

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS



***MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES ÓPTICAS DEL MATERIAL
LAMINAR $MnPS_3$ POR INTERCALACIÓN DE ESPECIES DE
 Er^{III} E Yb^{III}***

**Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar al grado
de Magíster en Química, área de Especialización en Ciencia de
los Materiales por:**

***JEANNETTE KATHERINA
MORALES ALFARO***

Directora de Tesis: Dra. Evgenia Spodine Spiridonova

Santiago - CHILE

Junio 2019

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

INFORME DE APROBACIÓN DE TESIS DE MAGISTER

Se informa a la Dirección de la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis de Magíster presentada por la candidata

JEANNETTE KATHERINA MORALES ALFARO

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluadora de Tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Química, Área de Especialización: Ciencia de los materiales, en el examen público rendido el día

Directora de Tesis:

Dra. Evgenia Spodine Spiridonova _____

Comisión Evaluadora de Tesis:

Dra. Ana María Atria Salas _____

Dr. Antonio Galdámez Silva _____

Dr. Carlos Díaz Valenzuela _____

A mi hermana Pía, quien es la persona más importante de mi vida.

Espero poder guiarla con mucho amor y fuerza en cada paso que da
en su vida.

Agradecimientos

Comienzo dando las gracias a la profesora Evgenia, quien creyó en mi y me animó a realizar el magíster. Agradezco todo lo que me ha enseñado, ya sea en el área científica como también en la parte humana.

Asimismo, agradecer a Pablo Fuentealba por ayudarme durante todo este proceso, enseñarme con mucha paciencia, guiarme y apoyarme en los momentos difíciles. Su preocupación y su cariño son únicos.

Le doy gracias a Catalina y Yolimar quienes estuvieron a mi lado durante el proceso de aprendizaje, resolviendo las miles de dudas que me surgieron. Fuera del laboratorio compartimos muchas risas y buenos momentos, los cuales guardaré siempre en mi corazón.

Agradecida de mis amigas y amigos que estuvieron pendiente en todo momento, alegrándose y celebrando cada logro que he tenido.

A mi familia, que me apoya y me aconseja en cada paso que doy. Muchas gracias por la educación que me han dado a lo largo de toda mi vida, y por sobre todo, gracias por su amor.

Y por último, agradezco a mi amor Paulo, por alentarme en cada desafío, acompañarme, alegrarme y amarme siempre.

Financiamiento

El presente trabajo de tesis fue financiado por:

Proyecto FONDECYT 1160106

Proyecto Basal FB 0807 (CEDENNA)



Este trabajo fue realizado en el Laboratorio de Físico Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile



Resumen

En el presente trabajo de investigación se sintetizaron complejos macrocíclicos [2+2] de Er^{III} e Yb^{III} derivados de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicaldehído y 1,2-fenilendiamina, 1,3-diaminopropano y etilendiamina. Se obtuvo la estructura de los complejos derivados de 1,3-diaminopropano, por la obtención y análisis de monocristales. Se observó que los complejos que contienen Er^{III} tienen mayor estabilidad térmica que los de Yb^{III}. Respecto al estudio óptico, los complejos presentan valores de energía del borde de absorción de 1,97 eV a 2,66 eV. Una de las emisiones observada en los complejos corresponde a transiciones intraligando. Sin embargo, en el complejo [ErL²H₂(NO₃)₂(H₂O)]NO₃ (**c**) se observó una banda en 515 nm, atribuida a la luminiscencia del ion Er^{III}, al igual que en el complejo [YbL³H₂(NO₃)₂(H₂O)]NO₃·H₂O (**f**), en donde se observó las bandas de emisión del Yb^{III} en la región de los 980 a 1140 nm.

Se intercalaron cuatro complejos macrocíclicos de Er^{III} e Yb^{III} en la fase precursora de potasio, cuyo proceso fue evidenciado por el aumento del espacio interlamilar obtenido por difracción de rayo X de polvo y espectroscopia infrarroja. Los nuevos compositos tienen la siguiente estequiometria, los cuales fueron estimados por SEM-EDS: (ErL¹H₂)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS₃·H₂O (**1**), (YbL¹H₂)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS₃·H₂O (**2**), (ErL²H₂)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS₃·H₂O (**3**) y (YbL²H₂)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS₃·H₂O (**4**). Los compositos tienen una estabilidad térmica menor que la fase prístina MnPS₃.

Se estudiaron las propiedades ópticas de los nuevos materiales laminares, con el propósito de analizar la influencia de los complejos macrocíclicos intercalados. Se observó que los compositos tiene una banda de emisión, atribuida a la transición ⁴E_g → ⁶A_{1g}, correspondiente a transiciones *d-d* del ion Mn^{II} de la fase laminar. Finalmente, se logró constatar un composito con propiedades luminiscentes (ErL²H₂)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS₃·H₂O (**3**), gracias a la intercalación del complejo [ErL²H₂(NO₃)₂(H₂O)]NO₃ (**c**) en la fase precursora de potasio, cuya emisión corresponde al ion Er^{III}. No se pudo observar lo mismo para el composito (**4**), basado en el complejo de Yb^{III}, debido a que las medidas se hicieron solo hasta 770 nm. Esto corresponde a un rango de longitudes de onda menor al de las bandas de emisión del Yb^{III}.

Abstract

In the present research work, macrocyclic complexes [2+2] of Er^{3+} and Yb^{3+} derived from 2-hydroxy-5-methyl-1,3-benzenedicarbaldehyde and 1,2-phenylenediamine, 1,3-diaminopropane or ethylenediamine were synthesized. The structure of the complexes derived from 1,3-diaminopropane were obtained by the analysis of single crystals. By TGA analysis, it was shown that the complexes containing Er^{III} have greater thermal stability than those of Yb^{III} . Regarding the optical study, the absorption edge of the complexes have calculated, obtaining values from 1.97 eV to 2.66 eV. All complexes shows emissions bands that corresponds to intraligand transitions. However, in the spectra of the complex $[\text{ErL}^2\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ (**c**) a band at 515 nm was observed, attributed to the luminescence of the Er^{III} ion, and in the spectra of the complex $[\text{YbL}^3\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**f**), emission bands of Yb^{III} were observed in the region of 980 to 1140 nm.

Four macrocyclic complexes of Er^{III} and Yb^{III} , derived from o-phenylenediamine and 1,3-diaminopropane, were intercalated in the potassium precursor phase $\text{K}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The intercalation process was evidenced by the increase in interlaminal space obtained by powder X-ray diffraction and infrared spectroscopy. The new composites have the following stoichiometry, which was estimated by SEM-EDXS: $(\text{ErL}^1\text{H}_2)_{0.01}\text{K}_{0.37}\text{Mn}_{0.8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**), $(\text{YbL}^1\text{H}_2)_{0.01}\text{K}_{0.37}\text{Mn}_{0.8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**), $(\text{ErL}^2\text{H}_2)_{0.01}\text{K}_{0.37}\text{Mn}_{0.8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**) y $(\text{YbL}^2\text{H}_2)_{0.01}\text{K}_{0.37}\text{Mn}_{0.8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**). All the obtained composites have a lower thermal stability than the pristine phase MnPS_3 .

The optical properties of the new laminar materials were studied, with the purpose of analyze the influence of intercalated macrocyclic complexes. By emission spectroscopy, it was observed that the composites have emission bands, attributed to $d-d$ transitions of the Mn^{II} ion of the laminar phase, specifically to the ${}^4\text{E}_g \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}$ transition. Finally, it was possible to obtain a composite with luminescent properties $(\text{ErL}^2\text{H}_2)_{0.01}\text{K}_{0.37}\text{Mn}_{0.8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**), thanks to the intercalation of the complex $[\text{ErL}^2\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ (**c**) in the potassium precursor phase, whose emission corresponds to the Er^{III} ion. The luminescence of the composites derived from Yb^{III} complexes could not be observed because the measurements were made only up to 770 nm. This corresponds to a lower wavelength range than the emission bands of Yb^{III} .

Índice de contenido

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y FUNDAMENTOS TEÓRICOS	1
1.1 Introducción.....	2
1.2 Fundamentos teóricos	4
1.2.1 Características de los elementos lantánidos.....	4
1.2.2 Características de los elementos Er e Yb.	9
1.2.3 Complejos macrocíclicos con iones lantánidos.....	12
1.2.4 Compuestos laminares derivados de $MnPS_3$	15
1.2.5 Características de la fase laminar $MnPS_3$	20
1.3 Hipótesis	24
1.4 Objetivo general	24
1.5 Objetivos específicos.....	24
CAPÍTULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	26
2.1 Procedimiento experimental	27
2.1.1. Síntesis de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarbaldehído	27
2.1.2. Síntesis de complejos macrocíclicos simétricos mononucleares de iones lantánidos(III)	27
2.1.3. Síntesis de la fase laminar $MnPS_3$	29
2.1.4. Síntesis de la fase precursora de potasio, $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$	29
2.1.5. Síntesis de compositos a partir de la fase precursora de potasio por vía microondas	30
CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
3.1 Caracterización de complejos macrocíclicos	33

3.1.1	Caracterización de los complejos macrocíclicos mononucleares por análisis elemental.....	33
3.1.2	Caracterización de los complejos macrocíclicos mononucleares por difracción de Rayos X de monocristal	35
3.1.3	Caracterización de los complejos macrocíclicos mononucleares por espectroscopia infrarroja.....	36
3.1.4	Caracterización de los complejos macrocíclicos mononucleares por análisis termogravimétrico	41
3.2	Estudio de propiedades ópticas de complejos macrocíclicos mononucleares.....	46
3.2.1	Estudio óptico de los complejos macrocíclicos por espectroscopia UV-Vis de absorción en sólido	46
3.2.2	Estudio óptico de los complejos macrocíclicos por espectroscopia UV-Visible de emisión en sólido.....	50
3.3	Caracterización de fases laminares.....	52
3.3.1	Caracterización de las fases laminares por espectroscopia infrarroja FTIR.....	52
3.3.2	Caracterización de las fases laminares por análisis termogravimétrico.....	54
3.3.3	Caracterización de las fases laminares por microscopía electrónica de barrido acoplada a un detector de rayos X	56
3.3.4	Caracterización por difracción de rayos X.....	59
3.4	Caracterización de compositos.....	61
3.4.1	Caracterización de los compositos por microscopía electrónica de barrido acoplada a un detector de rayos X	61
3.4.2	Caracterización de las fases laminares por difracción de rayos X	64
3.4.3	Caracterización de las fases laminares por espectroscopia infrarroja ..	65
3.4.3	Caracterización de los compositos por análisis termogravimétrico	68
3.5	Estudio óptico de los compositos	72
3.5.1	Estudio óptico de los compositos por reflectancia difusa	72

3.5.2 Estudio óptico de los compositos por emisión en sólido	74
CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES.....	81
CAPÍTULO 5: BIBLIOGRAFÍA.....	84

Índice de figuras

Figura 1. Diagrama de Jablonski para un sistema molecular.....	6
Figura 2. Espectros de luminiscencia de algunos complejos de lantánidos en el rango espectroscópico visible (a) e infrarrojo cercano (b).....	7
Figura 3. Niveles de energía del estado excitado electrónico para la serie de los iones Ln ^{III}	8
Figura 4. Metal de erbio (izquierda) e iterbio (derecha).....	10
Figura 5. (a) Absorción de fibra comercial de sílice (SiO ₂) (línea gruesa), superpuesta con los espectros de emisión típicos de Nd ^{III} , Er ^{III} e Yb ^{III} . Se identifican las bandas de las transiciones f-f asociadas del ion correspondiente. (b) Niveles de energía de configuraciones 4f para los iones Er ^{III} e Yb ^{III}	11
Figura 6. Representación del efecto antena.....	12
Figura 7. Emisión observada de los cationes sensibilizados por un ligando IAM, irradiados con una lámpara UV estándar de laboratorio (λ_{ex} = 365 nm). De izquierda a derecha el ligando IAM y los complejos Tb ^{III} , Eu ^{III} , Dy ^{III} y Sm ^{III} con el mismo ligando.	13
Figura 8. Mecanismo de formación de una base de Schiff.....	14

Figura 9. Esquema de la vista superior de una lámina MPS_3 , formada por cationes M^{II} coordinados por el ligando puente $P_2S_6^{4-}$	16
Figura 10. Esquema del entorno octaédrico del centro metálico. Las esferas grises representan al centro metálico M^{II} , las esferas amarillas representan azufre y las rojas el fósforo.....	16
Figura 11. Reacción de intercalación	17
Figura 12. Modelo representativo del compuesto tipo $M^{II}_2P_2X_6$	21
Figura 13. Matriz laminar $MnPS_3$	21
Figura 14. Espectro de reflectancia a temperatura ambiente de $MnPS_3$. Las líneas verticales indican las posiciones de las bandas observadas.....	22
Figura 15. Diagrama de transiciones electrónicas de la fase $MnPS_3$	23
Figura 16. Esquema de complejos macrocíclicos mononucleares con iones lantánidos (III) derivados de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarbaldehído y (a) 1,2-fenilendiamina; (b) 1,3-diaminopropano; (c) etilendiamina.	33
Figura 17. (a) Vista lateral respecto al macrociclo y (b) Vista frontal respecto al macrociclo.	35
Figura 18. Espectro infrarrojo de los complejos macrocíclicos de Er^{III} $ErL^1H_2(NO_3)_3(H_2O)_x$ (♦) e Yb^{III} $YbL^1H_2(NO_3)_3(H_2O)_x$ (♦).	37
Figura 19. Espectro infrarrojo de los complejos macrocíclicos de Er^{III} $[Er(L^2H_2)(NO_3)_2(H_2O)]NO_3$ (♦) e Yb^{III} , $[Yb(L^2H_2)(NO_3)_2(H_2O)]NO_3$ (♦).	39
Figura 20. Espectro infrarrojo de los complejos macrocíclicos de Er^{III} $ErL^3H_2(NO_3)_3(H_2O)_x$ (♦) e Yb^{III} $YbL^3H_2(NO_3)_3(H_2O)_x$ (♦)	40
Figura 21. Termograma convencional y termograma diferencial de los complejos macrocíclicos de Er^{III} $ErL^1H_2(NO_3)_3(H_2O)_x$ (♦) e Yb^{III} $YbL^1H_2(NO_3)_3(H_2O)_x$ (♦).	42

Figura 22. Termograma convencional y termograma diferencial de los complejos macrocíclicos de Er ^{III} [ErL ² H ₂ (NO ₃) ₂ (H ₂ O)]NO ₃ (♦) e Yb ^{III} [YbL ² H ₂](NO ₃) ₂ (H ₂ O)]NO ₃ (♦).....	44
Figura 23. Termograma convencional y termograma diferencial de los complejos macrocíclicos de Er ^{III} ErL ³ H ₂ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) _x (♦) e Yb ^{III} YbL ³ H ₂ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) _x (♦).	45
Figura 24. Espectros de reflectancia difusa de: (a) ErL ⁿ H ₂ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) _x y de (b) YbL ⁿ H ₂ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) _x	47
Figura 25. Espectros de reflectancia difusa de los complejos macrocíclicos de Er ^{III} e Yb ^{III}	49
Figura 26. Espectros de emisión en sólido de los complejos macrocíclicos de Er ^{III} , Yb ^{III} e Y ^{III}	50
Figura 27. Espectro de emisión en sólido en la región de 980 a 1140 nm del complejo macrocíclico de [YbL ³ H ₂ (NO ₃) ₂ (H ₂ O)]NO ₃ ·H ₂ O.....	51
Figura 28. Espectro infrarrojo de fase prístina de MnPS ₃	52
Figura 29. Espectro infrarrojo de fase precursora de potasio, K _{0,4} Mn _{0,8} PS ₃ ·H ₂ O. .	53
Figura 30. Termograma de fase prístina de MnPS ₃	54
Figura 31. Termograma de la fase precursora de potasio, K _{0,4} Mn _{0,8} PS ₃ ·H ₂ O.	55
Figura 32. Imagen de la fase prístina de MnPS ₃ obtenida en SEM.	56
Figura 33. Espectro de rayos X obtenida por SEM-EDS de la fase prístina de MnPS ₃	57
Figura 34. Imagen de la fase precursora K _{0,4} Mn _{0,8} PS ₃ ·H ₂ O obtenida en SEM.....	58
Figura 35. Espectro de rayos X obtenida por SEM-EDS de la fase precursora K _{0,4} Mn _{0,8} PS ₃ ·H ₂ O.	59

Figura 36. Difractograma de la fase prístina $Mn_{0,8}PS_3$ (◆) y de la fase precursora de potasio $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ (◆).....	60
Figura 37. Espectro de rayos X e imagen obtenida en SEM-EDS del composito (1).....	61
Figura 38. Espectro de rayos X e imagen obtenida en SEM-EDS del composito (2).....	62
Figura 39. Espectro de rayos X e imagen obtenida en SEM-EDS del composito (3).....	62
Figura 40. Espectro de rayos X e imagen obtenida en SEM-EDS del composito (4).....	63
Figura 41. Difractograma de los compositos $[Ln^0H_2]_{0,01}K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$, la fase prístina $Mn_{0,8}PS_3$ y fase precursora de potasio $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$	64
Figura 42. Espectro infrarrojo de los compositos $(ErL^1H_2)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ (◆) y $(YbL^1H_2)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ (◆).....	66
Figura 43. Espectro infrarrojo de los compositos $(ErL^2H_2)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ (◆) y $(YbL^2H_2)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ (◆).....	67
Figura 44. Termograma convencional y termograma diferencial de los compositos $(ErL^1H_2)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ (◆) y $(YbL^1H_2)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ (◆).....	68
Figura 45. Termograma convencional y termograma diferencial de los compositos $(ErL^2H_2)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ (◆) y $(YbL^2H_2)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ (◆).....	69
Figura 46. Termograma de los compositos $(ErL^1H_2)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ (◆), $(YbL^1H_2)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ (◆), $(ErL^2H_2)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ (◆), $(YbL^2H_2)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ (◆) y de las fases laminares $MnPS_3$ (◆), $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ (◆).	71

Figura 47. Espectros de reflectancia difusa de los compositos $(\text{ErL}^1\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (◆), $(\text{YbL}^1\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (◆), $(\text{ErL}^2\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (◆), $(\text{YbL}^2\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (◆) y de las fases laminares MnPS_3 (◆), $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (◆).	72
Figura 48. Espectros de emisión en sólido de las fases laminares MnPS_3 (◆) y $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (◆).	74
Figura 49. Espectros de emisión en sólido de la fase MnPS_3 a 300, 150, 100, 50 y 10 K [47].	75
Figura 50. Espectros de emisión en sólido del composito $(\text{ErL}^1\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (◆), complejo $[\text{ErL}^1\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (◆) y su respectivo blanco óptico de Y^{III} (◆).	76
Figura 51. Espectros de emisión en sólido del composito $(\text{YbL}^1\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (◆), el complejo $[\text{YbL}^1\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (◆) y su respectivo blanco óptico de Y^{III} (◆).	77
Figura 52. Espectros de emisión en sólido del composito $(\text{ErL}^2\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (◆), el complejo $[\text{ErL}^2\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ (◆) y su respectivo blanco óptico de Y^{III} (◆).	78
Figura 53. Espectros de emisión en sólido del composito $(\text{YbL}^2\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (◆), el complejo $[\text{YbL}^2\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ (◆) y el respectivo blanco óptico de Y^{III} (◆).	79
Figura 54. Espectro de emisión en sólido de las fases laminares.	80

Índice de tablas

Tabla 1. Parámetros de red de la fase MnPS ₃	21
Tabla 2. Resultados del análisis elemental de los complejos macrocíclicos mononucleares con Er ^{III} y Yb ^{III}	34
Tabla 3. Resultados de difracción de Rayos X de monocristal de los complejos macrocíclicos mononucleares con Er ^{III} y Yb ^{III}	36
Tabla 4. Valores de energía de "band gap" de los complejos macrocíclicos.	49
Tabla 5. Fórmula propuesta para los compositos sintetizados.	63
Tabla 6. Distancia interlaminar de los compositos sintetizados.	65
Tabla 7. Valores de "band gap" de energía y longitud de onda de los compositos y fases laminares.	73
Tabla 8. Bandas de fluorescencia observadas y transiciones informadas por Grasso y colaboradores. E _i (i = 1, 2, 3 y 4 se refiere a las bandas en orden de energía creciente) deducidas del ajuste calculado por medio de un procedimiento de ajuste de mínimos cuadrados en el rango de temperatura investigado.	75

Capítulo 1

Introducción

y

Fundamentos teóricos

1.1 Introducción

La importancia de los materiales en nuestra cultura es mayor a lo que habitualmente se cree. Históricamente, el desarrollo y la evolución de las sociedades han estado íntimamente vinculados a la capacidad de sus miembros para producir materiales necesarios para satisfacer sus necesidades. ¹

Alrededor del año 1940, los científicos comenzaron a comprender la relación entre elementos estructurales de los materiales y sus propiedades. Este conocimiento adquirido los fue capacitando, en alto grado, para modificar o adaptar las características de los materiales. ¹

El progreso de muchas tecnologías, que aumentan la confortabilidad de nuestra existencia, va asociado a la disponibilidad de materiales adecuados. Por ejemplo, la fabricación de automóviles fue posible por la creación de un acero idóneo y barato. ¹

Por otra parte, la energía constituye una preocupación constante. Se reconoce la necesidad de nuevas y económicas fuentes de energía y el uso más racional de las fuentes actuales. Los materiales desempeñan un papel preponderante en esta cuestión. La mayoría de los materiales que se utilizan proceden de fuentes no renovables; es decir, no son capaces de regenerarse, las cuales se empobrecen paulatinamente, por lo que es necesario descubrir nuevas reservas o desarrollar nuevos materiales con propiedades favorables y con menos impacto medioambiental. Esta última alternativa constituye el mayor reto para los científicos e ingenieros en ciencia de los materiales. ¹

Actualmente los adelantos electrónicos más sofisticados se basan en componentes denominados materiales semiconductores ¹. Debido a esto, el interés por la creación de este tipo de materiales ha aumentado de forma exponencial en las últimas décadas.

En este trabajo de investigación se estudiaron complejos macrocíclicos con los iones lantánidos (Er^{III} e Yb^{III}), ya que son elementos que se utilizan hoy en día como materia prima para nuevos materiales con propiedades fotofísicas.

Los complejos macrocíclicos fueron intercalados en una matriz laminar MPS_3 , formando compositos, y se estudiaron las propiedades ópticas de estos nuevos materiales semiconductores.

Hace años los investigadores descubrieron los beneficios de las llamadas tierras raras. Estos elementos son utilizados hoy en día como materia prima para nuevas tecnologías eficientes ². El descubrimiento de los elementos y sus primeros usos industriales estaban íntimamente ligados a sus propiedades ópticas fascinantes. Algunas aplicaciones tecnológicas de los materiales que contienen lantánidos son: dispositivos de iluminación de bajo consumo, pantallas, fibras ópticas y amplificadores, láser, tintes luminiscentes para los análisis biomédicos e imagenología; las cuales dependen en gran medida de la emisión y del color característico de los iones lantánidos (III) ³.

Otros compuestos que han causado interés en las últimas décadas son los compuestos de baja dimensionalidad, que se utilizan en la química de intercalación ⁴. Entre estos se puede mencionar a la familia de los tiofosfatos, MPS_3 , cuyas propiedades son extremadamente variadas, debido a su naturaleza laminar ⁵. Gracias a su estructura, se puede realizar el proceso de intercalación de átomos, moléculas neutras o iones en el espacio interlaminar, modificando las propiedades de la matriz original, tales como la conductividad eléctrica anisotrópica, la propiedad magnética u óptica. Incluso algunas veces se pueden combinar las diferentes propiedades del huésped y el anfitrión para producir materiales multifuncionales ^{6,7}.

1.2 Fundamentos teóricos

1.2.1 Características de los elementos lantánidos

La química de los lantánidos se inició en Escandinavia. En 1794 Johann Gadolin tuvo éxito en la obtención de un mineral negro (óxido), al cual llamó “tierra itria”, posteriormente conocido como “gadolinita”. Sin embargo, durante el período de 1839-1843, el sueco C. G. Mosander logró separar estos minerales en sus óxidos correspondientes. No había manera de predecir cuántos de estos elementos existían, hasta que Henry Moseley (1887-1915) analizó los espectros de rayos X de los elementos y dio sentido al concepto de número atómico ⁸. El término lantánido ha sido propuesto por la IUPAC para incluir al lantano y los lantánidos (desde el elemento cerio al lutecio) ⁹ dentro de la serie de elementos de transición interna de la tabla periódica.

La familia de las tierras raras representa un grupo de elementos que son bastante similares en sus propiedades físicas y químicas; las variaciones dentro de la serie se basan principalmente en la llamada “contracción de los lantánidos”¹⁰. Para los átomos una disminución en el radio atómico, provocada por un aumento de la carga nuclear, se compensa en parte por el aumento de la repulsión electrostática entre los electrones. El efecto pantalla se origina a partir de los electrones internos y disminuye de acuerdo a: $s > p > d > f$. Para los elementos lantánidos, como el número atómico aumenta en un electrón, éste no se añade a la capa más externa, sino más bien a la capa interna 4f. Por lo tanto, la atracción efectiva entre el núcleo y los electrones exteriores aumenta. Este efecto de atracción produce la contracción en el radio atómico o radio iónico ¹¹.

La fascinación por la espectroscopia óptica de los lantánidos se remonta a la década de 1880, cuando científicos renombrados como Sir William Crookes, LeCoq de Boisbaudran, Eugène Demarçay, y más tarde, Georges Urbain, utilizaban la luminiscencia como una herramienta analítica para probar la pureza de sus cristalizaciones e identificar potenciales nuevos elementos. La riqueza y complejidad de los espectros ópticos de los lantánidos se reflejan en

un artículo publicado en 1937 por J.H. van Vleck: *"The Puzzle of Rare Earth Spectra in Solids"*. Después de este período analítico, se aprovecharon las propiedades ópticas únicas de los lantánidos en aplicaciones como: lentes ópticos, filtros y láseres. A mediados de los años setenta, E. Soini e I. Hemmila propusieron sondas luminiscentes de lantánidos para inmunoensayos. Este ha sido el punto de partida de las numerosas bio-aplicaciones actuales, basadas en propiedades ópticas de lantánidos ¹².

Varios iones lantánidos, tras la irradiación con radiación ultravioleta, muestran luminiscencia en las regiones espectrales del visible o del infrarrojo cercano, cuyo color de la luz emitida depende del ion lantánido ¹³.

Cuando la emisión de luz por iones lantánidos se discute, a menudo se utiliza el término "luminiscencia", en lugar de los términos "fluorescencia" o "fosforescencia". La razón es que los términos fluorescencia y fosforescencia se utilizan para describir la emisión de luz por moléculas orgánicas, y que estos términos incorporan información en el mecanismo de emisión: la fluorescencia es la emisión de singlete a singlete (es decir, una transición de spin permitida) y la fosforescencia es la emisión de triplete a singlete (es decir, una transición de spin prohibida). En el caso de los iones lantánidos, la emisión se debe a transiciones dentro de la capa *4f*. Debido a que esta capa se encuentra parcialmente llena y está protegida de su entorno por las capas *5s²* y *5p⁶* llenas, los ligandos en la primera esfera de coordinación perturbarán sólo ligeramente los electrones *4f* de los iones lantánidos trivalentes. De este modo, los lantánidos presentan bandas estrechas de emisión y largos tiempos de vida de los estados excitados, siendo éstas propiedades características en la luminiscencia de los lantánidos.¹³

Para explicar el mecanismo de emisión por el llamado "efecto antena", se utiliza generalmente el Diagrama de Jablonski, como se muestra en la figura 1, el cual explica las transiciones electrónicas de los niveles de energía para un sistema molecular, producidas por la absorción de un fotón desde el estado fundamental de energía a estados excitados. Como se muestra en el

esquema, tras la absorción de un fotón, los ligandos orgánicos del complejo con lantánido se excitan a un estado singlete excitado ($S_0 \rightarrow S_1$). El estado singlete excitado puede desactivarse radiativamente al estado fundamental ($S_1 \rightarrow S_0$) dando lugar a la fluorescencia molecular, o puede someterse a un cruce entre sistemas, no radiativo, desde el estado singlete S_1 al estado triplete T_1 . Por otro lado, el estado triplete puede desactivarse radiativamente al estado fundamental ($T_1 \rightarrow S_0$), dando como resultado la fosforescencia molecular. Alternativamente, el complejo puede experimentar una transición no radiativa desde el estado triplete a un estado excitado del ion lantánido. Después de esta excitación indirecta por transferencia de energía, el ion lantánido puede experimentar una transición radiativa a un estado $4f$ de menor energía, mediante fotoluminiscencia o puede desactivarse por procesos no radiativos. La luminiscencia del ion lantánido sólo es posible a partir de ciertos niveles, que se denominan niveles de resonancia ¹³.

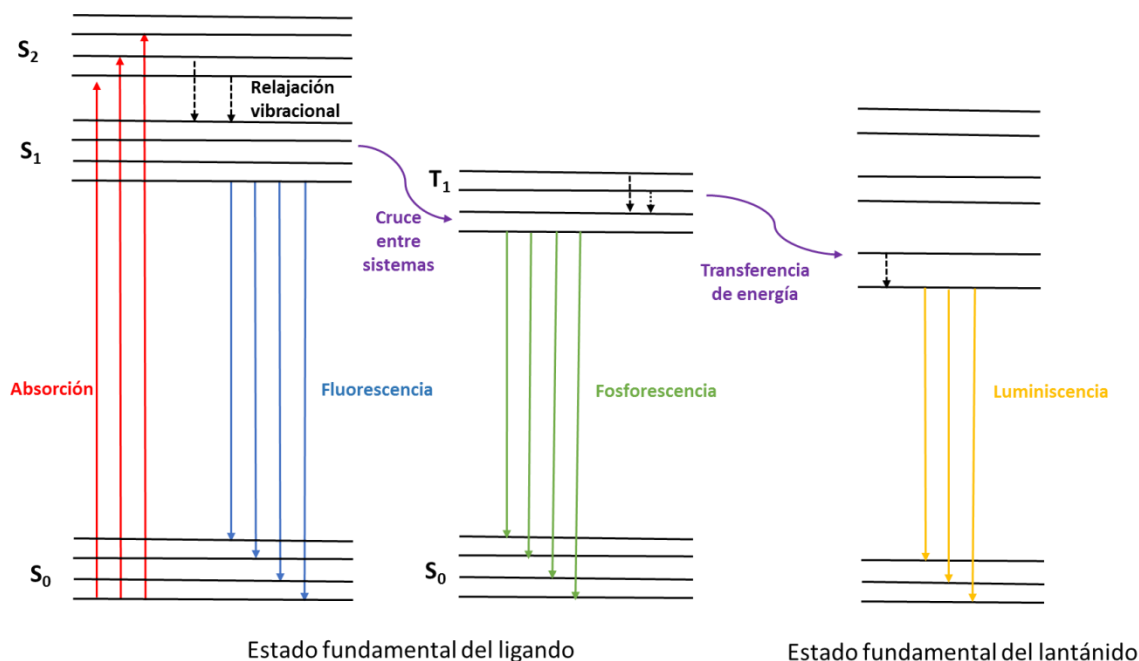


Figura 1. Diagrama de Jablonski para un sistema molecular.

La configuración electrónica $4f^n$ genera un gran número de niveles electrónicos, cuyas energías son bien definidas y son características para cada ion lantánido. Estos presentan una sensibilidad limitada al ambiente químico debido a su apantallamiento de las capas $5s^2$ y $5p^6$. Como consecuencia, los iones lantánidos exhiben emisiones de $f-f$ específicas, que cubren un amplio rango espectroscópico desde lo visible hasta el infrarrojo cercano (NIR), como por ejemplo, emisión azul para Tm (III), amarillo para Dy (III), verde para Tb (III), naranja para Sm (III), rojo para Eu (III) y en NIR para Yb (III), Nd (III) y Er (III), como se muestra en la figura 2. ¹⁴

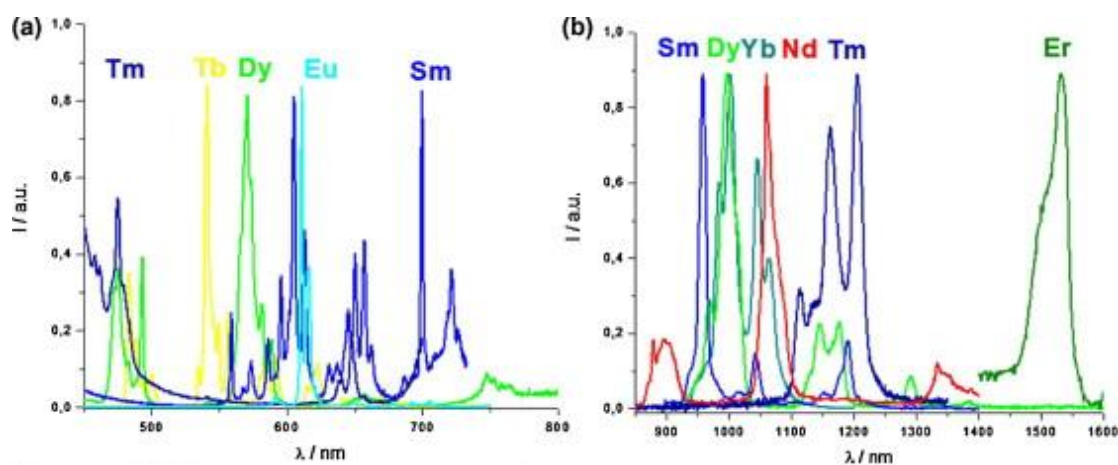


Figura 2. Espectros de luminiscencia de algunos complejos de lantánidos en el rango espectroscópico visible (a) e infrarrojo cercano (b).

El estado fundamental y los estados excitados de los iones Ln (III) se muestran en la figura 3. Los iones metálicos de los extremos (Ce-Pm, Ho-Yb) tienen diferencias de energía relativamente pequeños entre niveles adyacentes, mientras que los metales centrales (Sm-Dy) muestran diferencias de energía más grandes, particularmente el Gd (III). Por lo tanto, para el grupo de lantánidos de los extremos, los procesos de desactivación no radiativa, como el acoplamiento a los modos de vibración con disolventes, son más eficientes y estos iones son solo débilmente emisores. Para el grupo central,

1.2.2 Características de los elementos Er e Yb.

El erbio fue descubierto por Carl Gustaf Mosander entre 1842-1843 en Estocolmo. Mosander descubrió que el itrio de Gadolin, el primer óxido descubierto de tierras raras, se componía de tres elementos. A uno se le permitió conservar el nombre de itrio, mientras que los otros dos fueron denominados como terbio y erbio.

El erbio es un metal suave, maleable, brillante y plateado. El óxido de erbio, Er_2O_3 , es un compuesto rosado rojizo, soluble en ácidos, formando una serie de sales de color rosa. Recientemente, se ha probado el dopaje de erbio con silicio para LED (diodos emisores de luz). La característica especial del erbio(III) es que tiene una transición de electrones en la capa interna f , que corresponde a la longitud de onda de $1,54 \mu\text{m}$, la cual es una longitud de onda estándar para las telecomunicaciones.

En 1878, J.-C. Marignac descubrió en Suiza el iterbio. Investigando el erbio descubrió que el elemento no era homogéneo. Contenía un nuevo metal extraño, que denominó iterbio. El iterbio, al igual que el erbio, es un metal blando, maleable, brillante y plateado. No es reactivo, pero debe mantenerse en contenedores cerrados para protegerlo del aire y la humedad. El fluoruro de iterbio es inerte y no tóxico. Debido a eso, este compuesto ha sido probado como un aditivo para rellenos de plástico dental. Las trazas de iones fluoruro se liberan continuamente, lo que brinda protección contra las caries. Además, el fluoruro de iterbio proporciona un buen contraste de rayos X, ya que no es transparente frente a este tipo de radiación ¹⁶.

La emisión del ion Yb^{III} se observa en la zona del IR cercano. Éste ion se utiliza en sensores para análisis médicos, debido a que su emisión penetra profundamente los tejidos biológicos, sin dañarlos ³.

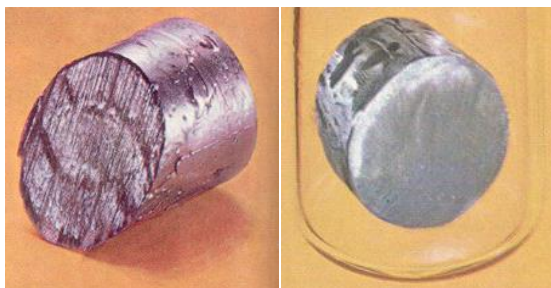
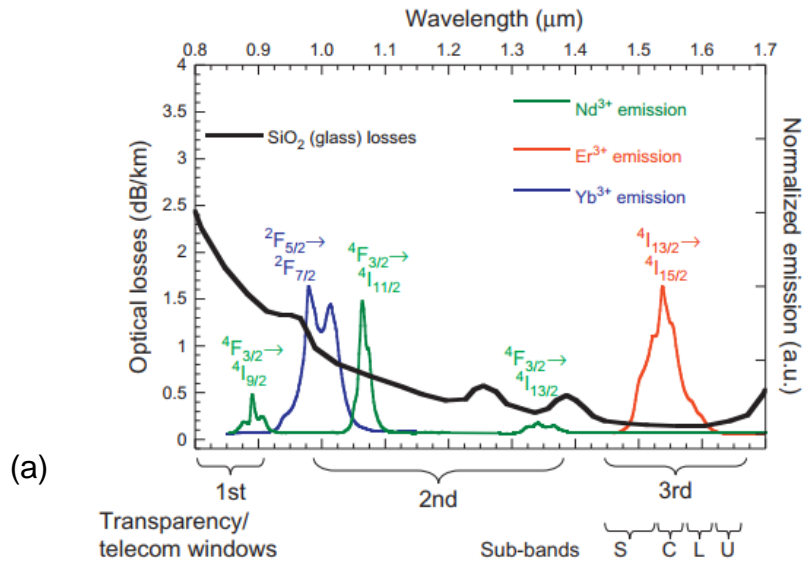


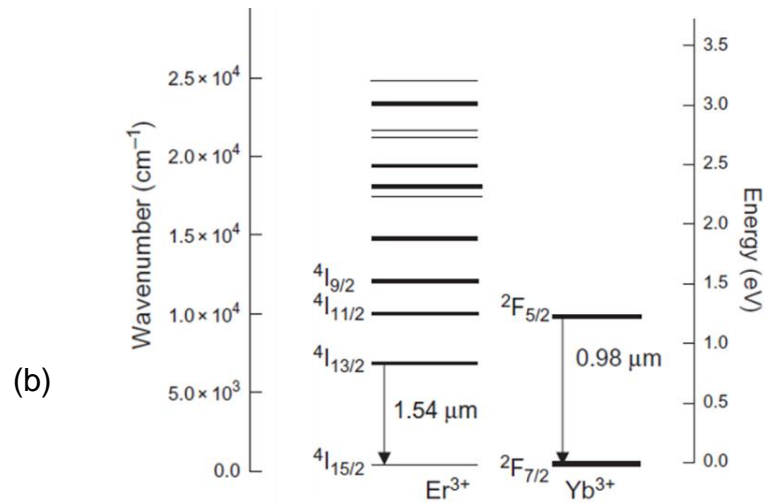
Figura 4. Metal de erbio (izquierda) e iterbio (derecha).

Existen emisores infrarrojos basados en materiales que contienen iones lantánidos, destacando aquellos que poseen Nd^{III} , Er^{III} e Yb^{III} , ya que son de gran interés para aplicaciones en telecomunicaciones, fotónicas, optoelectrónicas y biológicas, debido a la alta monocromaticidad y larga vida de emisión en el rango infrarrojo cercano (NIR), y en particular para los medios biológicos. Se enfatiza la investigación de compuestos basados en estos emisores, particularmente para su uso potencial en láseres y amplificadores. En la actualidad, el éxito de los láseres y amplificadores infrarrojos basados en estos emisores se demuestra en el campo de las telecomunicaciones.

La mayoría de las fibras utilizadas en los dispositivos fotónicos, los láseres de fibra convencionales y las telecomunicaciones ópticas normalmente están hechas de sílice (SiO_2). La sílice es extraordinariamente transparente en el rango visible y NIR, lo que favorece su uso generalizado en aplicaciones de fibra. Por otra parte, las pérdidas de energía de la sílice son menores en varias de las denominadas ventanas en el rango infrarrojo (figura 5a). Los iones Nd^{III} , Er^{III} e Yb^{III} se utilizan como amplificadores ópticos para las ventanas de infrarrojo cercano, ya que sus transiciones $f-f$ se encuentran dentro del rango de longitud para la fibra óptica (figura 5b), lo que contribuye al uso extenso en telecomunicaciones ¹⁷.



(a)



(b)

Figura 5. (a) Absorción de fibra comercial de sílice (SiO_2) (línea gruesa), superpuesta con los espectros de emisión típicos de Nd^{III} , Er^{III} e Yb^{III} . Se identifican las bandas de las transiciones f-f asociadas del ion correspondiente. (b) Niveles de energía de configuraciones 4f para los iones Er^{III} e Yb^{III} .

1.2.3 Complejos macrocíclicos con iones lantánidos

Dado que las transiciones $f-f$ están prohibidas formalmente, y que los coeficientes de extinción de los lantánidos son bajos, se utiliza un camino alternativo para incrementar la absorción de los iones lantánidos, el cual se denomina sensibilización de luminiscencia o el efecto antena (figura 6)¹⁵. Esto quiere decir que cuando el ion luminiscente está coordinado con un ligando orgánico o insertado en una matriz, la energía absorbida por el ligando o matriz se transfiere al ion lantánido y, posteriormente, este emite la luz característica.¹¹

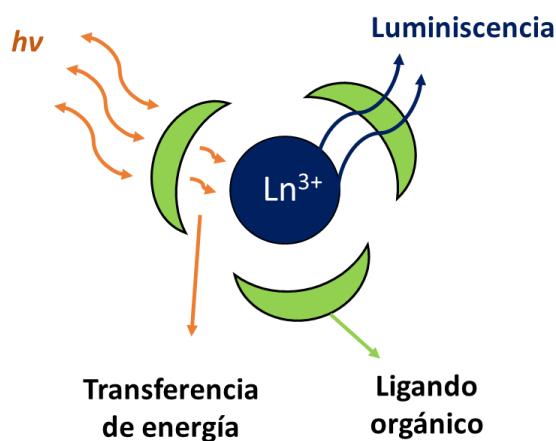


Figura 6. Representación del efecto antena.

Un ejemplo de complejos luminiscentes con iones lantánidos es el de los compuestos formados por el ligando cromóforo 2-hidroxiisofalamida (IAM), el cual actúa como sensibilizador de los cuatro cationes: Tb^{III} , Eu^{III} , Sm^{III} , y Dy^{III} , cuyas emisiones se encuentran en el rango visible como se muestra en la figura 7.¹⁵

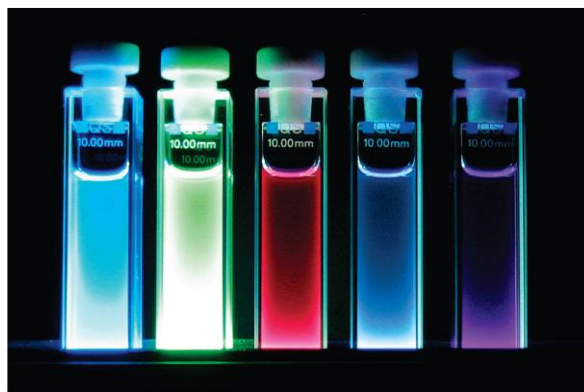


Figura 7. Emisión observada de los cationes sensibilizados por un ligando IAM, irradiados con una lámpara UV estándar de laboratorio ($\lambda_{\text{ex}}= 365 \text{ nm}$). De izquierda a derecha el ligando IAM y los complejos Tb^{III}, Eu^{III}, Dy^{III} y Sm^{III} con el mismo ligando.

La síntesis de complejos macrocíclicos, con diferentes iones lantánidos y con ligandos idénticos como sistema, son esenciales para comprender la influencia de la estructura y la dinámica del ligando sobre la estabilidad y otras propiedades fisicoquímicas de estas especies. El diseño de ligandos capaces de formar complejos estables con los iones lantánidos(III) no sólo permite un mayor estudio de las propiedades de los compuestos de coordinación con iones de metales de tierras raras, sino también permite a los científicos explotar más eficazmente ciertas propiedades emergentes, de estos complejos. ¹⁸

La importancia de los complejos que contienen ligandos macrocíclicos ha dado lugar a un considerable desarrollo de rutas sintéticas de bajo costo y fiables para estos compuestos. ¹⁸

En este trabajo de tesis se sintetizaron complejos macrocíclicos formados por ligandos tipo base de Schiff. Los compuestos denominados bases de Schiff se forman por la condensación de compuestos carbonilos con una amina primaria, como se muestra en la figura 8. Los ligandos de base de Schiff

pueden coordinar a un metal a través de los nitrógenos imínicos y otros grupos funcionales presentes. ¹¹

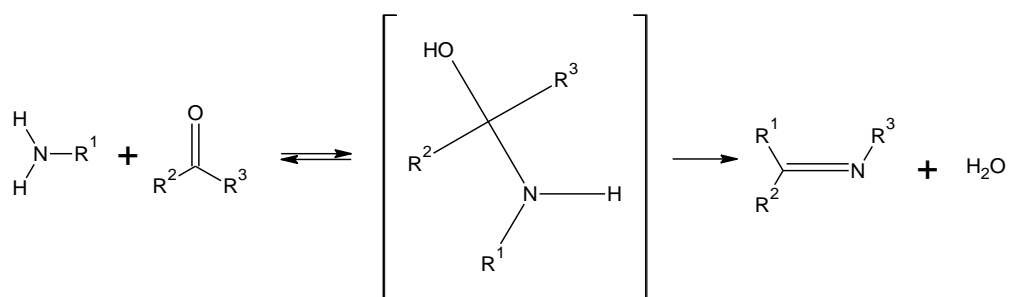


Figura 8. Mecanismo de formación de una base de Schiff.

Como resultado de la síntesis, se han preparado y estudiado complejos de base de Schiff mono-, bi-, y polinucleares con metales de transición, metales alcalinos y alcalino-térreos. ¹¹

Los complejos con metales de transición han sido investigados por su variedad de propiedades biológicas, tales como antibacterianos, antifúngicas, antioxidantes y antivirales de la inmunodeficiencia humana (VIH), anticancerígenas, y actividades herbicidas. ¹⁹

Hoy en día, se ha revelado que los complejos de tierras raras con bases de Schiff exhiben propiedades ventajosas sobre sus contrapartes no coordinadas, lo que está probablemente asociado con la mayor estabilidad de los iones lantánidos coordinados por este tipo de ligandos. Además, el alto coeficiente de extinción para las absorciones en el rango cercano a la radiación ultravioleta de los complejos de tierras raras con bases de Schiff, conduce a una transferencia de energía más eficaz desde el ligando al centro de lantánido coordinado, dotando a estos complejos de excelentes propiedades ópticas. Para los complejos de tierras raras con ligandos base de Schiff se han encontrado diversas aplicaciones como agentes potenciadores de contraste en imágenes de resonancia magnética nuclear, sondas luminiscentes en

medicina y biología, catalizadores e incluso para la separación de tierras raras. ¹¹

Los complejos macrocíclicos con los iones Er^{III} e Yb^{III} sintetizados en el laboratorio fueron intercalados en un material laminar derivado de la fase MPS_3 .

Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos basados en la intercalación de algunas especies, como iones metálicos, moléculas orgánicas o complejos metálicos, en sólidos laminares inorgánicos, han atraído considerable atención en los últimos años por sus prometedoras aplicaciones como materiales catalizadores, conductores iónicos sólidos, conductores electrónicos anisotrópicos, imanes y materiales ópticos multifuncionales, debido a que se pueden combinar las diferentes propiedades del huésped y el anfitrión. ^{6,20}

1.2.4 Compuestos laminares derivados de MPS_3

Los compuestos laminares llamados tiofosfatos de metales de transición, MPS_3 , siendo M un ion metálico divalente ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ni}$), son llamativos tanto por sus propiedades físicas anisotrópicas, como por sus posibles aplicaciones tecnológicas ²¹. Estos compuestos laminares tienen una estructura en capas, constituidas por matrices bidimensionales de ligandos puente $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ coordinados a los iones M^{II} (figura 9), formando una clase de semiconductores laminares con una estructura de CdCl_2 (estructura octaédrica compacta, mostrada en la figura 10). La estructura y las propiedades de estos materiales electrónicos han recibido considerable atención, siendo varios de ellos ópticamente transparentes ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Zn}$)⁴.

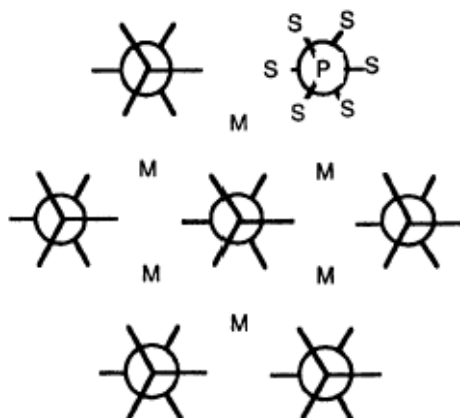


Figura 9. Esquema de la vista superior de una lámina MPS_3 , formada por cationes M^{II} coordinados por el ligando puente $P_2S_6^{4-}$.

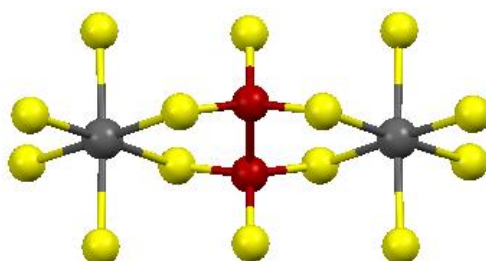


Figura 10. Esquema del entorno octaédrico del centro metálico. Las esferas grises representan al centro metálico M^{II} , las esferas amarillas representan azufre y las rojas el fósforo.

Los compuestos laminares MPS_3 se pueden someter a diferentes tipos de reacción de intercalación, los cuales dependen principalmente de la especie a intercalar y las propiedades que se desean estudiar.

El término intercalación, en química, describe la inserción reversible de especies huésped en una estructura de anfitrión laminar, manteniendo las características estructurales de dicho huésped (figura 11). El término puede aplicarse igualmente a sólidos de dos y tres dimensiones, a materiales inorgánicos y fenómenos bioquímicos. La característica esencial de la

reacción de intercalación, y lo que hace que su estudio sea tan interesante y rentable, es que el huésped y el anfitrión experimentan cierto grado de perturbación en sus propiedades geométricas, químicas, electrónicas y ópticas. Las personas que trabajan con este tipo de compuestos tienen una libertad considerable para controlar muchos de los parámetros, a fin de adaptar el comportamiento deseado. El enlace entre el anfitrión y el huésped también varía ampliamente, desde fuerzas débiles de Van der Waals a enlace covalente o iónico.²²

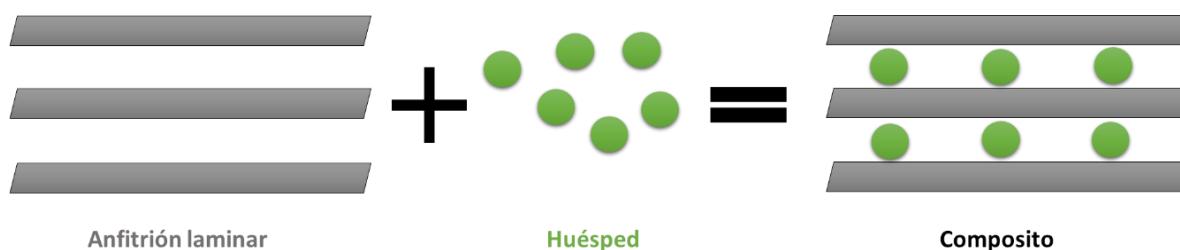
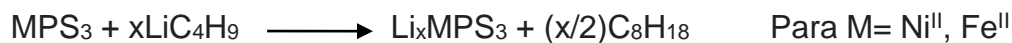


Figura 11. Reacción de intercalación

A continuación, se describen los diferentes tipos de reacción de intercalación que pueden tener los compuestos MPS₃:

1) Intercalación por donación de electrones: esta metodología consiste en la reducción de la matriz anfitriona y la oxidación de la especie huésped. Para lograr este objetivo, existen dos alternativas:

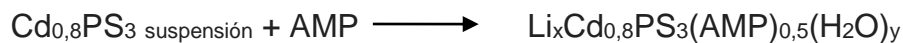
a) La reacción directa de la fase prístina con el huésped a intercalar, como lo es el caso de la intercalación de litio en la fase de níquel o hierro.²³



b) Intercalación electroquímica, proceso que utiliza una celda donde el anfitrión actúa como cátodo, y el huésped como ánodo; otra opción utilizada para la intercalación de litio en la fase de níquel. ⁵



2) Intercalación por exfoliación: en este proceso de intercalación, la fase anfitriona expande al máximo su espacio interlaminar, quedando como láminas independientes, y a medida que ocurre la intercalación, las láminas se vuelven a apilar, formando así el compuesto final ^{24,25}.



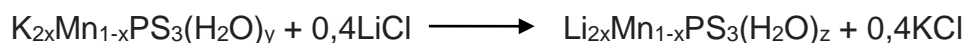
AMP: adenosín monofosfato

3) Intercalación por intercambio de iones: en esta metodología, el huésped a intercalar corresponde a una especie catiónica, la cual al ingresar al espacio interlaminar, genera una remoción parcial de iones M^{II} del anfitrión laminar, con el fin de mantener la electroneutralidad del compuesto final ²⁶.



$G = \text{Cs}^+, \text{Rb}^+, \text{K}^+, (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+, \text{pyH}^+$

4) Intercalación por transferencia catiónica: en esta metodología, a diferencia de las descritas anteriormente, se parte de una fase ya intercalada, llamada fase precursora y no de una fase prístina. El proceso de transferencia catiónica consiste en un reemplazo de huéspedes, donde los cationes monovalentes previamente intercalados, son removidos por el ingreso de cationes de mayor tamaño ²⁶.

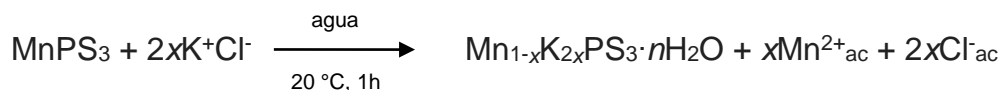


En este trabajo de tesis se utilizó la reacción de intercalación basada en el intercambio de iones entre el anfitrión y huésped. Como anfitrión se trabajó con la fase tiofosfato de manganeso (II), MnPS_3 .

Durante la reacción de intercalación, los cationes Mn^{II} pueden dejar sus sitios intralaminares para difundir a la solución, donde se encuentran los cationes huésped, y éstos últimos pueden insertarse en el espacio interlaminar para mantener la neutralidad de carga de los compositos. Esta reacción de intercambio catiónico falla a menudo, cuando el tamaño de la especie huésped supera el valor crítico del catión M^{II} . Sin embargo, para intercalar especies más voluminosas, como lo son los complejos macrocíclicos, se puede realizar una intercalación en MnPS_3 en dos pasos: (1) inserción de cationes pequeños, como iones de metales alcalinos y (2) intercambio de los cationes pequeños del pre-intercalado por la especie voluminosa ²⁷.

En este estudio se insertarán cationes de potasio, formando una fase precursora para ampliar el espacio interlaminar.

Clement y colaboradores informaron que la fase MnPS_3 podía reaccionar de forma espontánea y a temperatura ambiente con soluciones acuosas de ciertas sales de cationes monovalentes, tales como KCl , NH_4Cl y sales de pequeños cationes organometálicos. Esta reacción dio lugar a compuestos de tipo $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3[\text{G}]_{2x}(\text{H}_2\text{O})_y$, donde la carga positiva del catión huésped G^+ es contrarrestada con la eliminación de una cantidad equivalente de cationes Mn^{II} . Se observó que la estructura del anfitrión se mantiene intacta durante todo el proceso de intercalación. Por otra parte, algunos de los cationes insertados, como el K^+ o NH_4^+ están fuertemente solvatados, y presentan una gran movilidad. Esto hace que puedan ser a su vez intercambiados por especies más voluminosas, como los cationes organometálicos, los cuales no pueden insertarse en la fase pura MnPS_3 directamente ²⁶. La intercalación de iones potasio en la fase MnPS_3 se realiza bajo las siguientes condiciones:



Una ruta sintética alternativa para obtener estos compuestos es la intercalación asistida por radiación de microondas. Por ejemplo, existe el trabajo informado por Spodine y colaboradores, en el cual se realizó la intercalación de un complejo macrocíclico de cinc(II), $[\text{Zn}_2\text{L}]^{2+}$ (LH_2 : ligando macrocíclico obtenido por la condensación de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarbaldéido y 1,2-fenilendiamina) en la fase $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$. Se obtuvieron tres materiales intercalados: $(\text{Zn}_2\text{L})_{0,05}\text{K}_{0,3}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (1), $(\text{Zn}_2\text{L})_{0,1}\text{K}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (2) y $(\text{Zn}_2\text{L})_{0,05}\text{K}_{0,3}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (3); esta última fase se obtiene por un proceso de radiación asistida por microondas ²⁸.

1.2.5 Características de la fase laminar MnPS_3

La fase tiofosfato de Mn^{II} , MnPS_3 , está formada por láminas de dos dimensiones, las cuales interactúan entre sí por fuerzas débiles de Van Der Waals, por medio de los iones S^{2-} . Los átomos de fósforo son parte del arreglo extendido de la fase laminar, los cuales actúan como puentes entre los iones sulfuro, permitiendo el despliegue de la red extendida. Para este compuesto específico del tipo $\text{M}_2^{2+}[\text{P}_2\text{X}_6]^{4-}$, 2/3 de los centros octaédricos son ocupados con cationes M^{2+} . El 1/3 restante, contiene dímeros P-P, que se unen covalentemente a los átomos de azufre, y cada átomo de P tiene una coordinación tetraédrica con tres átomos de S y un átomo de P, formando la unidad $(\text{P}_2\text{X}_6)^{4-}$. Cada átomo de S está coordinado a un solo átomo de P y a dos de M^{II} como se muestra en la figura 12.²⁹

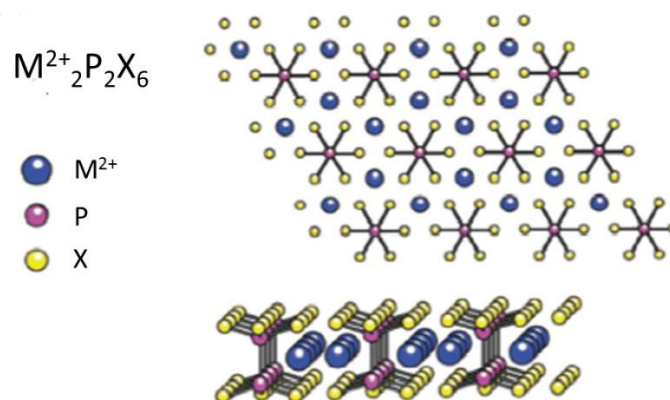


Figura 12. Modelo representativo del compuesto tipo $M^{II}_2P_2X_6$.

Casi todos los compuestos de tipo $M_2^{II}[P_2S_6]$ cristalizan en la estructura cristalina monoclinica C2/m. Sus parámetros de red cristalina se muestran en la tabla 1. La distancia entre las láminas es de 6,496 Å (figura 13).^{6,30}

Tabla 1. Parámetros de red de la fase $MnPS_3$.

Parámetro	Matriz $MnPS_3$
Longitud de la celda unitaria	a 6,077 Å, b 10,524 Å, c 6,796 Å
Ángulos de la celda unitaria	α 90°, β 107,35°, γ 90°
Volumen de la celda unitaria	414,858 Å ³

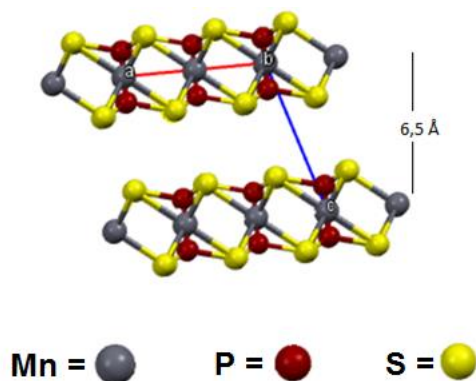


Figura 13. Matriz laminar $MnPS_3$

En la figura 14 se muestra el espectro de reflectancia medido a temperatura ambiente en el rango de energía de 1,46 a 4,6 eV. ³¹

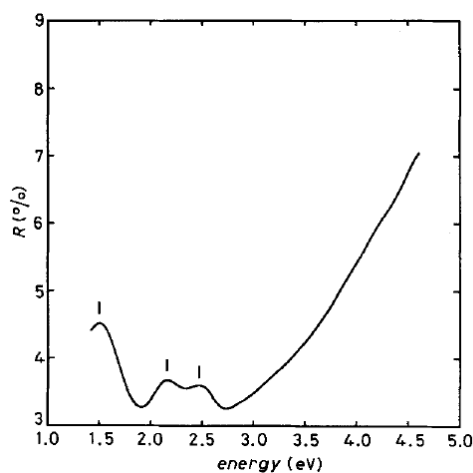


Figura 14. Espectro de reflectancia a temperatura ambiente de MnPS_3 . Las líneas verticales indican las posiciones de las bandas observadas.

En la región visible se observan algunas estructuras: una banda a 1,5 eV, seguido de dos pequeñas bandas centradas en 2,15 eV y a 2,49 eV respectivamente. ³¹

Esto significa que, en la brecha energética situada entre la banda de valencia y la banda de conducción, existe un conjunto de niveles entre los cuales ocurren las transiciones $d-d$ internas del ion M^{II} . ³¹

Como ocurre con otros compuestos de metales de transición, según su configuración d^n , los electrones de los orbitales d tienen transiciones típicas de campo cristalino en la brecha de energía prohibida ("band gap"), mientras que a energías mayores que el borde de absorción dan lugar a las llamadas transiciones de transferencia de carga, las cuales ocurren por excitaciones electrónicas desde la banda de valencia a los niveles $3d$ vacíos del ion metálico (transición IV en la figura 15). Más allá de 4 eV, la reflectancia se puede atribuir a las transiciones de la banda de valencia a la banda de conducción (transición V en la figura 15). ³¹

Grasso y colaboradores propusieron la estructura de bandas, como se muestra en la figura 15, obtenida gracias a datos de absorción y cálculos teóricos, en base al carácter iónico del enlace manganeso-azufre. La banda de valencia está formada por orbitales enlazantes P-P, orbitales no enlazantes S_{3p} , y orbitales enlazantes P-S, mientras que la banda de conducción está formada por orbitales antienlazantes del tipo P-P $3p_z^*$ y $S_{3p_z^*}$. Los niveles de energía correspondientes al centro metálico estarían entre éstas dos bandas.³¹

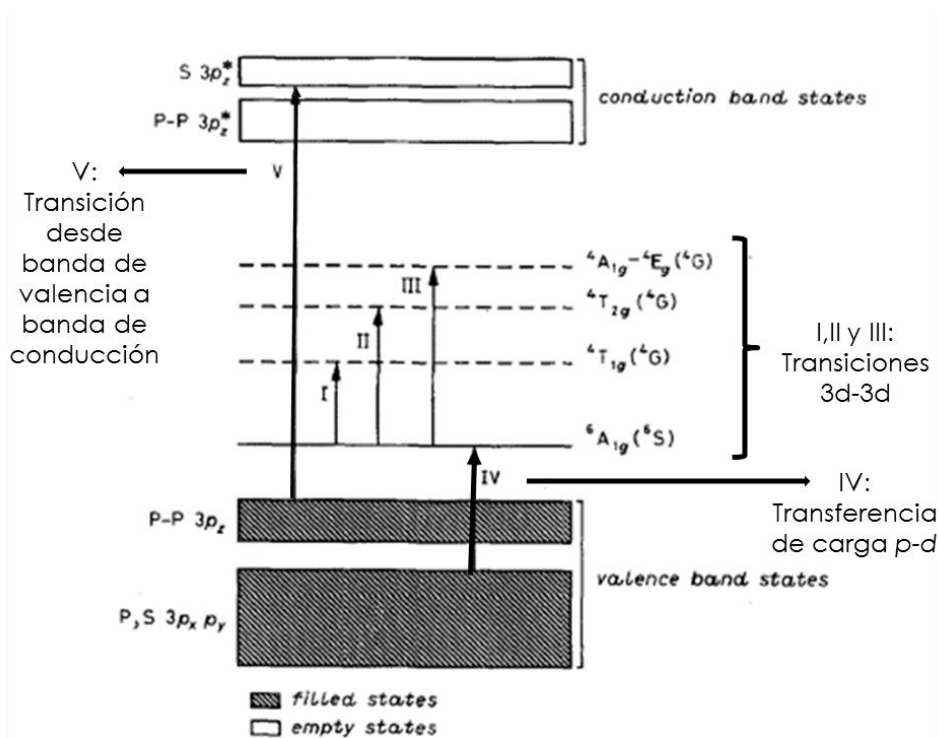


Figura 15. Diagrama de transiciones electrónicas de la fase $MnPS_3$.

Se ha medido el “band gap” de algunos compuestos de tiofosfato de metales de transición, obteniendo valores de entre 1,2 y 3,4 eV. Particularmente, la fase de tiofosfato de manganeso(II) tiene un valor de “band gap” de energía de 2,4 eV.^{32,29}

En base a la información recopilada, se planteó una hipótesis junto con objetivos para el desarrollo de este trabajo de investigación, los cuales se indican a continuación:

1.3 Hipótesis

- La presencia de diferentes especies lantánidos, junto con la modificación de las cadenas laterales de los ligandos macrocíclicos, dará como resultado complejos macrocíclicos con diferentes propiedades ópticas.
- La intercalación de complejos macrocíclicos utilizando como precursor la fase de potasio ($K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot xH_2O$) permitirá obtener compositos con diferentes propiedades ópticas.
- Al intercalar los complejos luminiscentes en las fases laminares se espera obtener compositos con esta misma propiedad.

1.4 Objetivo general

El objetivo principal de este trabajo de tesis es sintetizar y caracterizar complejos macrocíclicos de Er(III) e Yb(III) junto con estudiar sus propiedades ópticas, y posteriormente intercalar dichos complejos en la fase laminar $MnPS_3$, para finalmente caracterizar los compositos y analizar la influencia del complejo intercalado en las propiedades ópticas de la matriz original.

1.5 Objetivos específicos

- ✓ Realizar la síntesis y caracterización de complejos macrocíclicos de Er^{III} e Yb^{III}.
- ✓ Caracterizar ópticamente los complejos macrocíclicos con espectroscopia UV-visible de absorción y emisión.

- ✓ Sintetizar y caracterizar la fase laminar MnPS₃.
- ✓ Intercalar iones potasio en la fase prístina MnPS₃ para aumentar el espacio interlaminar y caracterizarla.
- ✓ Realizar síntesis asistida por microondas para intercalar los complejos macrocíclicos en el precursor de potasio y caracterizar los compositos.
- ✓ Estudiar ópticamente los compositos sintetizados con el propósito de analizar la influencia de los complejos intercalados sobre el “band gap” y sobre la posible luminiscencia de estos materiales.

Capítulo 2

Desarrollo

Experimental

2.1 Procedimiento experimental

2.1.1. Síntesis de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarbaldehído

La síntesis del dicarbaldehído se realizó mediante la oxidación de 2,6-bis-hidroximetil-p-cresol, con dióxido de manganeso activado, según el método descrito por E. P. Papadopoulao y colaboradores ³³.

Para la síntesis del ligando precursor, se utilizó un balón de 2 litros instalado sobre un manto calefactor, conectado a un sistema refrigerante. Se disolvieron 13,8 g (80 mmol) de 2,6-bis-hidroxi-metil-p-cresol en un 1 litro de cloroformo y se mantuvo en agitación constante. Luego se agregaron lentamente 120 g (1380 mmol) de dióxido de manganeso activado, y se dejó en reflujo durante 6 horas, manteniendo la agitación. La solución final se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró el precipitado. La solución, de color amarillo, se llevó a sequedad en un rotavapor, y el sólido obtenido se purificó mediante sublimación. Este ligando fue caracterizado por espectroscopia infrarroja, comparándolo posteriormente con el espectro del compuesto comercial (Sigma-Aldrich).

2.1.2. Síntesis de complejos macrocíclicos simétricos mononucleares de iones lantánidos(III)

Para la obtención de los complejos con iones lantánidos(III) se utilizó una metodología similar a la informada por Kumar y Alexander ¹⁸, la cual consiste en una síntesis del ligando en presencia de los centros metálicos (vía “template”), en donde se disolvieron 0,164 g (1 mmol) de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarbaldehído en 50 mL de acetonitrilo; luego se agregó una solución del nitrato de lantánido correspondiente (0,5 mmol de $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 30 ml de acetonitrilo). A continuación, se agregó la solución de la amina correspondiente (1 mmol de 1,3-diaminopropano, 1,2-fenilendiamina o etilendiamina, en 50 mL acetonitrilo). La reacción se llevó a agitación constante a temperatura ambiente por 4 horas. El sólido obtenido

se filtró, se lavó con solvente y se secó al vacío para obtener finalmente el compuesto macrocíclico.

Para la caracterización de los complejos macrocíclicos se utilizó espectroscopia infrarroja con el propósito de identificar las bandas principales de los complejos sintetizados, y observar las bandas típicas que aseguren la formación del macrociclo. Los espectros infrarrojos se obtuvieron en un equipo con Transformada de Fourier (FTIR) Thermo Scientific Nicolet IS5, con el accesorio de Reflexión Total Atenuada (ATR) i5 integrado, en el rango de 4000 cm^{-1} a 450 cm^{-1} , en el cual una pequeña cantidad de la muestra sólida se sitúa sobre el cristal de diamante laminado, sin ningún tipo de tratamiento previo. Los espectros son recolectados por el software OMNIC. Se realizó también análisis termogravimétrico (TGA) a los complejos en el equipo marca Netzsch, modelo 209-F1, en un rango de temperatura de 25 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, con un flujo de N_2 gaseoso de 20 mL/min , para determinar las distintas pérdidas de masa junto con la estabilidad térmica de éstos. Para conocer la estructura cristalina de los complejos se realizó difracción de rayos X en monocristal en un difractómetro marca Bruker modelo Smart Apex a temperatura ambiente. También se realizó análisis elemental, cuantificando nitrógeno (N), carbono (C) e hidrógeno (H), utilizando un equipo Thermo Fisher Flash 2000 Elemental Analyzer, donde posteriormente se compararon los resultados experimentales con los datos teóricos para corroborar la efectividad de la síntesis.

Para el estudio óptico de los complejos mononucleares de Er^{III} e Yb^{III} se realizó espectroscopia UV-visible de absorción y emisión en sólido. Los espectros de reflectancia difusa de los complejos macrocíclicos se obtuvieron en un espectrofotómetro PerkinElmer Lambda WB1050 equipado con un accesorio de reflexión difusa "Praying mantis". Los espectros de emisión fotoluminiscentes de las muestras sólidas se midieron utilizando un espectrofluorímetro Horiba-Jobin Yvon, Modelo Fluorolog-3 (FL3-221), bajo excitación de una lámpara de 450 W Xe , y detección por un tubo

fotomultiplicador Hamamatsu en el UV-VIS, y un detector InGaAs para la región IR.

2.1.3. Síntesis de la fase laminar MnPS_3

Para la síntesis de la fase laminar de manganeso(II), se utilizó el método cerámico, descrito por Klingen y Clément ^{34,35}, en donde se mezclaron los elementos puros en sus cantidades estequiométricas correspondientes: 0,603 g de manganeso, 0,340 g de fósforo y 1,056 g de azufre. Se pulverizaron en un mortero de manera que quedó un sólido homogéneo. Esta mezcla sólida se trasvasijó en una ampolla de cuarzo, la cual fue sellada en atmósfera inerte de argón. Posteriormente, se introdujo la ampolla en una mufla, la cual posee un programa de temperatura que consiste en calentar hasta 750 °C, en un intervalo de tiempo de 6 hrs. Se mantuvo la temperatura durante una semana, y luego fue disminuyendo lentamente durante una semana más, para finalmente obtener una fase pura microcristalina bien definida.

2.1.4. Síntesis de la fase precursora de potasio, $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Para la intercalación de potasio en el espacio interlaminar de la fase de MnPS_3 se utilizó el método tradicional publicado por Clément y colaboradores ²⁶.

Se masaron 0,1 g de MnPS_3 , los que se trataron con 10 mL de una solución 2 M de KCl, y se mantuvo en agitación por 24 h a temperatura ambiente. El producto final se filtró, se lavó con agua y etanol, y finalmente se secó en estufa a 40 °C, por 48 horas.

2.1.5. Síntesis de compositos a partir de la fase precursora de potasio por vía microondas

Para realizar el intercambio catiónico de iones potasio por los complejos macrocíclicos simétricos de lantánidos(III) se realizó la síntesis asistida por microondas ²⁸. Esta consistió en pulverizar 0,150 g de la fase precursora de potasio, y se agregó una solución (15 mL metanol) con 0,16 mmol de complejo macrocíclico de lantánido(III). Posteriormente se irradió con una potencia de 800 W, durante un tiempo de 12 minutos. El producto final se filtró, se lavó con dimetilformamida y metanol, y posteriormente se llevó a sequedad al vacío.

Las fases laminares $MnPS_3$, $K_{0.4}Mn_{0.8}PS_3 \cdot H_2O$, junto con los compositos, fueron caracterizadas por: espectroscopia infrarroja (FT-IR) en un espectrómetro FTIR marca Perkin Elmer, modelo Spectrum BX II de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, con transformada de Fourier, utilizando bromuro de potasio con el fin de preparar pastillas de muestra problema; análisis termogravimétrico (TGA), análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) marca TESCAN modelo Vega 3 para observar la morfología, y gracias a un detector de energía dispersiva de Rayos X marca Bruker modelo Quantax serie 400^a, se pudo obtener la estequiometría; y por difracción de Rayos X de polvo en el equipo Bruker D-8 Advance, con radiación $Cu \text{ K}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406$), en el rango $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$, en donde se calculó la distancia interlaminar de ellas.

Para el estudio óptico de las fases laminares y compositos se realizó espectroscopia de reflectancia difusa en un Espectrómetro Perkin Elmer, modelo Lambda 650 UV-Visible, y se determinó el valor de la brecha de energía (“band gap”) de estos materiales semiconductores.

Para la determinación del “band gap” de energía de los materiales laminares se procede a realizar un tratamiento de datos, en donde se utiliza el Método de Tauc y colaboradores ³⁶. Ellos propusieron y fundamentaron un método matemático para determinar la brecha de energía utilizando datos de

absorbancia óptica representados en función de la energía. La función de Tuac puede ser descrita como:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

Donde la variable n, dependerá de la transición electrónica observada, siendo así:

$n = 1/2$, para una transición permitida directa

$n = 3/2$, para una transición prohibida directa

$n = 2$, para una transición permitida indirecta

$n = 3$, para una transición prohibida indirecta

En el caso de la fase MnPS₃, se ha establecido que la transición que determina el “band gap” es una transición directa permitida, por lo tanto, se utiliza $n = 1/2$. En el caso de los compositos derivados de este sistema, se asumirá una transición de la misma naturaleza ²⁹.

También se realizó espectroscopia UV-Vis de emisión en sólido para ver si se obtenían compositos luminiscentes. Los espectros de emisión se midieron utilizando un espectrofluorímetro Horiba-Jobin Yvon, Modelo Fluorolog-3 (FL3-221), bajo excitación de una lámpara de 450 W Xe, y detección por un tubo fotomultiplicador Hamamatsu en el UV-VIS, y un detector InGaAs para la región IR.

Capítulo 3

Resultados y Discusión

3.1 Caracterización de complejos macrocíclicos

En la figura 16 se muestra el esquema de los complejos macrocíclicos mononucleares con iones lantánidos (III) con los ligandos macrocíclicos obtenidos a partir del 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicaldehído y 1,2-fenilendiamina, 1,3-diaminopropano, o etilendiamina. Se omiten los iones nitrato y agua enlazados al ion metálico para simplificar los esquemas.

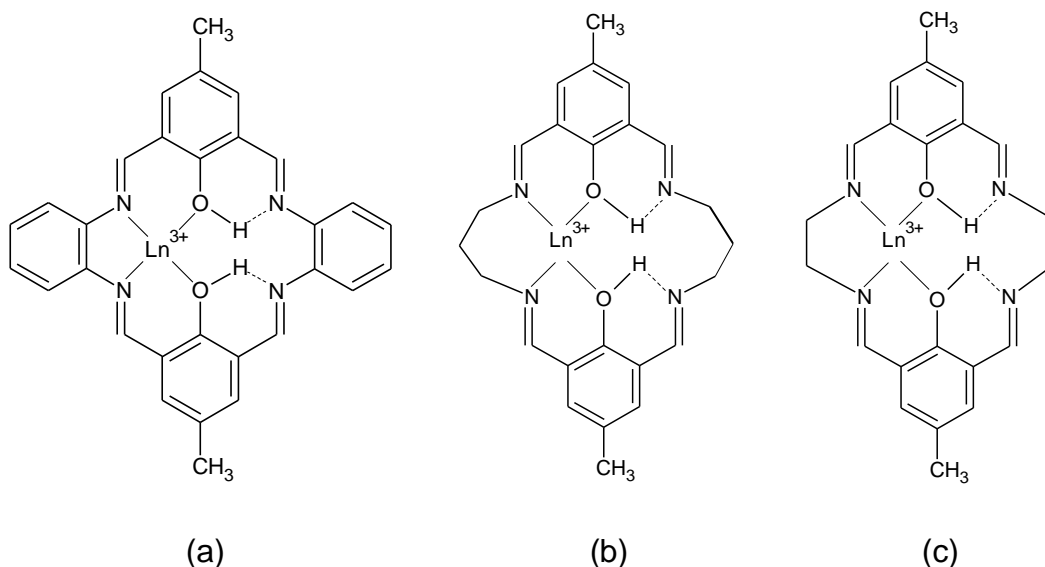


Figura 16. Esquema de complejos macrocíclicos mononucleares con iones lantánidos (III) derivados de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicaldehído y (a) 1,2-fenilendiamina; (b) 1,3-diaminopropano; (c) etilendiamina.

3.1.1 Caracterización de los complejos macrocíclicos mononucleares por análisis elemental

Gracias al análisis elemental pudimos obtener el contenido total de carbono, hidrógeno y nitrógeno presentes en los complejos macrocíclicos, los cuales posteriormente fueron comparados con los valores calculados según las estequiometrias propuestas. En la tabla 2 se presentan los resultados de este

análisis para los productos microcristalinos obtenidos de los seis complejos sintetizados.

Tabla 2. Resultados del análisis elemental de los complejos macrocíclicos mononuclares con Er^{III} y Yb^{III}.

Complejo macrocíclico	Designación	Dato	%C	%H	%N
[Er(L ¹ H ₂)(NO ₃) ₂ (H ₂ O)]NO ₃	(a)	Calculado	42,70	3,11	11,62
[Er(L ¹ H ₂)(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂]NO ₃		Calculado	41,81	3,27	11,38
		Experimental	42,01	3,38	10,72
[Yb(L ¹ H ₂)(NO ₃) ₂ (H ₂ O)]NO ₃	(b)	Calculado	42,41	3,08	11,54
[Yb(L ¹ H ₂)(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂]NO ₃		Calculado	41,53	3,25	11,30
		Experimental	42,86	3,51	10,80
[Er(L ² H ₂)(NO ₃) ₂ (H ₂ O)]NO ₃	(c)	Calculado	37,16	3,90	12,64
[Er(L ² H ₂)(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂]NO ₃		Calculado	36,31	4,06	12,35
		Experimental	36,95	3,60	12,39
[Yb(L ² H ₂)(NO ₃) ₂ (H ₂ O)]NO ₃	(d)	Calculado	36,88	3,87	12,54
[Yb(L ² H ₂)(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂]NO ₃		Calculado	36,05	4,03	12,26
		Experimental	37,45	3,69	12,53
[Er(L ³ H ₂)(NO ₃) ₂ (H ₂ O)]NO ₃	(e)	Calculado	35,34	3,50	13,11
[Er(L ³ H ₂)(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂]NO ₃		Calculado	34,51	3,69	12,80
		Experimental	33,50	3,75	12,33
[Yb(L ³ H ₂)(NO ₃) ₂ (H ₂ O)]NO ₃	(f)	Calculado	35,07	3,48	13,01
[Yb(L ³ H ₂)(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂]NO ₃		Calculado	34,25	3,66	12,71
		Experimental	33,86	3,73	12,50

Se proponen dos estequiometrias para realizar los cálculos, para cada uno de los complejos macrocíclicos: una de ellas con una molécula de agua, y la segunda con dos moléculas de agua en su fórmula estequiométrica.

Se observa que los porcentajes obtenidos de C, H, N tienen valores muy cercanos a los datos teóricos para las dos fórmulas propuestas. Se concluye que los sólidos obtenidos corresponden a los complejos propuestos, pero no se logra determinar con claridad la cantidad de moléculas de aguas presentes en los complejos macrocíclicos con este análisis.

3.1.2 Caracterización de los complejos macrocíclicos mononucleares por difracción de Rayos X de monocristal

Se determinó la estructura de los complejos macrocíclicos de Er^{III} e Yb^{III} con el ligando derivado de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicaldehído y el 1,3-diaminopropano mediante difracción de rayos X, gracias a la obtención y análisis de monocristales. Los complejos tienen un centro metálico con número de coordinación ocho. La primera esfera de coordinación está formada por la coordinación del macrociclo a través de dos oxígenos fenólicos, dos átomos de nitrógeno imínico, dos oxígenos de un nitrato bidentado, un oxígeno de un nitrato monodentado y una molécula de agua. Un tercer grupo nitrato está como contraión. Los complejos macrocíclicos de Er^{III} , $[\text{Er}(\text{L}^2\text{H}_2)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ (**c**) e Yb^{III} , $[\text{Yb}(\text{L}^2\text{H}_2)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ (**d**), cristalizan en un sistema cristalográfico triclinico. Los tres átomos de carbono laterales del ligando permiten un plegamiento del macrociclo, como se puede observar en la figura 17.

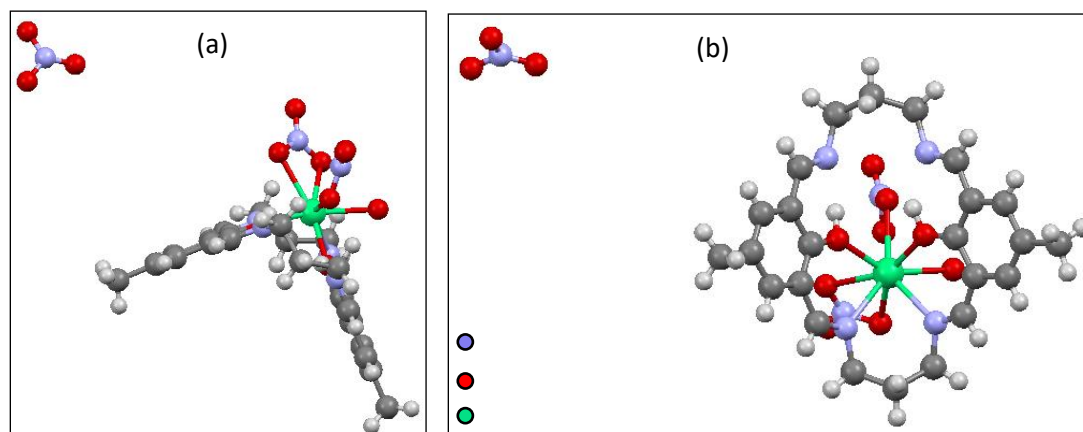


Figura 17. (a) Vista lateral respecto al macrociclo y (b) Vista frontal respecto al macrociclo.

En la tabla 3 se muestran los parámetros de la celda unitaria para los complejos macrocíclicos mononucleares de Er^{III} e Yb^{III} derivados de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarbaldehído y 1,3-diaminopropano.

Tabla 3. Resultados de difracción de Rayos X de monocristal de los complejos macrocíclicos mononucleares con Er^{III} y Yb^{III}.

Parámetro	Complejo macrocíclico de Er(III) [Er(L ² H ₂)(NO ₃) ₂ (H ₂ O)]NO ₃ (c)	Complejo macrocíclico de Yb(III) [Yb(L ² H ₂)(NO ₃) ₂ (H ₂ O)]NO ₃ (d)
Celda unitaria	a 9,681 Å (3), b 10,152 Å (3), c 15,816 Å (4)	a 9,6959 Å (4), b 10,1165 Å(4), c 15,8110 Å (6)
Ángulos de la celda unitaria	α 94,628 ° (3), β 104,569 ° (3), γ 96,012 ° (4)	α 94,895 ° (3), β 104,566 ° (3), γ 96,655 ° (3)
Volumen de la celda unitaria	1486,89 Å ³	1480,31 Å ³
Grupo espacial	P -1	P -1

De los complejos macrocíclicos de Er^{III} e Yb^{III} trivalentes derivados del ligando 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarbaldehído, y de los ligandos 1,2-fenilendiamina y etilendiamina no se obtuvieron monocristales, por lo que no fue posible obtener su estructura mediante esta técnica.

3.1.3 Caracterización de los complejos macrocíclicos mononucleares por espectroscopia infrarroja

Los complejos sintetizados fueron caracterizados por la técnica de espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), con el accesorio de Reflexión Total Atenuada (ATR) integrado, permitiendo observar los grupos funcionales sin la necesidad de una previa preparación de la muestra.

En la figura 18 se muestran los espectros de los complejos macrocíclicos de Er^{III} e Yb^{III} derivados de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarbaldehído y 1,2-fenilendiamina obtenidos por ésta técnica: $\text{ErL}^1\text{H}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_x$ (a), $\text{YbL}^1\text{H}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_x$ (b).

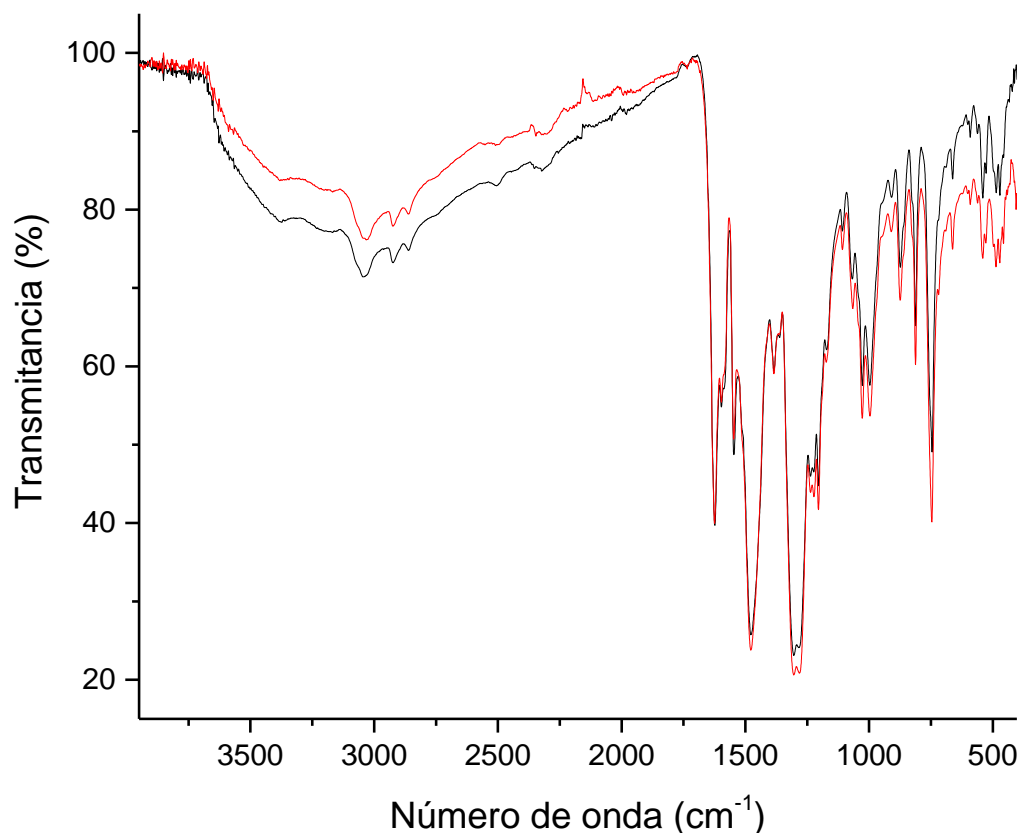


Figura 18. Espectro infrarrojo de los complejos macrocíclicos de Er^{III} $\text{ErL}^1\text{H}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_x$ (♦) e Yb^{III} $\text{YbL}^1\text{H}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_x$ (♦).

Los espectros FTIR obtenidos muestran las mismas bandas características para ambos complejos $\text{ErL}^1\text{H}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_x$ y $\text{YbL}^1\text{H}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_x$, debido a que están formados por el mismo ligando macrocíclico.

En la zona de los 3500 y 2850 cm^{-1} se observa una banda ancha, que se atribuye a la vibración de los enlaces (O-H), que pueden ser tanto del ligando, como del agua presente en los complejos. Pero dentro de esta zona se

encuentran solapadas algunas bandas características, como la banda a 3030 cm^{-1} la cual correspondería a la vibración de los enlaces (C-H) de los anillos aromáticos del ligando. Las bandas ubicadas entre $2930\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ corresponden a las vibraciones de los enlaces (C-H) alifáticos presentes en el ligando dicarbaldeído. Se observa en 1625 cm^{-1} una banda intensa y aguda correspondiente a la vibración de enlace del grupo imino (C=N), de la base de Schiff. La banda en 1547 cm^{-1} es característica del estiramiento del enlace (C=C) de los anillos aromáticos del complejo. Otra señal importante a destacar se observa en 1474 cm^{-1} y a 1295 cm^{-1} correspondiente al nitrato coordinado ³⁷. A 1385 cm^{-1} se encuentra la señal correspondiente al nitrato iónico. Y por último la banda a 746 cm^{-1} corresponde a la deformación del enlace (C-H) del anillo aromático con sustitución *orto*.

En la figura 19 se muestra los espectros FTIR de los complejos macrocíclicos de Er^{III} e Yb^{III} derivados de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarbaldeído y 1,3-diaminopropano: $[\text{Er}(\text{L}^2\text{H}_2)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ (c) e $[\text{Yb}(\text{L}^2\text{H}_2)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ (d).

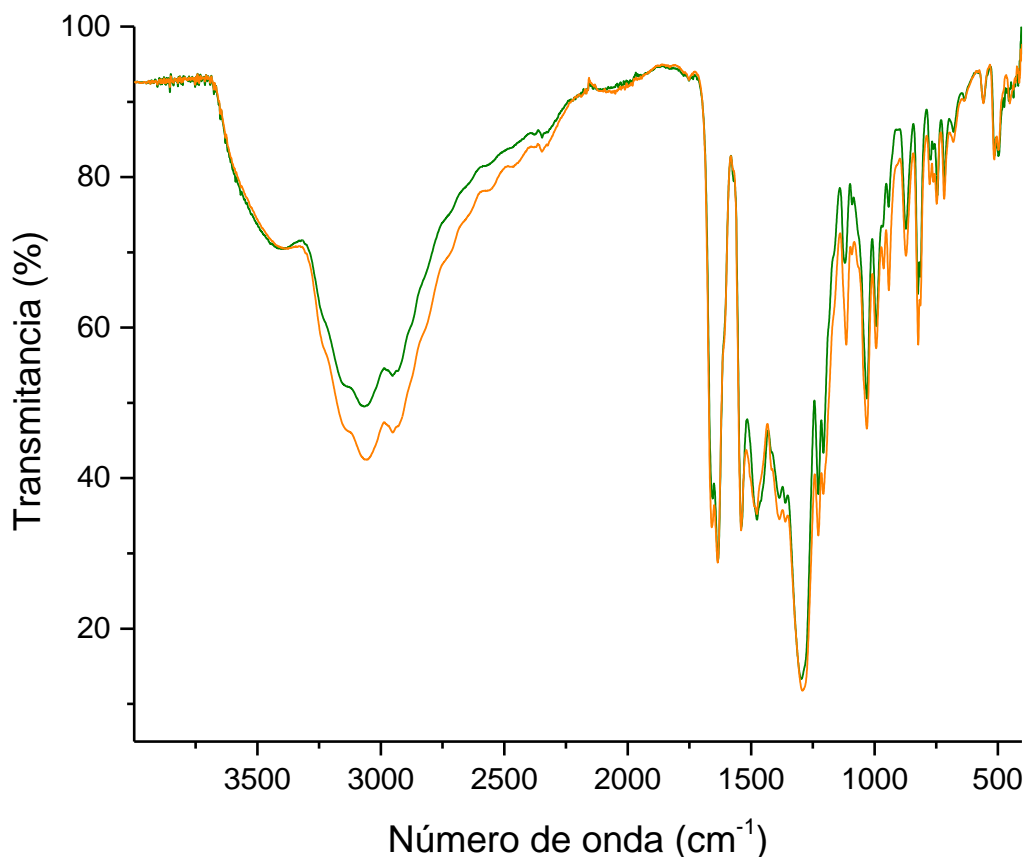


Figura 19. Espectro infrarrojo de los complejos macrocíclicos de Er^{III} [Er(L²H₂)(NO₃)₂(H₂O)]NO₃ (♦) e Yb^{III}, [Yb(L²H₂)(NO₃)₂(H₂O)]NO₃ (♦).

Al igual que en los anteriores, los espectros FTIR muestran las mismas señales características entre si debido a que están formados por el mismo ligando macrocíclico, en este caso derivado de la amina alifática 1,3-diaminopropano.

Se observa a 3410 cm⁻¹ una banda ancha la cual se atribuye a los enlaces (O-H) del ligando y al agua presente en el complejo. A 3060 cm⁻¹ se encuentra una banda la cual correspondería a la vibración de los enlaces (C-H) de los anillos aromáticos del ligando. A 2945 cm⁻¹ se observa una señal, la cual se atribuye a la vibración del enlace (C-H) alifático, correspondiente al ligando 1,3-diamipropano. Se observa a 1635 cm⁻¹ una banda intensa y aguda

correspondiente a la vibración de enlace del grupo imino (C=N) de la base de Schiff. La banda en 1540 cm^{-1} es característica de la vibración del enlace (C=C) de los anillos aromáticos del ligando dicarbaldehído. Se destacan las señales a 1475 cm^{-1} y a 1290 cm^{-1} correspondientes al nitrato coordinado ³⁷. En 1385 cm^{-1} se observa la banda característica del nitrato iónico. No se observa la señal a 750 cm^{-1} comprobando así el cambio de amina aromática por alifática en la síntesis.

En la figura 20 se muestra los espectros FTIR de los complejos macrocíclicos de Er^{III} e Yb^{III} derivados de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarbaldehído y etilendiamina: $\text{ErL}^3\text{H}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_x$ (e) y $\text{YbL}^3\text{H}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_x$ (f).

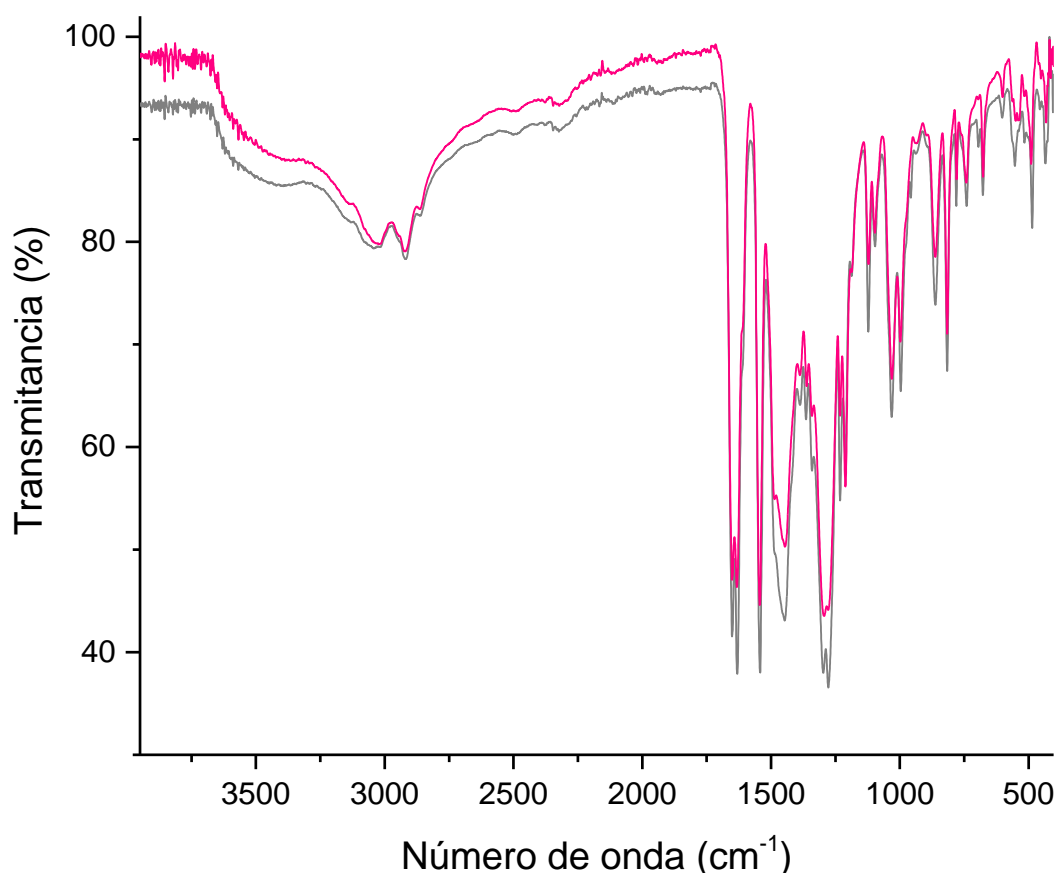


Figura 20. Espectro infrarrojo de los complejos macrocíclicos de Er^{III}
 $\text{ErL}^3\text{H}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_x$ (♦) e Yb^{III} $\text{YbL}^3\text{H}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_x$ (♦).

Los espectros FTIR muestran señales características idénticas entre si ya que están formados por el mismo ligando macrocíclico derivado de la amina alifática etilendiamina. El espectro es similar al observado para el complejo con el ligando macrocíclico derivado de la amina alifática 1,3-diaminopropano.

Cabe destacar la ausencia de las bandas características del dicarbaldehído (C=O) 1680 y 1668 cm^{-1} en todos los espectros FTIR de los complejos, lo cual corrobora la formación del grupo imino en el macrociclo, a partir de la condensación del grupo aldehído con la amina correspondiente.

3.1.4 Caracterización de los complejos macrocíclicos mononucleares por análisis termogravimétrico

Este análisis permitió conocer la estabilidad térmica de los complejos macrocíclicos, el porcentaje de masa de las fracciones de las moléculas, y la medida de cambios de energía observados en la primera derivada. Toda esta información se obtuvo gracias al registro continuo de la masa de la muestra, colocada en una atmósfera inerte, en función del aumento de la temperatura.

En la figura 21 se muestra el termograma convencional junto con el termograma diferencial de los complejos macrocíclicos de Er^{III} e Yb^{III} derivados de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarbaldehído y 1,2-fenilendiamina: $\text{ErL}^1\text{H}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_x$ (**a**) y $\text{YbL}^1\text{H}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_x$ (**b**).

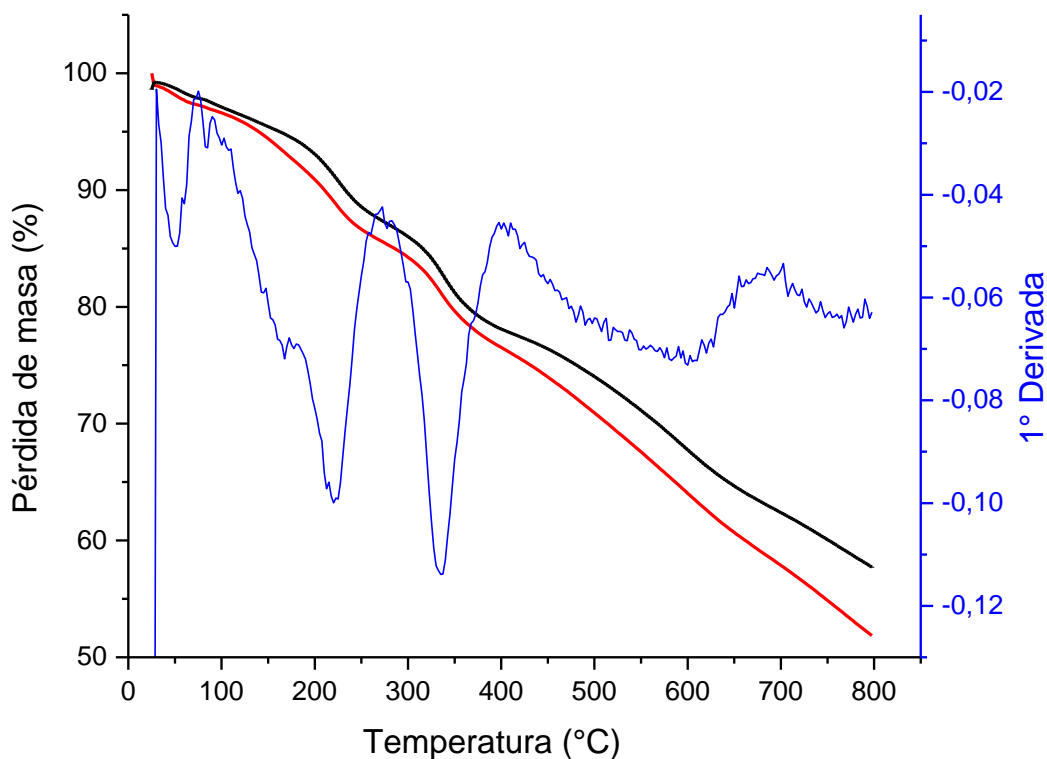


Figura 21. Termograma convencional y termograma diferencial de los complejos macrocíclicos de $\text{Er}^{\text{III}} \text{ErL}^1\text{H}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_x$ (♦) e $\text{Yb}^{\text{III}} \text{YbL}^1\text{H}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_x$ (♦).

Se observa una primera pérdida de masa, alrededor de los 55°C para los complejos macrocíclicos de Er^{III} e Yb^{III} correspondiente a una molécula de agua de cristalización. Cercano a 170 °C existe una pérdida de masa de una molécula de agua coordinada a ambos centros metálicos. La tercera pérdida de masa ocurre a los 223 °C, la cual se atribuye a la pérdida de un nitrato iónico, con un 9,7 % de pérdida para el complejo con Er^{III} , y un 11,2 % para el complejo de Yb^{III} . A los 337 °C se observa una pérdida de masa de un 19,2 % para el complejo de Er^{III} y un 19,4 % para el complejo de Yb^{III} , atribuida a la pérdida de moléculas de nitrato coordinado. Por último, se observa una pérdida de masa a los 590 °C, la cual se atribuye a la descomposición del macrociclo. La primera esfera de coordinación de ambos complejos sería, por lo tanto, un oxígeno del agua coordinada, dos oxígenos fenólicos y dos nitrógenos iminicos del ligando macrocíclico, un oxígeno del nitrato

monodentado y dos oxígenos de un nitrato bidentado, lo que daría una octacoordinación. Las fórmulas propuestas son: $[\text{ErL}^1\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{YbL}^1\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Según los datos obtenidos en el análisis termogravimétrico, y junto con los cálculos realizados, se logra concluir que el complejo de Er^{III} tiene una estabilidad térmica levemente mayor que el de Yb^{III} , siendo este último el que se degrada de manera más rápida.

La figura 22 muestra el termograma convencional y diferencial de los complejos macrocíclicos de Er^{III} e Yb^{III} derivados de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarbaldehído y 1,3-diaminopropano: $[\text{ErL}^2\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ (**c**) y $[\text{YbL}^2\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ (**d**). Por cuanto se conoce sus estructuras moleculares, las cuales fueron resueltas por difracción de rayos-X, resulta más fácil asignar las pérdidas de masa observadas en el termograma.

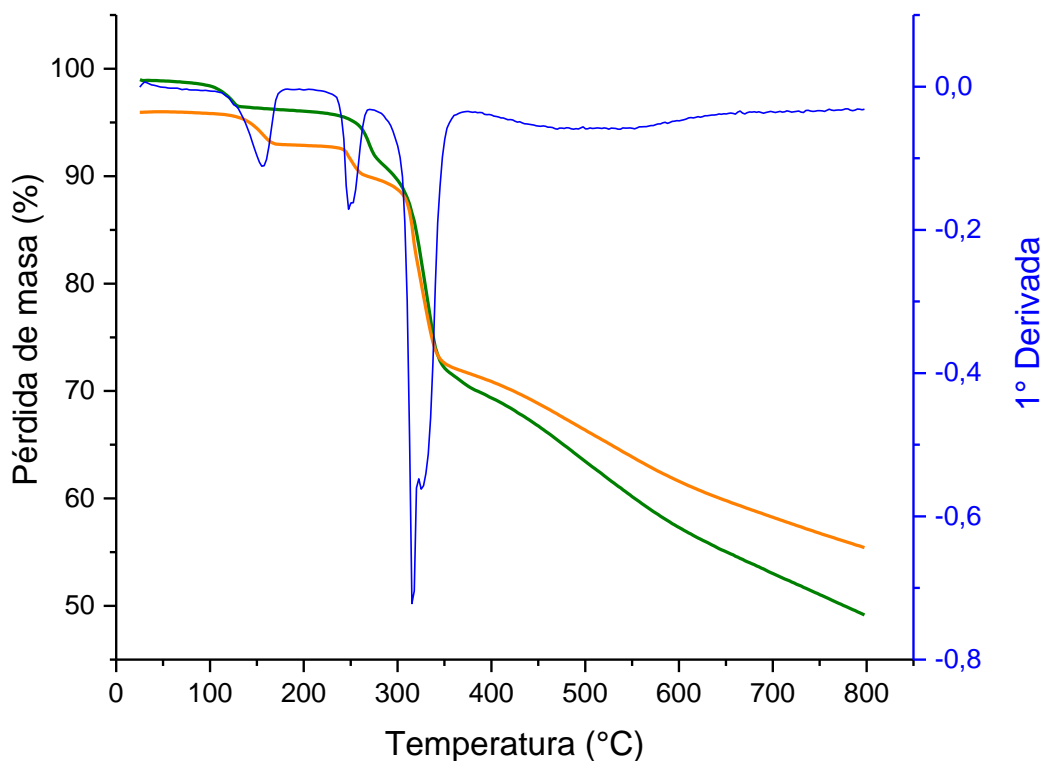


Figura 22. Termograma convencional y termograma diferencial de los complejos macrocíclicos de Er^{III} [ErL²H₂(NO₃)₂(H₂O)]NO₃ (♦) e Yb^{III} [YbL²H₂](NO₃)₂(H₂O)]NO₃ (♦).

Se observa una pérdida de masa correspondiente a una molécula de agua de coordinación a los 125 °C para el complejo de Er^{III} con un 2,5 % de pérdida y a 146 °C para el de Yb^{III}, con un 2,9 % de pérdida. La segunda pérdida de masa ocurre entre los 250 °C y 270 °C para ambos complejos, la cual se atribuye a una molécula de nitrato iónico, con un 7,3 % y un 6,6 % de pérdida para el complejo de Er^{III} e Yb^{III} respectivamente. La tercera pérdida de masa corresponde a dos moléculas de nitratos los cuales se encuentran coordinados a los centros metálicos, con un 25,6 % para el complejo de Er^{III} y a 330 °C, y un 26,6 % para el complejo de Yb^{III} en los 316 °C. Desde los 420 °C comienza la descomposición térmica de la fracción orgánica del complejo macrocíclico, temperatura más baja que la observada para los primeros complejos con amina aromática.

La figura 23 muestra el termograma convencional y diferencial de los complejos macrocíclicos de Er^{III} e Yb^{III} derivados de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarbaldehído y etilendiamina: ErL³H₂(NO₃)₃(H₂O)_x (e) y YbL³H₂(NO₃)₃(H₂O)_x (f).

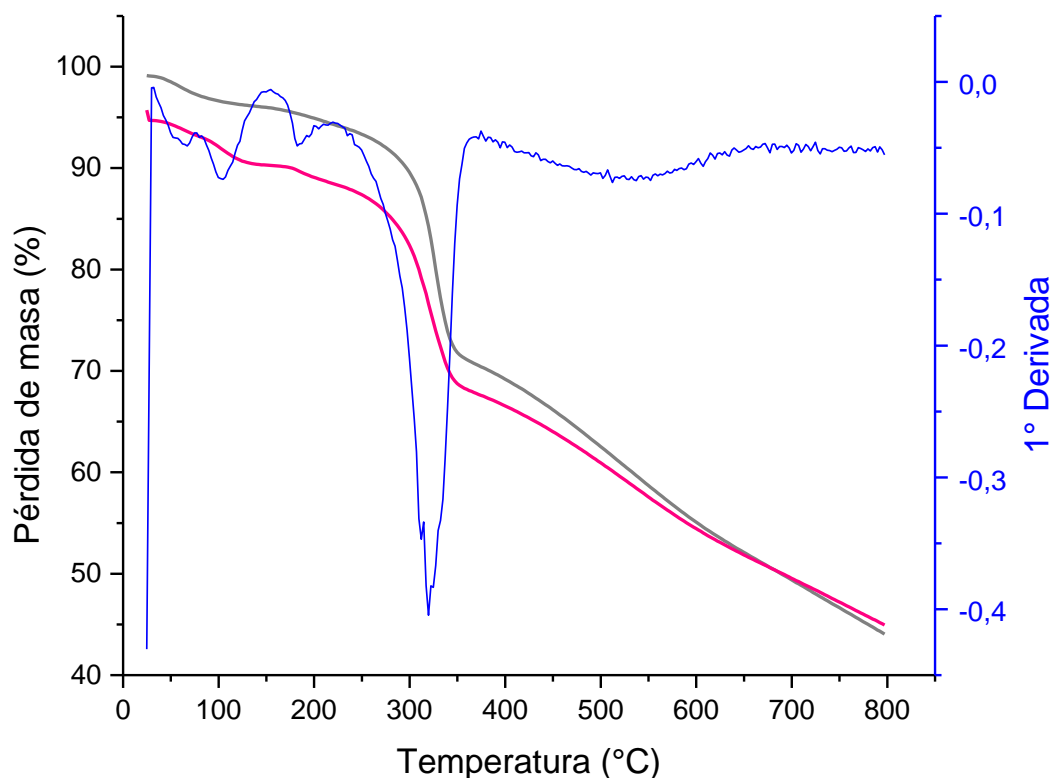


Figura 23. Termograma convencional y termograma diferencial de los complejos macrocíclicos de Er^{III} ErL³H₂(NO₃)₃(H₂O)_x (♦) e Yb^{III}YbL³H₂(NO₃)₃(H₂O)_x (♦).

En el termograma se observa una pérdida de masa de alrededor de los 60 °C correspondiente a una molécula de agua de cristalización para ambos complejos. Se observa una segunda pérdida de masa a los 105 °C atribuida a una molécula de agua coordinada a los centros metálicos. Una tercera pérdida ocurre en el rango de temperatura de 182 °C y 235 °C correspondiente a una molécula de nitrato iónico, con un 9,9 % y 8,4 % para el complejo de Er^{III} e Yb^{III} respectivamente. A los 320°C aproximadamente ocurre una pérdida de

masa la cual se atribuye a la pérdida de dos nitratos coordinados a los lantánidos, con un 26,5 % para el complejo de Er^{III} y un 27,3 % de pérdida para el complejo de Yb^{III}. Desde los 400 °C aproximadamente comienza la descomposición térmica de la fracción orgánica del complejo macrocíclico.

Se infiere mediante los datos del termograma que el complejo que contiene Er^{III} presenta una mayor estabilidad térmica frente al complejo de Yb^{III}. A su vez, la descomposición del macrociclo es a una temperatura similar que la de los complejos con amina alifática, 1,3-diaminopropano.

Con los datos de termogravimetría se puede asumir nuevamente una octacoordinación para los complejos (e) y (f), siendo las fórmulas correspondientes:

$$[\text{ErL}^3\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \quad \text{e}$$
$$[\text{YbL}^3\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}.$$

3.2 Estudio de propiedades ópticas de complejos macrocíclicos mononucleares

El estudio óptico de los complejos macrocíclicos de Er^{III} e Yb^{III}, $\text{LnL}^n\text{H}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_x$, se realizaron utilizando muestras de polvo molidas finamente.

3.2.1 Estudio óptico de los complejos macrocíclicos por espectroscopia UV-Vis de absorción en sólido

En la figura 24 se muestra los espectros de reflectancia difusa de las muestras de los complejos macrocíclicos de Er^{III} e Yb^{III} derivados de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarbaldehído y las aminas correspondientes, $\text{ErL}^n\text{H}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_x$ y $\text{YbL}^n\text{H}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_x$, en el rango de 400 a 1800 nm.

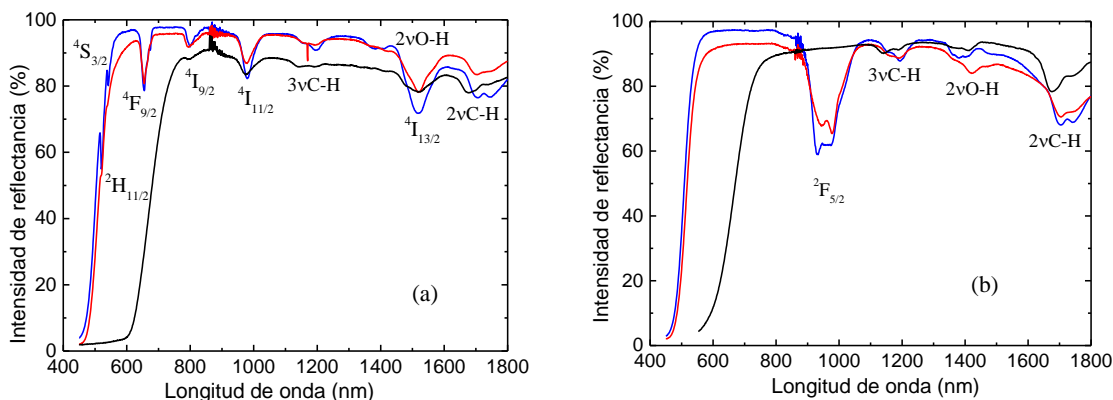


Figura 24. Espectros de reflectancia difusa de: (a) $\text{ErLnH}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_x$ y de (b) $\text{YbLnH}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_x$.

Ambos espectros presentan bandas debido a las absorciones del ligando macrocíclico presente en todos los complejos, en las regiones 1090-1230 nm y 1600-1850 nm, asignadas al segundo y tercer armónico correspondientes a las vibraciones del enlace C-H aromático, y una tercera banda a la región 1300-1470 nm, debido a las vibraciones de estiramiento del enlace O-H.

Por encima de 510 nm, los espectros de las muestras $\text{ErLnH}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_x$ (Fig. 24a) presentan una serie de picos agudos correspondientes a varias transiciones entre el estado fundamental $4I_{15/2}$ y los estados excitados de la configuración $4f^{11}$ del ion Er^{III} . Todas las bandas han sido asignadas siguiendo datos de literatura ^{38,39}, siendo $4I_{15/2} \rightarrow 2H_{11/2}$ (521 nm), $4I_{15/2} \rightarrow 4S_{3/2}$ (542 nm), $4I_{15/2} \rightarrow 4F_{9/2}$ (656 nm), $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{9/2}$ (800 nm), $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ (979 nm) y $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{13/2}$ (1519 nm).

Por otra parte, los espectros de reflectancia de las muestras $\text{YbLnH}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_x$ (Fig. 24b) muestran solo la banda característica del ion Yb^{III} , a 951 nm, correspondiente a la transición $2F_{7/2} \rightarrow 2F_{5/2}$.

En estos espectros, el borde de absorción se encuentra entre los 400-460 nm para los complejos macrocíclicos $[\text{LnL}^2\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ y $[\text{LnL}^3\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, y entre 560-650 nm para muestras de $[\text{LnL}^1\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Utilizamos la función Kubelka-Munk^{40,41} para relacionar la reflectancia con la absorción de la muestra mediante la siguiente relación:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty})$$

Donde R_{∞} es el cociente de la intensidad reflejada por la muestra y la de un patrón no absorbente, K es el coeficiente de absorción de la muestra, S el coeficiente de dispersión. El “band gap” y el coeficiente de absorción se vinculan directamente por la relación de Tauc⁴², $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$, siendo α el coeficiente de absorción, h la constante de Planck, A una constante de proporcionalidad y ν el energía del fotón en eV, con el fin de obtener el “band gap”, E_g , de los espectros en estado sólido.

Cuando el material se dispersa de manera perfectamente difusa (o cuando se ilumina a una incidencia de 60 °), el coeficiente de absorción K se vuelve igual a 2α . Considerando el coeficiente de dispersión S como constante con respecto a la longitud de onda y utilizando las ecuaciones anteriormente mencionadas, se puede escribir la siguiente expresión:

$$[F(R_{\infty})h\nu]^2 = A(h\nu - E_g)$$

De la gráfica de $[F(R_{\infty})h\nu]^2$ versus $h\nu$, el valor de E_g se obtuvo extrapolando las regiones con ajuste lineal de $[F(R_{\infty})h\nu]^2 = 0$, como se muestra en la figura 25.

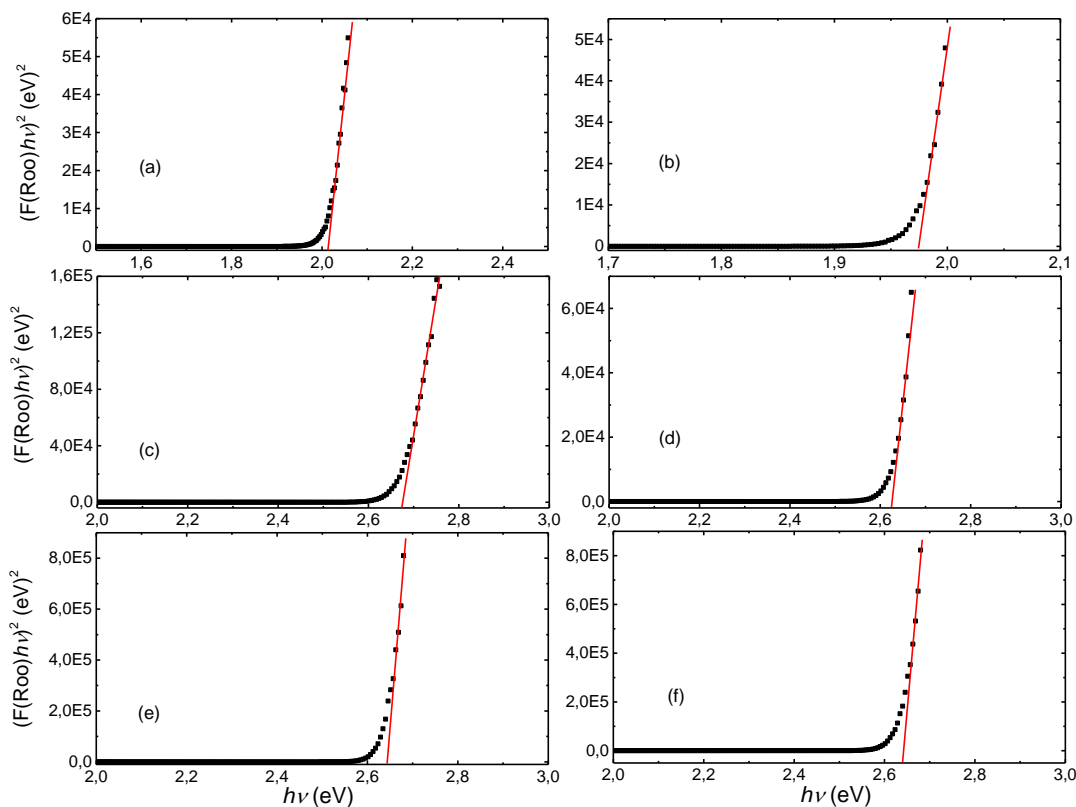


Figura 25. Espectros de reflectancia difusa de los complejos macrocíclicos de Er^{III} e Yb^{III} .

En la tabla 4 se muestran los valores de E_g de los complejos macrocíclicos de Er^{III} e Yb^{III} .

Tabla 4. Valores de energía de “band gap” de los complejos macrocíclicos.

Espectro de reflectancia difusa	Complejo macrocíclico	Valor del “Band gap” E_g (eV)
(a)	$[\text{ErL}^1\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,01
(b)	$[\text{YbL}^1\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,97
(c)	$[\text{ErL}^2\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$	2,66
(d)	$[\text{YbL}^2\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$	2,62
(e)	$[\text{ErL}^3\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,66
(f)	$[\text{YbL}^3\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,63

En los compuestos moleculares, el intervalo de banda (“band gap”) se puede correlacionar con la diferencia de energía entre los niveles de energía HOMO y LUMO. Por lo tanto, el diseño de las estructuras puede permitir el control de

la magnitud E_g , modificando así las propiedades ópticas de los compuestos.^{43,44,45} Por ejemplo, el complejo ternario informado en la literatura de β -fluorodicetonato de Er^{III} , tiene un valor de “band gap” de 3,1 eV ⁴⁶, bastante más elevado que los valores obtenidos para los complejos macrocíclicos estudiados en esta tesis.

3.2.2 Estudio óptico de los complejos macrocíclicos por espectroscopia UV-Visible de emisión en sólido

La figura 26 muestra los espectros de emisión en el rango de 380 a 700 nm para los complejos macrocíclicos de Er^{III} e Yb^{III} , obtenidas por excitación a 394 nm y a temperatura ambiente. Se muestran también los espectros de itrio, ya que éste actúa como blanco óptico.

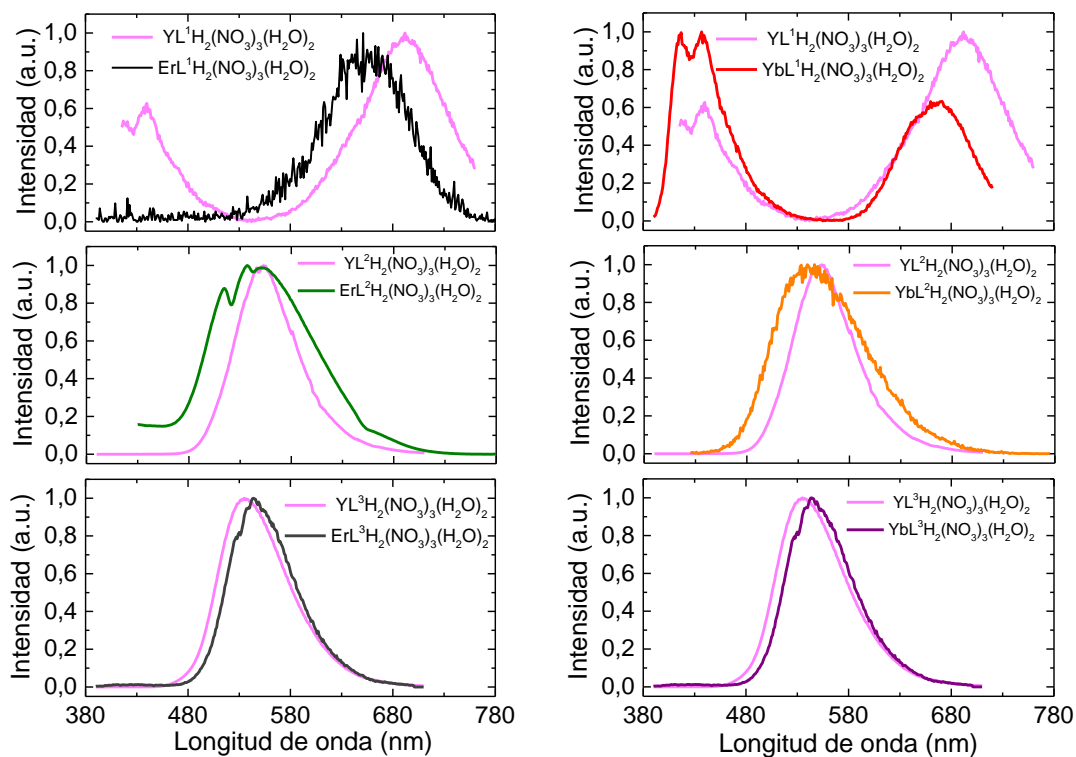


Figura 26. Espectros de emisión en sólido de los complejos macrocíclicos de Er^{III} , Yb^{III} e Y^{III} .

Los espectros de las muestras de $[\text{ErL}^2\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ (**c**) y $[\text{ErL}^3\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**e**) presentan líneas amplias e intensas en la región azul-verde de 480 a 680 nm. La banda de $[\text{ErL}^1\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**a**) se encuentra en la región de 390 a 580 nm. Se observa en el espectro del complejo $[\text{ErL}^2\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ (**c**) que existe una banda en los 513 nm la cual se puede atribuir a la emisión del ión Er^{III} . Esta banda se encuentra solapada con la emisión del ligando derivado de 1,3-diaminopropano. El resto de los espectros muestran bandas atribuidas a transiciones intraligandos, las cuales fueron confirmadas por las mediciones de emisión de los complejos de itrio(III), donde solo se observan las emisiones de los ligandos en dicha región.

Con respecto a las muestras de Yb^{III} , se observó la señal de luminiscencia para $[\text{YbL}^3\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**f**), en la región de 980 a 1140 nm, la cual corresponde a la transición ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$, como se muestra en la figura 27. El espectro consiste principalmente en dos picos pronunciados a 977 nm (10236 cm^{-1}) y a 1009 nm (9911 cm^{-1}) y un hombro a 1029 nm (9718 cm^{-1}); ésta característica se atribuye como consecuencia de los efectos del campo cristalino que generaría subniveles y por ende la estructura fina en la emisión del Yb^{III} .⁴⁷

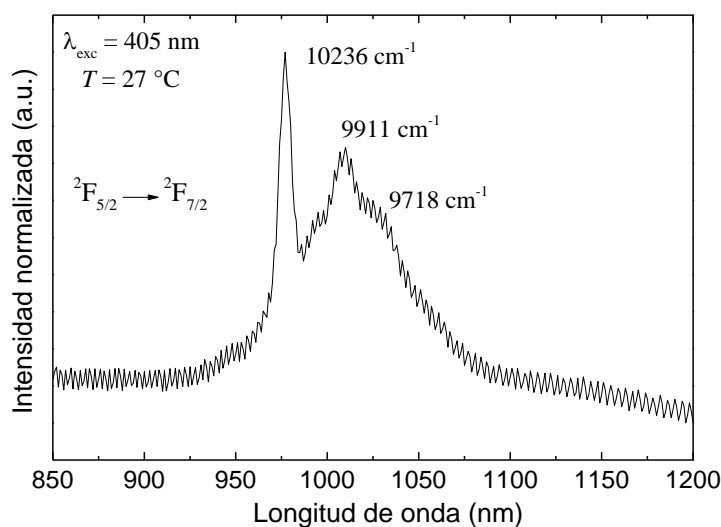


Figura 27. Espectro de emisión en sólido en la región de 980 a 1140 nm del complejo macrocíclico de $[\text{YbL}^3\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3.3 Caracterización de fases laminares

3.3.1 Caracterización de las fases laminares por espectroscopia infrarroja FTIR

En la figura 28 se presenta el espectro FTIR de la fase laminar MnPS_3 sintetizada.

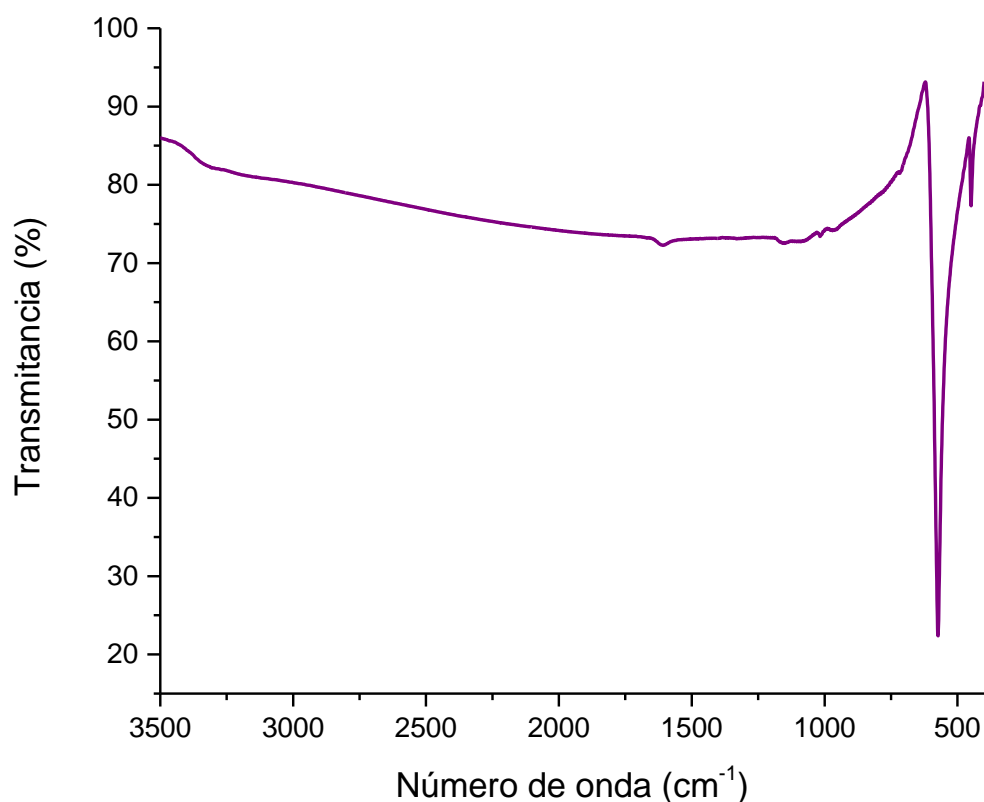


Figura 28. Espectro infrarrojo de fase prístina de MnPS_3 .

En el espectro de la fase MnPS_3 se observa una banda intensa y aguda a los 547 cm^{-1} correspondiente a la vibración de estiramiento de los enlaces presentes en el grupo PS_3 . Otra banda de vibración importante se observa a 449 cm^{-1} la cual corresponde al enlace P-P presente en la estructura laminar.

En la figura 29 se muestra el espectro infrarrojo de la fase precursora de potasio, $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

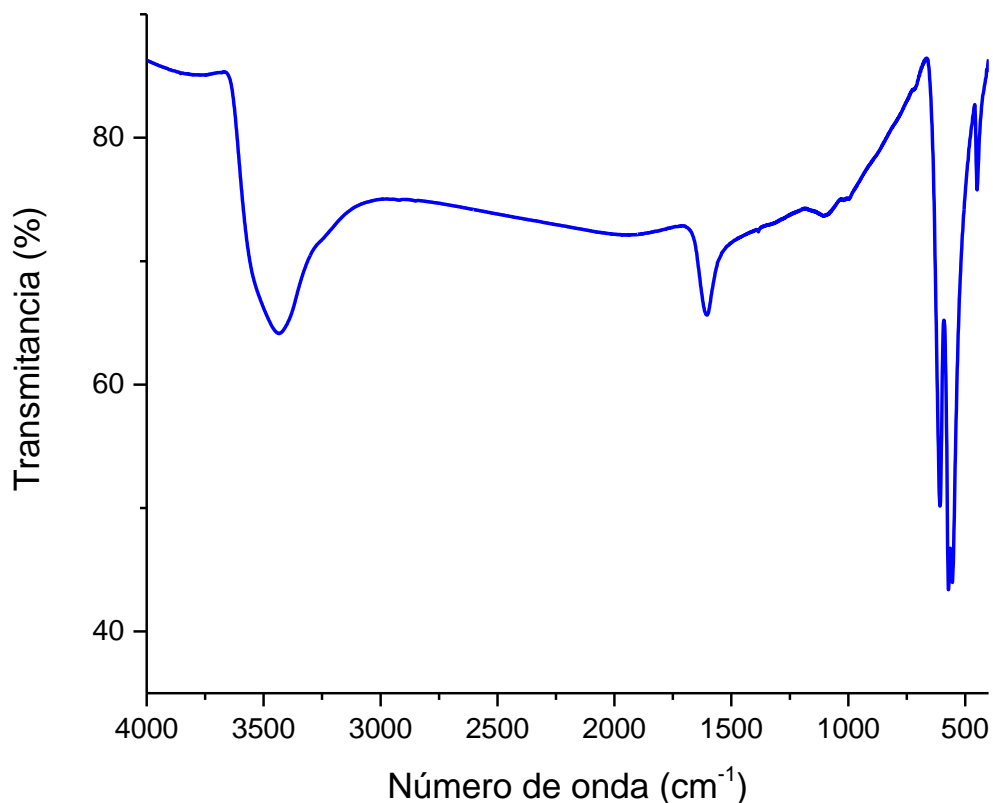


Figura 29. Espectro infrarrojo de fase precursora de potasio, $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$.

Se puede observar una banda a los 3436 cm^{-1} , característica de la vibración del enlace (O-H) de las moléculas de agua presentes en la fase laminar, y a los 1606 cm^{-1} una vibración atribuida a moléculas de agua coordinadas a los iones potasio. La banda vibracional del grupo PS_3 se encuentra desdoblada en 608 cm^{-1} y 572 cm^{-1} ; esto se debe a la remoción de algunos iones manganeso (II) de la estructura laminar, lo que a su vez produce un cambio de la simetría local de los grupos PS_3 , al existir vacancias en la red del tiofosfato.

Otra banda de vibración importante se observa a 450 cm^{-1} , correspondiente al enlace P-P, existente en ambas fases, con lo que se puede inferir que el intercambio catiónico no afecta en la integridad de la lámina.

3.3.2 Caracterización de las fases laminares por análisis termogravimétrico

La figura 30 muestra el termograma obtenido de la fase prístina de Mn^{II} .

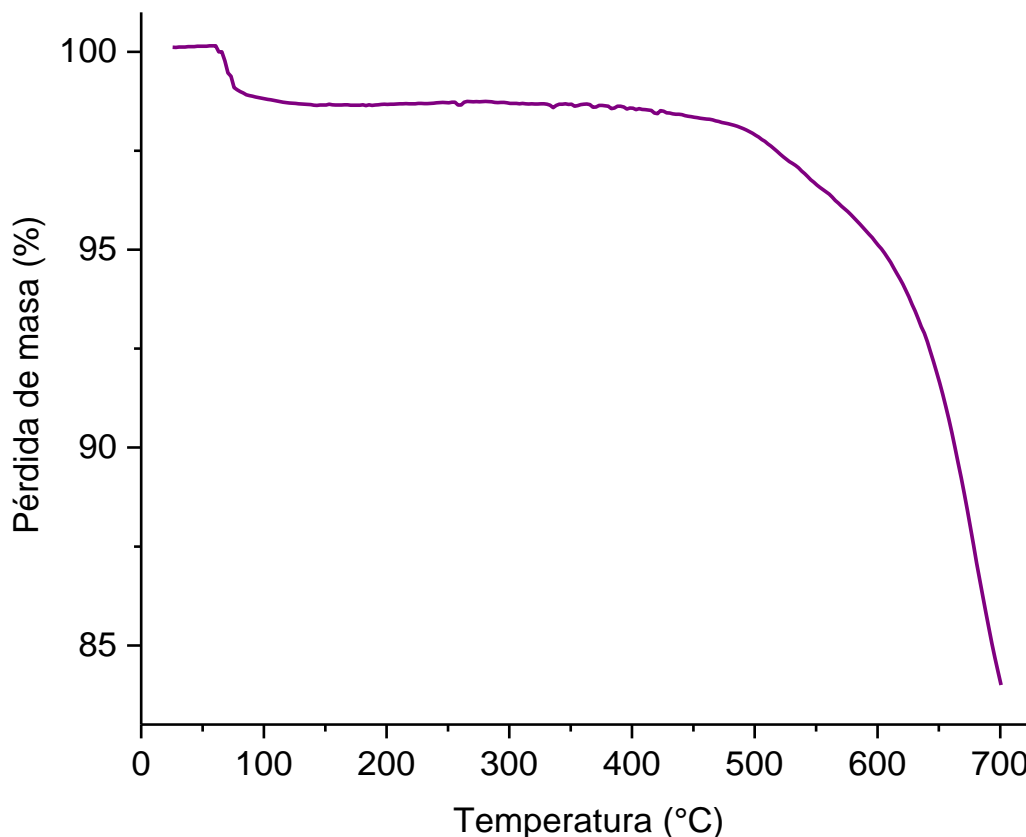


Figura 30. Termograma de fase prístina de MnPS_3 .

Se observa una pequeña caída en pérdida de masa correspondiente a un 0,55 % alrededor de los 60 °C, lo que se atribuye a moléculas de agua que se encuentran adsorbidas en la superficie del material. Respecto a este porcentaje, la cantidad de agua que tiene la fase pura de manganeso es casi nula, presentando alrededor de 0,06 moléculas de agua en términos estequiométricos. También se observa una pérdida de masa que comienza alrededor de los 450 °C, la cual se atribuye a la pérdida casi total de la masa del sistema. Se puede inferir que la fase prístina de manganeso es estable térmicamente hasta los 400 °C aproximadamente.

En el siguiente termograma, mostrado en la figura 31, se muestran los resultados del análisis termogravimétrico de la fase precursora de potasio, $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$.

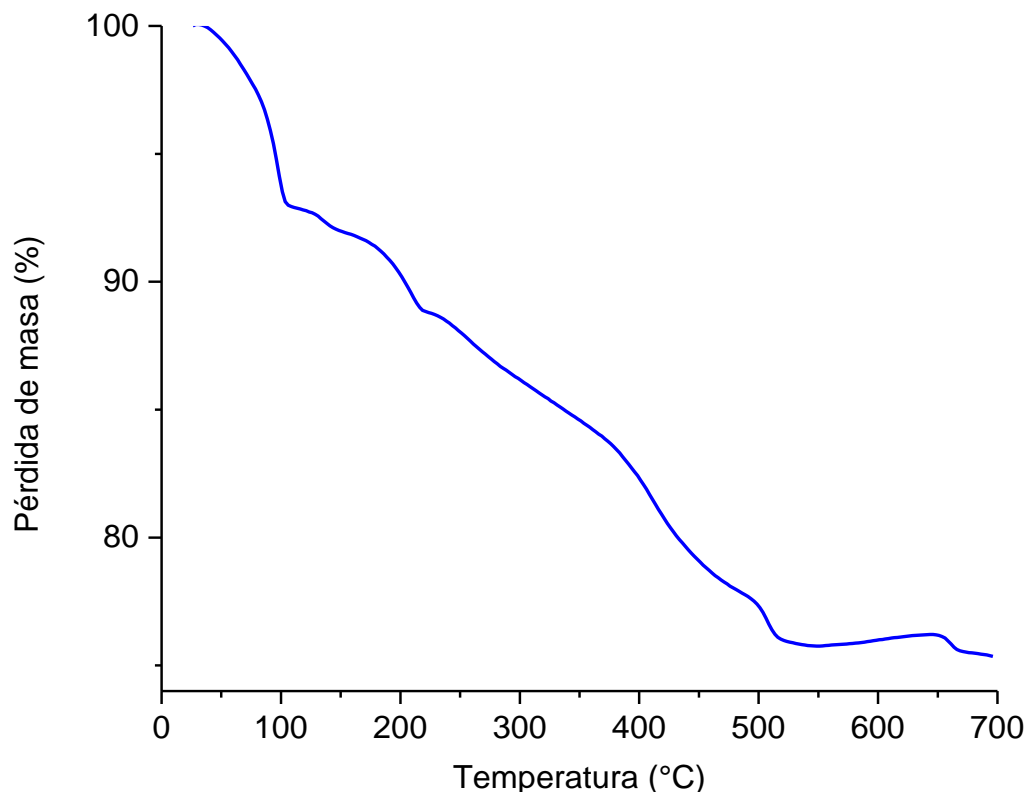


Figura 31. Termograma de la fase precursora de potasio, $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$.

En el termograma se observan dos caídas de pérdida de masa que ocurren entre los 100 °C a 200°C. La primera de ellas, a los 100°C, se atribuye a moléculas de agua las cuales se encuentran adsorbidas en el material; y la segunda caída se atribuye a moléculas de agua coordinadas a los cationes potasio intercalados. Por último, se observa una caída por sobre los 200 °C, donde a 500 °C ya se pierde gran parte de la masa del sistema, lo cual da cuenta que la fase $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ es menos estable que la fase pura de manganeso. Esto se debe a que en la fase precursora de potasio existen vacancias por la ausencia de cationes Mn^{II} , provocando una distorsión en la red de átomos. Por lo tanto, dicho defecto produce que la fase laminar se vuelva inestable térmicamente.

3.3.3 Caracterización de las fases laminares por microscopía electrónica de barrido acoplada a un detector de rayos X

En la figura 32 se muestra la imagen obtenida por el microscopio electrónico de barrido, con magnificación 5.00kx, en donde se puede observar la morfología de la fase MnPS_3 , gracias al detector de electrones secundarios. En la imagen se observan claramente las láminas, y se confirma la estructura de capas, la cual es característica de este tipo de compuestos.

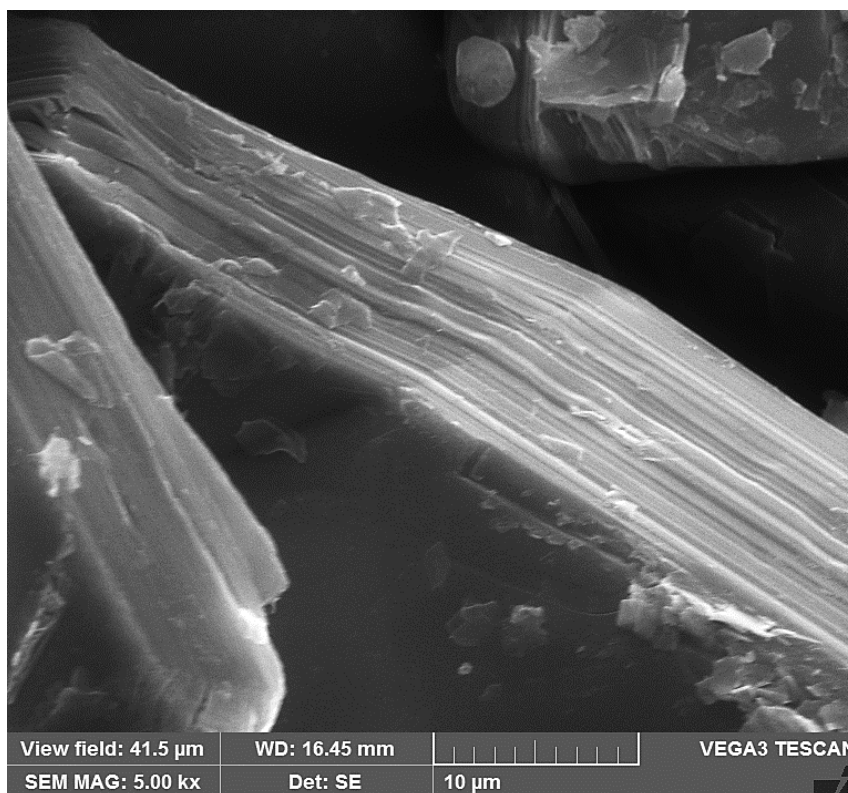


Figura 32. Imagen de la fase prístina de MnPS_3 obtenida en SEM.

Gracias al detector de energía dispersiva de rayos X se pudo identificar los elementos presentes, pudiendo establecer estequiometria, como se muestra en la figura 33.

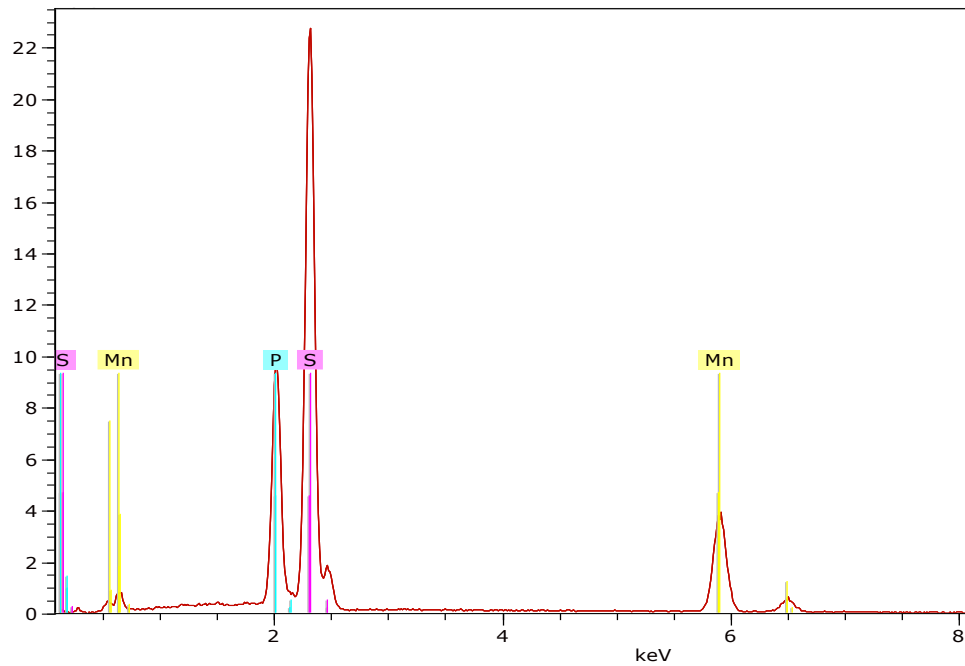


Figura 33. Espectro de rayos X obtenida por SEM-EDS de la fase prístina de MnPS_3 .

En la figura 34 se muestra la imagen obtenida por SEM, con magnificación 2.00kx, de la fase precursora de potasio, $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Se observa también las láminas en esta fase, y se infiere que, luego de la inserción de los cationes potasio se mantiene la estructura estratificada.

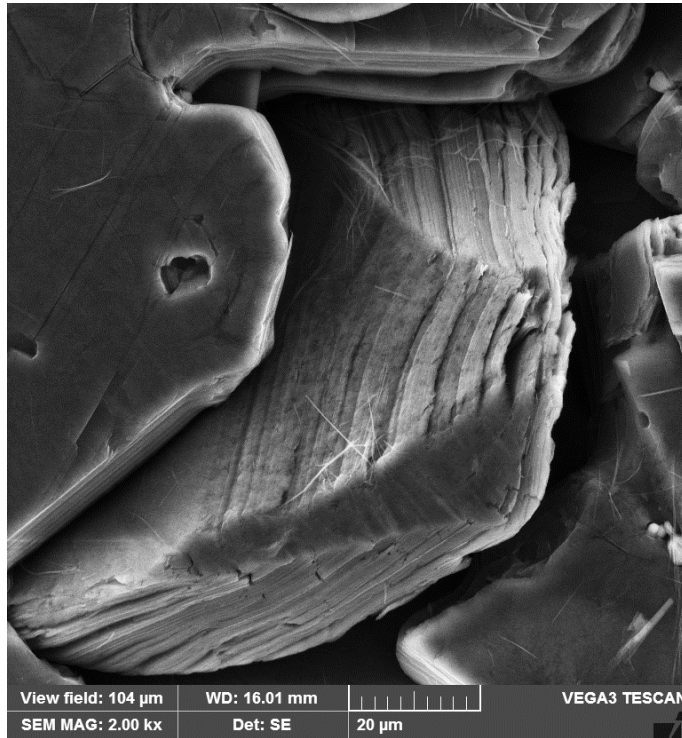


Figura 34. Imagen de la fase precursora $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ obtenida en SEM.

En la figura 35 se presenta el espectro de rayos X de la fase precursora de potasio obtenida gracias al detector de energía dispersiva de rayos X, y que mediante cálculos se pudo corroborar que la fase precursora de potasio sigue la fórmula propuesta: $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$.

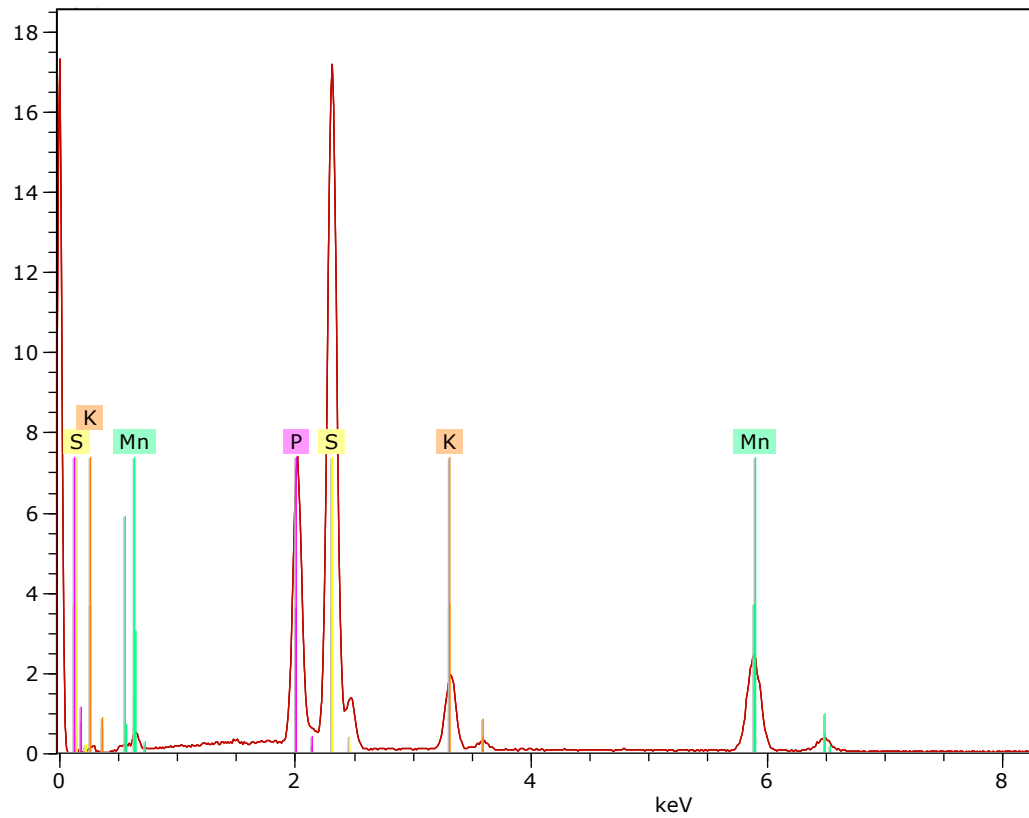


Figura 35. Espectro de rayos X obtenida por SEM-EDS de la fase precursora $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$.

3.3.4 Caracterización por difracción de rayos X

Ambas fases fueron caracterizadas con difracción de rayos X de polvo logrando obtener las distancias interlaminares de estos sistemas como se muestra en los difractogramas de la figura 36.

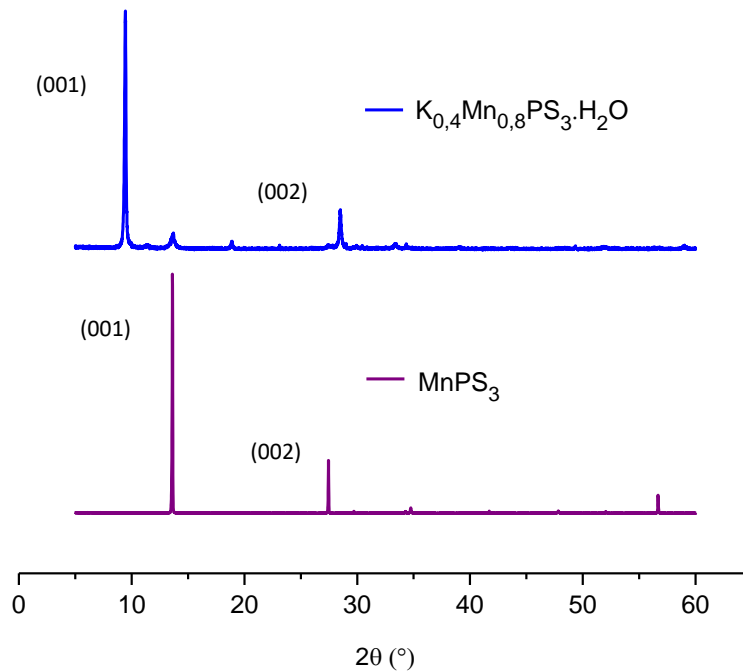


Figura 36. Difractograma de la fase prístina $\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (◆) y de la fase precursora de potasio $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (◆).

Se observa en el difractograma de la fase prístina que presenta un máximo del plano 001 a $13,75^\circ$, el cual, mediante la Ley de Bragg, permite determinar que la distancia interlaminar es de $6,4 \text{ \AA}$. En el caso de la fase precursora de potasio, el máximo atribuido al plano cristalográfico (001) se corre a valores de 2θ menores, determinando que la distancia interlaminar es de $9,3 \text{ \AA}$. Éste aumento en la distancia indica que los iones potasio han ingresado en el espacio interlaminar de la fase.

3.4 Caracterización de compositos

A continuación, se presenta la caracterización de los compositos formados por la intercalación de los complejos macrocíclicos con iones lantánidos (III) en la fase precursora de potasio, $K_{0,4}M_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$.

3.4.1 Caracterización de los compositos por microscopía electrónica de barrido acoplada a un detector de rayos X

En las figuras 37-40 se muestran los espectros de rayos X junto con las imágenes de los compositos obtenidos por la intercalación de los complejos macrocíclicos de Er^{III} e Yb^{III} en la fase precursora de potasio.

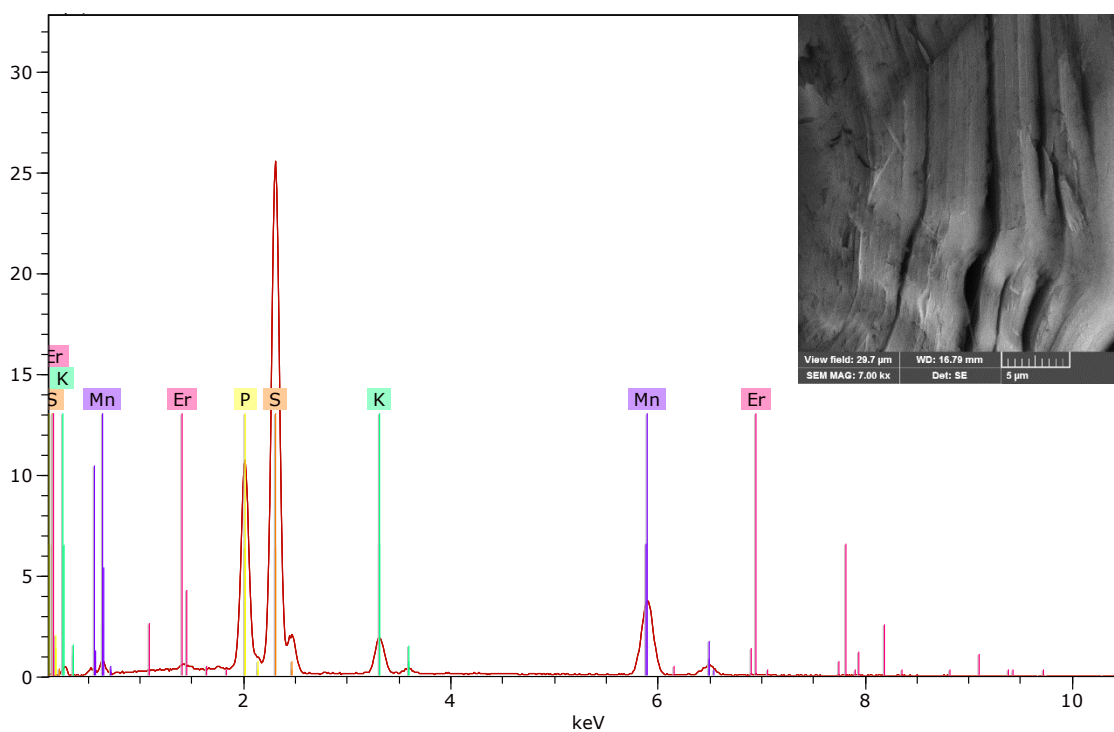


Figura 37. Espectro de rayos X e imagen obtenida en SEM-EDS del composito (1).

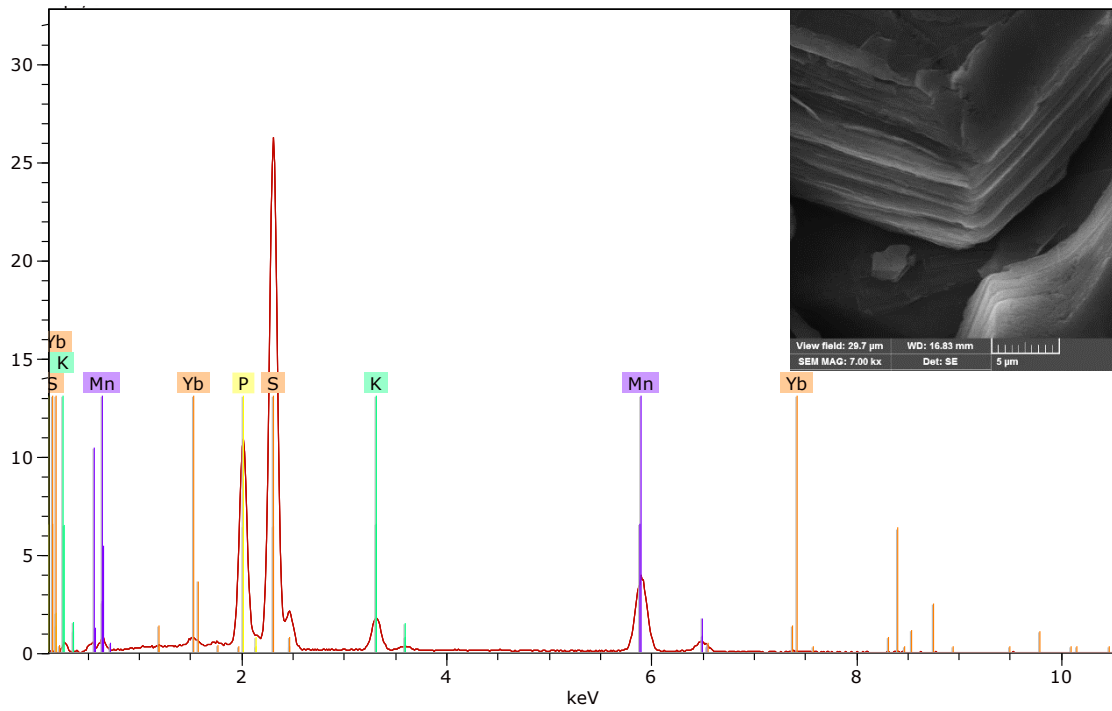


Figura 38. Espectro de rayos X e imagen obtenida en SEM-EDS del compuesto (2).

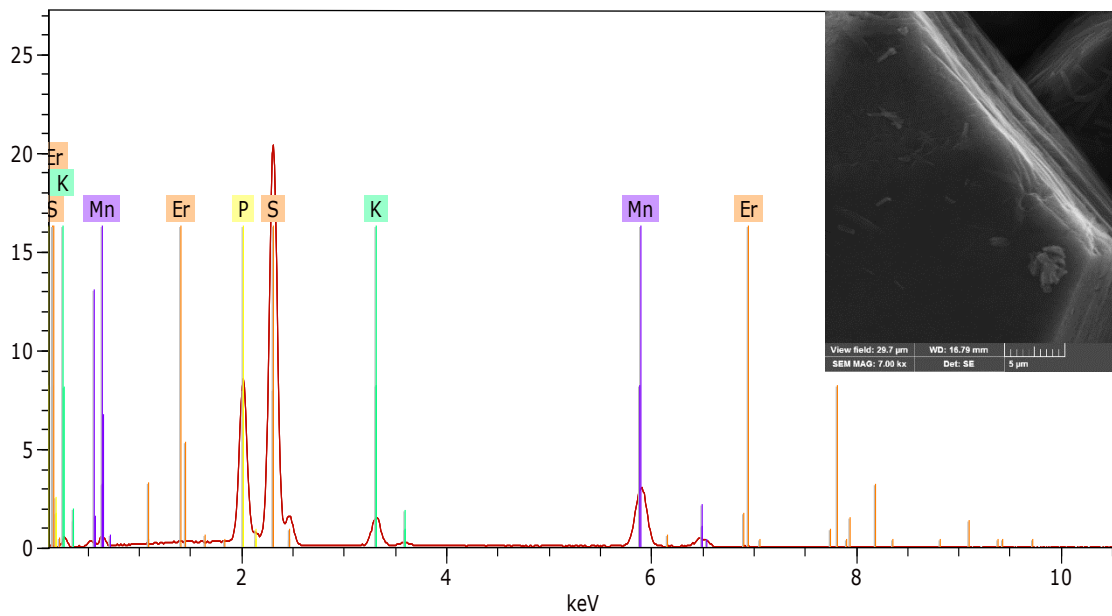


Figura 39. Espectro de rayos X e imagen obtenida en SEM-EDS del compuesto (3).

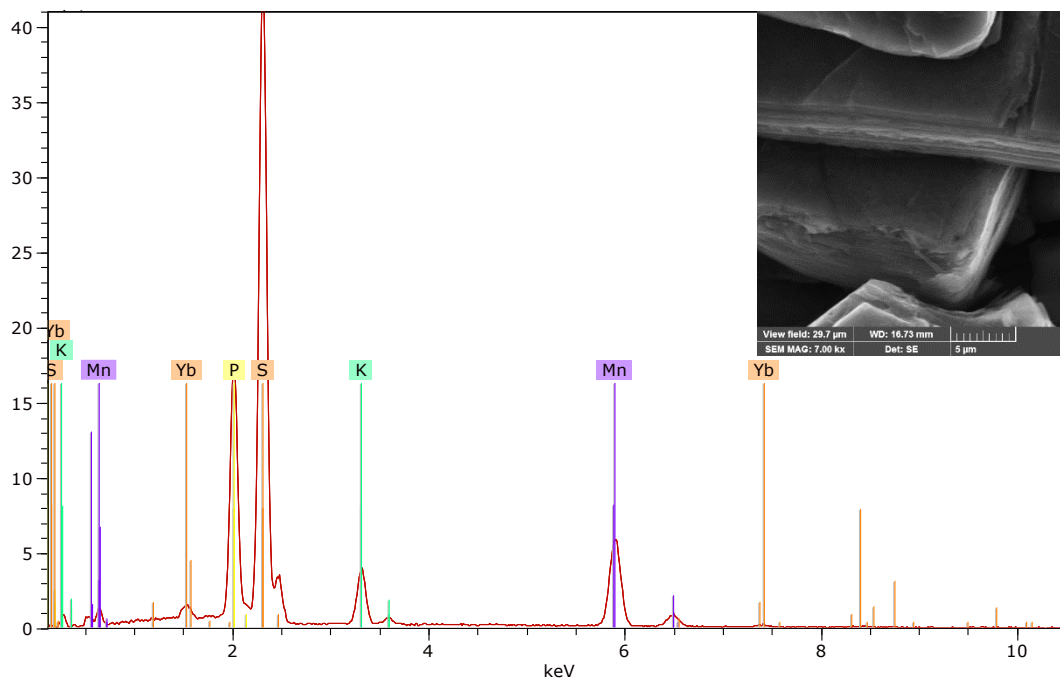


Figura 40. Espectro de rayos X e imagen obtenida en SEM-EDS del compuesto (4).

Gracias a las imágenes obtenidas por el detector de electrones secundarios se observó la morfología de los compositos, en donde se destaca la homogeneidad de las fases y la estructura laminar.

En base a los resultados de los espectros de difracción de rayos X y mediante cálculos, se postuló la fórmula para cada uno de ellos, mostradas en la tabla 5.

Tabla 5. Fórmula propuesta para los compositos sintetizados.

Composito	Fórmula propuesta
(1)	$[\text{ErL}^1\text{H}_2]_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
(2)	$[\text{YbL}^1\text{H}_2]_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
(3)	$[\text{ErL}^2\text{H}_2]_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
(4)	$[\text{YbL}^2\text{H}_2]_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

3.4.2 Caracterización de las fases laminares por difracción de rayos X

Los compositos fueron caracterizadas con difracción de rayos X de polvo, como se muestra en los difractogramas de la figura 41, en donde se pudo calcular las distancias interlaminares de estos sistemas, mediante la Ley de Brag, y se compararon con las fases laminares $\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ y $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

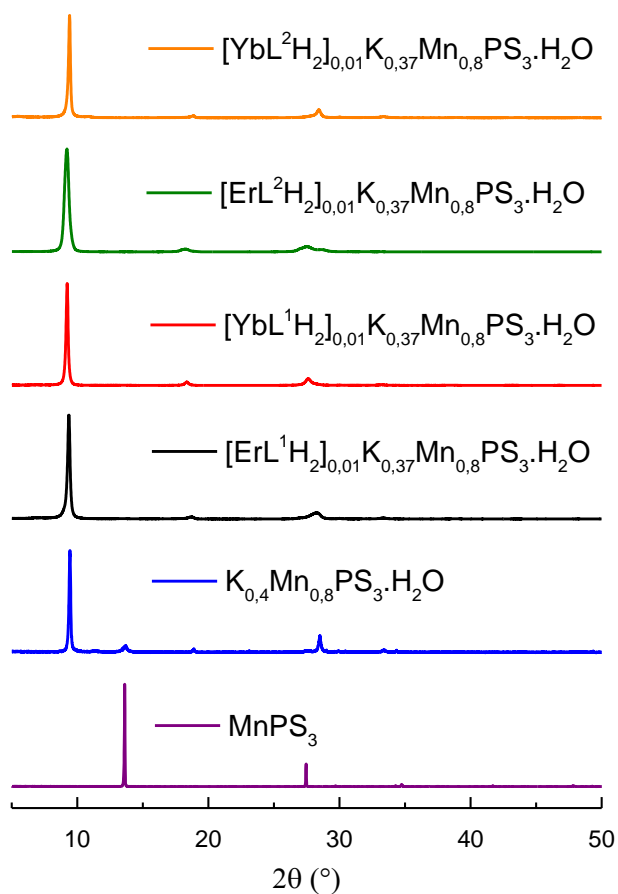


Figura 41. Difractograma de los compositos $[\text{Ln}^n\text{H}_2]_{0,01}\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la fase prístina $\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ y fase precursora de potasio $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Los difractogramas de los compositos intercalados con complejos de Ln^{III} , presentan un máximo correspondiente al plano cristalográfico (001), asociado a la distancia interlaminar de la fase, desplazado a valores menores de 2θ . Los

valores del máximo asociado al plano cristalográfico (001) para los compositos se encuentra en la tabla 6 junto con su respectiva distancia interlaminar.

Tabla 6. Distancia interlaminar de los compositos sintetizados.

Composito	2θ (°)	Distancia interlaminar (Å)
MnPS ₃	13,75	6,4
K _{0,4} Mn _{0,8} PS ₃ ·H ₂ O	9,49	9,3
(1) [ErL ¹ H ₂] _{0,01} K _{0,37} Mn _{0,8} PS ₃ ·H ₂ O	9,36	9,5
(2) [YbL ¹ H ₂] _{0,01} K _{0,37} Mn _{0,8} PS ₃ ·H ₂ O	9,22	9,6
(3) [ErL ² H ₂] _{0,01} K _{0,37} Mn _{0,8} PS ₃ ·H ₂ O	9,22	9,6
(4) [YbL ² H ₂] _{0,01} K _{0,37} Mn _{0,8} PS ₃ ·H ₂ O	9,41	9,4

Gracias a los resultados de este análisis se infiere que los complejos macrocíclicos de Er^{III} e Yb^{III} ingresaron al espacio interlaminar de la fase K_{0,4}Mn_{0,8}PS₃·H₂O, demostrado con el leve aumento de la distancia interlaminar. La poca variación del espacio laminar en los compositos (1) a (4) en comparación al del precursor de potasio, se podría explicar asumiendo que los complejos ingresan en forma paralela a las láminas. Si ingresaran en forma perpendicular se vería una variación mayor del espacio interlaminar.

3.4.3 Caracterización de las fases laminares por espectroscopia infrarroja

En la figura 42 se muestra el espectro infrarrojo de los compositos intercalados con complejo macrocíclico de Er^{III} e Yb^{III}, derivado del ligando 1,2-fenilendiamina: (ErL¹H₂)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS₃·H₂O (1) y (YbL¹H₂)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS₃·H₂O (2).

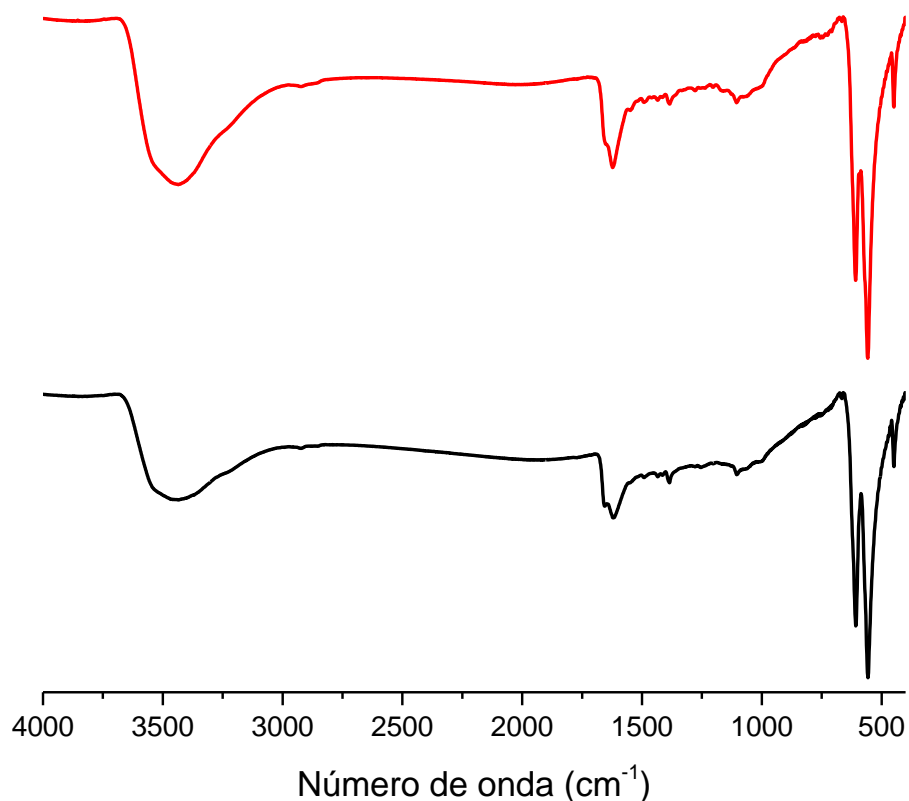


Figura 42. Espectro infrarrojo de los compositos
 $(\text{ErL}^1\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (\blacklozenge) y $(\text{YbL}^1\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (\blacklozenge).

En el espectro de los compositos $(\text{LnL}^1\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) y (**2**) se observa la banda ancha a 3450 cm^{-1} característica de la vibración del enlace (O-H), de las moléculas de agua presentes. En la zona de $1600\text{-}1660 \text{ cm}^{-1}$ aparece el solapamiento de las bandas características del grupo imino de la base de Schiff de los complejos macrocíclicos intercalados, y la banda de la vibración de las moléculas de aguas coordinadas a los iones potasio. En la zona de los $1560\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ se encuentra un conjunto de bandas atribuidas a la parte orgánica del complejo macrocíclico. La banda vibracional del grupo PS_3 se encuentra desdoblada en 608 cm^{-1} y 560 cm^{-1} para ambos compositos. Sin embargo, la intercalación de los complejos produce un cambio en la banda en 560 cm^{-1} , la cual es un doblete en el precursor de potasio, y pasa a ser una sola banda aguda en los compositos. La banda de vibración correspondiente

al enlace P-P se observa a 450 cm^{-1} , confirmando que la intercalación del complejo en la fase laminar no ocasiona la ruptura de los enlaces P-P, manteniéndose la integridad de la lámina.

En la figura 43 se muestra el espectro infrarrojo de los compositos intercalados con complejo macrocíclico de Er^{III} e Yb^{III} derivado del ligando 1,3-diaminopropano: $(\text{ErL}^2\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3) y $(\text{YbL}^2\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4).

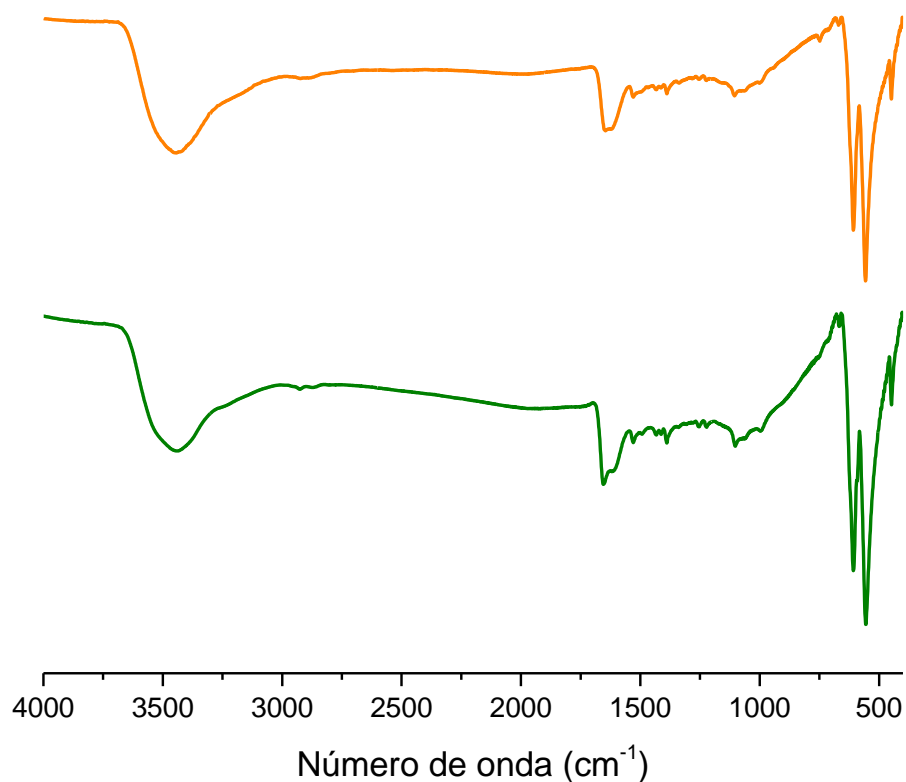


Figura 43. Espectro infrarrojo de los compositos $(\text{ErL}^2\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (♦) y $(\text{YbL}^2\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (♦).

Los espectros son similares a los observados para los primeros dos compositos.

3.4.3 Caracterización de los compositos por análisis termogravimétrico

En la figura 44 se muestra el termograma convencional y termograma diferencial de los compositos $(\text{ErL}^1\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) y $(\text{YbL}^1\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**2**) intercalados con complejo macrocíclico de Er^{III} e Yb^{III} derivado del ligando 1,2-fenilendiamina.

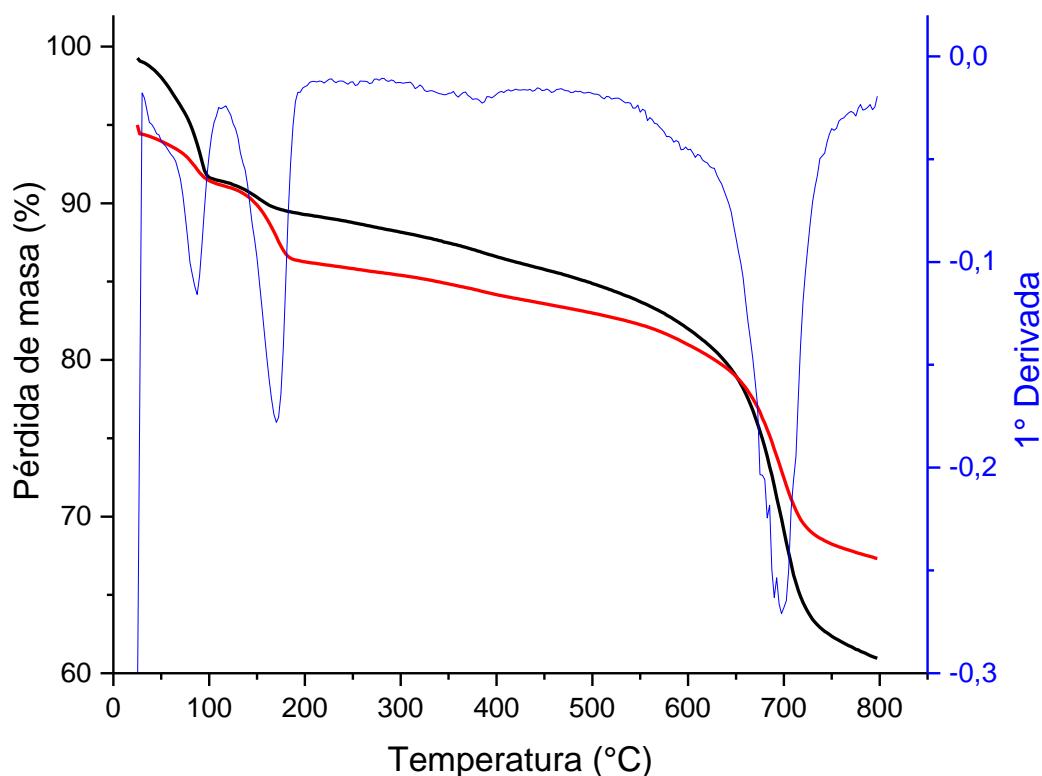


Figura 44. Termograma convencional y termograma diferencial de los compositos $(\text{ErL}^1\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (\blacklozenge) y $(\text{YbL}^1\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (\blacklozenge).

En el termograma de los compositos (**1**) y (**2**) se observan tres pérdidas de masa significativas. La primera de ellas, ocurre a los 90 °C, la cual corresponde a la pérdida de una fracción de agua adsorbida en el material. Alrededor de los 160 °C se observa la pérdida de masa atribuida a una fracción de agua la cual se encuentra coordinada a los iones potasio.

Alrededor de los 600 °C comienza la descomposición térmica de la matriz laminar.

El composito (1) $(ErL^1H_2)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$, tiene una estabilidad térmica levemente mayor que el composito (2) $(YbL^1H_2)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$.

En la figura 45 se muestra el termograma convencional y termograma diferencial de los compositos $(ErL^2H_2)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ (3) y $(YbL^2H_2)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ (4) intercalados con el complejo macrocíclico de Er^{III} e Yb^{III} derivado del ligando 1,3-diaminopropano.

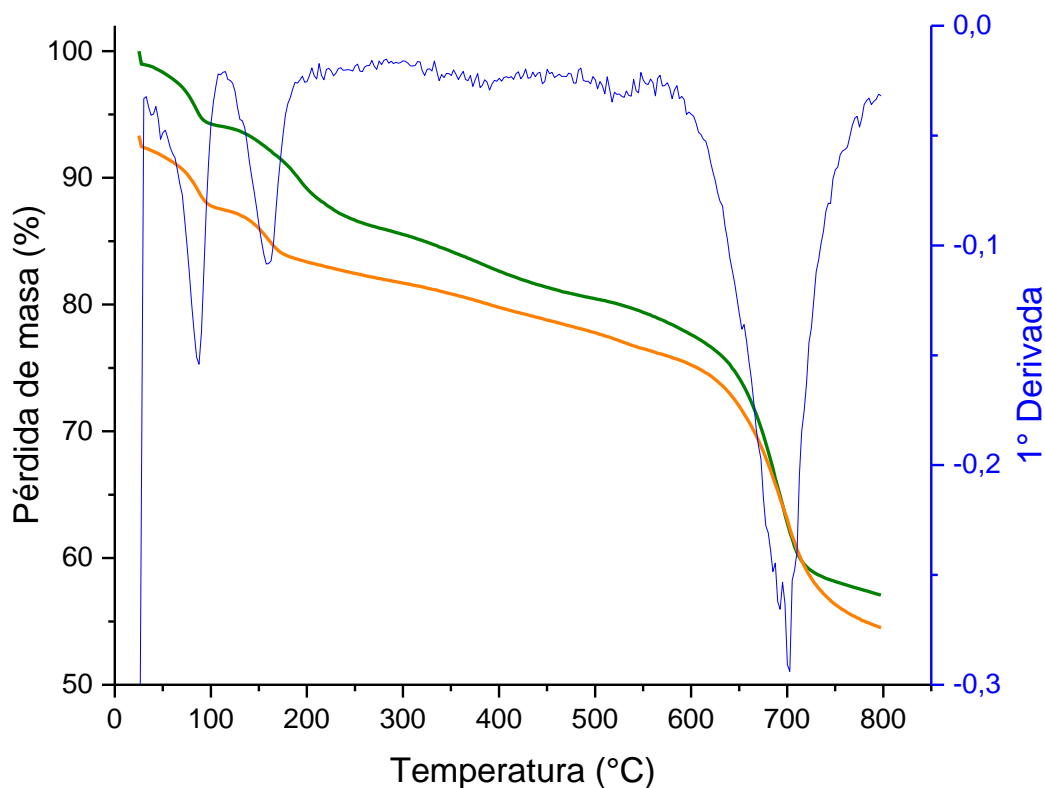


Figura 45. Termograma convencional y termograma diferencial de los compositos $(ErL^2H_2)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ (♦) y $(YbL^2H_2)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ (♦).

Al igual que los compositos anteriores, el termograma de los compositos (3) y (4) tiene tres pérdidas de masa significativas. La primera de ellas, ocurre a los

86 °C, la cual corresponde a la pérdida de una fracción de agua adsorbida en el material. Para el compuesto $(\text{ErL}^2\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ la segunda pérdida ocurre a los 190 °C atribuida a la fracción de agua coordinada a los iones potasio. Para el compuesto $(\text{YbL}^2\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ esta segunda pérdida ocurre a los 160°C, atribuida igualmente a las moléculas de agua coordinadas a los iones potasio. Sobre 600 °C comienza la descomposición térmica de la matriz laminar.

Al igual que para los dos primeros compuestos, el compuesto **(3)** $(\text{ErL}^2\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tiene una estabilidad térmica levemente mayor que el compuesto **(4)** $(\text{YbL}^2\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

En la figura 46 se muestran el termograma de los cuatro compuestos intercalados con complejo macrocíclico de Er^{III} e Yb^{III} , junto con la fase prístina de Mn^{II} y la fase precursora de potasio.

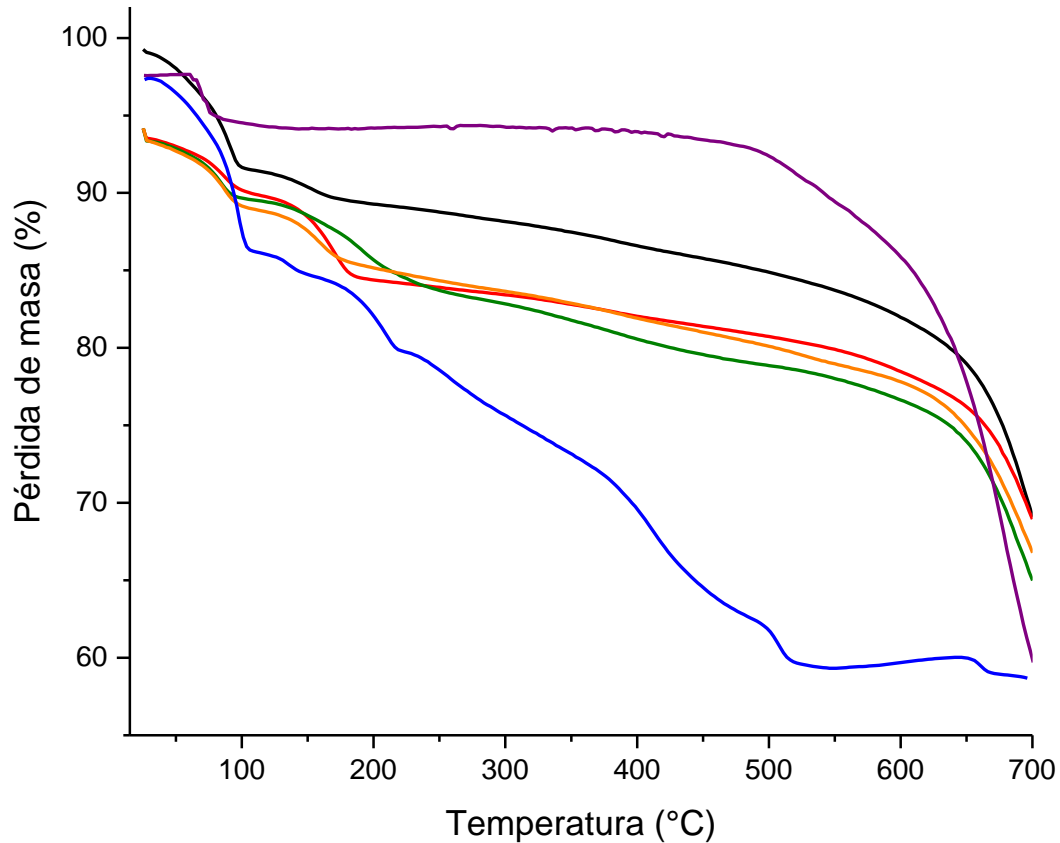


Figura 46. Termograma de los compositos $(ErL^1H_2)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ (\blacklozenge), $(YbL^1H_2)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ (\blacklozenge), $(ErL^2H_2)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ (\blacklozenge), $(YbL^2H_2)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ (\blacklozenge) y de las fases laminares $MnPS_3$ (\blacklozenge), $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ (\blacklozenge).

Se puede observar en el termograma que los cuatro compositos sintetizados tienen menor estabilidad térmica que la fase prístina de Mn^{II} (\blacklozenge), lo que puede atribuirse a las vacancias existentes en la red laminar. Sin embargo, los compositos presentan una mayor estabilidad térmica que la fase precursora de potasio (\blacklozenge), lo cual puede deberse a la intercalación de los complejos macrocíclicos, la cual otorgaría una mayor estabilidad a los compositos por la existencia de nuevas interacciones entre los azufres protuberantes de las láminas y la parte orgánica de los macrociclos.

3.5 Estudio óptico de los compositos

A continuación, se presenta el estudio óptico de los compositos formados por la intercalación de los complejos macrocíclicos de Er^{III} e Yb^{III} en la fase precursora de potasio, $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3.5.1 Estudio óptico de los compositos por reflectancia difusa

En la figura 47 se muestran los resultados obtenidos por reflectancia difusa de los cuatro compositos y las fases iniciales de manganeso(II) y el precursor de potasio, y que, mediante la función de Kubelka-Munk^{40,41} anteriormente descrita, permitieron obtener los valores del “band gap” de energía.

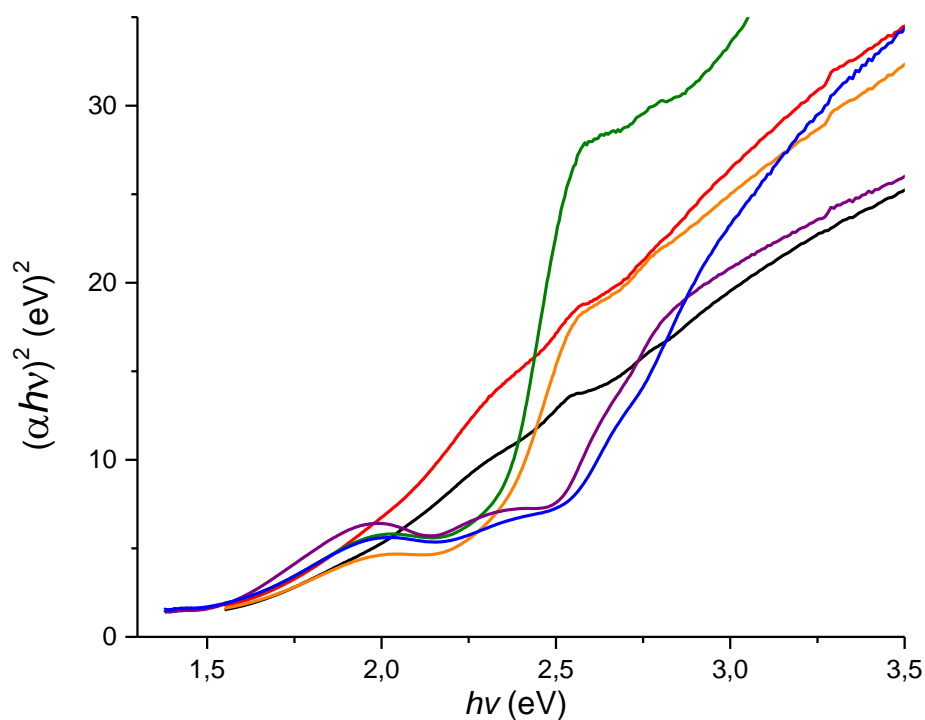


Figura 47. Espectros de reflectancia difusa de los compositos $(\text{ErL}^1\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (\blacklozenge), $(\text{YbL}^1\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (\blacklozenge), $(\text{ErL}^2\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (\blacklozenge), $(\text{YbL}^2\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (\blacklozenge) y de las fases laminares MnPS_3 (\blacklozenge), $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (\blacklozenge).

En la tabla 7 se muestran los valores de "band gap" de energía, obtenidos del espectro de reflectancia difusa.

Tabla 7. Valores de "band gap" de energía y longitud de onda de los compositos y fases laminares.

Composito	Color en el espectro	"Band gap" (eV)	Longitud de onda (nm)
MnPS ₃	◆	2,50	496,94
K _{0,4} Mn _{0,8} PS ₃ ·H ₂ O	◆	2,65	467,86
(1) [ErL ¹ H ₂] _{0,01} K _{0,37} Mn _{0,8} PS ₃ ·H ₂ O	◆	1,48	837,73
(2) [YbL ¹ H ₂] _{0,01} K _{0,37} Mn _{0,8} PS ₃ ·H ₂ O	◆	1,43	867,02
(3) [ErL ² H ₂] _{0,01} K _{0,37} Mn _{0,8} PS ₃ ·H ₂ O	◆	2,24	553,50
(4) [YbL ² H ₂] _{0,01} K _{0,37} Mn _{0,8} PS ₃ ·H ₂ O	◆	2,17	571,36

Al comparar los cuatro compositos con las fases iniciales, se puede inferir que los compositos (1) y (2) tienen menores valores de "band gap" que la fase prístina MnPS₃ y la fase precursora de potasio K_{0,4}Mn_{0,8}PS₃·H₂O. Sin embargo, los compositos (3) y (4) tienen una energía de "band gap" cercana a la de la fase prístina. Esto demuestra la mayor influencia del macrociclo derivado de la 1,2-fenilendiamina (en comparación con el macrociclo derivado de la 1,3-diaminopropano), en las propiedades ópticas de los compositos formados con los complejos (1) y (2).

Comparando los compositos entre sí, se puede observar que los compositos intercalados con el complejo macrocíclico [LnL¹H₂(NO₃)₂(H₂O)]NO₃·H₂O tienen un menor valor de "band gap" que los compositos intercalados con el complejo macrocíclico [LnL²H₂(NO₃)₂(H₂O)]NO₃.

3.5.2 Estudio óptico de los compositos por emisión en sólido

En la figura 48 se muestra el espectro de emisión en sólido de la fase prístina y la fase precursora de potasio, en el rango de 400 nm a 700 nm obtenidos por excitación a 370 nm a temperatura ambiente.

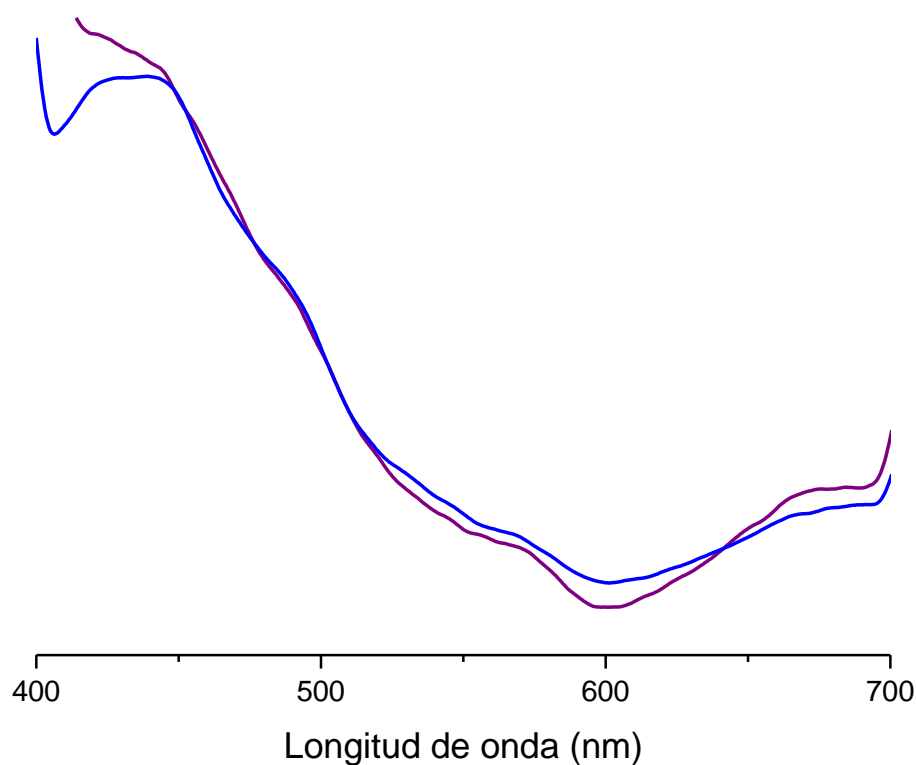


Figura 48. Espectros de emisión en sólido de las fases laminares MnPS_3 (◆) y $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (◆).

En el espectro de emisión de las fases iniciales se observa una banda ancha e intensa, desdoblada en 425 nm y 440 nm, y dos hombros de menor intensidad en 480 nm y en 570 nm respectivamente.

En un trabajo informado por Grasso y colaboradores ⁴⁸, se muestra el estudio de emisión en sólido para la fase MnPS_3 a diferentes temperaturas. A temperatura ambiente obtuvieron cuatro bandas, las cuales corresponden a las transiciones $d-d$ del ion Mn^{II} . En su estudio, observaron que a bajas

temperaturas las bandas se encuentran más definidas (figura 49), determinando las transiciones correspondientes, las cuales se informan en la tabla 8.

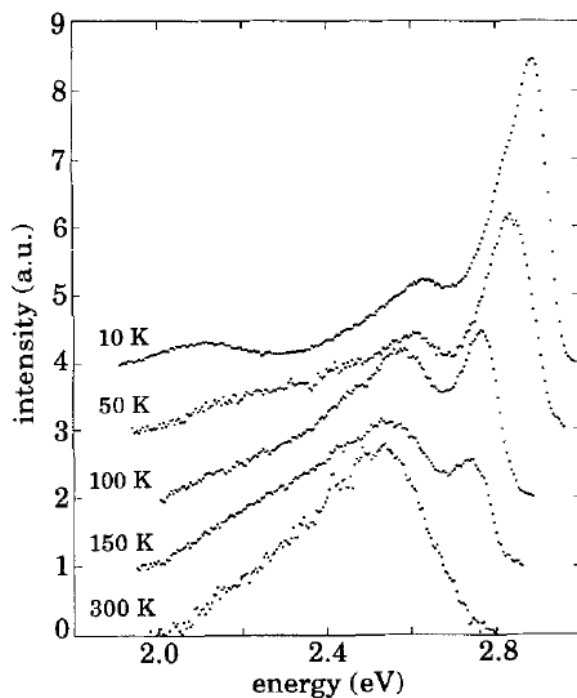


Figura 49. Espectros de emisión en sólido de la fase MnPS₃ a 300, 150, 100, 50 y 10 K [48].

Tabla 8. Bandas de fluorescencia observadas y transiciones informadas por Grasso y colaboradores ⁴⁸. E_i (i = 1, 2, 3 y 4 se refiere a las bandas en orden de energía creciente) deducidas del ajuste calculado por medio de un procedimiento de ajuste de mínimos cuadrados en el rango de temperatura investigado.

	Posición de la banda (eV)		Transiciones
	T= 10 K	T= 300 K	
E ₁	2.12	2.26	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$
E ₂	2.64	2.50	${}^4T_{2g} \rightarrow {}^6A_{1g}$
E ₃	2.84	2.58	${}^4E_g \rightarrow {}^6A_{1g}$
E ₄	2.90	2.63	${}^4A_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$

Al realizar una comparación con los datos informados por Grasso y colaboradores, se infiere que las bandas observadas en los espectros de las fases laminares MnPS_3 y $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de este estudio (figura 48) corresponden a las transiciones $d-d$ del ion manganeso. Dado que las transiciones $d-d$ están prohibidas, las intensidades de emisión obtenidas son muy bajas.

En la figura 50 se muestra el espectro de emisión del composito $(\text{ErL}^1\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, el complejo $[\text{ErL}^1\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ antes de intercalar, y el respectivo complejo de itrio trivalente, utilizado como blanco óptico.

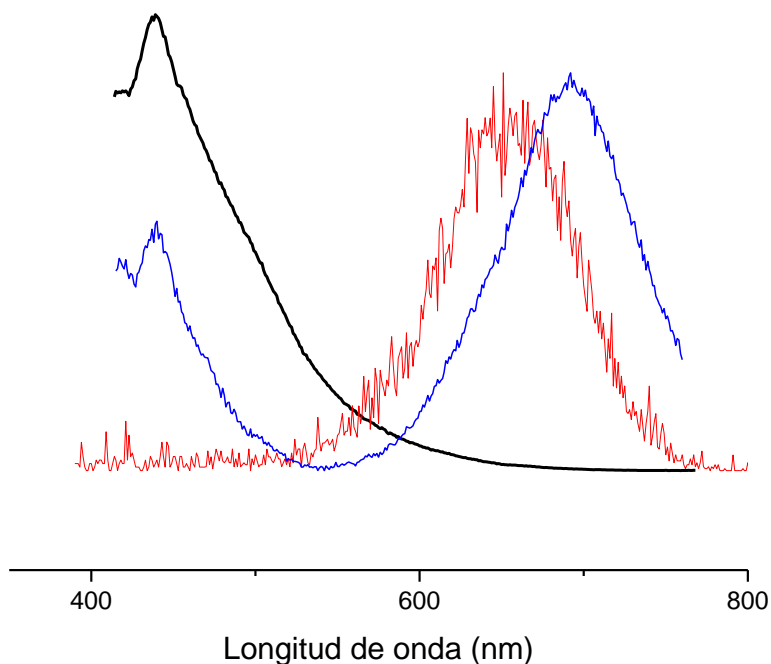


Figura 50. Espectros de emisión en sólido del composito $(\text{ErL}^1\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (♦), complejo $[\text{ErL}^1\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (♦) y su respectivo blanco óptico de Y^{III} (♦).

En el espectro de emisión se observa que el complejo de Er^{III} no afecta las propiedades ópticas del composito formado $(\text{ErL}^1\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

En la figura 51 se muestra el espectro de emisión del composito $(YbL^1H_2)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$, el complejo $[YbL^1H_2(NO_3)_2(H_2O)]NO_3 \cdot H_2O$ antes de intercalar, y su respectivo complejo de Y^{III} utilizado como blanco óptico.

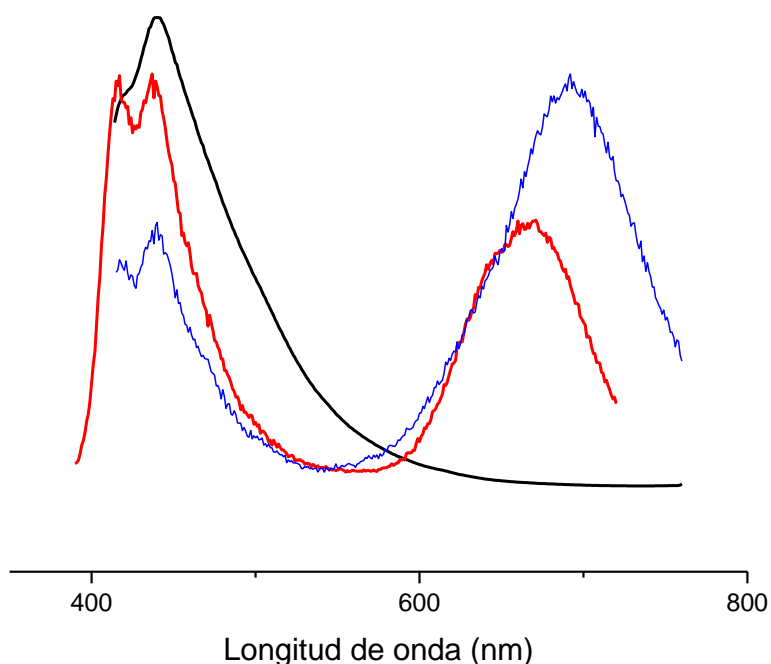


Figura 51. Espectros de emisión en sólido del composito $(YbL^1H_2)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ (♦), el complejo $[YbL^1H_2(NO_3)_2(H_2O)]NO_3 \cdot H_2O$ (♦) y su respectivo blanco óptico de Y^{III} (♦).

En el espectro de emisión se observa que el complejo de Yb^{III} no tiene una influencia en las propiedades ópticas del composito $(YbL^1H_2)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$.

En la figura 52 se muestra el espectro de emisión del composito $(ErL^2H_2)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$, el complejo $[ErL^2H_2(NO_3)_2(H_2O)]NO_3$ antes de intercalar, y el respectivo complejo de itrio trivalente, utilizado como blanco óptico.

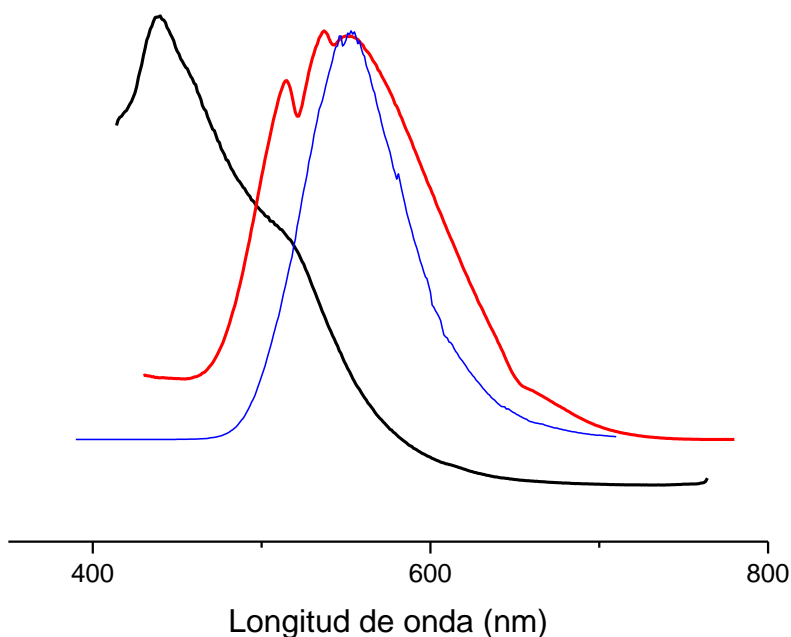


Figura 52. Espectros de emisión en sólido del composito $(\text{ErL}^2\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (♦), el complejo $[\text{ErL}^2\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ (♦) y su respectivo blanco óptico de Y^{III} (♦).

En el espectro de la figura 52 se observa un hombro en 515 nm para el composito $(\text{ErL}^2\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Se infiere que dicho hombro corresponde a la emisión del complejo macrocíclico intercalado en el espacio interlaminar de la fase precursora de potasio.

En la figura 53 se muestra el espectro de emisión del composito $(\text{YbL}^2\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, el complejo $[\text{YbL}^2\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ antes de intercalar, y el respectivo complejo de Y^{III} utilizado como blanco óptico.

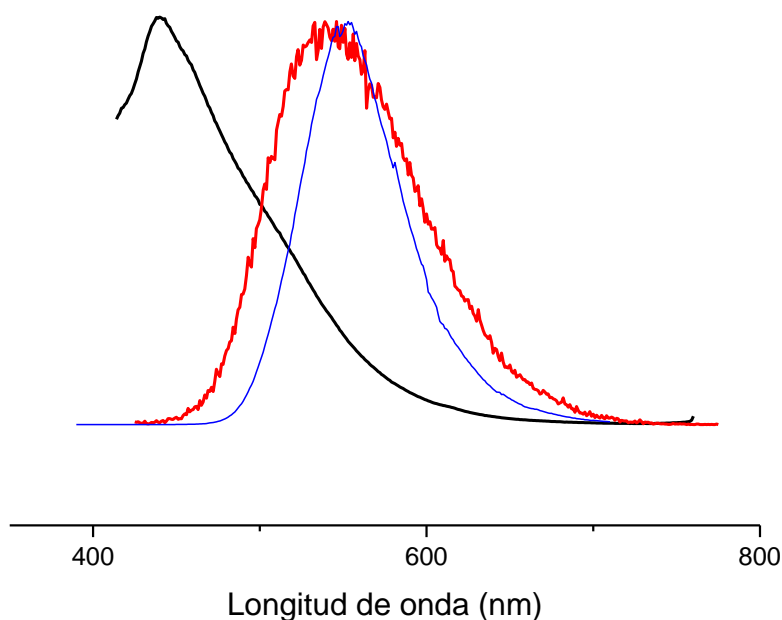


Figura 53. Espectros de emisión en sólido del compuesto $(\text{YbL}^2\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (◆), el complejo $[\text{YbL}^2\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ (◆) y el respectivo blanco óptico de Y^{III} (◆).

En el espectro se observa que el complejo de Yb^{III} $[\text{YbL}^2\text{H}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ no afecta mayormente las propiedades ópticas del compuesto $(\text{YbL}^2\text{H}_2)_{0,01}\text{K}_{0,37}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sintetizado. Esto debido al hecho que las bandas de emisión del Yb^{III} se encuentran en la zona de 980 a 1140 nm, y fuera del rango medido.

En la figura 54 se muestra el espectro de emisión de los cuatro compuestos y las fases iniciales en el rango de 400 nm a 770 nm para los complejos macrocíclicos de Er^{III} e Yb^{III} , obtenidos por excitación a 394 nm y a temperatura ambiente.

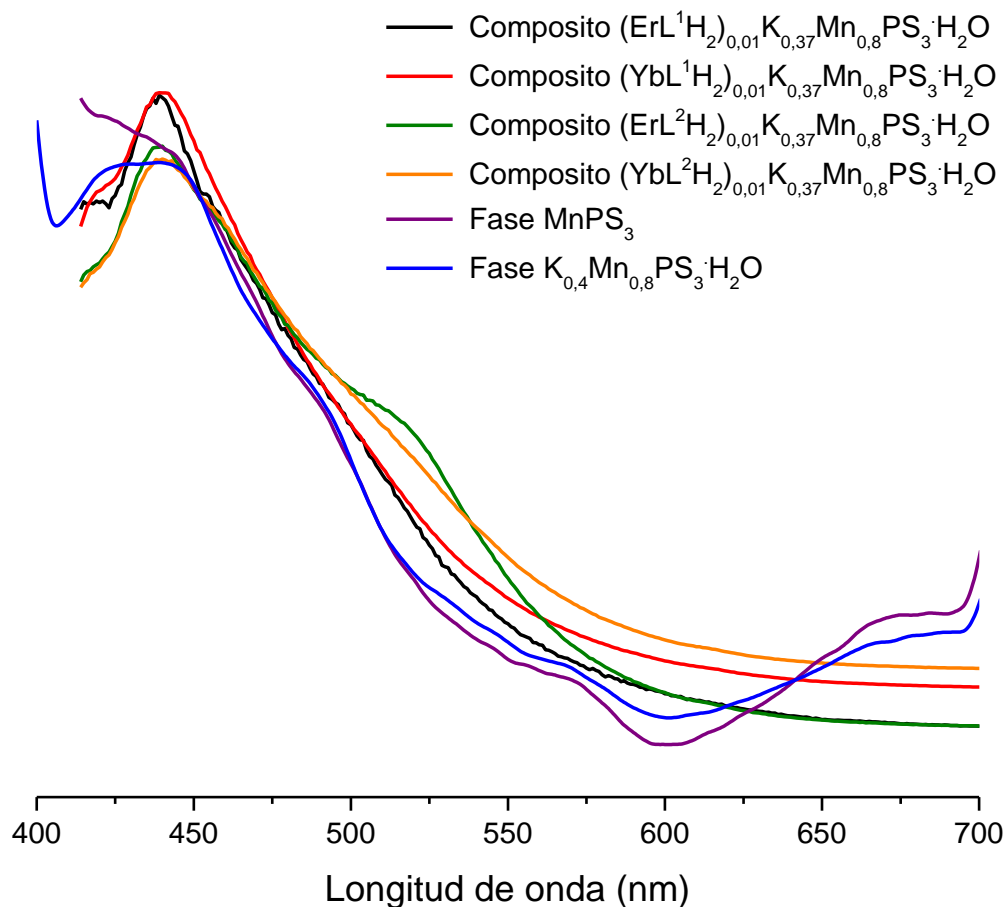


Figura 54. Espectro de emisión en sólido de las fases laminares.

El espectro de la figura 54 muestra un resumen del estudio de emisión en sólido de los materiales laminares estudiados. Se observa que los compositos tiene una banda en 440 nm, la cual coincide con la banda de las fases iniciales, y que es atribuida a la transición ${}^4E_g \rightarrow {}^6A_{1g}$.

De los cuatro nuevos compositos sintetizados, solo el **(3)** presentó propiedades luminiscentes correspondiente al ion Er^{III} del complejo macrocíclico derivado de la amina alifática 1,3-diaminopropano, [ErL²H₂(NO₃)₂(H₂O)]NO₃.

Capítulo 4

Conclusiones

En base al estudio realizado en este trabajo de investigación, se presentan las siguientes conclusiones:

- Se sintetizaron complejos macrocíclicos [2+2] de Er^{III} e Yb^{III}, y mediante espectroscopia infrarroja se corroboró la formación de la base de Schiff. Se concluye que los complejos de Er^{III} tienen mayor estabilidad térmica que los complejos que contienen Yb^{III}. Se obtuvo la estructura de los complejos [Er(L²H₂)(NO₃)₂(H₂O)]NO₃ (c) y [Yb(L²H₂)(NO₃)₂(H₂O)]NO₃ (d), gracias a la obtención de monocristales.
- Se propone que la primera esfera de coordinación de los complejos [Er(L¹H₂)(NO₃)₂(H₂O)]NO₃·H₂O (a), [Yb(L¹H₂)(NO₃)₂(H₂O)]NO₃·H₂O (b), [Er(L³H₂)(NO₃)₂(H₂O)]NO₃·H₂O (e) y [Yb(L³H₂)(NO₃)₂(H₂O)]NO₃·H₂O (f) está constituida por un oxígeno del agua coordinada, dos oxígenos fenólicos y dos nitrógenos imínicos del ligando macrocíclico, un oxígeno del nitrato monodentado y dos oxígenos de un nitrato bidentado, lo que daría una octacoordinación.
- Los complejos macrocíclicos de Er^{III} e Yb^{III} tienen un “band gap” de energía entre 1,97 eV y 2,66 eV, destacando que los complejos macrocíclicos derivados de 1,2-fenilendiamina tiene menor energía entre orbitales HOMO y LUMO.
- En los espectros de emisión de los complejos macrocíclicos, se observaron bandas correspondientes a transiciones intraligando. Por otra parte, el complejo [Er(L²H₂)(NO₃)₂(H₂O)]NO₃ (c) contiene además una banda a 513 nm, la cual es atribuida a una emisión del ion Er³⁺. También, se observó en el complejo [Yb(L³H₂)(NO₃)₂(H₂O)]NO₃·H₂O (f) una señal luminiscente del ion Yb^{III} en la zona de 980 nm a 1140 nm. Por lo tanto, se concluye que los complejos con macrociclos derivados de aminas alifáticas tienen un mejor efecto antena, que aquellos derivados del macrociclo con 1,2-fenilendiamina.
- Para las fases laminares, se concluyó que el intercambio catiónico de iones potasio existentes en el espacio interlaminar no afecta a la integridad de la

lámina. La fase prístina tiene mayor estabilidad térmica que la fase precursora de potasio.

- Se realizó la intercalación de los complejos macrocíclicos de Er^{III} e Yb^{III} en la fase precursora de potasio, la cual se confirma con las distintas técnicas de caracterización. Los compositos se forman por el reemplazo de algunos iones potasio de la interlamina por iones complejos. Se obtuvo la estequiometría de los compositos sintetizados: (ErL¹H₂)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS₃·H₂O **(1)**, (YbL¹H₂)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS₃·H₂O **(2)**, (ErL²H₂)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS₃·H₂O **(3)** y (YbL²H₂)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS₃·H₂O **(4)**.
- Los compositos presentan una menor estabilidad térmica que la fase prístina y una mayor estabilidad térmica con respecto al precursor de potasio.
- Se concluye que los cuatro compositos sintetizados tienen valores menores de “band gap” de energía respecto a sus fases iniciales, destacando que los compositos intercalados con complejo macrocíclico derivado de 1,2-fenilendiamina tiene menor valor que el resto de los materiales laminares estudiados.
- Se logró obtener un composito (ErL²H₂)_{0,01}K_{0,37}Mn_{0,8}PS₃·H₂O **(3)** con propiedades luminiscentes gracias a la intercalación del complejo [ErL²H₂(NO₃)₂(H₂O)]NO₃ **(c)** en la fase precursora de potasio. Respecto a los compositos basados en los complejos de Yb^{III} se debe informar que su luminiscencia no fue estudiada, debido a problemas de escala del fluorímetro existente en el laboratorio.

Capítulo 5

Bibliografía

- (1) William, D.; Callister, J. *Introducción a La Ciencia E Ingeniería de Los Materiales*. Reverté,. 1995, p 804.
- (2) Murthy, T. K. S.; Gupta, C. K. *Rare Earth Resources, Their Extraction and Application*; ACADEMIC PRESS, INC., 1980. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-675640-1.50006-4>.
- (3) Bünzli, J. C. G.; Comby, S.; Chauvin, A. S.; Vandevyver, C. D. B. New Opportunities for Lanthanide Luminescence. *J. Rare Earths* **2007**, 25 (3), 257–274. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60420-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60420-7).
- (4) Clément, R. Ion-Exchange Intercalation into the MPS 3 Layered Compounds. In *Hybrid Organic-Inorganic Composites*; 1995; pp 29–42. <https://doi.org/10.1021/bk-1995-0585.ch004>.
- (5) Brec, R. Review on Structural and Chemical Properties of Transition Metal Phosphorous Trisulfides MPS 3. *Solid State Ionics* **1986**, 22 (1), 3–30. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90055-X](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90055-X).
- (6) Zhang, X.; Zhou, H.; Su, X.; Chen, X.; Yang, C.; Qin, J.; Inokuchi, M. Synthesis, Characterization and Magnetic Properties of Transition Metal Salen Complexes Intercalated into Layered MnPS3. *J. Alloys Compd.* **2007**, 432 (1-2), 247–252. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.05.107>.
- (7) Yang, C.; Zhang, X.; Chen, X.; Qin, J.; Yakushi, K.; Nakazawa, Y.; Ichimura, K. Intercalation of Stilbazolium Chromophores into Layered MnPS3: Synthesis, Characterization and Magnetic Properties. *Synth. Met.* **2005**, 152 (1-3), 489–492. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.07.206>.
- (8) Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*; John Wiley & Sons, L., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2006. <https://doi.org/10.1002/0470010088>.
- (9) Castor, S. B.; Hedrick, J. B. Rare Earth Elements. *J. Environ. Radioact.* **2001**, 102 (39), 769–792. <https://doi.org/10.1002/14356007.a22>.
- (10) Spedding, F. H.; Daane, A. H.; Herrmann, K. W. The Crystal Structures and Lattice Parameters of High-Purity Scandium, Yttrium and the Rare Earth Metals. *Acta Crystallogr.* **1956**, 9 (7), 559–563. <https://doi.org/10.1107/S0365110X5600156X>.
- (11) Huang, C. *Rare Earth Coordination Chemistry*; Huang, C., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2010. <https://doi.org/10.1002/9780470824870>.
- (12) Bunzli, J. G.; Eliseeva, S. V. Basics of Lanthanide Photophysics. *Springer Ser. Fluoresc.* **2011**, No. July 2010, 1–45. <https://doi.org/10.1007/4243>.
- (13) Binnemans, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. *Chem. Rev.* **2009**, 109 (9), 4283–4374. <https://doi.org/10.1021/cr8003983>.
- (14) D'Aléo, A.; Pointillart, F.; Ouahab, L.; Andraud, C.; Maury, O. Charge Transfer Excited States Sensitization of Lanthanide Emitting from the Visible

to the near-Infra-Red. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256 (15-16), 1604–1620. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.03.023>.

- (15) Moore, E. G.; Samuel, A. P. S.; Raymond, K. N. From Antenna to Assay: Lessons Learned in Lanthanide Luminescence. *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42 (4), 542–552. <https://doi.org/10.1021/ar800211j>.
- (16) Enghag, P. *Encyclopedia of the Elements. Technical Data, History, Processing, Applications*, 1st ed.; KGaA, W.-V. V. G. & C., Ed.; Wiley-Vch: Swedish, 2004.
- (17) Hernández, I.; Gillin, W. P. *Organic Chromophores-Based Sensitization of NIR-Emitting Lanthanides: Toward Highly Efficient Halogenated Environments*; 2015; Vol. 47. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63481-8.00269-4>.
- (18) Kumar, D. S.; Alexander, V. Macrocyclic Complexes of Lanthanides in Identical Ligand Frameworks Part 1. Synthesis of lanthanide(III) and yttrium(III) Complexes of an 18-Membered Dioxatetraaza Macrocycle. *Inorganica Chim. Acta* **1995**, 238 (1-2), 63–71. [https://doi.org/10.1016/0020-1693\(95\)04687-5](https://doi.org/10.1016/0020-1693(95)04687-5).
- (19) Satheesh, C. E.; Kumar, P. R.; Sharma, P.; Lingaraju, K.; Palakshamurthy, B. S.; Naika, H. R. Inorganica Chimica Acta Synthesis, Characterisation and Antimicrobial Activity of New Palladium and Nickel Complexes Containing Schiff Bases. *Inorganica Chim. Acta* **2016**, 442, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.11.017>.
- (20) Zhou, H.; Su, X.; Zhang, X.; Chen, X.; Yang, C.; Qin, J.; Inokuchi, M. Intercalation of Amino Acids into Layered MnPS₃: Synthesis, Characterization and Magnetic Properties. *Mater. Res. Bull.* **2006**, 41 (11), 2161–2167. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.03.027>.
- (21) Ruiz-León D., Manríquez V., Kasaneva J., A. R. E. Insertion of Trivalent Cations in the Layered MPS 3 (Mn , Cd) Materials. *Mater. Res. Bull.* **2002**, 37, 981–989.
- (22) Whittingham, M. S.; Jacobson, A. J.; Paulo, S. *Intercalation Chemistry*; 1982.
- (23) Brec, R.; Schleich, D. M.; Ouvrard, G.; Louisy, A.; Rouxel, J. Physical Properties of Lithium Intercalation Compounds of the Layered Transition-Metal Chalcogenophosphites. *Inorg. Chem.* **1979**, 18 (7), 1814–1818. <https://doi.org/10.1021/ic50197a018>.
- (24) Yang, D.; Westreich, P.; Frindt, R. F. Exfoliated CdPS₃ single Layers and Restacked Films. *J. Solid State Chem.* **2002**, 166 (2), 421–425. <https://doi.org/10.1006/jssc.2002.9618>.
- (25) Westreich, P.; Yang, D.; Frindt, R. F. Host Layer Buckling in the Compounds Formed by Exfoliation and Restacking of Cadmium Phosphorus Trisulphide with Adenosine Monophosphate Included. *Mater. Res. Bull.* **2006**, 41 (3),

502–514. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.09.018>.

- (26) Clement, R.; Garnier, O.; Jegoudez, J. Coordination Chemistry of the Lamellar MPS3 Materials: Metal-Ligand Cleavage as the Source of an Unusual “Cation-Transfer” Intercalation Process. *Inorg. Chem.* **1986**, *25* (9), 1404–1409. <https://doi.org/10.1021/ic00229a022>.
- (27) Yang, C.; Chen, X.; Qin, J.; Yakushi, K.; Nakazawa, Y.; Ichimura, K. Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Intercalation Compound of 1,10-Phenanthroline with Layered MnPS3. *J. Solid State Chem.* **2000**, *150* (2), 281–285. <https://doi.org/10.1021/ic00141a003>.
- (28) Spodine, E.; Valencia-Gálvez, P.; Fuentealba, P.; Manzur, J.; Ruiz, D.; Venegas-Yazigi, D.; Paredes-García, V.; Cardoso-Gil, R.; Schnelle, W.; Kniep, R. Magnetic Behavior of MnPS3 Phases Intercalated by [Zn 2L]2 (LH2: Macrocyclic Ligand Obtained by Condensation of 2-Hydroxy-5-Methyl-1,3-Benzenedicarbaldehyde and 1,2-Diaminobenzene). *J. Solid State Chem.* **2011**, *184* (5), 1129–1134. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.03.009>.
- (29) Susner, M. A.; Chyasnavichyus, M.; McGuire, M. A.; Ganesh, P.; Maksymovych, P. Metal Thio- and Selenophosphates as Multifunctional van Der Waals Layered Materials. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (38). <https://doi.org/10.1002/adma.201602852>.
- (30) Clement, R. A Novel Route to Intercalation into Layered MnPS3. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, No. 14, 647–648. <https://doi.org/10.1039/c39800000647>.
- (31) Grasso, V.; Neri, F.; Silipigni, L.; Piacentini, M. NIR-VIS Reflectivity Spectra of Some Transition Metal Thiophosphates. *Nuovo Cim. D* **1991**, *13* (5), 633–645. <https://doi.org/10.1007/BF02451287>.
- (32) Ur Rehman, Z.; Muhammad, Z.; Moses, O. A.; Zhu, W.; Wu, C.; He, Q.; Habib, M.; Song, L. Magnetic Isotropy/anisotropy in Layered Metal Phosphorous Trichalcogenide MPS3 (M = Mn, Fe) single Crystals. *Micromachines* **2018**, *9* (6), 1–10. <https://doi.org/10.3390/mi9060292>.
- (33) Papadopoulos, E. P.; Jarrar, A.; Issidorides, C. H. Oxidations with Manganese Dioxide. *J. Org. Chem.* **1966**, *31* (2), 615–616. <https://doi.org/10.1021/jo01340a520>.
- (34) Mathey, Y.; Clement, R.; Sourisseau, C.; Lucazeau, G. Vibrational Study of Layered MPX3 Compounds and of Some Intercalates with Co(.eta.5-C5H5)2+ or Cr(.eta.6-C6H6)2+. *Inorg. Chem.* **1980**, *19* (9), 2773–2779. <https://doi.org/10.1021/ic50211a056>.
- (35) Klingen, W.; Ott, R.; Hahn, H. Über Die Darstellung Und Eigenschaften von Hexathio- Und Hexaselenohypodiphosphaten. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1973**, *396* (3), 271–278. <https://doi.org/10.1002/zaac.19733960305>.
- (36) Viezbicke, B. D.; Patel, S.; Davis, B. E.; Birnie, D. P. Evaluation of the Tauc

Method for Optical Absorption Edge Determination: ZnO Thin Films as a Model System. *Phys. Status Solidi* **2015**, 252 (8), 1700–1710.
<https://doi.org/10.1002/pssb.201552007>.

- (37) Waller, F. J.; Barrett, A. G. M.; Braddock, D. C.; McKinnell, R. M.; Ramprasad, D. Lanthanide(III) and Group IV Metal Triflate Catalysed Electrophilic Nitration: “nitrate Capture” and the Rôle of the Metal Centre†. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1999**, 867–872.
<https://doi.org/10.1039/a809914f>.
- (38) Martín-Ramos, P.; Pereira, L. C. J.; Coutinho, J. T.; Koprowiak, F.; Bolvin, H.; Lavín, V.; Martín, I. R.; Martín-Gil, J.; Silva, M. R. Structure, Luminescence and Magnetic Properties of an erbium(III) β -Diketonate Homodinuclear Complex. *New J. Chem.* **2016**, 40 (10), 8251–8261.
<https://doi.org/10.1039/c6nj01598k>.
- (39) Dieke, G. H. Gerhard Heinrich Dieke, H. M. Crosswhite, Hannah Crosswhite-Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals-Interscience Publishers (1968).pdf. 1968.
- (40) Escobedo Morales, A.; Sánchez Mora, E.; Pal, U. Use of Diffuse Reflectance Spectroscopy for Optical Characterization of Un-Supported Nanostructures. *Rev. Mex. Física S* **2007**, 53 (5), 18–22.
- (41) Džimbeg-Malčić, V.; Barbarić-Mikočević, Ž.; Itrić, K. Introduction 2 Kubelka-Munk Model Uvod Model Kubelka-Munk KUBELKA-MUNK THEORY IN DESCRIBING OPTICAL PROPERTIES OF PAPER (I). **2011**, 1 (I), 117–124.
<https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- (42) Som, S.; Sharma, S. K.; Shripathi, T. Influences of Doping and Annealing on the Structural and Photoluminescence Properties of Y₂O₃nanophosphors. *J. Fluoresc.* **2013**, 23 (3), 439–450. <https://doi.org/10.1007/s10895-013-1160-7>.
- (43) Adachi, C.; Baldo, M. A.; Forrest, S. R. Electroluminescence Mechanisms in Organic Light Emitting Devices Employing a Europium Chelate Doped in a Wide Energy Gap Bipolar Conducting Host. *J. Appl. Phys.* **2000**, 87 (11), 8049–8055. <https://doi.org/10.1063/1.373496>.
- (44) Roncali, J. Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear δ -Conjugated Systems Chem. Rev. 1997, 97, 173-205.pdf. **1997**, No. i.
<https://doi.org/10.1021/cr950257t>.
- (45) Roncali, J. Molecular Engineering of the Band Gap of π -Conjugated Systems: Facing Technological Applications. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28 (17), 1761–1775. <https://doi.org/10.1002/marc.200700345>.
- (46) Martín-Ramos, P.; Coya, C.; Álvarez, Á. L.; Ramos Silva, M.; Zaldo, C.; Paixão, J. A.; Chamorro-Posada, P.; Martín-Gil, J. Charge Transport and Sensitized 1.5 μ m Electroluminescence Properties of Full Solution-Processed NIR-OLED Based on Novel Er(III) Fluorinated β -Diketonate Ternary Complex. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117 (19), 10020–10030.

<https://doi.org/10.1021/jp402174s>.

- (47) Gonçalves e Silva, F. R.; Malta, O. L.; Reinhard, C.; Güdel, H. U.; Piguet, C.; Moser, J. E.; Bünzli, J. C. G. Visible and near-Infrared Luminescence of Lanthanide-Containing Dimetallic Triple-Stranded Helicates: Energy Transfer Mechanisms in the SmIII and YbIII Molecular Edifices. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106* (9), 1670–1677. <https://doi.org/10.1021/jp012884u>.
- (48) Grasso, V.; Neri, F.; Perillo, P.; Silipigni, L. Temperature Dependence of the MnPS3 Crystal Fluorescence. *Nuovo Cim. D* **1993**, *15* (1), 9–16. <https://doi.org/10.1007/BF02455846>.