecanismo up-conversion se necesitan nanopartículas $\beta\text{-NaYF}_4$, las cuales se comienzan a nuclear a una temperatura de 160°C (*D. Y. Zhao, 2007*) mientras que a temperaturas más bajas existe una mezcla de fases de nanopartículas α y $\beta\text{-NaYF}_4$, por ello es necesario mantener la reacción a 230°C durante 12h, consiguiendo así una fase puramente hexagonal. También se puede variar la forma de las nanopartículas de varias maneras, como por ejemplo incrementando la relación oleico/ NaOH , de manera que la adsorción selectiva de moléculas orgánicas impediría el crecimiento de los tubos dando lugar a discos, o incrementando la concentración de iones F^- , lo cual provocaría el crecimiento preferencial en la dirección longitudinal de los nanotubos dando lugar a nanorods (*D. Y. Zhao, 2007*). En este trabajo se consiguieron sintetizar nanotubos $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Ln}$ bastante puros, con un diámetro aproximado de 200 nm y un largo de 600 nm.

5.2 Análisis elemental

En la siguiente tabla se recogen los resultados obtenidos mediante análisis elemental de C, H, N y S para los compuestos:

Complejo			C (%)		H (%)	
Código	Nombre	Fórmula	calc	exp	calc	exp
Nd-bath	[Nd(tta) ₃ (bath)]	NdC ₄₈ H ₂₈ N ₂ O ₆ F ₉ S ₃	50,563	50,460	2,475	2,304
Nd-pyz	[Nd(tta) ₃ (pyz)]	NdC ₃₈ H ₂₀ N ₄ O ₆ F ₉ S ₃	43,884	43,720	1,938	1,881
Eu-bath	[Eu(tta) ₃ (bath)]	EuC ₄₈ H ₂₈ N ₂ O ₆ F ₉ S ₃	50,223	50,070	2,459	2,313
Eu-pyz	[Eu(tta) ₃ (pyz)]	EuC ₃₈ H ₂₀ N ₄ O ₆ F ₉ S ₃	43,561	43,310	1,924	1,751
Gd-bath	[Gd(tta) ₃ (bath)]	GdC ₄₈ H ₂₈ N ₂ O ₆ F ₉ S ₃	49,993	49,940	2,447	2,313
Gd-pyz	[Gd(tta) ₃ (pyz)]	GdC ₃₈ H ₂₀ N ₄ O ₆ F ₉ S ₃	43,342	43,060	1,914	1,833
Tb-bath	[Tb(tta) ₃ (bath)]	TbC ₄₈ H ₂₈ N ₂ O ₆ F ₉ S ₃	49,920	49,810	2,444	2,271
Tb-pyz*	[Tb(tta) ₃ (pyz)]	TbC ₃₈ H ₂₀ N ₄ O ₆ F ₉ S ₃	43,273	44,840	1,911	2,552
Er-bath	[Er(tta) ₃ (bath)]	ErC ₄₈ H ₂₈ N ₂ O ₆ F ₉ S ₃	49,563	49,630	2,426	2,251
Er-pyz	[Er(tta) ₃ (pyz)]	ErC ₃₈ H ₂₀ N ₄ O ₆ F ₉ S ₃	42,934	42,930	1,896	1,777

Complejo			N (%)		S (%)	
Código	Nombre	Fórmula	calc	exp	calc	exp
Nd-bath	[Nd(tta) ₃ (bath)]	NdC ₄₈ H ₂₈ N ₂ O ₆ F ₉ S ₃	2,457	2,446	8,4368	8,071
Nd-pyz	[Nd(tta) ₃ (pyz)]	NdC ₃₈ H ₂₀ N ₄ O ₆ F ₉ S ₃	5,387	5,174	9,2493	8,927
Eu-bath	[Eu(tta) ₃ (bath)]	EuC ₄₈ H ₂₈ N ₂ O ₆ F ₉ S ₃	2,440	2,424	8,3801	8,101
Eu-pyz	[Eu(tta) ₃ (pyz)]	EuC ₃₈ H ₂₀ N ₄ O ₆ F ₉ S ₃	5,347	5,210	9,1812	8,889
Gd-bath	[Gd(tta) ₃ (bath)]	GdC ₄₈ H ₂₈ N ₂ O ₆ F ₉ S ₃	2,429	2,379	8,3416	8,254
Gd-pyz	[Gd(tta) ₃ (pyz)]	GdC ₃₈ H ₂₀ N ₄ O ₆ F ₉ S ₃	5,321	5,092	9,1351	8,982
Tb-bath	[Tb(tta) ₃ (bath)]	TbC ₄₈ H ₂₈ N ₂ O ₆ F ₉ S ₃	2,426	2,346	8,3295	8,257
Tb-pyz*	[Tb(tta) ₃ (pyz)]	TbC ₃₈ H ₂₀ N ₄ O ₆ F ₉ S ₃	5,312	4,674	9,1206	8,339
Er-bath	[Er(tta) ₃ (bath)]	ErC ₄₈ H ₂₈ N ₂ O ₆ F ₉ S ₃	2,408	2,341	8,2699	8,202
Er-pyz	[Er(tta) ₃ (pyz)]	ErC ₃₈ H ₂₀ N ₄ O ₆ F ₉ S ₃	5,270	5,108	9,0491	8,933

Tabla 6. Análisis elemental. Resultados teóricos y experimentales.

Los resultados obtenidos concuerdan con los esperados ya que el error absoluto es menor del 1% en la mayoría de los casos para el C, a excepción del complejo de terbio con el ligando pyz, en donde el error es de 3,62%. Se vio que añadiendo dos moléculas de etanol a la fórmula de Tb-pyz los valores se asemejaban bastante más a los datos experimentales. También hemos sido advertidos de que los valores de nitrógeno y azufre no están dando tan buenos resultados debido a que el analizador elemental no está diseñado para complejos sino para moléculas orgánicas, por esto en algunos casos se observa una variación mayor de la esperada respecto a los valores calculados.

5.3 Espectros de infrarrojo

Se realizaron espectros de infrarrojo de todos los compuestos finales.

Los espectros se registraron de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} con un promediado de 50 medidas, Se realizó el blanco permitiendo que entrase aire en el espectrómetro para eliminar lo máximo posible la señal del CO_2 al medir la muestra de producto, la cual aparece a 2349 cm^{-1} .

Como comentaremos posteriormente, aunque en algunos casos la estructura de los complejos varíe, la estructura molecular sí es la misma independientemente del ion, de forma que los espectros infrarrojos de los compuestos con el mismo ligando son equivalentes, por lo que se pueden comparar fácilmente. Los espectros infrarrojos de los ligandos nos sirvieron para identificar las bandas de los grupos funcionales y asignarlas en los complejos.

-Comparación de los complejos con el ligando pyz

En la figura 5.3 (a) vemos una comparación de los espectros infrarrojos de los complejos $[\text{Nd}(\text{tta})_3(\text{pyz})]$ (rosa), $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pyz})]$ (marrón), $[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{pyz})]$ (verde), $[\text{Tb}(\text{tta})_3(\text{pyz})]$ (azul) y $[\text{Er}(\text{tta})_3(\text{pyz})]$ (rojo). Todos los picos de los diferentes complejos coinciden en gran medida y solo se diferencian en la intensidad de estos debido a las diferencias de concentración de la pastilla realizada en cada caso. En todos los espectros aparece la banda debida a la humedad alrededor de 3400 cm^{-1} . Por encima de 3000 cm^{-1} se aprecian los picos debidos a la vibración del enlace C-H del carbono sp^2 presente en los ligandos tta y pyz. Los picos entre 1400 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} representan los núcleos bencénicos presentes en los ligandos tta y pyz. Alrededor de 700 cm^{-1} y 800 cm^{-1} aparecen las señales características de sustituciones en ciclos aromáticos. Por último, los picos debidos a los enlaces C-F del ligando tta son los que aparecen entre 1000 cm^{-1} y 1350 cm^{-1} (*K. Nakamoto, 1978*).

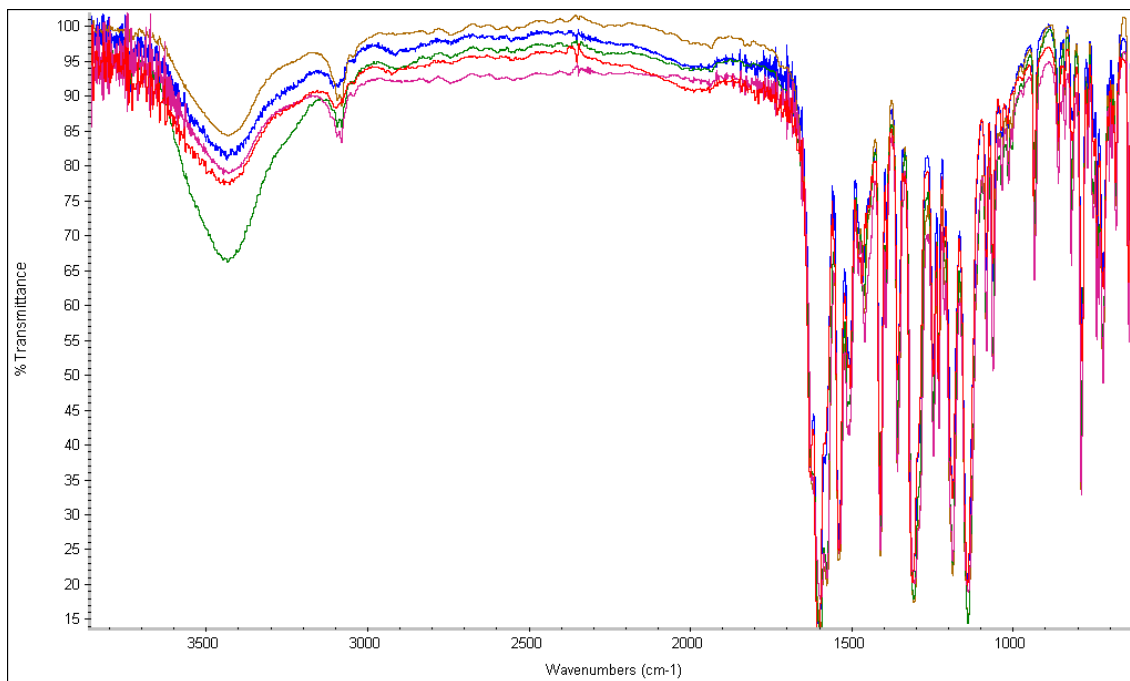


Figura 5.3 (a) Espectros infrarrojos de los complejos Nd-pyz, Eu-pyz, Gd-pyz, Tb-pyz, Er-pyz.

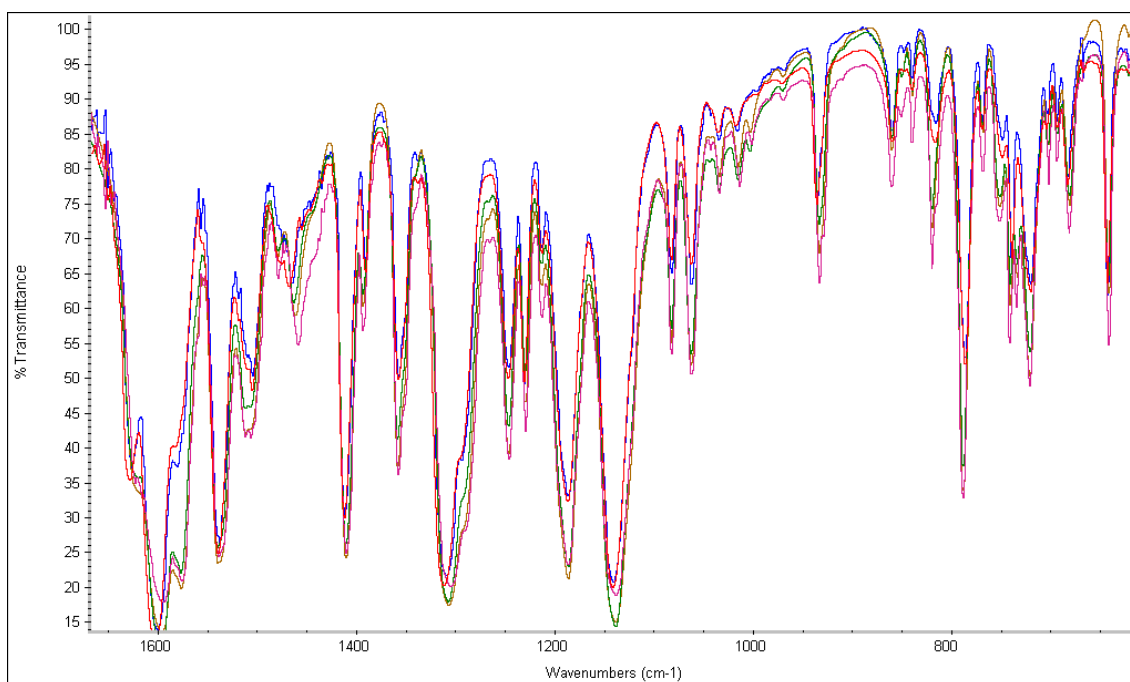


Figura 5.3 (b) Espectros infrarrojos de los complejos Nd-pyz, Eu-pyz, Gd-pyz, Tb-pyz, Er-pyz en el intervalo de 1650 cm^{-1} a 650 cm^{-1} .

-Comparación de los complejos con el ligando bath

Pasando al ligando bath, en la figura 5.3 (c) se comparan los espectros infrarrojos de los complejos $[\text{Nd}(\text{tta})_3(\text{bath})]$ (rosa), $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{bath})]$ (marrón), $[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{bath})]$ (verde), $[\text{Tb}(\text{tta})_3(\text{bath})]$ (azul) y $[\text{Er}(\text{tta})_3(\text{bath})]$ (rojo). Nuevamente comprobamos que los picos

coinciden, diferenciándose únicamente en la intensidad. Vuelve a aparecer la banda característica del agua a 3400 cm^{-1} . Por encima de 3000 cm^{-1} se intuye un pico debido a los enlaces C-H de los carbonos sp^2 de los ligandos tta y bath y por debajo de 3000 cm^{-1} se aprecia el pico debido también a la vibración del enlace C-H pero en carbonos sp^3 que podemos encontrar en el ligando tta. Los picos entre 1400 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} representan los núcleos bencénicos del ligando tta y bath al igual que en la comparación anterior. También aparecen las señales características de sustituciones en anillos aromáticos alrededor de 700 cm^{-1} y 800 cm^{-1} . Por último, los picos debidos a los enlaces C-F del ligando tta vuelven a aparecer entre 1000 cm^{-1} y 1350 cm^{-1} .

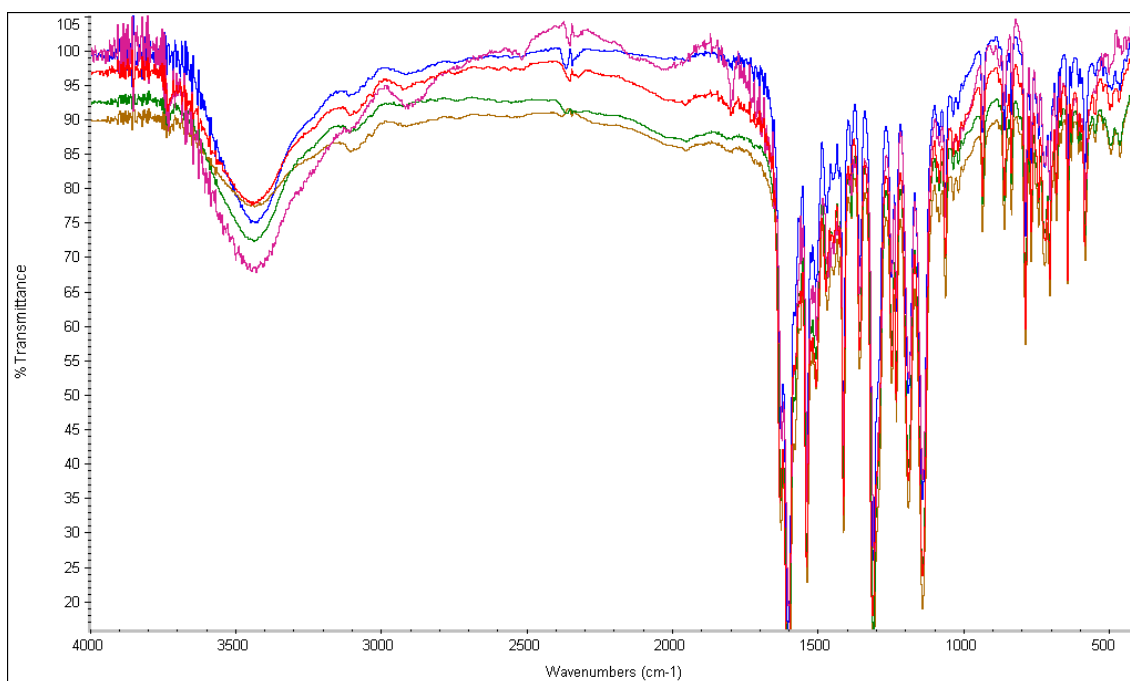


Figura 5.3 (c) Espectros infrarrojos de los complejos Nd-bath, Eu-bath, Gd-bath, Tb-bath, Er-bath.

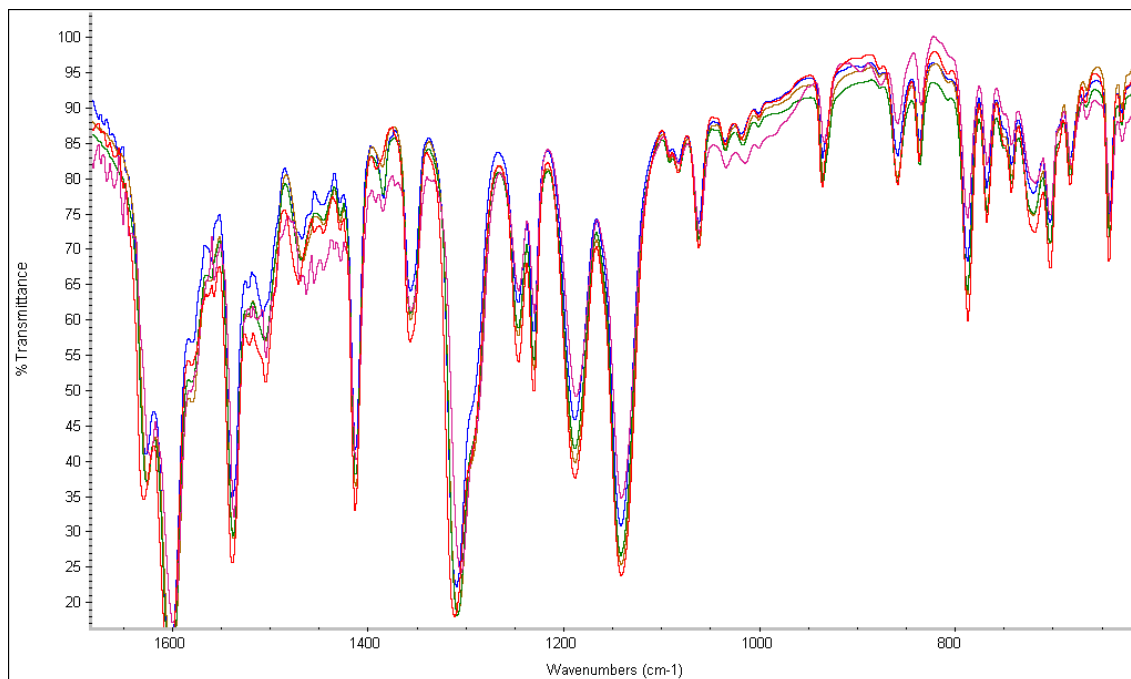


Figura 5.3 (d) Espectros infrarrojos de los complejos Nd-bath, Eu-bath, Gd-bath, Tb-bath, Er-bath en el intervalo de 1650 cm^{-1} a 650 cm^{-1} .

5.4 Espectrometría de masas

Se realizó la espectrometría de masas del compuesto Eu-bath para analizar la estructura de los complejos con este ligando, ya que no fue posible obtener monocristales de ninguno de ellos. Los datos de espectrometría de masas se adquirieron en el modo de ion positivo y los espectros de barrido completo se registraron en el rango 0 a 1400 m/z.

En la figura 5.4, vemos que el ion molecular aparece a 1171 m/z, lo cual no coincide exactamente con el peso molecular calculado de este complejo (1148 m/z), sin embargo, si añadimos un ion sodio a la fórmula (23 m/z) la suma de los datos concuerda con el valor observado. Según nos cuenta el operador, este error es inherente al método ya que el ion sodio es utilizado para poder volatilizar la muestra. El resto de picos principales se corresponden con los fragmentos $[\text{Eu}(\text{tta})_2\text{bath}]^+$ (926 m/z), $\text{Na}[\text{Eu}(\text{tta})_2]^+$ (617 m/z), $[\text{Eubath}]^+$ (479 m/z), bath^+ (332 m/z) y tta^+ (221 m/z).

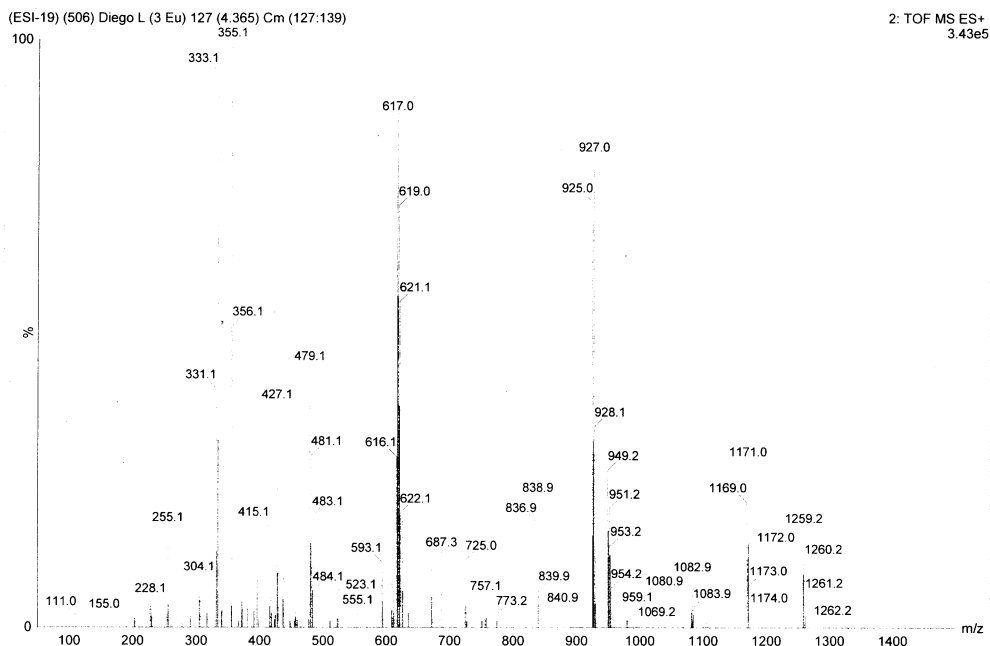


Figura 5.4 Espectro de masas del complejo Eu-bath.

Se encontró que todos los errores de los iones m/z medidos estaban por debajo de 1 m/z respecto a los valores esperados. Estos datos apuntan claramente a que la estructura de estos complejos es molecular, al igual que ocurre para los complejos con el ligando pyz, ya que la masa coincide con la de una única molécula y son muy solubles en disolventes orgánicos, lo que descarta la formación de unidades metal ligando.

5.5 Estructuras cristalinas. Complejos Down-converters

5.5.1 Difracción de monocristal

Como hemos comentado anteriormente, se obtuvieron cristales por el método de cristalización mediante difusión líquido-vapor de todos los complejos con el ligando pyz, sin embargo, solo se midieron por difracción de monocristal los complejos con los iones Eu^{3+} , Gd^{3+} y Er^{3+} . Las medidas se realizaron en un difractómetro de rayos X a temperatura ambiente y utilizando radiación $K\alpha$ de Mo ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$). Haciendo una búsqueda en la CCDC (The Cambridge Crystallographic Data Centre) encontramos la estructura publicada para el complejo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pyz})]$ (F. A. Sigoli, 2018), y comprobamos que los parámetros cristalográficos coinciden con los de nuestro compuesto Eu-pyz.

Las medidas de RX, tanto de monocristal como de polvo, se hicieron en el Servicio general de apoyo a la investigación de la ULL (Segai). La resolución estructural la realizó la Dra. Beatriz Gil Hernández.

En la tabla 7 se muestran los principales parámetros estructurales.

Complejo	Eu-pyz	Gd-pyz	Er-pyz
Fórmula empírica	$C_{38}H_{20}Eu_1N_4O_6 F_9S_3$	$C_{38}H_{20}Gd_1N_4O_6 F_9S_3$	$C_{38}H_{20}Er_1N_4O_6 F_9S_3$
M / g·mol⁻¹	1047,74	1053,03	1063,04
Temp. / K	293 (2)	293 (2)	293 (2)
λ / Å	0,7107	0,7107	0,7107
Sistema cristalográfico	ortorrómbico	ortorrómbico	ortorrómbico
Grupo espacial	P n a 2 ₁	P n a 2 ₁	P b c a
a / Å	20,3443 (3)	20,3535 (5)	21,0780 (3)
b / Å	18,0560 (3)	18,0279 (4)	18,3155 (2)
c / Å	10,7977 (2)	10,8180 (3)	21,2034 (2)
α / °	90	90	90
β / °	90	90	90
γ / °	90	90	90
V / Å³	3966,4	3969,5	8185,7
Z	4	4	8

*Los números entre paréntesis corresponden a la desviación estándar en el último dígito.

Tabla 7. Parámetros cristalográficos de los complejos Eu-pyz, Gd-pyz y Er-pyz.

La estructura de los compuestos Eu-pyz, Gd-pyz y Er-pyz consiste en moléculas de [Ln(tta)₃pyz] que se unen entre si por interacciones intermoleculares para dar la estructura tridimensional. Los compuestos Eu-pyz y Gd-pyz cristalizan en el grupo espacial Pna2₁ del sistema cristalino ortorrómbico, donde $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, mientras que el complejo Er-pyz presenta un grupo espacial Pbca, también ortorrómbico.

En las figuras 5.5.1 (a) y (b), podemos ver que el entorno de coordinación de los iones metálicos se corresponde con una estructura de antiprisma cuadrado en los tres casos, con distancias de enlace en el rango de 2,34-2,63 Å para el Eu-pyz, 2,33-2,62 Å para el Gd-pyz y 2,26-2,54 Å para el Er-pyz. Además, fijándonos en las distancias de enlace (tabla 8), vemos que estas disminuyen a medida que avanzamos en el grupo, es decir, se observa la contracción lantánida, una característica importante de los elementos de este grupo.

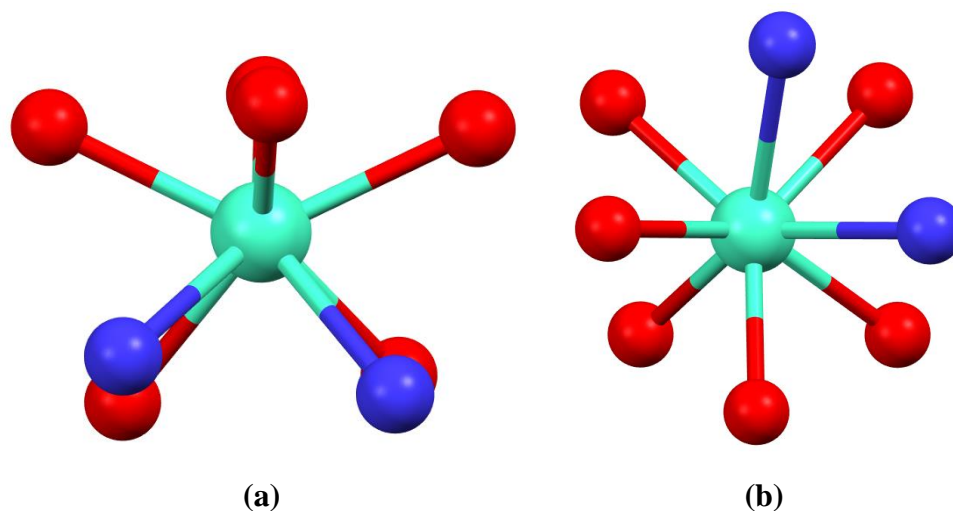


Figura 5.5.1 Vista de frente del entorno de coordinación del complejo Gd-pyz **(a)**.
Vista desde arriba del entorno de coordinación del complejo Gd-pyz **(b)**.

Átomo 1	Átomo 2	Distancia (Å)
Eu	N1	2,599
Eu	N2	2,635
Eu	O1	2,352
Eu	O2	2,404
Eu	O3	2,394
Eu	O4	2,340
Eu	O5	2,398
Eu	O6	2,387
Gd	N1	2,592
Gd	N2	2,625
Gd	O1	2,335
Gd	O2	2,385
Gd	O3	2,373
Gd	O4	2,322
Gd	O5	2,390
Gd	O6	2,386
Er	N1	2,522
Er	N2	2,544
Er	O1	2,290
Er	O2	2,314
Er	O3	2,323

Er	O4	2,306
Er	O5	2,268
Er	O6	2,312

Tabla 8. Distancias de enlace de los entornos de coordinación de los iones Eu(III), Gd(III) y Er(III).

En las figuras 5.5.1 (c), (d) y (e), observamos las estructuras de los complejos con los iones Eu^{3+} , Gd^{3+} y Er^{3+} respectivamente. Como podemos ver, la estructura molecular es prácticamente la misma para todos los complejos. A la derecha de las figuras se aprecia la estructura del ligando pyz (con los nitrógenos en azul), mientras que a la izquierda se puede diferenciar la estructura de los ligandos tta, con los F del grupo CF_3 en verde, los oxígenos en rojo y los azufres del tiofeno en naranja. En todos los casos aparece la configuración *trans* de los ligandos tta, donde el ligando que se encuentra entre los otros dos tta está orientado en sentido contrario (el grupo CF_3 del ligando tta central aparece orientado hacia arriba mientras que los CF_3 de los otros ligandos se encuentran hacia abajo).

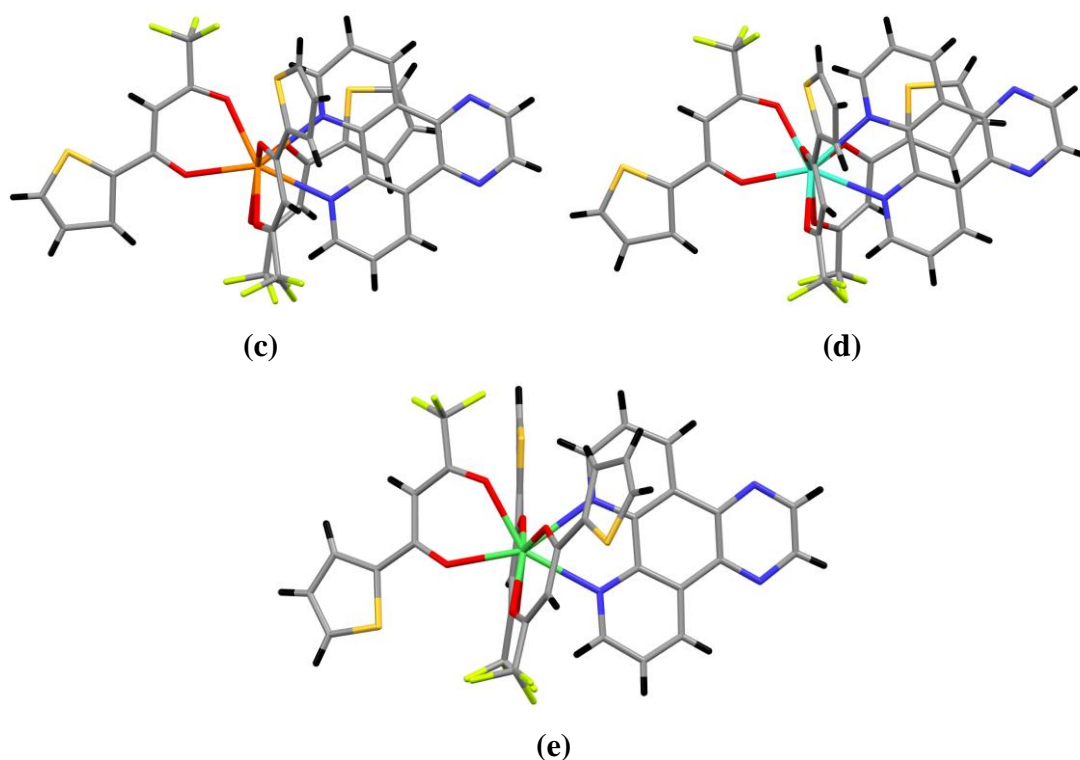
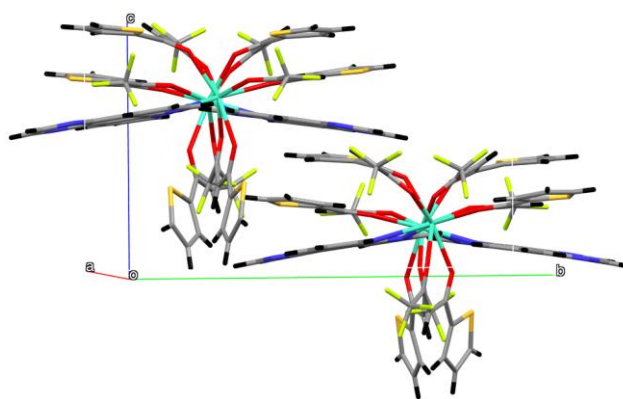
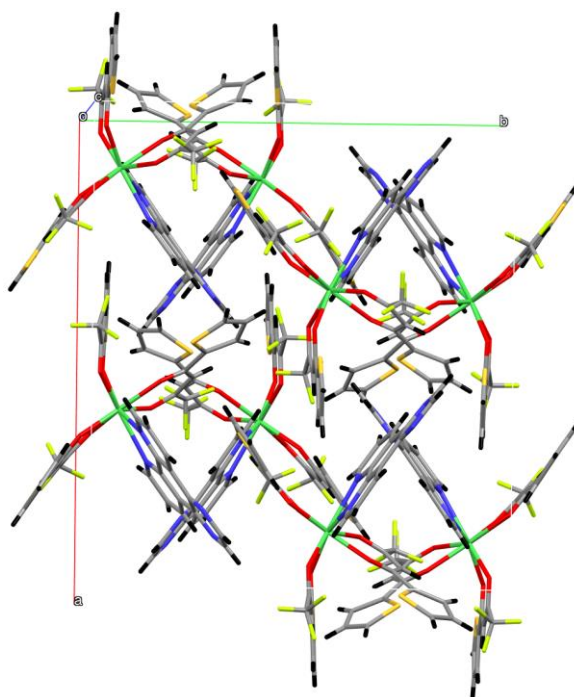


Figura 5.5.1 (c) Estructura del complejo Eu-pyz. (d) Estructura del complejo Gd-pyz. (e) Estructura del complejo Er-pyz.

La única diferencia significativa entre las estructuras de estos complejos es la orientación del tiofeno en el complejo Er-pyz. En los complejos de Eu(III) y Gd(III) el azufre del anillo aromático del ligando tta central está orientado hacia el exterior de la molécula, mientras que en los otros dos tta se encuentra orientado hacia el ion lantánido. Sin embargo, en el complejo de Er(III) no es el ligando tta central el que tiene el azufre del tiofeno orientado hacia el exterior, sino que es uno de los ligandos tta de los extremos. Esto puede ser la causa de que el empaquetamiento de las moléculas de Er-pyz sea diferente que el empaquetamiento que presentan las moléculas de Eu-pyz y Gd-pyz, como podemos ver en las figuras 5.5.1 (f) y (g), y que resulte en la cristalización en un grupo espacial diferente.



(f)



(g)

Figura 5.5.1 (f) Empaquetamiento Gd-pyz. (g) Empaquetamiento Er-pyz.

En la figura 5.5.1 (f) encontramos el empaquetamiento $Pna2_1$ del complejo Gd-pyz (equivalente al del complejo Eu-pyz). Como ya se nombró anteriormente, este grupo espacial se corresponde con un sistema cristalino ortorrómbico ($a \neq b \neq c$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) y una red primitiva. Como elementos de simetría encontramos un eje helicoidal en la dirección de c, y dos planos de deslizamiento perpendiculares al eje a y al eje b. Por otro lado, en la figura 5.5.1 (g) podemos ver el empaquetamiento $Pbca$ del complejo Er-pyz. Nuevamente se corresponde con un sistema cristalino ortorrómbico y una red primitiva, pero se diferencia en que en este caso como operaciones de simetría tendríamos tres planos de deslizamiento, uno perpendicular a cada eje.

5.5.2 Difracción de polvo

La difracción de rayos X de polvo es una técnica no destructiva para la caracterización básica de un material con estructura cristalina que permite una valoración de la pureza y de la correspondencia del producto con la estructura cristalina determinada por monocristal. En nuestro caso, los complejos sintetizados no eran muy cristalinos debido a que se obtuvieron provocando la precipitación de los mismos mediante una rápida disminución de la solubilidad al añadir agua, lo que evitó que crecieran los cristales. Por esto, fue necesario recrystalizarlos para realizar estas medidas. Los productos Ln-pyz se recrystalizaron por difusión líquido-vapor y los Ln-bath en etanol/agua al 95% a 60°C como se indica en la sección experimental.

Centrándonos primero en los complejos con el ligando pyz, vemos que todos los espectros muestran picos estrechos y definidos lo que indica que las muestras recrystalizadas presentaban un alto grado de cristalinidad. Analizando los difractogramas observamos que no todos los complejos con este ligando son isoestructurales, ya que, como vimos anteriormente, no todos presentan el mismo tipo de empaquetamiento, a pesar de que la estructura molecular si coincide. De esta forma, los complejos se dividen en dos grupos. Por un lado, aquellos con los lantánidos menos pesados, Nd^{3+} , Eu^{3+} y Gd^{3+} , y por otro los complejos con los iones Tb^{3+} y Er^{3+} .

En la figura 5.5.2 (a) se comparan los difractogramas de polvo de los iones Nd^{3+} , Eu^{3+} y Gd^{3+} con el difractograma teórico obtenido con el programa Mercury a partir del archivo cif del complejo Eu-pyz, cuya estructura fue resuelta a partir de los

monocristales. Podemos ver que el patrón de difracción de todos los complejos coincide bastante bien con el simulado, variando únicamente la intensidad, por lo que se puede concluir que estos complejos son isoestructurales, presentando todos la misma estructura molecular y el mismo empaquetamiento con el grupo espacial $Pna2_1$.

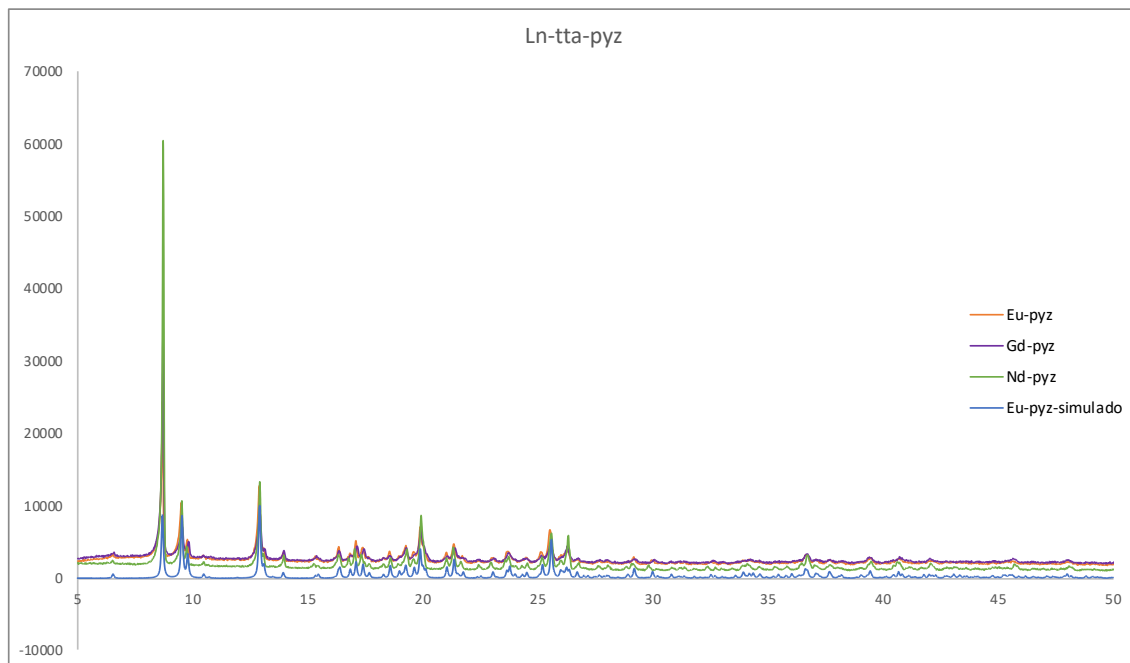


Figura 5.5.2 (a) Difractogramas de polvo de los complejos Nd-pyz, Eu-pyz y Gd-pyz comparados con la simulación del complejo Eu-pyz generado a partir de su estructura cristalina de monocristal.

Pasamos a comparar ahora los complejos con los iones Tb^{3+} y Er^{3+} , cuyos difractogramas se encuentran en la figura 5.5.2 (b), junto con el difractograma teórico del complejo Er-pyz obtenido a partir del archivo cif con el programa Mercury. Nuevamente tanto los difractogramas experimentales como el simulado se ajustan bastante bien, por lo que concluimos que los complejos son isoestructurales, en este caso con un empaquetamiento $Pbca$.

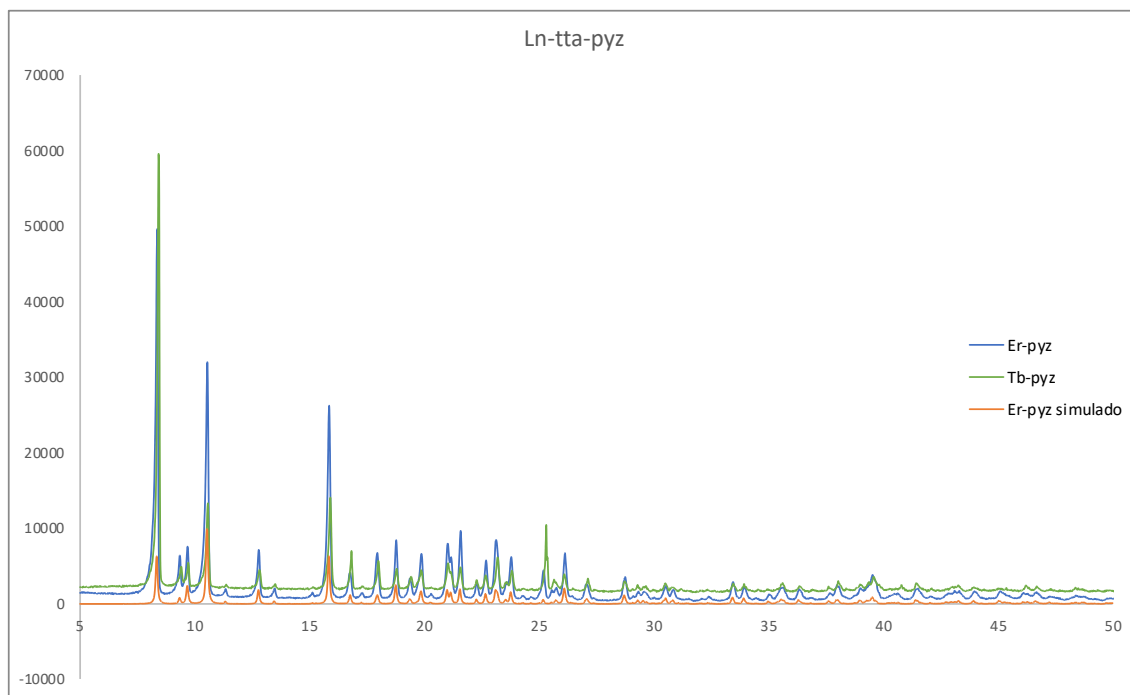


Figura 5.5.2 (b) Diffractogramas de polvo de los complejos Tb-pyz y Er-pyz y comparados con la simulación del complejo Er-pyz generado a partir de su estructura cristalina de monocristal.

En la figura 5.5.2 (c) se comparan los diffractogramas de polvo de los complejos con el ligando bath. Como nombré anteriormente, no se pudo obtener un polvo policristalino de estos complejos a excepción del de Er (III). Aun así, se puede observar que todos los compuestos presentan patrones de difracción idénticos y que envuelven al diffractograma de polvo del complejo Er-bath. No obstante, sacar conclusiones de la estructura de los complejos Ln-bath de estas medidas de RX es muy aventurado, por eso se ha recurrido a los cálculos DFT y la espectrometría de masas.

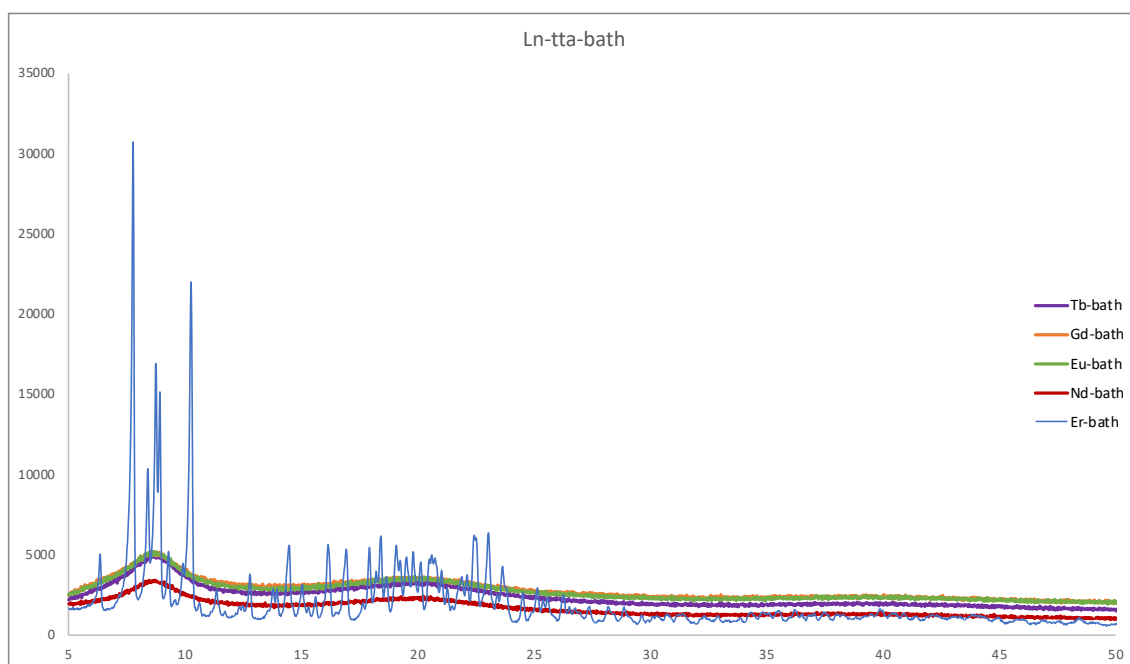


Figura 5.5.2 (c) Difractogramas de polvo de los complejos con el ligando bath.

5.5.3 Cálculo Computacional

Debido a que no se obtuvieron monocristales de ninguno de los complejos con el ligando bath, se realizó un cálculo teórico en el programa Gaussian 09 (*M. J. Frisch, Gaussian09*) para optimizar la estructura del complejo [Eu(tta)₃bath]. Para ello se partió de la geometría de la molécula de [Eu(tta)₃pyz] y se eliminó el anillo de la pirazina dejando la estructura del ligando fenantrolina, tras esto se añadieron los dos bencenos en las posiciones 4 y 7 para obtener el ligando bath. Una vez representada la estructura, se realizó un cálculo DFT de optimización de la energía con una línea de comandos de entrada `#p opt b3lyp/gen guess=save geom=connectivity pseud=read`. Se utilizaron diferentes bases para cada uno de los átomos, siendo la 3-21G la escogida para los átomos de H, la 6-31G para los átomos C, O, N, F y S, y la base de pseudo potencial MWB52 para el Eu. Se escogió esta base para el átomo de Eu ya que se ha demostrado en diferentes investigaciones que el método funcional de densidad híbrida B3LYP es confiable para la descripción de la estructura de los complejos de iones Ln³⁺ (*C. T. Lee, 1988; A. D. Becke, 1993*). Este método se basa en considerar la aproximación del ion libre, es decir, que los orbitales 4f del ion lantánido no desempeñan un papel importante en los enlaces Eu-ligando, por lo que únicamente se tienen en cuenta los electrones de los orbitales 5s² y 5p⁶. De esta forma, se usa el enfoque B3LYP/ECP (Effective Core Potential) incluyendo los electrones 4f del Ln³⁺ en el core del átomo (*M. M. Nolasco,*

2013). Por lo tanto, el ion Eu^{3+} , en nuestro caso, que posee $60 e^-$ en su configuración electrónica, se convierte en una carcasa cerrada donde se incluyen los $52 e^-$ que no intervienen en los enlaces con los ligandos, dejando únicamente los $8 e^-$ de valencia fuera del core, simplificando así el cálculo de manera significativa.

Se optimizó la energía de las configuraciones *trans* y *cis* de esta molécula y se obtuvo que la energía de la estructura optimizada para cada una de ellas es de $-1,1905722 \cdot 10^5$ KJ/mol y $-1,1905705 \cdot 10^5$ KJ/mol respectivamente, por lo que la configuración más estable sería la *trans* (figura 5.5.3), que es la que ha sido observada en los complejos Ln-pyz. La diferencia de energía entre estos isómeros es 16,85 KJ/mol. Esta diferencia de energía es menor que la energía de un enlace de Hidrógeno, la cual es aproximadamente 20 KJ/mol, y mucho menor que la energía de un enlace covalente (aproximadamente 100KJ/mol), por lo que podemos decir que la diferencia de energía es bastante pequeña.

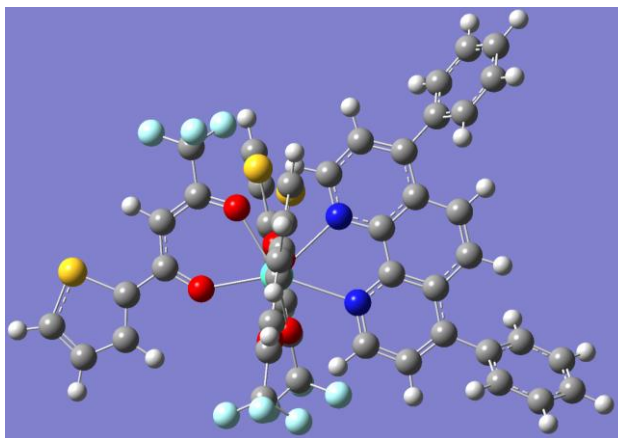


Figura 5.5.3 Estructura del complejo Eu-bath optimizada con el programa Gaussian09.

Las distancias de enlace del entorno de coordinación para ambas estructuras se encuentran recogidas en la tabla 9. Comparando estas distancias con las obtenidas por difracción de monocristal para los complejos con el ligando pyz (tabla 8), vemos que concuerdan de manera aceptable, de forma que, aunque no podemos asegurar al 100% que esta sea la estructura, teniendo en cuenta el análisis elemental y la espectrometría de masas concluimos en que existen muchos indicios que apuntan a que esta podría ser la estructura de los complejos $[\text{Ln}(\text{tta})_3\text{bath}]$.

Átomo 1	Átomo 2	Distancia (Å)
Eu	N1	2,63
Eu	N2	2,65
Eu	O1	2,39
Eu	O2	2,43
Eu	O3	2,46
Eu	O4	2,42
Eu	O5	2,40
Eu	O6	2,36

Tabla 9. Distancias de enlace del entorno de coordinación del complejo Eu-bath obtenidas con el programa Gaussian09.

5.6 Estructuras cristalinas. Complejos Up-converters

5.6.1 Difracción de polvo

El difractograma de polvo (figura 5.6.1 (a)) de los complejos up-converters se pudo realizar con el producto obtenido directamente de la síntesis sin necesidad de cristalizarlo. Para ambos compuestos, el difractograma coincide a excepción de un pequeño pico en el complejo $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ alrededor de $2\theta=27$, que puede deberse a alguna impureza de NaF.

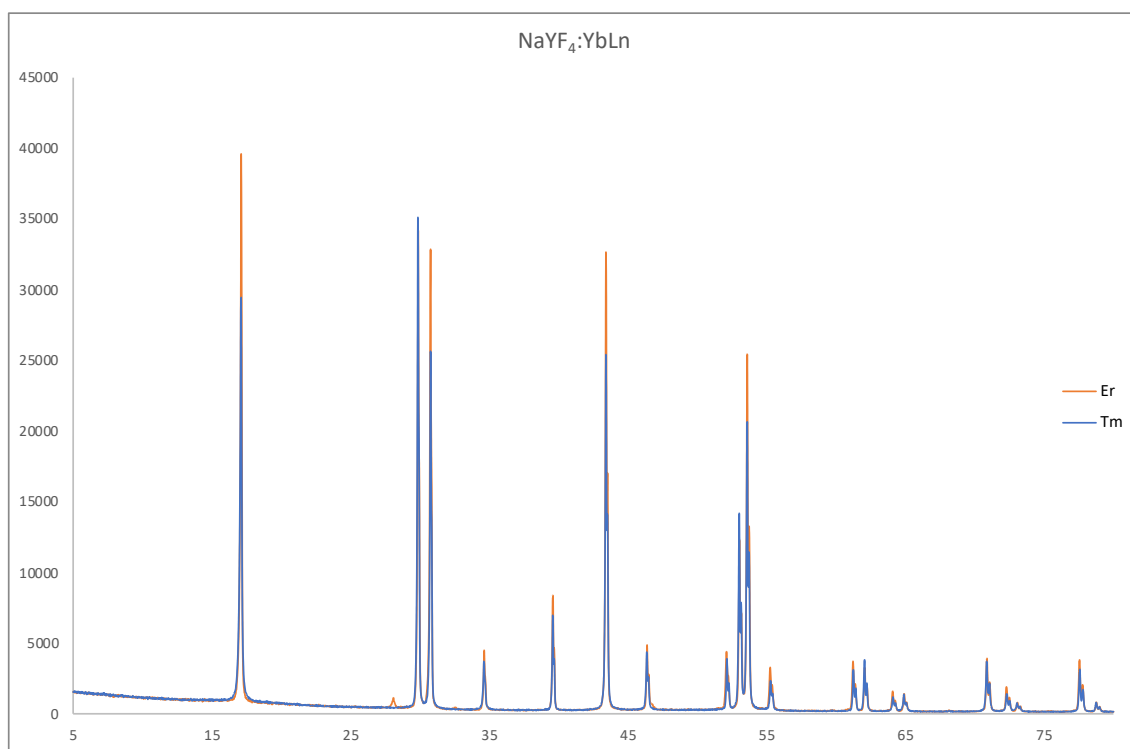


Figura 5.6.1 (a) Difractogramas de polvo de los complejos de up-conversion.

Utilizando el programa HighScore Plus de la empresa Malvern PANalytical, con la base de datos PDF-4+, se realizó una identificación del difractograma del compuesto $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ y se encontró como principal resultado el compuesto $\text{NaY}_{0,57}\text{Yb}_{0,39}\text{Er}_{0,04}\text{F}_4$ Referencia: Fujii, H., Central Research Laboratory Hitachi Limited, Tokyo, Japan., Private Communication, (1975).

Celda unidad: Kano, T. et al. *J. Electrochem. Soc.* **1972**, *119*, 1561.

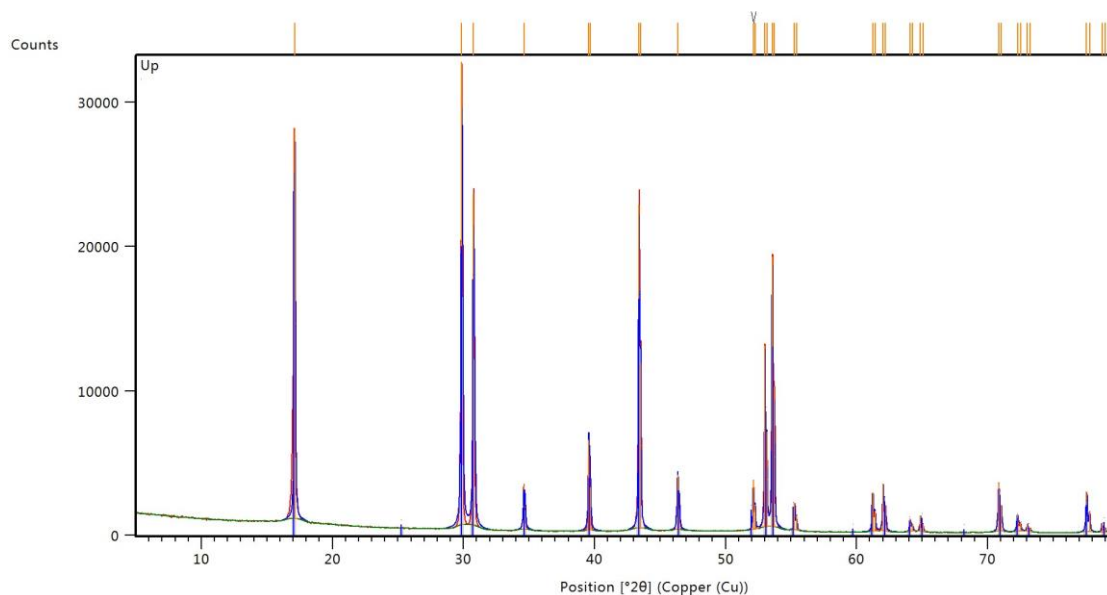


Figura 5.6.1 (b) Comparación del difractograma experimental del compuesto $\text{NaY}_{0,88}\text{Yb}_{0,22}\text{Tm}_{0,02}\text{F}_4$ y el registrado de $\text{NaY}_{0,57}\text{Yb}_{0,39}\text{Er}_{0,04}\text{F}_4$.

Podríamos decir que los compuestos son isoestructurales ya que los difractogramas de polvo coinciden bastante bien (figura 5.6.1 (b)), solo un pico aparece ligeramente desplazado (a $2\theta=52$), lo que puede deberse a las diferencias en las cantidades de los iones Y(III), Yb(III) y Er(III) respecto al compuesto sintetizado con Tm(III).

5.6.2 SEM

La estructura de las nanopartículas de los complejos up-converters se observó mediante microscopía electrónica de barrido en el servicio de microscopía electrónica del SEGAI.

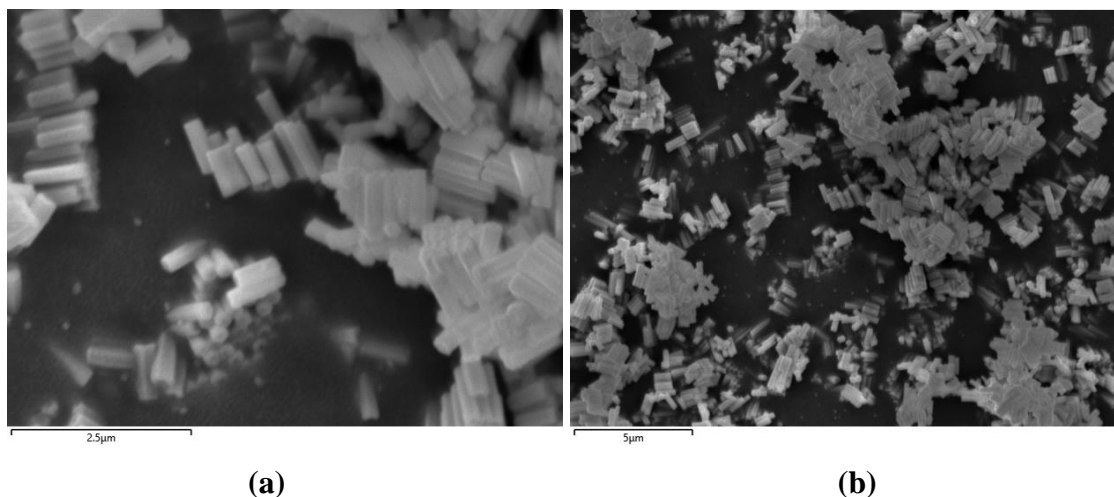


Figura 5.6.2 (a) y (b) Imagen de los nanotubos NaYF₄:Yb,Tm.

En la figura 5.6.2 (a) y (b) podemos apreciar las nanopartículas del compuesto NaYF₄:Yb,Tm. En las imágenes vemos que efectivamente las nanopartículas tienen forma de tubos hexagonales y que estas pueden agruparse dando lugar a una estructura de panal de abeja. El largo de los nanotubos se encuentra alrededor de los 600 nm, mientras que su diámetro es aproximadamente de 200 nm. Estas medidas muestran que los nanotubos son un poco más largos y estrechos que los encontrados en la bibliografía para el mismo tipo de síntesis (*D. Zhao, 2007*).

5.7 Medidas de absorción UV-Vis

Para realizar los espectros de absorción se utilizó un espectrofotómetro de ultravioleta-visible donde se midieron disoluciones preparadas de concentración conocida de todos los complejos. Aunque el agua destilada es un buen disolvente para realizar espectros de UV-Vis debido a que no absorbe en esa región del espectro, los complejos son muy poco solubles en agua por lo que fue necesario elegir otro disolvente. El diclorometano también es una buena opción para realizar los espectros y además los complejos presentan una gran solubilidad en este disolvente, pero debido a su alto precio el disolvente utilizado finalmente fue el etanol ya que es más barato, no absorbe por encima de los 220 nm y los complejos son lo suficientemente solubles como para disolverse al calentar un poco.

Los espectros de absorción dependen de los ligandos presentes en el complejo, tanto en el caso del pyz y el bath como del tta, ya que, durante la absorción, se producen

transiciones $\pi-\pi^*$ de los orbitales de los anillos aromáticos de los ligandos, es decir, la energía pasa del estado singlete fundamental del ligando o la antena hasta el estado singlete excitado, por lo que podemos realizar una comparación entre los espectros de los complejos que tengan los mismos ligandos.

De estos estudios podemos destacar que la absorción de los complejos se corresponde con las transiciones ocurridas en los ligandos, poniendo en evidencia la idea del efecto antena causado por estos. En caso de prescindir de los ligandos, la luminiscencia sería baja por el poco poder de absorción de los iones Ln(III).

-Comparación con pyz

En la figura 5.8 (a) vemos la comparación de los espectros de absorción de los complejos $[\text{Nd}(\text{tta})_3(\text{pyz})]$, $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pyz})]$, $[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{pyz})]$, $[\text{Tb}(\text{tta})_3(\text{pyz})]$ y $[\text{Er}(\text{tta})_3(\text{pyz})]$. Se ha representado el coeficiente de absorción molar (ϵ) frente a la longitud de onda (λ) y aunque los picos coinciden la intensidad de estos varía un poco siendo la absorción de los complejos de gadolinio y de terbio un poco más intensa que la de neodimio, europio y erbio, siendo esta última la menos intensa. Todos los complejos presentan un máximo a 340 nm con un coeficiente de absorción molar de $70710 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ para el complejo de Gd. También aparece un segundo pico a 253 nm, donde el valor de ϵ para el complejo de Gd es de $71000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Además de estos máximos se aprecia un pico no resuelto de menor intensidad a 232 nm.

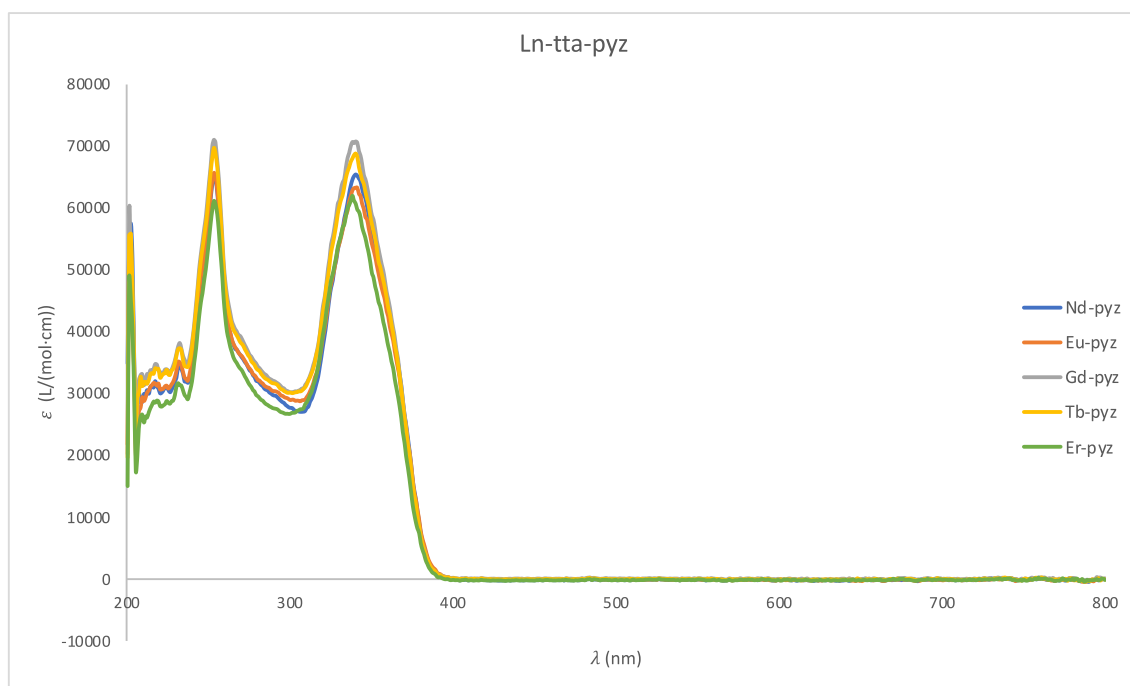


Figura 5.8 (a) Comparación de espectros UV-V de complejos $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{pyz})]$.

En la figura 5.8 (b) se comparan los espectros comentados anteriormente con los espectros de absorción de los ligandos tta y pyz por separado. La absorción de los complejos es más intensa que la de los ligandos libres, en parte debido a que en los complejos la absorción es el resultado de la suma de la absorción de todos los ligandos. Además, el hecho de que al formar los complejos los ligandos ganen rigidez ayuda a aumentar la intensidad de la absorción. El máximo a 253 nm coincide con el máximo presente en el espectro del pyz también a 253 nm, así como el segundo máximo coincide con la banda de absorción del espectro del tta a 340 nm. En este caso no aparece ningún efecto batocrómico o hipsocrómico puesto que los máximos de los ligandos libres coinciden perfectamente con los máximos de absorción de los complejos.

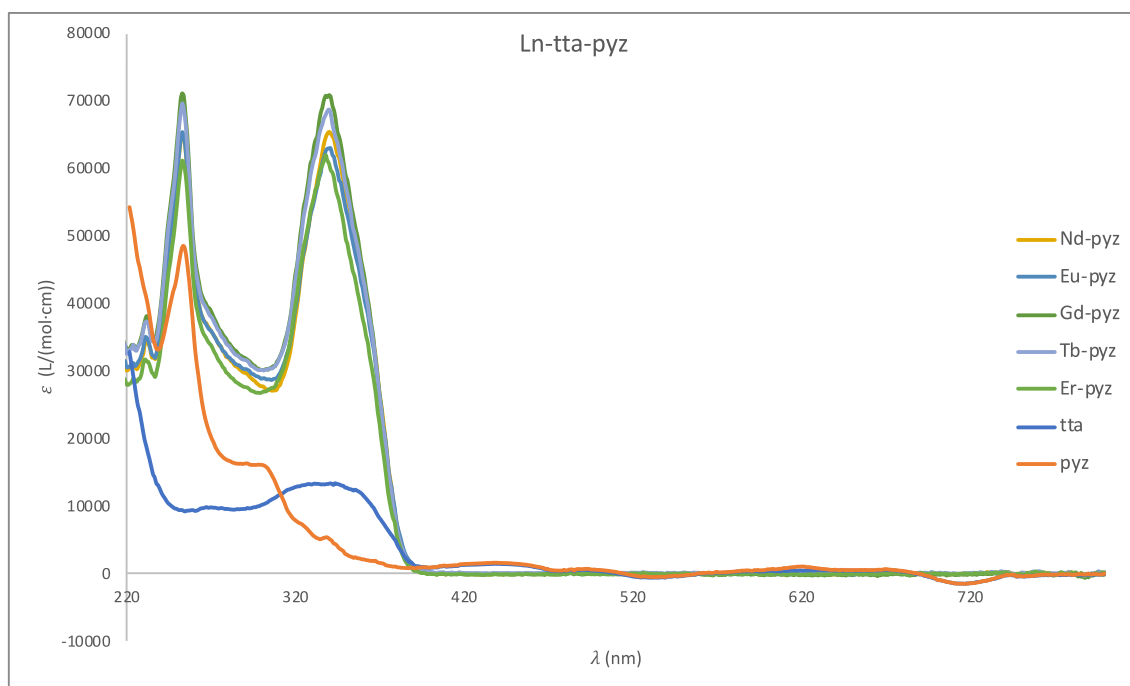


Figura 5.8 (b) Comparación de espectros UV-V de complejos $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{pyz})]$ con los ligandos tta y pyz.

-Comparación con bath

En la figura 5.8 (c) vemos la comparación de los espectros de absorción de los complejos $[\text{Nd}(\text{tta})_3(\text{bath})]$, $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{bath})]$, $[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{bath})]$, $[\text{Tb}(\text{tta})_3(\text{bath})]$ y $[\text{Er}(\text{tta})_3(\text{bath})]$. Al igual que en la comparación con el ligando pyz, se ha representado el coeficiente de absorción molar (ϵ) frente a la longitud de onda. En este caso la intensidad de la absorción es similar que con el ligando pyz, aunque la más intensa es la

del complejo con neodimio, la de menor intensidad en este caso es la del compuesto de gadolinio. En el espectro aparecen dos máximos principales, con valores de coeficiente de absorción molar de $69230 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ a una longitud de onda de 340 nm , y de $74030 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 275 nm . Por último, además de estos máximos se aprecia un pico no resuelto de menor intensidad a 220 nm .

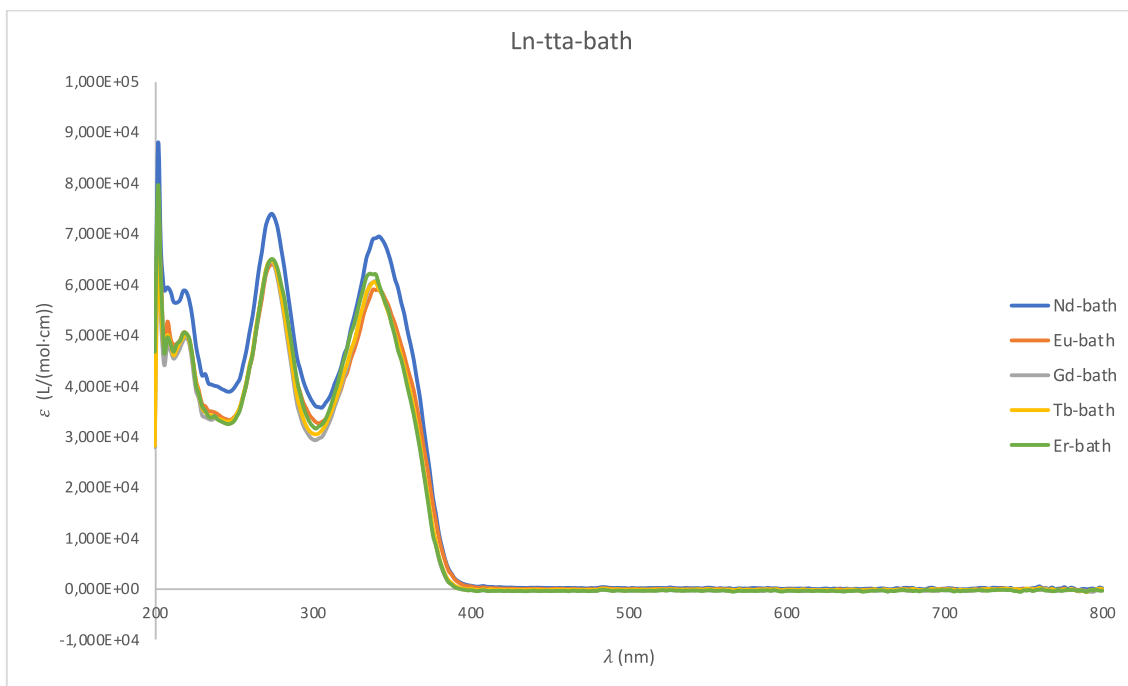


Figura 5.8 (c) Comparación de espectros UV-V de complejos $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{bath})]$.

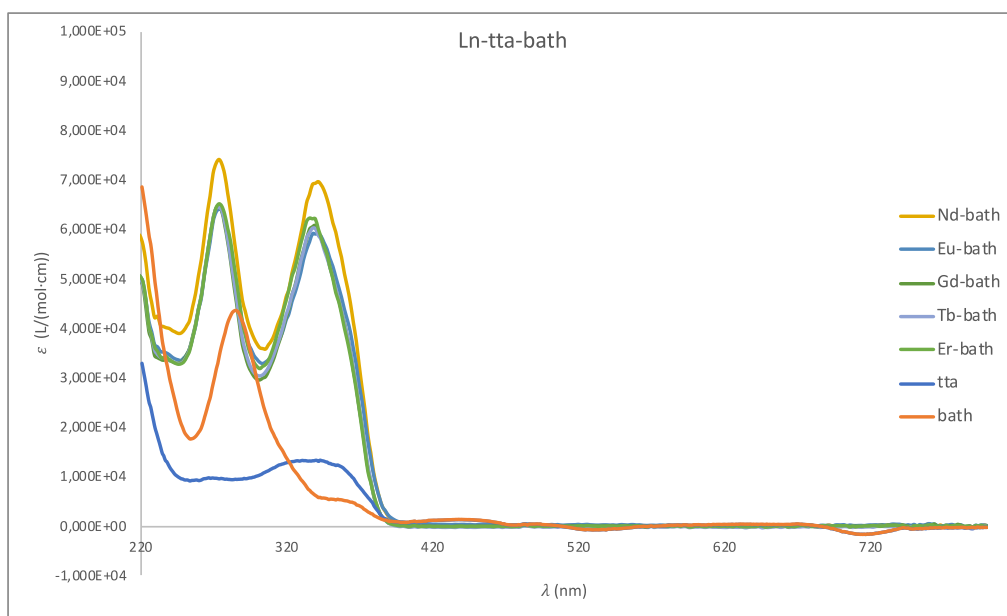


Figura 5.8 (d) Comparación de espectros UV-V de complejos $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{bath})]$ con los ligandos tta y bath.

En la figura 5.8 (d) volvemos a ver la comparación de los espectros de los complejos Ln-tta-bath, añadiendo los espectros de absorción de los ligandos tta y bath por separado. Nuevamente la absorción de los ligandos libres es mucho menos intensa que la de los complejos. Vemos que el primer máximo a 275 nm aparece en el espectro del ligando bath, aunque se encuentra desplazado, ya que aparece a una longitud de onda mayor, a 285 nm, es decir, el espectro de absorbancia del ligando unido al complejo sufre un desplazamiento hipsocrómico ya que este se encuentra a una longitud de onda menor que en el espectro del ligando libre. Por otro lado, el máximo a 340 nm coincide perfectamente con el máximo del ligando tta, siendo este último mucho menos intenso.

-Comparación en el visible

Algunos de los compuestos presentan color, lo que quiere decir que absorben en la región del visible además de en el ultravioleta. Para estudiar esta absorbancia fue necesario preparar disoluciones más concentradas, entorno a 10^{-3} M, puesto que la intensidad de la absorción es muy pequeña. Se midieron todos los complejos, pero únicamente los complejos de Nd y de Er dieron lugar a una absorbancia destacable en el visible, como podemos apreciar en las figuras 5.8 (e) y (f). Esta absorción es típica de estos iones y se corresponde con las transiciones $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ en el Er (III) y $^4I_{9/2} \rightarrow ^2K_{13/2} + ^4G_{7/2} + ^4G_{9/2}$ en el Nd.

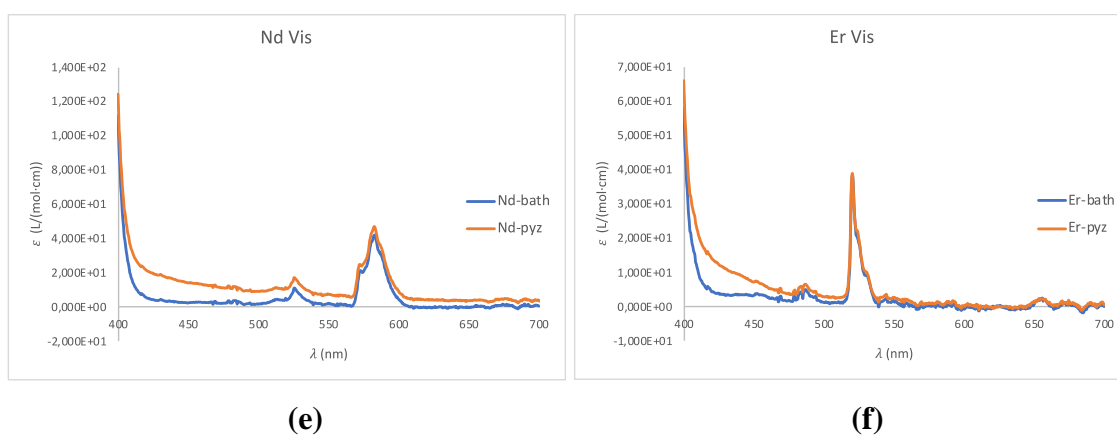


Figura 5.8 (e) y (f) Comparación de espectros en la región del visible de complejos de Nd (e) y de Er (f).

A parte de la absorción de los metales responsables de los colores azul-violeta (a 583 nm y a 525 nm) en los complejos de Nd y rosa (a 520 nm) en los complejos de Er, podemos ver que en los complejos que incluyen el ligando pyz existe una cola un poco por encima de los 400 nm. Esta absorbancia es la responsable de que los complejos

[Ln(tta)₃pyz] con todos los metales, no solo con Nd y Er, posean un color más amarillento que los que tienen el bath como ligando, los cuales son más blanquecinos.

5.9 Luminiscencia. Medidas de emisión de complejos de down-shifting

Las medidas de emisión se realizaron a las muestras en estado sólido, que fueron excitadas por un láser a 375 nm, de forma que se excitara el ligando y no directamente el ion Ln(III). Mientras que la absorción depende del ligando, el espectro de emisión depende fundamentalmente del metal, por eso haremos una comparación de la luminiscencia de cada metal según el ligando presente en el complejo.

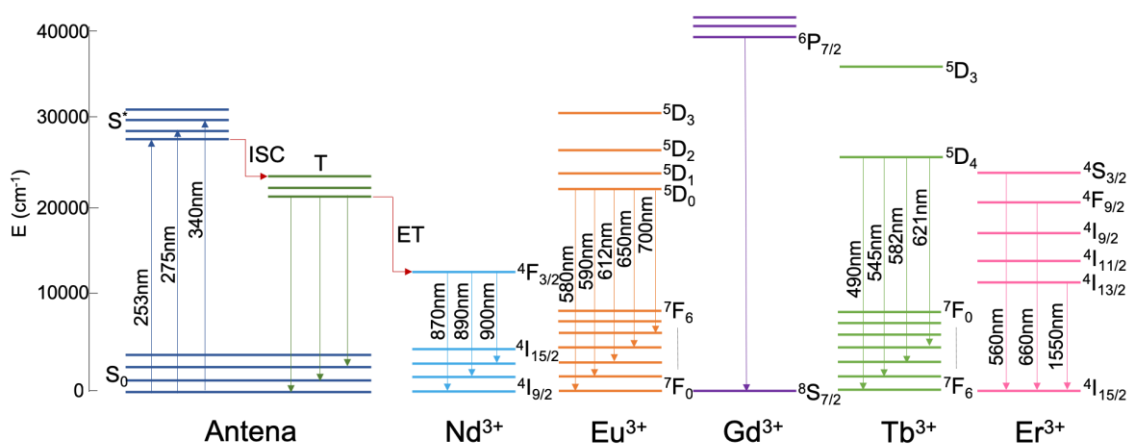


Figura 5.9 Diagrama de luminiscencia, mecanismo down-shifting.

En la figura 5.9 podemos ver de manera esquematizada el mecanismo simplificado del proceso de la luminiscencia. La absorción de la radiación se produce fundamentalmente en los ligandos que hacen de antena, pasando desde el estado singlete fundamental al estado singlete excitado que cumple la condición $\Delta E = h\nu$, siendo ΔE la diferencia de energía $S_0 \rightarrow S^*$ y ν la frecuencia de la radiación absorbida. Las longitudes de onda de las transiciones de absorción representadas en la figura 5.9 se corresponden con los máximos de cada ligando comentados en el apartado anterior. La primera, al máximo que aparece en los espectros de absorción de todos los complejos con el ligando pyz a 253 nm, la segunda, al máximo de los espectros de absorción de los complejos con el ligando bath a 275 nm, y la tercera, al máximo de la segunda banda de los espectros debida al ligando tta a 340 nm. Los valores de energía de los estados excitados de los ligandos son una aproximación ya que no se midieron expresamente, para obtener el valor exacto se tendría que realizar un estudio de los complejos en estado sólido y a baja

temperatura para minimizar el efecto vibracional. Desde ese estado singlete excitado S^* se puede regresar al estado fundamental dando origen a un fenómeno llamado fluorescencia, pero en estos complejos, si la molécula no se desactiva por procesos no radiativos, se favorece el cruzamiento entre sistemas (ISC) pasando a un estado triplete excitado de la antena. Desde este punto, la antena se puede desactivar produciendo la fosforescencia del ligando o transferir la energía al ion Ln(III) que pasa a un estado excitado a través del mecanismo conocido como energy transfer (ET). Para que el ET tenga lugar, la energía del estado excitado del ion Ln(III) debe ser como mínimo de 2000 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} menor que la del nivel más bajo de energía del estado triplete excitado de la antena. Si esto se cumple, la energía pasará al estado excitado del ion lantánido y se producirá la transición hasta su estado fundamental dando lugar a la luminiscencia. Si no se da esta circunstancia, entonces se puede observar la fluorescencia y fosforescencia de los ligandos.

Las medidas de luminiscencia se realizaron en el departamento de Física de la ULL bajo la supervisión del Dr. Inocencio Martín.

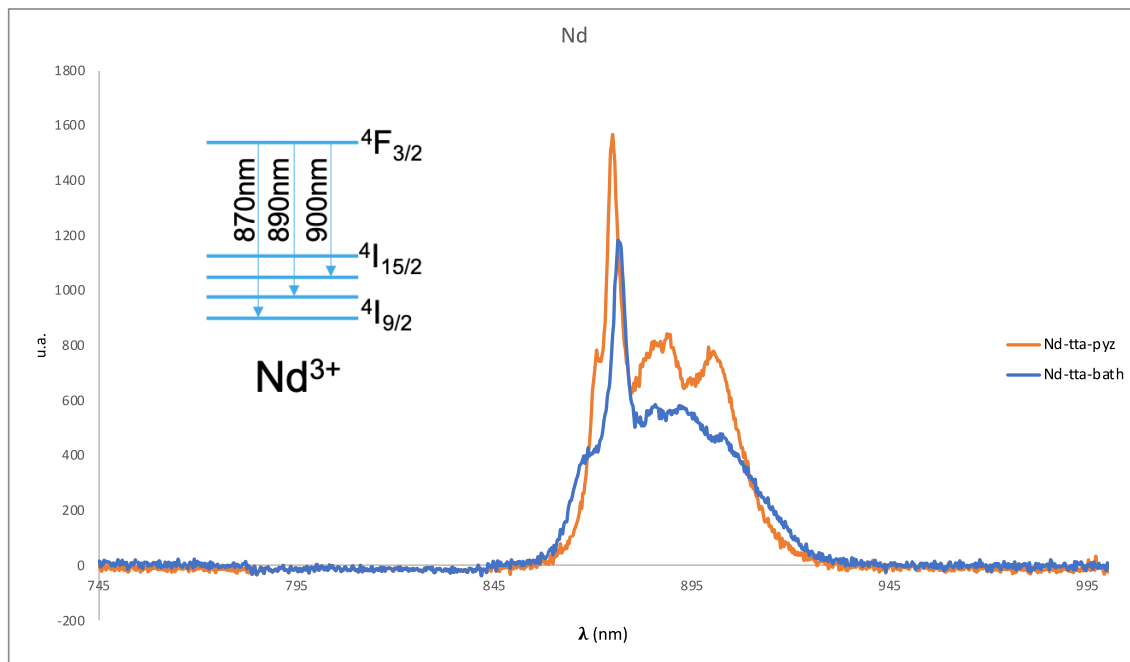


Figura 5.9 (a) Espectros de emisión de los complejos Nd(III) con los ligandos pyz y bath.

El primer ion que vamos a comparar es el neodimio (III), sus espectros están recogidos en la figura 5.9 (a). El estado excitado $^4F_{3/2}$ del neodimio tiene una energía menor a la energía del estado triplete excitado del ligando, por lo que el energy transfer tiene lugar y prácticamente no se producen interferencias debidas a fosforescencia del ligando. En el ion lantánido, la energía desde el estado excitado $^4F_{3/2}$ se desactiva pasando a los diferentes niveles del estado fundamental ($^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ y $^4I_{13/2}$) dando lugar a la luminiscencia, como se aprecia en la figura 5.9. Los picos que se observan en el espectro son únicamente los característicos del neodimio. El pico más intenso aparece a 870 nm, y seguidamente aparecen dos picos más que no están resueltos del todo a 890 nm y 900 nm. Estos picos se corresponderían con las transiciones $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ y $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. La intensidad de cada uno de los complejos se midió utilizando unidades arbitrarias (a.u.) por lo que este parámetro no es comparable en ninguno de los espectros de emisión.

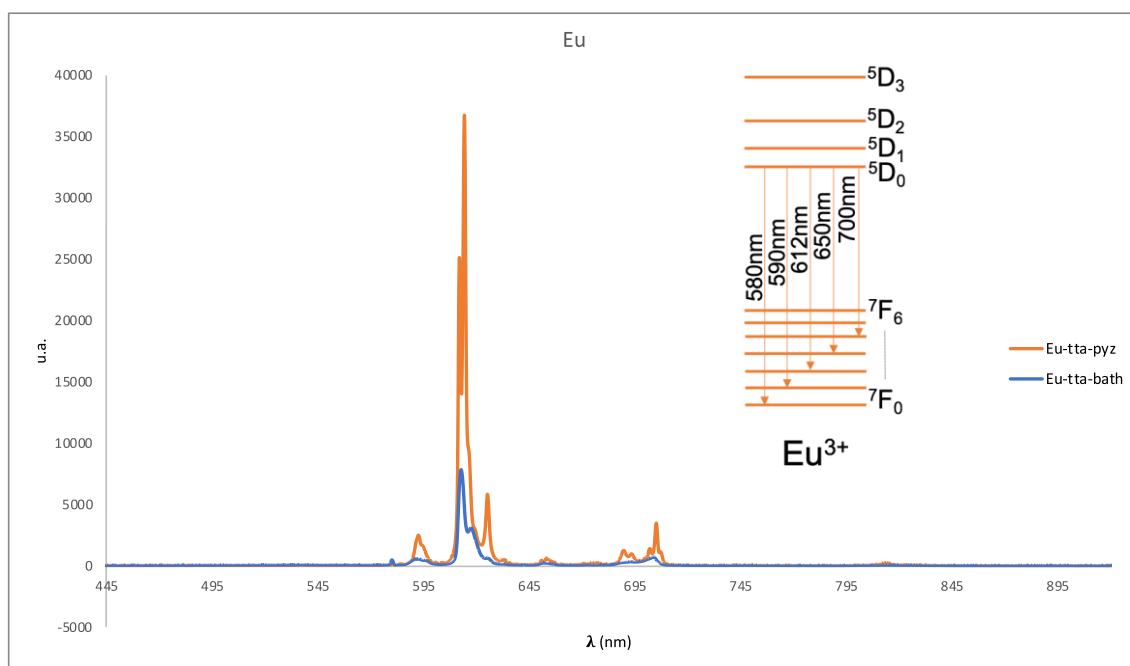


Figura 5.9 (b) Espectros de emisión de los complejos Eu(III) con los ligandos pyz y bath.

El siguiente ion que vamos a comparar es el Eu (III), sus espectros están recogidos en la figura 5.9 (b). El estado excitado 5D_0 , así como el 5D_1 y 5D_2 , del europio (III) tiene una energía muy próxima a la energía del estado triplete excitado del ligando, por lo que el energy transfer funciona muy bien y prácticamente no se producen interferencias

debidas a fosforescencia del ligando, ya que en gran medida la energía sufre un cruce entre sistemas (ISC) desde el estado singlete excitado al estado triplete excitado del ligando, pasa a algunos de los estados excitados del ion por transferencia de energía entre la antena (ligandos) y el ion lantánido, y los estados 5D_1 y 5D_2 sufren una rápida relajación vibracional hasta el estado excitado 5D_0 desde el cual se desactiva pasando al estado fundamental del ion a través de un mecanismo de luminiscencia, como se aprecia en la figura 5.9. Los picos que se observan en el espectro son únicamente los característicos del europio (III). El primer pico aparece a 580 nm y se corresponde con la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, la siguiente señal aparece a 590 nm y refleja la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, el pico de mayor intensidad se encuentra a 612 nm y muestra la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, por último, aparecen otras dos señales a 650 y 700 nm que se corresponden con las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ y $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ respectivamente.

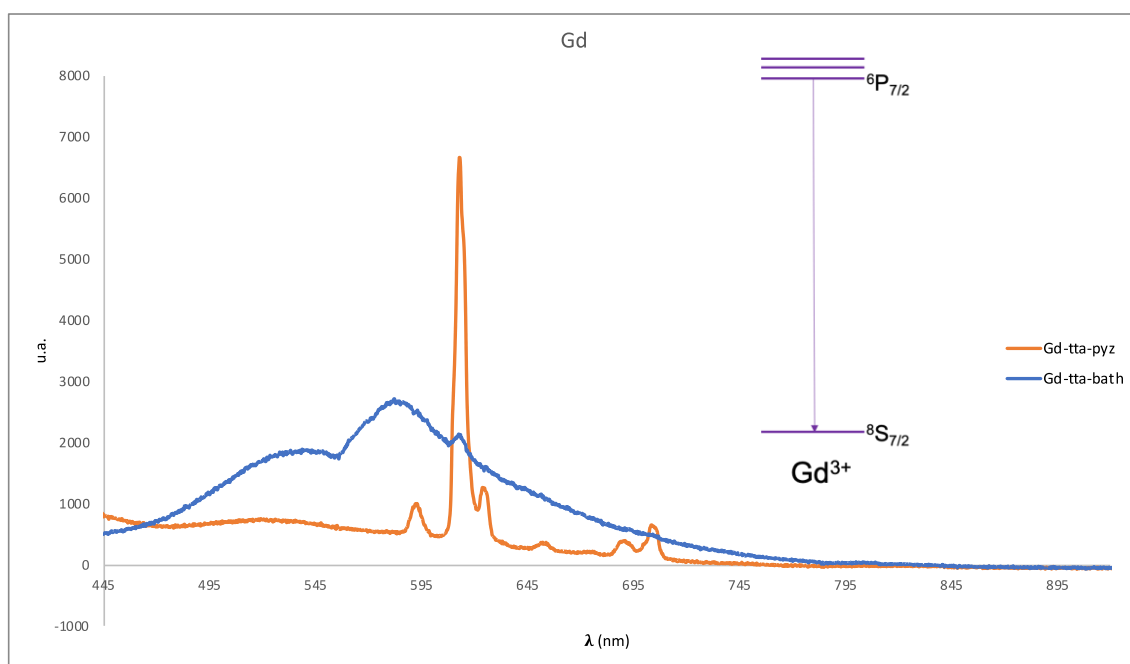


Figura 5.9 (c) Espectros de emisión de los complejos Gd(III) con los ligandos pyz y bath.

En la figura 5.9 (c) se representan los espectros de emisión de los complejos Gd-pyz y Gd-bath. Como podemos ver en la figura 5.9, el primer estado excitado del Gd se encuentra a una energía superior a la energía de los estados excitados de la antena, por lo que el proceso de energy transfer no puede tener lugar y por tanto no se producirá la luminiscencia de los complejos con este ion lantánido. Sin embargo, en el espectro de

emisión podemos observar la fosforescencia de los ligandos que forman la antena en cada uno de los complejos, ya que la energía vuelve al estado fundamental del ligando desde el estado triplete excitado produciendo fosforescencia. Este fenómeno se refleja en los espectros representados en la figura 5.9 (c), como una banda ancha que se debe a las diferentes energías y longitudes de onda que existen para una misma transición dependiendo del modo de vibración del ligando. Para el complejo $[\text{Gd}(\text{tta})_3\text{bath}]$ observamos dos bandas anchas con máximos a 540 nm y 580 nm y un pico más estrecho a 612 nm. Las dos primeras transiciones se corresponden a la fosforescencia de los ligandos mientras que el pico a 612 nm es debido a una contaminación con $\text{Eu}(\text{III})$. En el espectro del Gd-pyz vemos que aparecen los picos a 590, 610, 650, y 700 nm característicos del $\text{Eu}(\text{III})$, por lo que podríamos afirmar que se ha producido una contaminación de este complejo con europio, pensamos que en el proceso de medida. Queremos hacer constar que durante la síntesis se comprobó que el material de vidrio y los agitadores no mostraban luminiscencia con objeto de asegurar que no se iban a contaminar los productos.

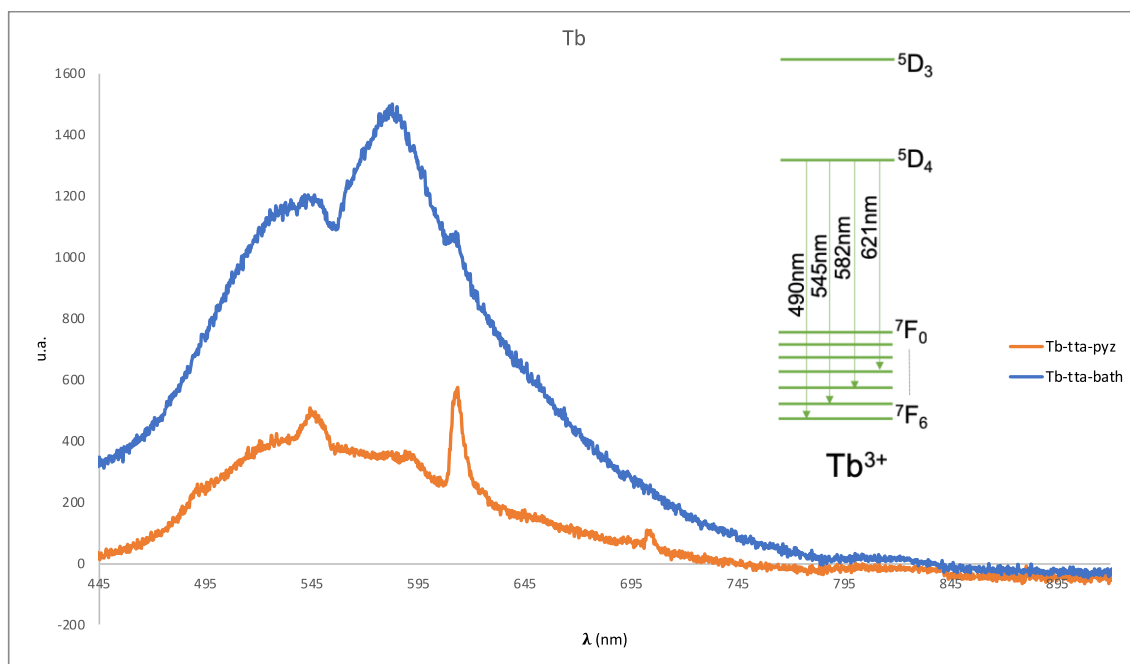


Figura 5.9 (d) Espectros de emisión de los complejos $\text{Tb}(\text{III})$ con los ligandos pyz y bath.

En los complejos de terbio (III), $[\text{Tb}(\text{tta})_3\text{pyz}]$ y $[\text{Tb}(\text{tta})_3\text{bath}]$, como se refleja en la figura 5.9, las transiciones que producen la luminiscencia son las que van del estado

excitado del Tb(III) 5D_4 a los diferentes niveles del estado fundamental $^7F_{6-0}$. En este caso el proceso de energy transfer tampoco tiene lugar con lo que deducimos que la energía del estado excitado 5D_4 del Tb(III) es mayor que la energía del estado triplete excitado de la antena, por ello, en lugar de observar la luminiscencia del complejo podemos visualizar nuevamente la fosforescencia del ligando. Este fenómeno se refleja en los espectros representados en la figura 5.9 (d), como una banda ancha que se debe, como se nombró anteriormente, a las diferentes energías y longitudes de onda que existen para una misma transición dependiendo del modo de vibración del ligando. Para la antena con el ligando pyz el máximo de esta banda se encuentra entorno a 540 nm, es decir, sobre los 18600 cm^{-1} , una energía menor que la del estado excitado 5D_4 del Tb(III), la cual se encuentra entorno a los 21000 cm^{-1} (Ignacio Hernández, 2010) de forma que el ET no puede tener lugar, mientras que la energía del estado 5D_0 del Eu (III) es de aproximadamente 16500 cm^{-1} , lo cual respeta el margen de 2000 cm^{-1} de diferencia entre el estado triplete excitado de la antena y el estado excitado del ion Ln(III), y por tanto, puede producirse el ET. Para el ligando bath ocurre lo mismo ya que sus máximos se encuentran aproximadamente a 540 nm y 583 nm. Estas bandas de emisión coinciden con los máximos para cada ligando en los complejos de Gd^{3+} . A parte de la fosforescencia producida por los ligandos, en el espectro del Tb-pyz vemos picos a 590 nm y 610 nm, lo que indica una posible contaminación con europio.

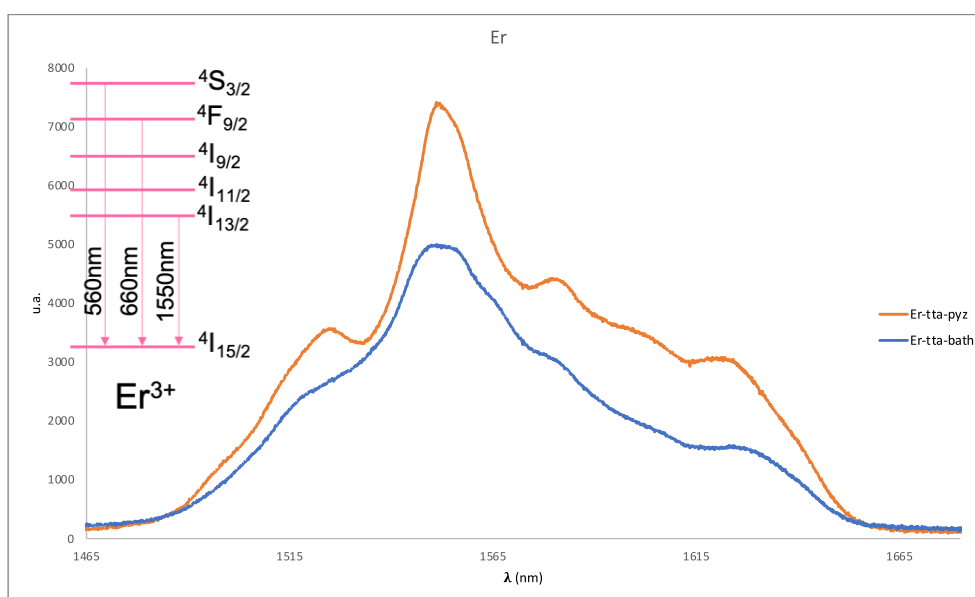


Figura 5.9 (e) Espectros de emisión de los complejos Er(III) con los ligandos pyz y bath.

Pasando por último al ion Er (III), al igual que en los casos anteriores, en la figura 5.9, podemos apreciar que existen tres transiciones que dan lugar a la luminiscencia en este metal, sin embargo, en este caso solo fue posible medir la emisión en el infrarrojo debido a que tanto la emisión a 560 nm como a 660 nm eran muy débiles como para ser detectadas adecuadamente, lo que puede deberse a que la energía de los estados excitado del Er responsables de estas dos transiciones, $^4S_{3/2}$ y $^4F_{9/2}$ respectivamente, se encuentra prácticamente al mismo nivel o incluso un poco por encima con respecto a la energía del estado triplete excitado de la antena y por ello el energy transfer hasta estos estados excitado no es completamente efectivo y solo se puebla el primer estado excitado que da lugar a la emisión en el IR. Esta señal aparece a 1550 nm, y se corresponde con la transición $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Para este nivel de energía el energy transfer es bastante efectivo, y no se producen interferencias por la fosforescencia del ligando.

5.9.1 Medidas de emisión de compuestos de up-conversion

Para realizar las medidas de emisión de los up-converters se utilizó un láser de 975 nm para poder excitar directamente al Yb^{3+} , cuyo primer estado excitado se encuentra a 980 nm, ya que para este tipo de mecanismo de luminiscencia es difícil encontrar especies que absorban con más eficiencia que el propio ion Ln(III). De esta forma, varios fotones pasan al estado excitado $^2F_{5/2}$ del Yb(III) y se van sumando consiguiendo así pasar a niveles excitados de mayor energía del otro ion lantánido presente en el compuesto, en este caso el Er^{+3} o el Tm^{3+} . Una vez que los iones Er(III) y Tm(III) están en sus estados excitados, se puede producir la luminiscencia, emitiéndose fotones de mayor energía que los absorbidos inicialmente por el Yb(III), aunque este nuevo fotón no será exactamente de la suma de los absorbidos ya que se producen pérdidas de energía por relajación vibracional durante los procesos de absorción y emisión. En la figura 5.9.1 se puede ver un diagrama del mecanismo simplificado del proceso de luminiscencia.

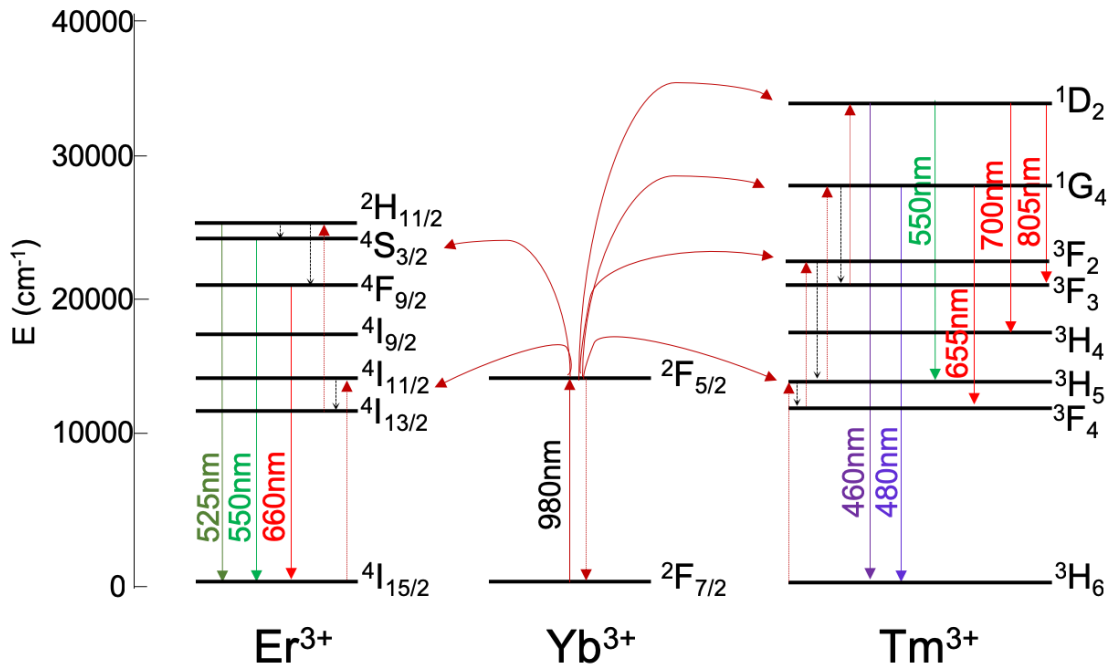


Figura 5.9.1 Diagrama de luminiscencia, mecanismo up-conversion.

Para que el up-conversion tenga lugar se necesita una fuente de radiación potente, como por ejemplo un láser, ya que es necesaria una gran cantidad de fotones que puedan ser absorbidos simultáneamente por el Yb(III). Además, como los estados excitados tienen un tiempo de vida media corto, es necesario que la llegada de esos fotones sea rápida.

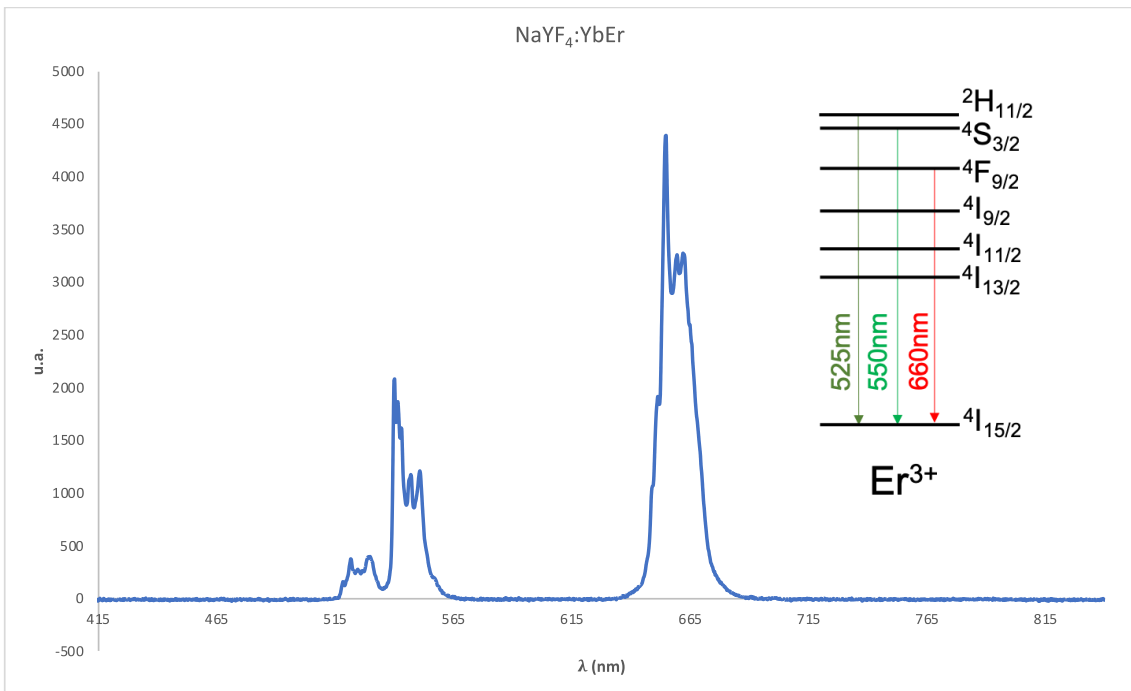


Figura 5.9.1 (a) Espectros de emisión del complejo NaYF₄:Yb,Er.

Fijándonos primero en el espectro de emisión de las nanopartículas de NaYF₄:Yb,Er, figura 5.9.1 (a), vemos que aparecen tres bandas que se corresponderían con las transiciones del Er representadas en la figura 5.9.1. La primera banda aparece a una longitud de onda de 525 nm y es debida a la transición $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Esta junto con la banda a 550 nm debida a la transición $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ son las responsables del color verde que se aprecia cuando se excitan las nanopartículas con el láser a 980 nm. Por último, a 660 nm aparece la transición menos energética, $^2H_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$.

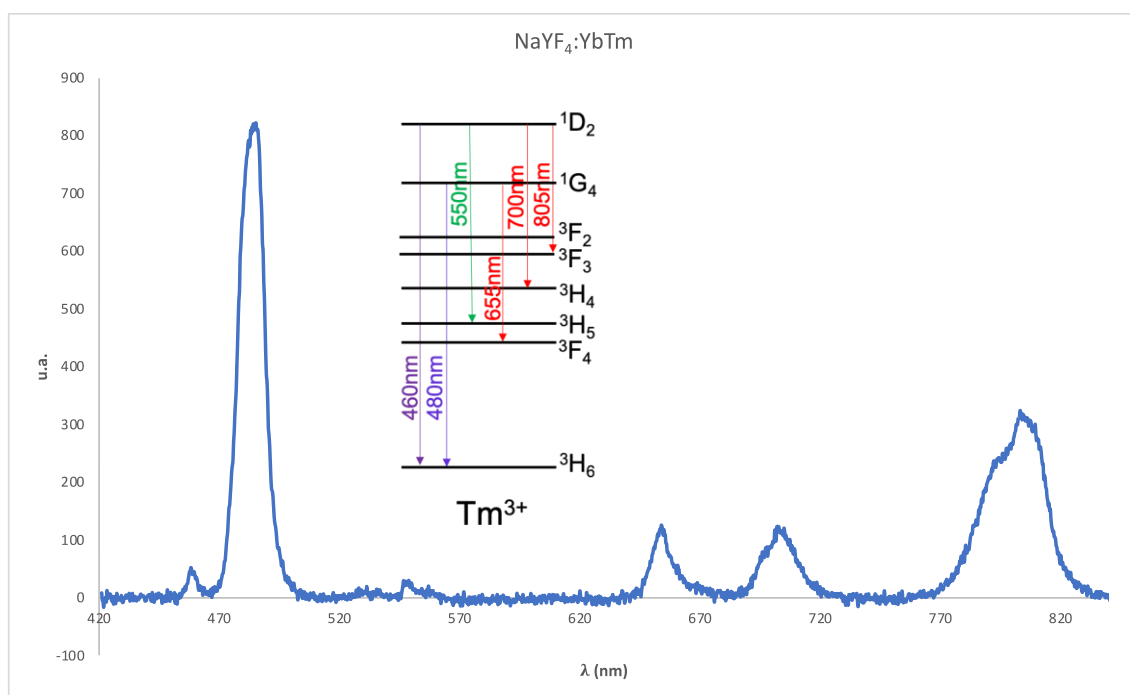


Figura 5.9.1 (b) Espectros de emisión del complejo NaYF₄:Yb,Tm.

Pasando ahora al espectro de emisión de las nanopartículas de NaYF₄:Yb,Tm, figura 5.9.1 (b), vemos que aparecen un total de seis bandas que nuevamente se corresponden con las transiciones del Tm representadas en la figura 5.9.1. La primera banda aparece a una longitud de onda de 460 nm y es debida a la transición $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$. Esta junto con la banda a 480 nm debida a la transición $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ son las responsables del color violeta que se aprecia cuando se excitan las nanopartículas con el láser a 980 nm. A 550 nm aparece una banda poco intensa debida a la transición $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$. Por último se encuentran tres bandas en la región del rojo a 655 nm, 700 nm y 805 nm debidas a las transiciones $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ y $^1D_2 \rightarrow ^3F_3$ respectivamente.

5.10 Medidas del tiempo de vida media

El tiempo de vida media es el tiempo que transcurre desde que una especie pasa de su estado excitado hasta que decae nuevamente al estado fundamental. Por tanto, estas medidas consisten en obtener el tiempo que tarda en decaer la energía desde el estado excitado al fundamental.

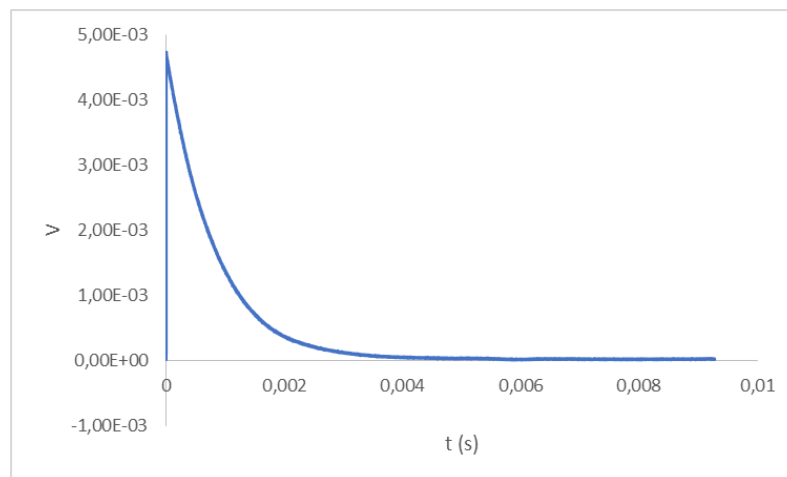
Se midió el tiempo de vida media (τ) de los complejos, utilizando un osciloscopio y un láser a 375 nm para excitarlos. Este instrumento nos proporciona la medida del voltaje frente al tiempo como se muestra en la figura 5.10 (a), de forma que para calcular τ se utiliza la siguiente ecuación:

$$V = A \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

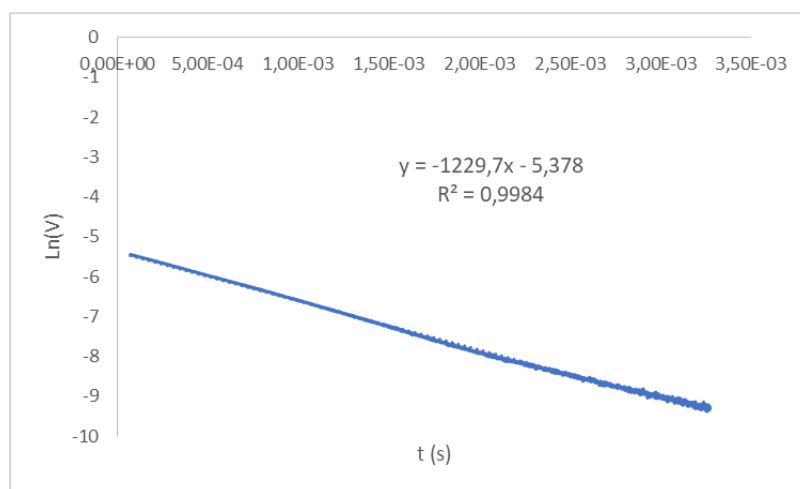
Donde A es un parámetro que depende del experimento. Para calcular τ se aplica logaritmo neperiano obteniéndose la ecuación:

$$\ln(V) = \ln(A) - \frac{t}{\tau}$$

De esta forma, al representar $\ln(V)$ frente al tiempo (t), se obtiene una recta (figura 5.10 (b)) cuya pendiente sería la inversa del tiempo de vida media.



(a)



(b)

Figura 5.10 V vs t para el complejo Eu-pyz (a). Ln (V) vs t para el complejo Eu-pyz (b).

En la tabla 10 se recogen todos los valores de τ obtenidos. En los complejos donde el ET no ha sido satisfactorio (Gd(III) y Tb(III)) no tiene lugar la luminiscencia, por lo que observamos el τ de la fosforescencia de los ligandos. Este proceso da lugar a tiempos de vida media más cortos que la luminiscencia debida al ion Ln^{3+} , ya que en este caso también se produce la transferencia de energía desde la antena al ion y las consecuentes relajaciones vibracionales, lo que produce un aumento en el tiempo de vida media de los estados excitados de los complejos. Fijándonos ahora en el resto de complejos, podemos ver que los de Eu^{3+} con el ligando pyz y bath tienen un tiempo de vida media significativamente mayor que los demás. Para los complejos de neodimio y erbio, los tiempos de vida media no dependen demasiado del ligando derivado de la fenantrolina que posean. En general, los tiempos de vida media obtenidos concuerdan con los encontrados para complejos similares a los estudiados en el trabajo, exceptuando el de Eu-bath que es significativamente menor de lo esperado (*M. Ramos Silva, 2013; Pedro S. Pereira da Silva, 2013; J. Sanchiz, 2018*).

Complejo	τ de los complejos (μs)
Nd-bath	1,13
Nd-pyz	1,23
Eu-bath	687,70
Eu-pyz	813,21
Gd-bath	0,5
Gd-pyz	0,5

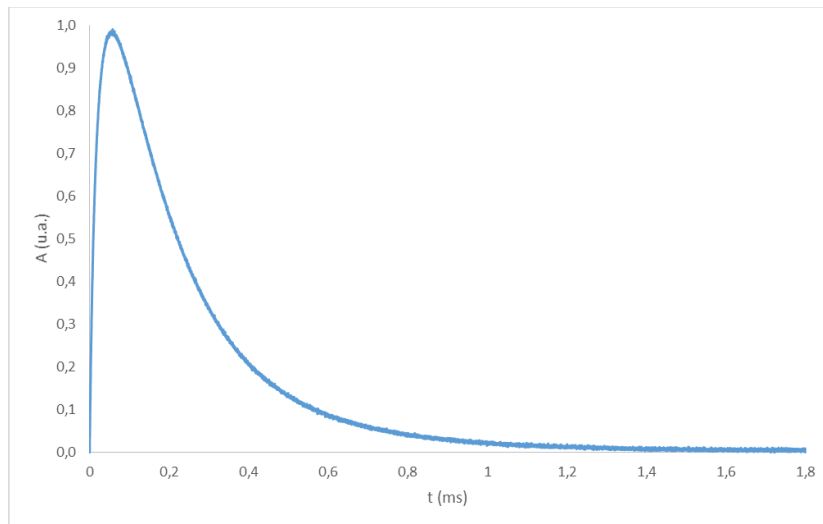
Tb-bath	1
Tb-pyz	1
Er-bath	1,81
Er-pyz	1,78

Tabla 10. Tiempos de vida media de los complejos de down-shifting.

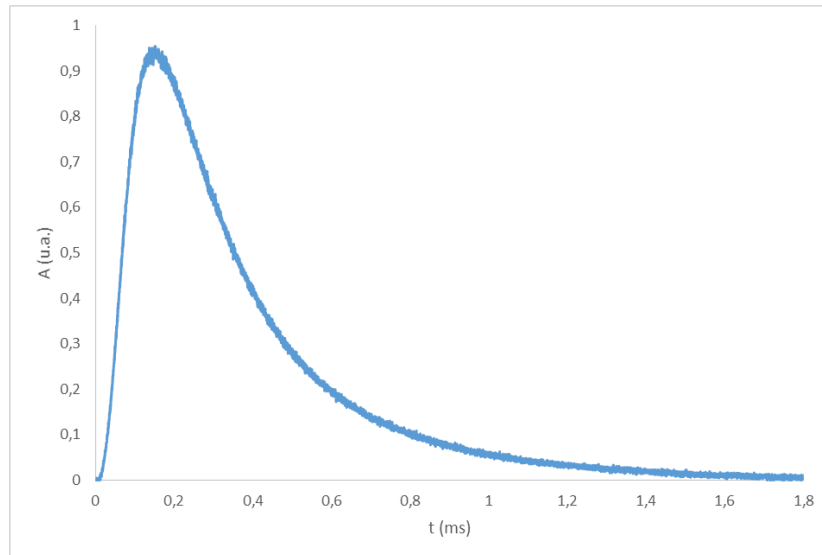
Para medir el tiempo de vida media de los compuestos de up-conversion se utilizó el mismo osciloscopio que para el caso anterior pero excitando con un láser a 975 nm. Los compuestos se midieron a diferentes longitudes de onda para estudiar el τ de las diferentes transiciones responsables de la luminiscencia. El tiempo de vida media se calculó igual que para los complejos de down-shifting y los resultados se encuentran recogidos en la tabla 11.

Compuesto	τ de los compuestos (μ s)
NaYF ₄ :Yb,Er-550 nm	195
NaYF ₄ :Yb,Er-655 nm	409
NaYF ₄ :Yb,Tm-460 nm	146
NaYF ₄ :Yb,Tm-480 nm	308
NaYF ₄ :Yb,Tm-805 nm	353

Tabla 11. Tiempos de vida media de los compuestos de up-conversion.



(c)



(d)

Figura 5.10 (c) Tiempo de vida media de NaYF₄:Yb,Er-550 nm. **(d)** Tiempo de vida media de NaYF₄:Yb,Tm-480 nm.

En el caso de los compuestos de up-conversion, el tiempo de vida media no consta únicamente de una bajada como ocurre en los complejos de down-shifting comentados anteriormente, sino que debido a que el proceso de excitación no es tan rápido, existe un tiempo de “subida” antes de que ocurra la emisión, como podemos ver en las figuras 5.10 (c) y (d). Esto es debido al mecanismo de luminiscencia de up-conversion donde, como se explicó anteriormente, es necesario que dos o más fotones sean absorbidos por el Yb³⁺ y de ahí se transfieran al otro ion Ln³⁺, que es el que emite. Esto implica más tiempo que en el caso del mecanismo de down-shifting donde únicamente es necesario que se absorba un fotón. En este trabajo únicamente hemos calculado el tiempo de “bajada” obteniendo resultados muy similares a los encontrados en estudios parecidos (*J. Méndez-Ramos, 2001; I. R. Martín, 1999*).

6. CONCLUSIONES

La síntesis diseñada para la obtención de los complejos $[\text{Ln}(\text{tta})_3\text{pyz}]$ y $[\text{Ln}(\text{tta})_3\text{bath}]$ es muy adecuada ya que permite obtener los compuestos de forma sencilla, rápida, con rendimiento elevado y utilizando disolventes baratos, además los complejos se obtuvieron con un alto grado de pureza. Tras su recristalización, se obtuvo un producto policristalino apto para difracción de polvo e incluso de algunos productos se pudo realizar la difracción de monocristal. Se han empleado las técnicas de caracterización de análisis elemental, espectroscopia IR, espectrometría de masas, difracción de rayos X de polvo y monocristal, espectroscopía UV-Vis y medidas de luminiscencia, demostrando que la reacción había tenido lugar y que los productos obtenidos eran los deseados. Mediante la difracción de monocristal se pudieron resolver las estructuras de los complejos $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{pyz}]$, $[\text{Gd}(\text{tta})_3\text{pyz}]$ y $[\text{Er}(\text{tta})_3\text{pyz}]$ y, por tanto, conocer la estructura del resto de complejos $[\text{Ln}(\text{tta})_3\text{pyz}]$, ya que los resultados de difracción de polvo mostraron que los complejos eran isoestructurales. La estructura de los complejos $[\text{Ln}(\text{tta})_3\text{bath}]$ se optimizó mediante un cálculo DFT obteniendo resultados similares a la estructura experimental de los $[\text{Ln}(\text{tta})_3\text{pyz}]$.

Hemos comprobado que los ligandos empleados, tanto el 2,3-pirazin-1,10-fenantrolina como el 4,7-difenil-1,10-fenantrolina, son antenas adecuadas ya que absorben en el UV con bastante intensidad, dando lugar a una eficiente transferencia de energía desde su estado triplete excitado hasta el correspondiente estado excitado de cada ion lantánido. Esto permitió estudiar las propiedades luminiscentes de los complejos sintetizados, los cuales mostraron intensas señales de emisión a las longitudes de onda características de cada ion Ln^{3+} , especialmente los complejos de Eu^{3+} , los cuales emitían un intenso color rojo que se podía ver fácilmente bajo una lámpara de luz ultravioleta. Además, se midieron los tiempos de vida media de los estados excitados y se observó que concuerdan con los encontrados en la bibliografía, siendo significativamente más largos los τ de los complejos de Eu (III).

Por otro lado, las nanopartículas up-converters, $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ y $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}$, también se sintetizaron satisfactoriamente, consiguiéndose la morfología de nanotubos hexagonales deseada, como demostraron las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido. Además, se caracterizaron mediante difracción de RX de polvo

obteniéndose que los compuestos tenían un alto grado de cristalinidad y de pureza, también se encontró que su estructura coincidía con la de compuestos similares encontrados en la base de datos PDF-4+. Las medidas de luminiscencia mostraron que tanto la absorción del Yb(III) como la transferencia de energía desde el ion Yb(III) hasta el Ln(III) era satisfactoria dado que se obtuvieron intensas señales de emisión a las longitudes esperadas para cada compuesto. Por último, también se midió el tiempo de vida media de estos compuestos y se encontró que los valores obtenidos concuerdan con los encontrados en la bibliografía.

7. BIBLIOGRAFÍA

Axel. D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange. J. *Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652.

Srikanth Dasari, Swati Singh, Sri Sivakumar, and Ashis K. Patra. Dual-Sensitized Luminescent Europium(III) and Terbium(III) Complexes as Biomaging and Light-Responsive Therapeutic Agents. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 1-11.

Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G. Parr. Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron Density. *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785-789.

Alan G. Sharpe y Catherine E. Housecroft. Los metales del bloque f: lantánidos y actínidos. *Química Inorgánica*. Pearson Educación: Madrid, **2006**; pp741-750.

Fan Zhang, Ying Wan, Ting Yu, Fuqiang Zhang, Yifeng Shi, Songhai Xie, Yigang Li, Lei Xu, Bo Tu and Dongyuan Zhao. Uniform Nanostructured Arrays of Sodium Rare-Earth Fluorides for Highly Efficient Multicolor Upconversion Luminescence. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7976-7979.

F.M. Cabral, D.A. Gálico, I.O. Mazali, F.A. Sigoli. Crystal structure and temperature dependence of the photophysical properties of the [Eu(tta)₃(pyphen)] complex. *Inor. Chem. Commun.* **2018**, 98, 29-33.

Hong-Feng Li, Peng-Fei Yan, Peng Chen, Yan Wang, Hui Xu and Guang-Ming Li. Highly luminescent bis-diketone lanthanide complexes with triple stranded dinuclear structure. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 900-907.

Hao Li, Cong Chen, Junjie Jin, Wenbo Bi, Boxue Zhang, Xu Chen, Lin Xu, Dali Liu, Qilin Dai, Hongwei Song. Near-infrared and ultraviolet to visible photon conversion for full spectrum response perovskite solar cells. *Nano Energy* **2018**, 50, 699-709.

HU Mao-Lin, HUANG Zhen-Yan, CHENG Ya-Qian, WANG Shun, LIN Juan-Juan, HU Yi, XU Duan-Jun, XU Yuan-Zhi. Crystal structure and fluorescence spectrum of the complex [Eu(II)(TTA)₃(phen)]. *Chin. J. Chem.* **1999**, *17*, 637-643.

Ignacio Hernández, Niranjeni Pathumakanthar, Peter B. Wyatt and William P. Gillin. Cooperative Infrared to Visible Up Conversion in Tb³⁺, Eu³⁺, and Yb³⁺ Containing Polymers. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5356-5360.

I.R. Martín, V.D. Rodríguez, V. Lavín, U.R. Rodríguez-Mendoza. Infrared, blue and ultraviolet upconversion emissions in Yb³⁺-Tm³⁺-doped fluoroindate glasses. *Spectrochim. Acta A.* **1999**, *55*, 941-945.

J. Méndez-Ramos, V. Lavína, I.R. Martín, U.R. Rodríguez-Mendoza, J.A. González-Almeida, V.D. Rodríguez, A.D. Lozano-Gorrín, P. Núñez. Optical properties of Er³⁺ ions in transparent glass ceramics. *J. Alloys Compd.* **2001**, *323-324*, 753-758

João P. Martins, Pablo Martín-Ramos, Pedro Chamorro-Posada, Pedro S. Pereira Silva, Jesús Martín-Gil, Salvador Hernández-Navarro, Manuela Ramos Silva. Experimental and Theoretical Studies on the Structure and Photoluminescent Properties of New Mononuclear and Homodinuclear Europium(III) β -Diketonate Complexes. *Advance in Condense Matter Physic.* **2015**, 1-11.

S. González-Pérez, J. Sanchiz, V.D. Rodríguez, D. Cañadillas-Ramallo, J. González-Platas, D. Borchert, B. González-Díaz, C. Hernández-Rodríguez, R. Guerrero-Lemus. Highly luminescent film as enhancer of photovoltaic devices, *J. Lumin.* **2018**, *201*, 148-155.

K. Nakamoto. Coordination Compounds. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 3^a Edición. John Wiley & Sons, Inc.: EUA, **1978**; pp 197-346.

Koen Binnemans. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4284.

- Li Yingkui. High performance oxygen sensing nanofibrous membranes of Eu(III) complex/polystyrene prepared by electrospinning. *Spectrochimica Acta Part A*. **2011**, *79*, 356-360.
- Christian Homann, Lisa Krukewitt, Florian Frenzel, Bettina Grauel, Christian Wgrth, Ute Resch-Genger, and Markus Haase. NaYF₄:Yb,Er/NaYF₄ Core/Shell Nanocrystals with High Upconversion Luminescence Quantum Yield. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8765-8769.
- M. J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, O.K. Y. Honda, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian09*, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- Mariela M. Nolasco, Patrícia M. Vaz, Vânia T. Freitas, Patrícia P. Lima, Paulo. S. André, Rute A. S. Ferreira, Pedro D. Vaz, Paulo Ribeiro-Claro, Luís D. Carlos. Engineering highly efficient Eu(III)-based tri-ureasil hybrids toward luminescent solar concentrators. *J. Mater. Chem. A*. **2013**, *1*, 7339-7350.
- P. Martín-Ramos, V. Lavín, M. Ramos Silva, I. R. Martín, F. Lahoz, P. Chamorro-Posada, J. A. Paixão and J. Martín-Gil. Novel erbium(III) complexes with 2,6-dimethyl-3,5- heptanedione and different N,N-donor ligands for ormosil and PMMA matrices doping, *J. Mater. Chem. C*. **2013**, *1*, 5701-5710.

P. W. Atkins, D. F. Shriver. d- and f- block organometallic compounds. *Inorganic Chemistry*. 3ª Edición. Oxford: Bélgica, **1999**; pp 537-581.

Ricardo Guerrero-Lemus, Joaquín Sanchiz, Marta Sierra-Ramos, Inocencio R. Martín, Cecilio Hernández-Rodríguez, Dietmar Borchert. Alternative and fully experimental procedure for characterizing downshifters placed on photovoltaic devices. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **2018**, *185*, 312-317.

Ricardo Guerrero-Lemus, Joaquín Sanchiz, Marta Sierra-Ramos, Inocencio R. Martín, Cecilio Hernández-Rodríguez, Dietmar Borchert. Downshifting maximization procedure applied to [Eu(bphen)(tta)₃] at different concentrations applied to a photovoltaic device and covered with a hemispherical reflector. *Sensors and Actuators A*. **2018**, *271*, 60-65.

Hua Zhang, Di Xu, Yu Huang and Xiangfeng Duan. Highly spectral dependent enhancement of upconversion emission with sputtered gold island films. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 979-981.

Wei Zheng, Ping Huang, Datao Tu, En Ma, Haomiao Zhu and Xueyuan Chen. Lanthanide-doped upconversion nano-bioprobes: electronic structures, optical properties, and biodetection. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1379-1415.

8. AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer a todas las personas que me han ayudado y apoyado durante la realización de este trabajo.

En primer lugar, agradecer por toda la ayuda proporcionada en la realización de las medidas al Dr. Inocencio Martín, así como al Servicio general de apoyo a la investigación de la ULL, especialmente a la Dra. María del Pino Déniz Hernández. Agradecer también al área de Química Inorgánica por la financiación de las medidas realizadas en el SEGAI.

Dar las gracias a mis tutores, el Dr. Joaquín Sanchiz y la Dra. Beatriz Gil Hernández por enseñarme y guiarme a lo largo de estos últimos meses.

Por último, agradecer a mis compañeros del Máster en Química, así como a mi familia, amigos y pareja, por la ayuda y el apoyo necesario para poder realizar este trabajo.

Muchísimas gracias.