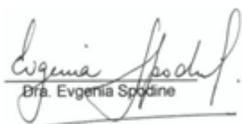




**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE
TERBIO (III), DISPROSIO (III) E ITRIO (III) CON
LIGANDOS DERIVADOS DE TRIAZOLES”**

**Memoria de título presentada a la Universidad de Chile para optar al
título de profesional de Químico**

ZILERA IZAMITT WYSS TOLEDO


Dra. Evgenia Spodine

Directores de Tesis

EVGENIA SPODINE SPIRIDONOVA

PABLO FUENTEALBA CASTRO


Pablo Fuentealba

SANTIAGO-CHILE

2021 UNIVERSIDAD DE CHILE

Nada en la vida es para ser temido, es sólo para ser comprendido. Ahora es el momento de entender más, de modo que podamos temer menos

Marie Curie

AGRADECIMIENTOS

En este largo camino, quiero agradecer antes que todo a mis padres a quienes dedico este trabajo; sin ellos nada de esto sería posible. A mi madre Elvira, quien jamás me ha dejado sola y me entrega día a día su amor para seguir adelante. A mi padre Christian, siempre preocupado de entregarme lo mejor de sí y darme la fuerza para no decaer. A Karcia mi hermana, apoyándome incondicionalmente en cada paso que doy, y me inspira para continuar adelante. A Flora, mi abuelita por siempre estar orgullosa de mí.

A mi compañero de vida, Matías, quien jamás ha soltado mi mano aun en los momentos más difíciles, y siempre creer en mí. A sus padres, Mónica y Marco, por brindarme su generosidad y apoyo.

A mis tutores, a la Dra Evgenia por entregarme su sabiduría y orientarme en el camino de la investigación. Al Dr Pablo, quien con paciencia y cariño me ayudó y aconsejó a diario en este largo proceso. Al Prof. Jorge, por sus enseñanzas y conocimiento.

A mis compañeros y compañeras del grupo de laboratorio, Jeanette, Danae, Juliana, Yolimar, Catalina, Luis y Patricio, por compartir su conocimientos y experiencia, y por sobre todo los buenos momentos.

A mis amigos de universidad, Karen, Karolina, Jose y Renzo, por esas largas horas de estudio, y por los buenos momentos vividos.

A mis amigas de la vida, Acsa, Maca, María Paz y Leyla, por esas largas charlas sobre la vida, y constante apoyo en todos los ámbitos.

A todo mi equipo de rugby, grandes mujeres y amigas con quienes comparto mi pasión, y que me han motivado a siempre sacar la mejor versión de mí.

Finalmente, quisiera agradecer a todas y cada una de las personas que me han entregado su cariño y amistad en este largo proceso.

FINANCIAMIENTO

La presente memoria de título fue financiada por:

Proyecto FONDECYT 1200033

Centro de Nanociencia y Nanotecnología (CEDENNA),

Financiamiento Basal AFB 180001



INDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Lantánidos	2
1.2 Complejos de Terbio (III).....	12
2. HIPOTESIS Y OBJETIVOS	41
2.1 Hipótesis:	41
2.2 Objetivo general:	41
2.3 Objetivos específicos:	41
3. MATERIALES Y EQUIPOS	43
3.1 Reactivos	43
3.2 Solventes.....	43
3.3 Equipos y Softwares	44
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	45
4.1 Síntesis de precursores	45
4.1.1 Síntesis de 2,6-piridindicarboxaldehido (CHOCHON)	45
4.1.2 . Síntesis de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxaldehido..	46

4.2	Síntesis de complejos de lantánido (III).....	47
4.3	Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	51
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
5.1	Caracterización de los precursores:.....	52
5.2	Caracterización de complejos de lantánido (III)	57
5.2.1	. Caracterización de los complejos de lantánido (III) basados en 2,6-piridindicarboxaldehido y 3-amino-1H-1,2,4-triazol (L^1-H_2).....	57
5.2.2	. Caracterización de los complejos de lantánido (III) a base de 2,6-piridindicarboxaldehido y 4-amino-1,2,4-triazol (L^2).....	66
5.2.3	. Caracterización de los complejos de lantánido (III) a base de 2- hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxaldehido y 3-amino-1H-1,2,4- triazol (L^3-H_3)	68
5.2.4	. Caracterización de los complejos de lantánido (III) basados en 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxaldehido y 4-amino-4H-1,2,4- triazol (L^4-H).....	72
5.3	Estructuras Propuestas.....	76
6.	CONCLUSIONES	79

7. BIBLIOGRAFÍA81

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 : Forma de los orbitales 4f en un espacio cartesiano. Desde arriba y de izquierda a derecha $4f_{x(x^2-3y^2)}$, $4f_{y(3y^2-x^2)}$, $4f_{xyz}$, $4f_{z(x^2-y^2)}$, $4f_{xz^2}$, $4f_{yz^2}$, y $4f_{z^3}$. ⁵	
.....	3
FIGURA 2: Función de onda radial para el Nd ^{III} (rojo) en comparación con la función de onda radial del núcleo de Xenón (negro punteado) (a.u = unidades atómicas) ⁵	6
FIGURA 3: Diagrama de Dieke para iones lantánido (III). Marcados en azul se encuentran los estados fundamentales y en rojo los estados emisivos. ⁸ ...	7
FIGURA 4: Distribución de iones lantánido (III) según sus aplicaciones	8
FIGURA 5: Esquema de los niveles energéticos representativos de las estructuras electrónicas del ion Tb ^{III} , 4f ⁸ , obtenido después de considerar la interacción de Coulomb y el acoplamiento spin-orbita.	11
FIGURA 6: Bandas de emisión del ion Tb ^{III} ⁵	11
FIGURA 7: Diagrama de Jablonski para la sensibilización del ion Tb ^{III} por un ligando cromóforo.....	13
FIGURA 8: Esquema de los ligandos propuestos.	18
FIGURA 9: Ligandos del tipo 2,6-bis (5-butyl-1,2,4-triazol-3-il) -piridina (DMTZP) y 2,6-bis (5-metil-1,2,4-triazol-3-il) -piridina (DBTZP).	23

FIGURA 10: Ligandos del tipo 3-aminometil-4-amino-5-mercapto-1, 2, 4-triazol (I-IV) y 3-metil-4-amino-5-mercapto-1, 2,4-triazol (V-VIII).	25
FIGURA 11: Complejos de lantánido (III) de la forma $MLClH_2O$ y ML_2ClH_2O	25
FIGURA 12: Modos de coordinación puente de (A) 1,2,4-triazol (1,2 y 2,4) y (B) 1,2,4-triazolato (1,2 y 1,4 y 1,2,4). M simboliza un ion metálico.	27
FIGURA 13: Complejo de ion lantánido (III) de la forma $[Ln(acac)_2L]Cl$; donde Ln^{III} : Tb^{III} , Eu^{III} , Dy^{III} y Sm^{III}	29
FIGURA 14: Ligandos tridentados de nitrógeno del tipo pirazol-piridina-tetrazol (L^1H) y pirazol-piridina-triazol (L^2H), y sus complejos de lantánidos neutros (Gd^{III} , Eu^{III} y Tb^{III}).....	31
FIGURA 15: Síntesis de los ligandos.	34
FIGURA 16: Síntesis de los complejos de Eu^{III} y Tb^{III}	35
FIGURA 17: Espectros de emisión de (a) $[Eu(L_2)Cl(H_2O)_3]$ y (b) $[Tb(L_5)OAc(H_2O)_3]$	36
FIGURA 18: (a) Estructura de BTZ. (b) Unidad asimétrica de ZH-101.....	39
FIGURA 19: Estructura supramolecular extendida del compuesto ZH-101.	39

FIGURA 20: Espectro de emisión de ZH-101 disuelto en soluciones acuosas de distintas concentraciones de MnO_4^-	39
FIGURA 21: Intensidad luminiscente a 548 nm de ZH-101 disuelto en distintas soluciones de aniones (0,01 M).	40
FIGURA 22: Espectro Infrarrojo del precursor 2,6-piridindicarboxaldehido	52
FIGURA 23: Espectro infrarrojo del 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxaldehido.....	54
FIGURA 24: Espectro infrarrojo del precursor 3-amino-1H-1,2,4-triazol .	55
FIGURA 25: Espectro infrarrojo del precursor 4-amino-4H-1,2,4-triazol .	56
FIGURA 26: Espectro infrarrojo (KBr) del complejo de terbio (III) con el ligando $\text{L}^1\text{-H}_2$	58
FIGURA 27: Espectro infrarrojo (ATR) del complejo de terbio (III) con el ligando $\text{L}^1\text{-H}_2$	60
FIGURA 28: Espectro infrarrojo del complejo de terbio (III) con el ligando $\text{L}^1\text{-H}_2$ mediante pastilla KBr (línea negra) y en modo ATR (línea roja).	62
FIGURA 29: Espectro infrarrojo del complejo de terbio (III) con el ligando $\text{L}^1\text{-H}_2$ (línea roja) y del complejo de itrio (III) y el ligando $\text{L}^1\text{-H}_2$ (línea negra) mediante pastilla de KBr.....	63

FIGURA 30: Espectro infrarrojo del complejo de terbio (III) y el ligando L ¹ -H ₂ (línea roja) y del complejo de itrio (III) y el ligando L ¹ -H ₂ (línea negra) mediante modo ATR.	63
FIGURA 31: Espectro infrarrojo (KBr) del complejo de Tb ^{III} con el ligando L ¹ -H ₂ (línea negra) y el ligando L ¹ -H ₂	65
FIGURA 32: Espectro infrarrojo del complejo de Y ^{III} y el ligando L ² (línea roja) y el ligando L ² (línea negra).	67
FIGURA 33: Espectros infrarrojo del complejo de disprosio (III) con ligando L ³ -H ₃ (línea negra) y el complejo de terbio (III) con ligando L ³ -H ₃ (línea roja).	70
FIGURA 34: Espectro infrarrojo (KBr) del complejo de itrio (III) con el ligando L ³ -H ₃	71
FIGURA 35: Espectros infrarrojo (ATR) del complejo de disprosio (III) con ligando L ⁴ -H (línea negra), y el complejo de terbio (III) con ligando L ⁴ -H (línea roja).	74
FIGURA 36: Espectro del complejo de Tb ^{III} - L ⁴ -H (línea negra) y el ligando L ⁴ -H (línea roja).	75
FIGURA 37: Estructuras propuestas para los complejos con ligandos basados en a) o b) 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxaldehído y 1,2,4-triazoles (

L³-H₃ y L⁴-H) y c) 2,6-piridindicarboxaldehido y 1,2,4-triazoles (L¹-H₂ y L²).

..... 78

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1: Configuración electrónica de los lantánidos neutros, trivalentes y el estado espectroscópico de su estado fundamental.	5
TABLA 2: Bandas características del 3-amino-1H-1,2,4-triazol	56
TABLA 3: bandas características del 4-amino-4H-1,2,4-triazol.....	56
TABLA 4: Complejos sintetizados a partir de 2,6-piridindicarboxaldehido y 3-amino-1H-1,2,4-triazol.	58
TABLA 5: Complejos sintetizados a partir de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxaldehido y 3-amino-1H-1,2,4-triazol.....	68
TABLA 6: Complejos sintetizados a partir de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxaldehido y 4-amino-4H-1,2,4-triazol.....	72

INDICE DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1: Reacción general de la formación de una imina.....	16
ESQUEMA 2: Síntesis de 2,6-piridindicarboxaldehido	46
ESQUEMA 3: Síntesis de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxaldehido	47
ESQUEMA 4: Síntesis de los complejos de ion lantánido (III), 2,6- piridindicarboxaldehido (CHOCHON) y triazoles. Basado en el método “template”.....	49
ESQUEMA 5: Síntesis de los complejos de ion lantánido (III), 2-hidroxi-5- metil-1,3-bencenodicarboxaldehido (CHOCHO) y triazoles. Basado en el método “template”.	50

RESUMEN

Los compuestos en base a lantánidos (III), debido a sus interesantes propiedades ópticas y magnéticas, han sido de gran interés en el último tiempo. Dado a la baja intensidad de la emisión de los iones lantánidos, se utiliza el efecto antena para aumentar dicha emisión mediante el uso de ligandos cromóforos. Basado en la revisión bibliográfica, realizada sobre compuestos derivados de 1,2,4-triazol, se demostró el interés de la comunidad científica por continuar investigando las propiedades fotofísicas de estos compuestos. En esta memoria de título se obtuvieron, mediante la técnica sintética “template”, complejos de Tb^{III}, Dy^{III} e Y^{III} basados en ligandos del tipo base de Schiff, a partir de un dicarboxaldehído (2,6-piridindicarboxaldehído o 2,6-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxaldehído) y una amina primaria (3-amino-1,2,4-triazol o 4-amino-4H-1,2,4-triazol). Los compuestos caracterizados mediante espectroscopia infrarroja con pastilla de KBr y en modo ATR demostraron la existencia del enlace imino, característico de las bases de Schiff. Además, mediante la comparación de las dos formas de espectroscopia infrarroja se pudo demostrar la existencia de nitratos en la primera esfera de coordinación de los complejos. Con los datos espectroscópicos se pudo proponer posibles estructuras de los compuestos.

ABSTRACT

Due to the interesting optical and magnetic properties of lanthanide (III) compounds, the study of these species has been of great interest during the last years. The review of the literature, related to papers based on lanthanide (III) and 1,2,4-triazole derived complexes, permitted to assess the interest nowadays of the scientific community in the research of the preparation of new compounds and the analysis of the photophysical properties of these species. Due to the low intensity of the emission of lanthanide (III) ions, the antenna effect is generally employed. This effect corresponds to the use of ligands that are good chromophores and can enhance the emission of the corresponding metal ions by energy transfer processes. In this thesis Tb^{III}, Dy^{III} and Y^{III} complexes were synthesized by the “template” method, using Schiff base ligands derived from a dicarboxaldehyde (2,6-pyridine-dicarboxaldehyde or 2,6-hydroxy-5-methyl-1,3- benzenedicarboxaldehyde) and a primary amine (3-amino-1,2,4-triazole or 4-amino-4H-1,2,4-triazole). The characterized compounds, using infrared spectroscopy recorded with KBr pellets or ATR accessory, showed the formation of an imine bond. By the comparison of the spectra obtained by both methods, it was possible to corroborate the existence of bidentate nitrate ligands in the first coordination sphere of the isolated species. With the collected spectroscopic data, structures for the complexes have been proposed.

1. INTRODUCCIÓN

La ciencia e ingeniería de los materiales es un área multidisciplinar, en la cual convergen la química, física y matemática. Tiene como fin el estudio y síntesis de nuevos materiales de interés industrial y social. La química tiene lugar en el desarrollo de procesos de síntesis, para la fabricación de materiales funcionales y estructurales¹. Existen distintas formas de clasificar los materiales, una de ellas es mediante su estructura u orden de los átomos, la cual está relacionada con la propiedad que se quiere generar o mejorar en un determinado compuesto, de este modo, los materiales se clasifican en cristalinos o amorfos.

En esta memoria de título nos enfocaremos en materiales cristalinos, específicamente complejos basados en un ion lantánido (III), los que presentan interesantes propiedades ópticas y han sido sujeto de estudio en el último tiempo². Estos compuestos presentan luminiscencia debido a la presencia del ion lantánido (III), de modo que tienen la capacidad de emitir luz al ser excitados por energía incidente. Sin embargo, los ligandos juegan un papel importante en las propiedades de los complejos formados, ya que es

en el diseño de estos con los que se pueden controlar las propiedades químicas, estructurales y termodinámicas de un compuesto de coordinación³. Dependiendo entonces, de la estructura del complejo y de la zona en el espectro en que estos compuestos emitan, pueden ser utilizados en distintas aplicaciones tales como; televisores y pantallas, autenticidad de billetes, iluminación, lámparas LED, láseres, fibra óptica, entre otros⁴. Cabe destacar que el marco en el que se desarrolla esta memoria de título será en la síntesis y caracterización de complejos de ion terbio (III), disprosio (III) e itrio (III), los cuales son precursores de potenciales materiales de utilidad para ser utilizados en el futuro en alguna aplicación.

1.1 Lantánidos

Los lantánidos, son un conjunto de 15 elementos desde el lantano al lutecio ($Z=57$ a $Z=71$), que junto con escandio (Sc) e itrio (Y) son conocidos por el nombre “*tierras raras*”. Además, en conjunto con los actínidos conforman los elementos del “*bloque f*” o elementos de “*transición interna*”, debido a la presencia de electrones dentro de estos orbitales. La excepción la constituye el lantano que no posee electrones en los orbitales f , razón por la que algunos autores no consideran al lantano dentro del grupo de los

lantánidos, sin embargo, la similitud de sus propiedades químicas con la del resto de los elementos del grupo refuta esta idea. Es por esto que su inclusión en la serie de los lantánidos es algo en que aún no se llega a un acuerdo. Los lantánidos se encuentran ubicados en un anexo de la tabla periódica, ya que, debido a su configuración electrónica quedan fuera del orden que se predijo dentro de ella. Esto hasta que el científico Glenn Seaborg propuso ubicarlos como una extensión del periodo 6, de acuerdo con su número atómico creciente, y grupo IIIB, lo que define sus propiedades químicas⁴. Su configuración electrónica presenta orbitales tipo *f*; estos son siete orbitales los cuales presentan en general lóbulos en varias direcciones, como se puede observar en la FIGURA 1.

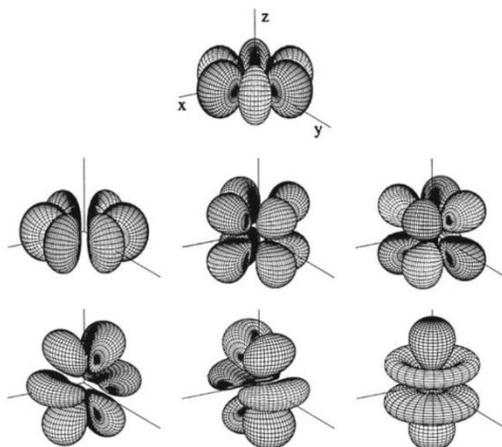


FIGURA 1 : Forma de los orbitales 4*f* en un espacio cartesiano. Desde arriba y de izquierda a derecha $4f_{x(x^2-3y^2)}$, $4f_{y(3y^2-x^2)}$, $4f_{xyz}$, $4f_{z(x^2-y^2)}$, $4f_{xz^2}$, $4f_{yz^2}$, y $4f_{z^3}$.⁵

Los elementos del bloque de los lantánidos presentan una configuración general $[\text{Xe}]4f^n5s^25p^66s^2$ ($n= 0-14$), encontrándose normalmente como iones trivalentes

TABLA 1), aunque excepcionalmente algunos lantánidos pueden encontrarse como iones divalentes o tetravalentes. Cuando tenemos un ion lantánido (III), éste queda con una configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^n$, por la ionización de tres electrones de los orbitales externos. Si bien por configuración electrónica los orbitales $4f$ se podrían considerar externos, esto no es así ya que como se puede observar en la FIGURA 2, los orbitales f se encuentran apantallados por los orbitales llenos $5s$ y $6p$ del núcleo de xenón; es por esta razón que son considerados como *orbitales internos*. Esta característica de los orbitales f genera que los electrones de valencia no se encuentren disponibles para formar enlaces del tipo covalente, por lo tanto, los enlaces que forman se deben principalmente a interacciones electrostáticas⁶.

TABLA 1: Configuración electrónica de los lantánidos neutros, trivalentes y el estado espectroscópico de su estado fundamental.

Número atómico (Z)	Nombre	Símbolo	Configuración electrónica		Estado basal
			Ln	Ln ^{III}	
57	Lantano	La	4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	4f ⁰	¹ S ₀
58	Cerio	Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹	² F _{5/2}
59	Praseodimio	Pr	4f ³ 6s ²	4f ²	³ H ₄
60	Neodimio	Nd	4f ⁴ 6s ²	4f ³	⁴ I _{9/2}
61	Prometio	Pm	4f ⁵ 6s ²	4f ⁴	⁵ I ₄
62	Samario	Sm	4f ⁶ 6s ²	4f ⁵	⁶ H _{5/2}
63	Europio	Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁶	⁷ F ₀
64	Gadolinio	Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷	⁸ S _{7/2}
65	Terbio	Tb	4f ⁹ 6s ²	4f ⁸	⁷ F ₆
66	Disprosio	Dy	4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹	⁶ H _{15/2}
67	Holmio	Ho	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹⁰	⁵ I ₈
68	Erbio	Er	4f ¹² 6s ²	4f ¹¹	⁴ I _{15/2}
69	Tulio	Tm	4f ¹³ 6s ²	4f ¹²	³ H ₆
70	Iterbio	Yb	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹³	² F _{7/2}
71	Lutecio	Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴	¹ S ₀

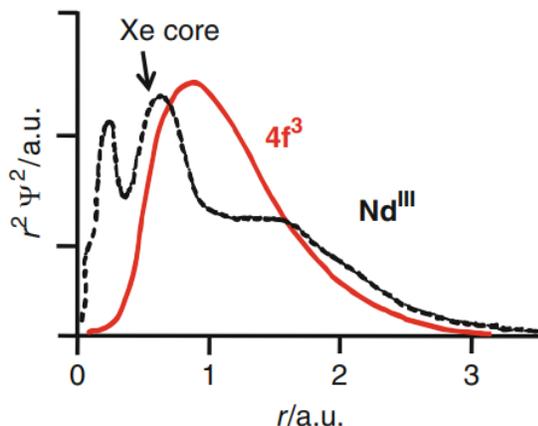


FIGURA 2: Función de onda radial para el Nd^{III} (rojo) en comparación con la función de onda radial del núcleo de Xenón (negro punteado) (a.u = unidades atómicas)⁵

Asimismo, se produce una disminución del efecto de campo cristalino sobre ellos, siendo la contribución spin-orbital considerable. Así se puede trabajar con el modelo de ion gaseoso, sin efecto de campo cristalino como es el caso para los iones de metales de transición. De esta manera surge un desdoblamiento de los niveles de energía, cada uno con un valor de J , y correspondiéndole a cada uno de ellos un estado espectroscópico. Mediante las *reglas de Hund*, se puede determinar el estado basal o fundamental de este conjunto de microestados (FIGURA 3). Cuando un ion lantánido (III), absorbe energía se produce una transición electrónica desde el estado fundamental, hacia niveles superiores de energía, produciéndose posteriormente el decaimiento desde algunos de estos niveles excitados hacia

el nivel basal. Este proceso de decaimiento produce la emisión de radiación, fenómeno llamado luminiscencia. Este fenómeno se observa mediante espectros de emisión, generando bandas muy estrechas (ancho de banda <10 nm), a diferencia de bandas obtenidas para materiales como, semiconductores, materiales basados en iones de metales de transición y moléculas orgánicas (ancho de banda > 50nm)⁷.

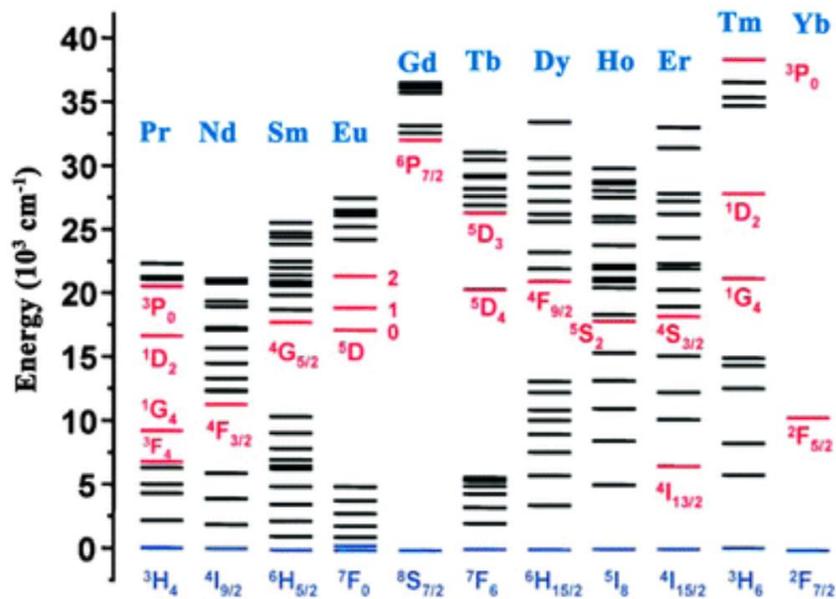


FIGURA 3: Diagrama de Dieke para iones lantánido (III). Marcados en azul se encuentran los estados fundamentales y en rojo los estados emisivos.⁸

Según la naturaleza de las transiciones $f-f$ de cada ion, la emisión de energía se presenta a distintas frecuencias dentro de las regiones UV-vis o infrarrojo cercano⁷. Por ejemplo, el Eu^{III} y Tb^{III} emiten en el visible, por otro lado, Yb^{III} y Er^{III} emiten en la zona del infrarrojo, el resto de los iones lantánidos presenta emisiones en ambas regiones del espectro electromagnético, a excepción del Gd^{III} el cual emite en la región del ultravioleta⁹. Se puede observar en la FIGURA 4, las distintas aplicaciones en las que son utilizados los lantánidos, según su emisión.

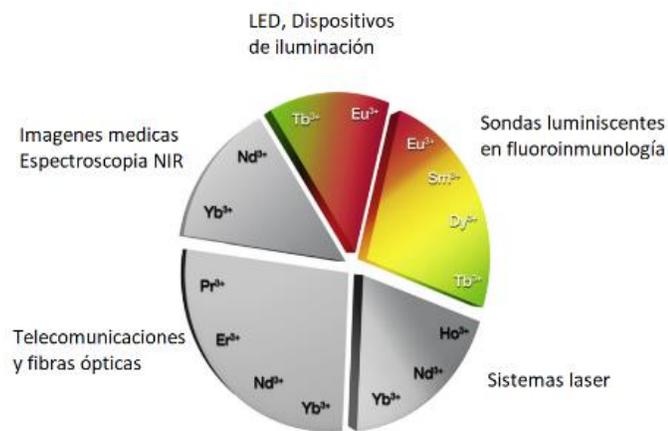


FIGURA 4: Distribución de iones lantánido (III) según sus aplicaciones

En este trabajo nos centraremos en las propiedades luminiscentes del ion terbio (III), disprosio (III) e itrio (III). El terbio fue descubierto en forma de mineral por el químico sueco Gustaf Mosander en 1843; sin embargo, fue

aislado por primera vez en 1905 por Georges Urbain. En la naturaleza los iones lantánido (III), se encuentran principalmente en tres minerales, Bastnacita (Ce, La, Y)FCO₃; Xenotima (Y, Dy, Yb, Er)PO₄; Monacita; (Ce, La,Th,Nd,Y) PO₄. Cabe destacar que el terbio se encuentra en bajas concentraciones en la euxenita (Y,Ca,Er,La,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti)₂ O₆ y en la monacita, Tb *ca.* 1% y 0,03% respectivamente. En la TABLA 2 se encuentra la abundancia típica de los lantánidos en estos minerales¹⁰.

TABLA 2: Abundancia típica de los iones lantánidos (III) en minerales. Números en negrita se encuentran en ppm.

%	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
Monazite	20	43	4.5	16	0	3	0.1	1.5	0.05	0.6	0.05	0.2	0.02	0.1	0.02	2.5
Bastnasite	33.2	49.1	4.3	12	0	0.8	0.12	0.17	160	310	50	35	8	6	1	0.1
Xenotime	0.5	5	0.7	2.2	0	1.9	0.2	4	1	8.6	2	5.4	0.9	6.2	0.4	60.0

El elemento terbio en estado metálico tiene un aspecto de color blanco con brillo plateado, es un sólido bastante maleable y dúctil, relativamente estable en el aire, aunque al igual que el resto de los lantánidos, reacciona con el O₂ y forma el óxido Tb₂O₃⁸. La configuración electrónica del ion en estado trivalente es $4f^8$. En la FIGURA 5 se muestran los desdoblamientos generados por interacciones de Coulomb y acoplamiento spin-orbita, y los rangos de energía entre ellos. El ion Tb^{III}, presenta transiciones entre los estados $^5D_3 \rightarrow$

7F_J y ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$. Las transiciones que ocurren desde el estado 5D_4 hacia estados inferiores, dan lugar a radiación en la zona visible del espectro electromagnético, las que se pueden observar en la FIGURA 6. Entre las siete posibles transiciones, aquella que ocurre con más intensidad (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$), es la que otorga el característico color verde al ion Tb^{III} . Por otra parte, las transiciones que ocurren desde el estado 5D_3 hacia estados inferiores producen radiación de mayor energía, encontrándose en la zona ultravioleta del espectro electromagnético.

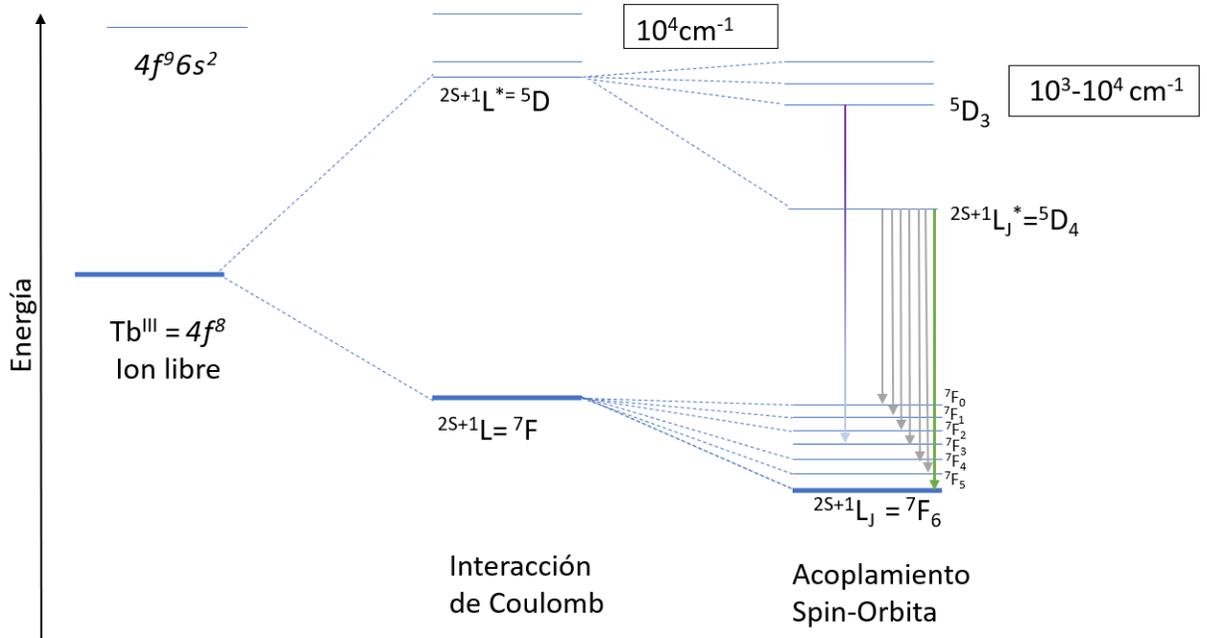


FIGURA 5: Esquema de los niveles energéticos representativos de las estructuras electrónicas del ion Tb^{III} , $4f^8$, obtenido después de considerar la interacción de Coulomb y el acoplamiento spin-orbita.

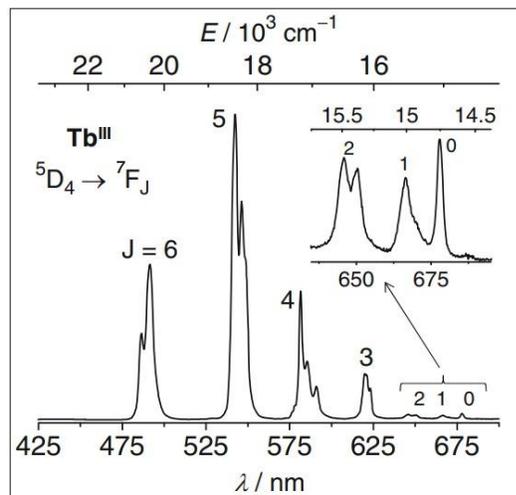


FIGURA 6: Bandas de emisión del ion Tb^{III} ⁵

1.2 Complejos de Terbio (III)

Si bien los iones lantánidos (III) son muy llamativos, debido a las emisiones que se producen por las transiciones dentro de sus orbitales f , es esto mismo lo que genera una desventaja, ya que las transiciones tipo $f-f$, son emisiones prohibidas por *reglas de Laporte*. Esto quiere decir que la probabilidad de ocurrencia de estas transiciones es baja, lo que se observa en los bajos valores de sus coeficientes de absorción ($\epsilon \approx 1-10 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)¹¹, dando como resultado bandas de emisión con intensidades muy bajas. Este problema, puede ser remediado mediante el uso de un ligando cromóforo, el cual absorbe luz y le transfiere energía al ion lantánido (III). De este modo aumenta la absorción efectiva por parte del ion, lo que es conocido como “*efecto antena*”². En la FIGURA 7 se muestra la representación de este efecto mediante un diagrama de Jablonski.

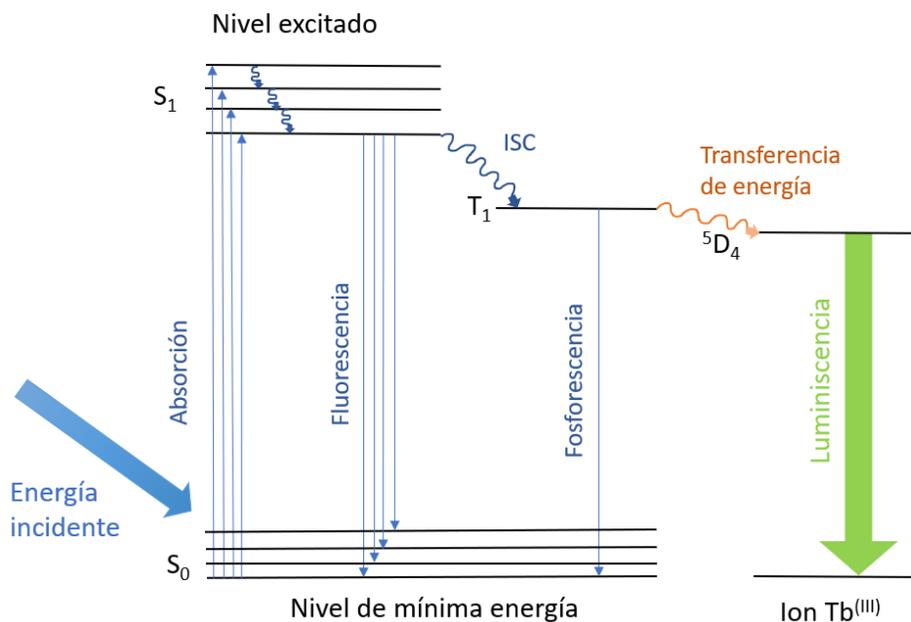


FIGURA 7: Diagrama de Jablonski para la sensibilización del ion Tb^{III} por un ligando cromóforo.

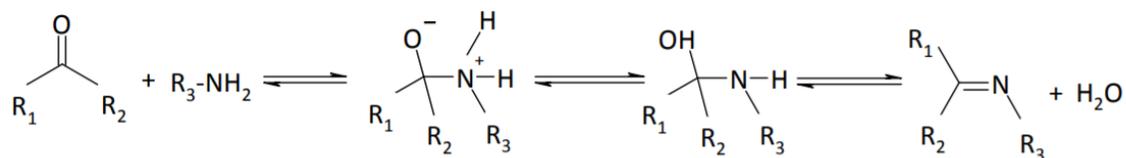
El proceso de transferencia de energía desde un ligando cromóforo hacia un ion lantánido (III), ocurre mediante una sucesión de procesos foto-físicos. Primeramente, se produce la absorción de energía por el ligando cromóforo; aquello produce una excitación desde el estado electrónico fundamental (S_0) al primer estado singlete excitado (S_1). La relajación desde el primer estado singlete excitado (S_1) puede ocurrir mediante mecanismos radiativos y no-radiativos. En el diagrama, representada por flechas onduladas cortas entre los estados vibracionales del primer estado singlete excitado (S_1) se observa la relajación vibracional, un mecanismo de desactivación no-radiativa. La

fluorescencia representada por una flecha continua celeste corresponde a un mecanismo de relajación radiativa el cual ocurre desde el estado singlete excitado (S_1) hacia cualquiera de los estados vibracionales del estado electrónico fundamental (S_0). Por último, el entrecruzamiento de sistemas (ISC) una relajación de tipo no-radiativa, ocurre desde el estado S_1 hacia el estado triplete excitado T_1 , representada en el diagrama por una flecha ondulada larga. Una vez que el estado T_1 se encuentra poblado hay dos caminos a seguir. La fosforescencia, en la que ocurre un decaimiento desde el estado T_1 a S_0 y la transferencia de energía hacia el estado excitado del ion lantánido (III) para su posterior luminiscencia³.

De lo anterior, se concluye entonces que una de las primeras consideraciones al momento de elegir un ligando, es considerar que la sensibilización de la luminiscencia está regulada principalmente por la transferencia de energía entre el estado T_1 y el estado excitado del ion lantánido (III). Para que esto ocurra de forma eficiente el estado T_1 del ligando debe estar cercano al estado excitado del ion lantánido (III). La diferencia aproximada debe ser del orden de $1200\text{--}2000\text{cm}^{-1}$; de esta forma se evita la transferencia de energía de reversa desde el estado excitado del ion metálico al estado T_1 del ligando¹².

Es importante mencionar que, al momento de elegir un ligando, además de la consideración de generar un buen efecto antena, este debe cumplir con ciertos requisitos estructurales según el medio en el que se tiene por objetivo aplicar el compuesto. De este modo, el ligando debe cumplir la función de proteger al ion lantánido de las moléculas del medio, las cuales podrían causar una disminución en la eficiencia del proceso de emisión, y proporcionar un entorno molecular estable, garantizado por la compensación de carga¹³.

En esta memoria de título se trabajó con ligandos tipo bases de Schiff. Este tipo de compuesto fue descrito por primera vez en 1864 por Hugo Schiff, a quien deben su nombre. Las bases de Schiff o iminas son producto de la condensación de una amina y un compuesto carbonílico, lo que ocurre en dos pasos. Primero se produce la adición nucleofílica con la formación de una carbinolamina, seguido de una deshidratación para obtener el producto aislado de la reacción, una imina N-alquil o N-aril sustituida (ESQUEMA 1)¹⁴.



ESQUEMA 1: Reacción general de la formación de una imina

Las bases de Schiff, son moléculas cromóforas y han sido estudiadas por distintos autores^{11,15,16}, los cuales han obtenido diferentes complejos con estos ligandos. Esto, a causa de que estos compuestos presentan una gran versatilidad en el momento de sintetizar un complejo. El hecho de generar ligandos (bases de Schiff) con varios sitios de unión, o átomos dadores, permite obtener, ligandos polidentados e incluso macrocíclicos. Este tipo de ligandos ayuda en gran parte a aumentar la estabilidad del complejo¹⁷. Otra cualidad de utilizar estos tipos de ligandos es que poseen una fuerte absorción en la región cercana al UV del espectro electromagnético, lo que conlleva a generar complejos con un alto rendimiento cuántico⁷, el cual es obtenido mediante la ECUACIÓN 1:

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

ECUACIÓN 1: Rendimiento cuántico o rendimiento fotoquímico. Definido como la razón de fotones emitidos por fotones absorbidos.

Las bases de Schiff, al ser el producto de la unión de una amina primaria y un aldehído (o cetona) producen un gran número de compuestos. Como precursores de tipo amina para generar bases de Schiff en esta tesis se utilizaron 4-amino-4H-1,2,4-triazol y 3-amino-1H-1,2,4-triazol, y como precursores de tipo aldehído 2,6-piridindicarboxaldehído (CHOCHON) y 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxaldehído (CHOCHO). En la FIGURA 8, se muestra una representación de los cuatro ligandos sintetizados, cuya obtención y caracterización por FTIR se informará más adelante.

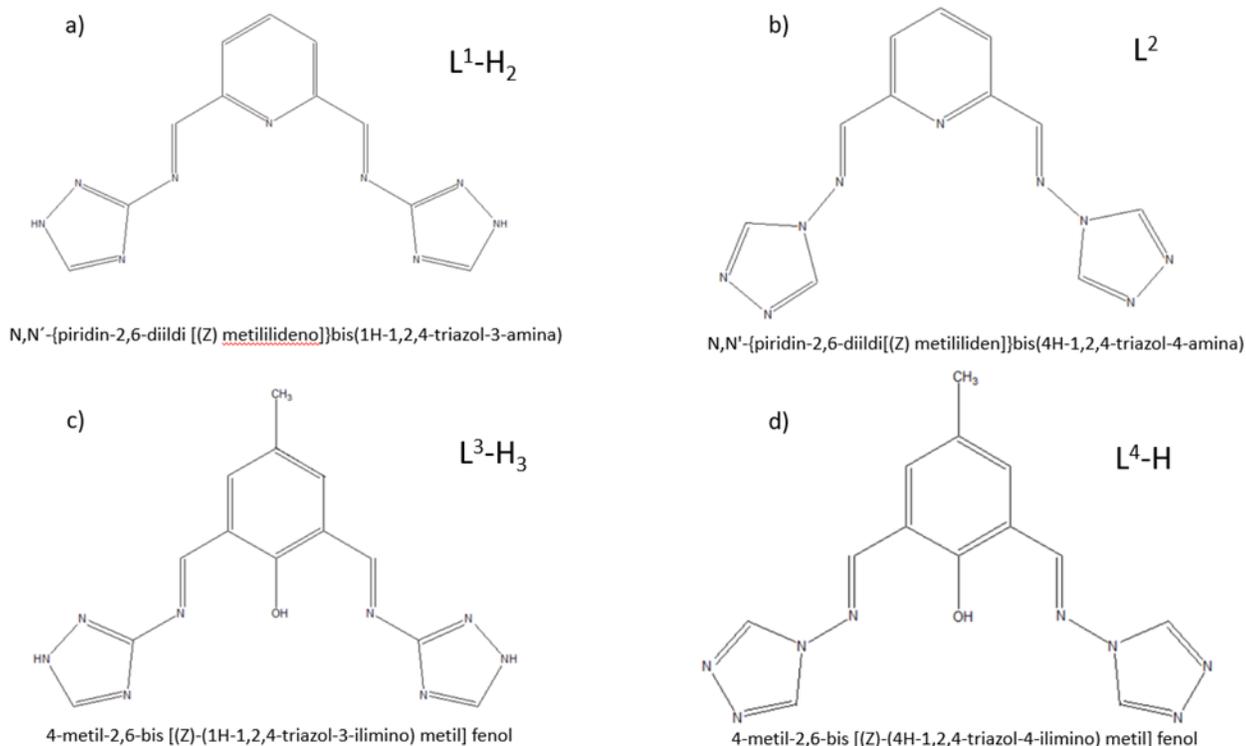


FIGURA 8: Esquema de los ligandos propuestos.

La disposición de los átomos de nitrógeno puede variar en los triazoles. Así, hay bastantes trabajos descritos en la literatura, relacionados con los 1,2,3-triazoles^{18,19}.

Los 1,2,3-triazoles corresponden a anillos heteroaromáticos de cinco miembros con tres nitrógenos en su anillo. Por lo tanto, poseen al menos dos pares de electrones disponibles, y su estructura es plana y rígida. De acuerdo a lo informado por *Juriek et al*²⁰, los triazoles poseen una funcionalidad única

debido a la presencia de los tres átomos de nitrógeno contiguos en su estructura, que en consecuencia genera que el heterociclo sea deficiente de electrones, ocasionando que el triazol no solo sea capaz de formar enlaces de coordinación, sino que también interacciones del tipo ion-dipolo, debido al carácter polarizado del enlace C-H por la presencia de los tres átomos de nitrógeno electronegativos. Otra característica de este anillo es que, al estar enlazado entre unidades con características aromáticas, este puede no participar de la conjugación debido a las características estructurales que posee, asimismo esto genera que se favorezca una separación de carga debido a su característica electroattractora y a su estructura plana. En este mismo estudio se obtuvieron complejos poliméricos de iridio (III), donde el centro metálico en cada complejo se encuentra coordinado a ligandos polidentados con unidades de 1,2,3-triazol, variando en ellos la cadena lateral. Con esto se observó que la luminiscencia del ion iridio (III) no cambiaba conforme se variaba la cadena lateral. De esta forma, los 1,2,3-triazol juegan un papel de “espaciador”, manteniendo las propiedades individuales tanto del ion iridio (III) y de la cadena lateral. Aquello genera una potencial aplicación para sistemas multicromóforos.

En el artículo de *Scattergood et al*¹⁸, se ha informado la síntesis de complejos con ligandos basados en 1,4-disustituido-1,2,3-triazoles, junto con un estudio fotofísico de las especies sintetizadas. En esta investigación se compararon las bandas de emisión de complejos al añadir triazoles a la estructura del ligando. Para complejos basados en iones renio (I), iridio (III), rutenio (II), hierro (II) y osmio (II), se observó que al agregar los triazoles a la estructura del ligando se produce un corrimiento en las bandas de emisión hacia la zona azul del espectro (450 nm). En el mismo estudio se obtuvieron complejos basados en dos iones lantánido, Eu^{III} y Tb^{III} con ligandos basados en 1,2,3-triazoles. Los resultados obtenidos demostraron mediante espectros de emisión y excitación que el rol del ligando juega un papel importante en la sensibilización de la emisión del ion lantánido (III). Además, al comparar el mismo ligando en los iones lantánido (III) utilizados, la sensibilización fue favorecida para el ion Tb^{III} atribuyéndolo a una mejor transferencia de la energía entre el primer estado triplete excitado del ligando y el estado emisor del ion Tb^{III} .

Respecto a 1,2,4-triazoles, los cuales son el foco de estudio en esta memoria de título, existe variada literatura donde son utilizados estos anillos

heteroaromáticos con distintos objetivos, lo que será comentado a continuación.

Los 1,2,4-triazoles son de naturaleza anfótera, tienen gran estabilidad, carácter aromático y debido a la presencia de los tres átomos de nitrógeno son moléculas polares. Otra característica importante de esta molécula es la movilidad presente en el átomo de hidrógeno del imino; esto genera que posea variadas estructuras resonantes. Por último, tienen un importante patrón de sustitución, dando así un gran número de derivados, como lo son el 3-amino-1,2,4-triazol y el 4-amino-1H-1,2,4-triazol²¹. Cabe destacar que los primeros estudios sobre los 1,2,4-triazoles y sus derivados fueron realizados alrededor de los años 1980, por lo que su síntesis ha sido bastante estudiada y mejorada desde aquella época. Hasta la actualidad, la mayoría de los estudios reportados se han basado en las actividades farmacológicas que poseen estos heterociclos y sus derivados, como antifúngicos y antivirales²².

Uno de los primeros estudios realizados en base a 1,2,4-triazoles y lantánidos fue el reportado por *Drew et al*²³. Se llevaron a cabo estudios experimentales y teóricos de complejos de iones de la serie de transición interna con ligandos basados en 1,2,4-triazoles. El objetivo era utilizar los ligandos para la

separación entre elementos de la serie de los lantánidos y actínidos. Dentro de la serie de los lantánidos, los que fueron objeto de estudio son: La^{III}, Nd^{III}, Sm^{III}, Tb^{III}, Ho^{III}, Er^{III} e Yb^{III}. El enfoque de este trabajo fue obtener información de los parámetros que influyen en la formación de los complejos. Con esto, se pretendía facilitar la síntesis de futuros ligandos destinados a la separación entre los metales de las distintas series de transición interna. La razón por la cual se buscaba separar los lantánidos de los actínidos era debido a que algunos de los actínidos son utilizados en reprocesamiento nuclear, por ejemplo, el americio. Para ello se provoca la transmutación del actínido a sus isótopos, mediante irradiación de neutrones. La presencia de iones lantánidos es un interferente en el proceso de absorción de neutrones por parte de los actínidos. En este estudio, se demostró que los ligandos derivados de triazol; *2,6-bis(5-butil-1,2,4-triazol-3-il)-piridina* (DMTZP) y *2,6-bis(5-metil-1,2,4-triazol-3-il)-piridina* (DBTZP) (representados en la FIGURA 9) formaron una serie consistente de estructuras a lo largo de la serie de los lantánidos. Se obtuvieron variaciones en la estequiometría, debido al tamaño decreciente de los metales de la serie, siendo la única excepción las estructuras formadas con el ion lantano (III). Se describieron cuatro tipos diferentes de estructuras cristalinas;

La^{III}, [La(DMTZP)(NO₃)(H₂O)₅](NO₃)₂;

[Ln(DMTZP)(NO₃)₃(H₂O)] Ln: Nd^{III}, Sm^{III} y Tb^{III}; Ho^{III}
 [Ho(DMTZP)(NO₃)₃(H₂O)]; [Ln(DMTZP)(NO₃)₃], Ln: Er^{III} y Yb^{III}. Estos cuatro tipos de estructura presentaron al ion lantánido con un número de coordinación nueve. Los autores informan que la basicidad de los ligandos tiene una fuerte influencia en la separación de los lantánidos y actínidos. De este modo la baja basicidad aportada por los átomos de nitrógeno de los ligandos utilizados (pK_b = 3,40) dio mejores resultados de separación, en contraste con otros tipos de ligandos tales como piridina (pK_b = 5,25) y bipyridina (pK_b = 4,45), que presentan una basicidad mayor.

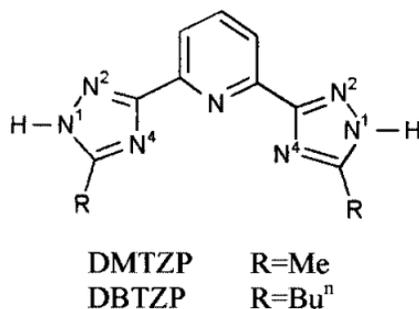


FIGURA 9: Ligandos del tipo 2,6-bis (5-butyl-1,2,4-triazol-3-il) -piridina (DMTZP) y 2,6-bis (5-metil-1,2,4-triazol-3-il) -piridina (DBTZP).

En el trabajo reportado de *Siddappa et al*²⁴ se realizaron estudios de conductancia sobre complejos de ion lantano (III), basados en ligandos tipo bases de Schiff que contienen 1,2,4-triazol. Esto, con el motivo de estudiar

sus propiedades semiconductoras, debido a la utilidad de complejos con ion lantano (III) como modelos biológicos, sondas en la ciencia de los materiales, y procesos químicos, entre otros. En este estudio se sintetizaron en total ocho tipos de complejos de lantano (III), basados en 3-aminometil-4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazol (I-IV) y en 3-metil-4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazol (V-VIII), (FIGURA 10). Los complejos sintetizados, fueron caracterizados mediante análisis elemental, estudios espectrales, conductividad térmica y eléctrica con corriente continua (DC). Los resultados obtenidos demostraron que los ligandos (I-IV) forman complejos del tipo $MLClH_2O$, donde “L” es un ligando doblemente desprotonado y los ligandos (V-VIII) forman complejos del tipo ML_2ClH_2O , donde “L₂” es un ligando monodesprotonado, (FIGURA 11). Los estudios de conductividad revelaron que los complejos son semiconductores, ya que la conductividad de ellos aumentó al aumentar la temperatura (27°C-200°C). Se concluyó que los complejos de lantano (III), presentan un potencial uso como fotoconductores, electrodos de celdas fotogalvánicas, y catálisis, entre otros.

de tres átomos de nitrógeno en 1,2,4-triazol permite que el anillo pueda formar puentes entre iones metálicos de cinco modos de coordinación distintos (FIGURA 12), lo que ha dado lugar a una gran variedad de polímeros de coordinación. De este modo el 1,2,4-triazol protonado puede funcionar como un ligando bidentado (FIGURA 12A) y el 1,2,4-triazol desprotonado puede funcionar como ligando bi y tridentado (FIGURA 12B). Debido a todos estos tipos de coordinación, que brinda el 1,2,4-triazol, genera numerosas arquitecturas híbridas inorgánicas/orgánicas.

Respecto a lo informado en el mismo estudio, en el área de complejos metálicos se informó que los tres azoles nombrados, han sido de utilidad para estabilizar complejos moleculares de metales de transición, los que muestran una gran variedad de estructuras y nuclearidad, la que puede variar de 2 hasta 26 en algunos casos. Se estudiaron 216 especies, de las cuales dos tercios corresponden a complejos metálicos en base a derivados de 1,2,4-triazol.

En la última área en la que se realizó el estudio, los ligandos 1,2,4-triazol han sido utilizados en el diseño y preparación de materiales “SCO”. De los distintos compuestos informados, el 1,2,4-triazol, se ha combinado con otros compuestos dadores de electrones, dando lugar a numerosos complejos

moleculares con nuclearidades, que varían desde 1 a 3. Sin embargo, los polímeros de coordinación que se han sintetizado con 1,2,4-triazoles, han sido en su mayoría del tipo unidimensionales formadas con el modo de unión 1,2. A pesar de que, como ya se ha nombrado, el 1,2,4-triazol puede presentar varios modos de coordinación.

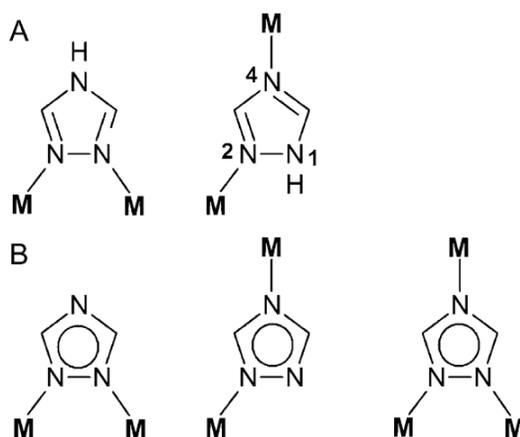


FIGURA 12: Modos de coordinación puente de (A) 1,2,4-triazol (1,2 y 2,4) y (B) 1,2,4-triazolato (1,2 y 1,4 y 1,2,4). M simboliza un ion metálico.

En cuanto a complejos relacionados con propiedades ópticas, en el estudio de *Gusev et al*²⁶, se trabajó en la síntesis y en el estudio luminiscente de complejos basados en Eu^{III} , Tb^{III} , Sm^{III} y Dy^{III} . El enfoque de este trabajo fue en la síntesis de un nuevo ligando el cual fuera soluble en medios polares, esto debido al potencial uso de sus compuestos en dispositivos

electroluminiscentes y/o en diagnóstico médico. Por esta razón, se enfocaron en la síntesis, estructura y propiedades luminiscentes de cuatro complejos octacoordinados del tipo catiónico; $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{acac})_2\text{L}] \text{Cl}$; donde Ln^{III} : Tb^{III} , Eu^{III} , Dy^{III} y Sm^{III} y L: 1,3-bis (5- (piridin-2-il) -1,2,4-triazol-3-il) propano; acac : 2,4-pentenodiona (FIGURA 13). Los cuatro complejos mostraron solubilidad tanto en disolventes orgánicos como acuoso. Los complejos fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja, análisis elemental y para el caso del complejo de Tb^{III} también por difracción de rayos X. Los resultados mostraron que independiente del ion lantánido (III) usado, los complejos presentaron estructuras moleculares análogas. Por último, se estudiaron las propiedades luminiscentes de los complejos, tanto en estado sólido como en solución. Se demostró que el ligando utilizado, basado en piridina y triazol promueve de forma eficiente la luminiscencia en los cuatro iones lantánido (III) utilizados, especialmente para el ion Tb^{III} . Esto se debe a que los niveles radiativos de los iones terbio (III), y los del ligando se encuentran a una diferencia de energía óptima para la sensibilización. Además, el ligando entrega una protección eficaz contra la desactivación no-radiativa por las moléculas del solvente. Como conclusión del estudio, se determinó que los complejos pueden ser potenciales candidatos para mejorar

la reproducción del color de los dispositivos LED, y utilizados como materiales en telecomunicaciones, bioanálisis y sondas biológicas médicas.

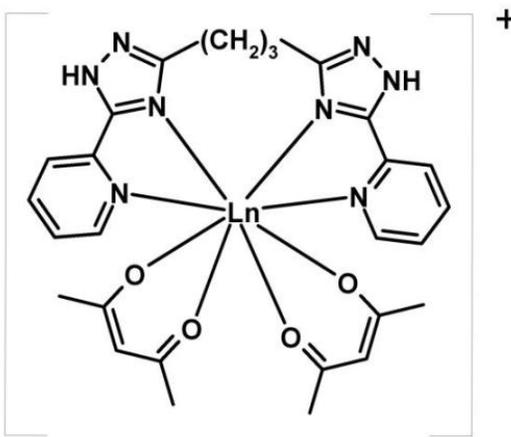
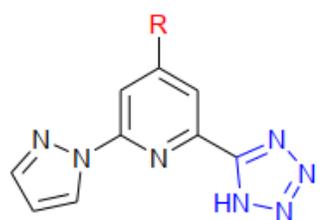


FIGURA 13: Complejo de ion lantánido (III) de la forma $[Ln(acac)_2L] Cl$; donde Ln^{III} : Tb^{III} , Eu^{III} , Dy^{III} y Sm^{III} .

Otro estudio centrado en complejos con ligandos basados en 1,2,4-triazol es el de *Kumar et al*²⁷. En este estudio se llevó a cabo la síntesis y análisis de las propiedades fotofísicas de los ligandos tridentados de nitrógeno del tipo pirazol-piridina-tetrazol (L^1H) y pirazol-piridina-triazol (L^2H), y de sus complejos de lantánido (III) neutros (Gd^{III} , Eu^{III} y Tb^{III}), (FIGURA 14). El objetivo de este estudio era generar ligandos, los cuales generaran complejos de lantánidos estables y altamente luminiscentes. En el estudio se esperaba

obtener una alta eficiencia fotoluminiscente de los complejos basados en Eu^{III} y Tb^{III} . Por otra parte, el rol del complejo de Gd^{III} en el estudio era para estimar las energías triplete de los ligandos sintetizados. Este complejo se utiliza como blanco óptico, ya que este ion lantánido (III) no presenta emisión en el rango visible del espectro. De este modo se puede estudiar el ligando en presencia de un ion lantánido (III), y que a la vez la luminiscencia de éste no interfiera en el espectro de emisión del ligando. Los resultados que se obtuvieron mostraron que todos los complejos sintetizados presentaron luminiscencia en estado sólido, lo que indica una sensibilización eficaz de la emisión de lantánidos, a través de los estados tripletes de los ligandos. Para los complejos de Tb^{III} se obtuvieron altos rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia, 65 y 59% para L^1 y L^2 , respectivamente. En contraste, para los complejos de Eu^{III} , se obtuvieron rendimientos cuánticos de 7,5 y 9% para L^1 y L^2 , respectivamente. Esto se atribuye a diferencias de energía entre los estados tripletes de los ligandos y los niveles emisivos del Eu^{III} , que no permiten una buena sensibilización del ion europeo (III). Al ordenar la eficiencia fotoluminiscente que presentó cada complejo según el ligando, se obtuvo para el Eu^{III} ; $\text{L}^1\text{H-COOMe} > \text{L}^2\text{H} > \text{L}^1\text{H}$, y para el Tb^{III} ; $\text{L}^1\text{H} > \text{L}^2\text{H} > \text{L}^1\text{H-COOMe}$. Se concluyó que al introducir el grupo COOMe en la cuarta

posición del anillo de piridina se reducen las energías singlete y triplete excitado del ligando L^1H , lo cual beneficia la eficiencia fotoluminiscente para el complejo de Eu^{III} , mejorando el problema antes nombrado. El complejo de Eu^{III} con $L^1H-COOMe$, presentó un rendimiento cuántico del 31%. En este estudio se concluyó que estos complejos son potencialmente aplicables en dispositivos optoelectrónicos híbridos junto con nanoestructuras de carbono, en la fabricación de celdas solares.



L^1H : R= H

$L^1H-COOMe$: R=COOMe

$Ln(L^1)_3$:

1. Gd(L^1)₃

2. Eu(L^1)₃

3. Tb(L^1)₃

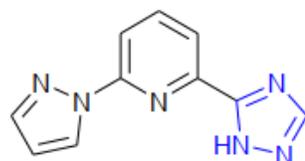
and

$Ln(L^1-COOMe)_3$:

4. Gd($L^1-COOMe$)₃

5. Eu($L^1-COOMe$)₃

6. Tb($L^1-COOMe$)₃



L^2H

$Ln(L^2)_3$:

7. Gd(L^2)₃

8. Eu(L^2)₃

9. Tb(L^2)₃

FIGURA 14: Ligandos tridentados de nitrógeno del tipo pirazol-piridina-tetrazol (L^1H) y pirazol-piridina-triazol (L^2H), y sus complejos de lantánidos neutros (Gd^{III}, Eu^{III} y Tb^{III})

En los últimos años, ciertas investigaciones también han desarrollado complejos de lantánidos (III) basados en ligandos derivados de 1,2,4-triazol, realizando el estudio de sus propiedades fotoluminiscentes. Entre ellos se encuentra el estudio de *Vishwakarma et al*²⁸; en este trabajo se sintetizaron complejos de terbio (III) y europio (III) con ligandos del tipo base de Schiff con mercapto-triazol. El enfoque del trabajo fue la obtención de ligandos que presentaran una buena sensibilización del ion lantánido (III) y que los complejos fueran solubles en solventes acuosos. Los complejos sintetizados, fueron caracterizados mediante análisis elemental, espectroscopia de resonancia magnética nuclear (¹H-RMN), conductancia eléctrica y difracción de rayos-X. El estudio de las propiedades fotofísicas fue realizada mediante espectroscopia de absorción, emisión y excitación. La síntesis de los complejos fue llevada a cabo en dos pasos; la síntesis del ligando tipo base de Schiff, por condensación del 3-(fenilo/fenilo sustituido)-4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazol con un compuesto que tuviera la función diacetilo (FIGURA 15), y posteriormente la complejación del ligando con cloruro de europio (III) o acetato de terbio (III) (FIGURA 16). Los resultados mostraron que todos los complejos propuestos en el trabajo fueron sintetizados con éxito. Los complejos mostraron solubilidad en agua y solventes no-acuosos,

incluyendo DMF y DMSO. Los resultados de conductancia en solución indicaron que los complejos presentaron un comportamiento de no electrolito. La estructura y fórmula molecular de los complejos fueron $[\text{Tb}(\text{L}_x)\text{OAc}(\text{H}_2\text{O})_3]$ y $[\text{Eu}(\text{L}_x)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3]$, donde L_x representan los ligandos sintetizados ($\text{L}_1, \text{L}_2, \text{L}_3, \text{L}_4$). Estos fueron caracterizados mediante análisis elemental, ^1H -RMN y espectroscopia infrarroja. Mediante la comparación entre el espectro infrarrojo del complejo, y el respectivo ligando se confirmó la coordinación del ligando con los iones lantánido (III). Los espectros de absorción, emisión y excitación corroboraron que en todos los complejos ocurre el fenómeno de transferencia de carga desde el ligando al metal. Los espectros de emisión para los complejos de Eu^{III} mostraron bandas entre los 578 y 703 nm, siendo la más intensa alrededor los 612 nm, correspondiente a la característica emisión roja del Eu^{III} . Para los complejos de Tb^{III} , los espectros de emisión mostraron bandas entre en 490 y 610 nm, encontrándose la más intensa alrededor de los 547 nm, propia del color verde del Tb^{III} (FIGURA 17). Los rendimientos cuánticos también fueron calculados, obteniéndose para los complejos de Eu^{III} y Tb^{III} , valores en el rango 0,50-0,56 y 0,57-0,62 respectivamente. Los investigadores sugieren que los bajos valores de rendimiento cuántico se deben a que el proceso de transferencia

de energía no es eficiente, ya que existe retorno de la energía desde el estado excitado del ion lantánido (III) al estado triplete del ligando, proceso conocido como “Back Energy Transfer”.

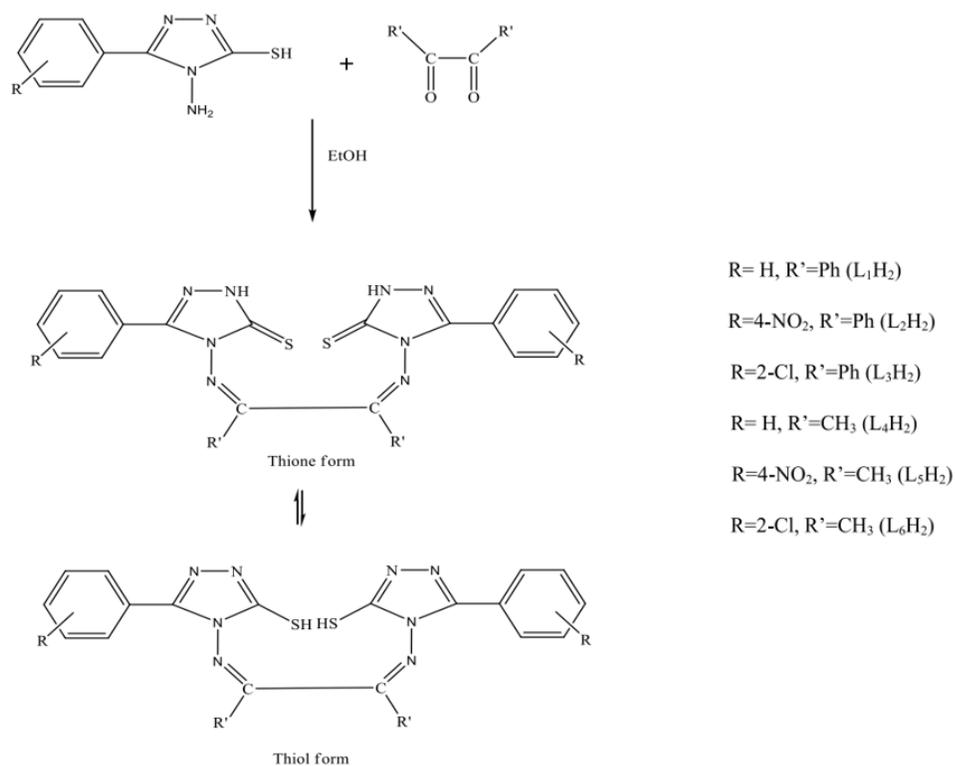


FIGURA 15: Síntesis de los ligandos.

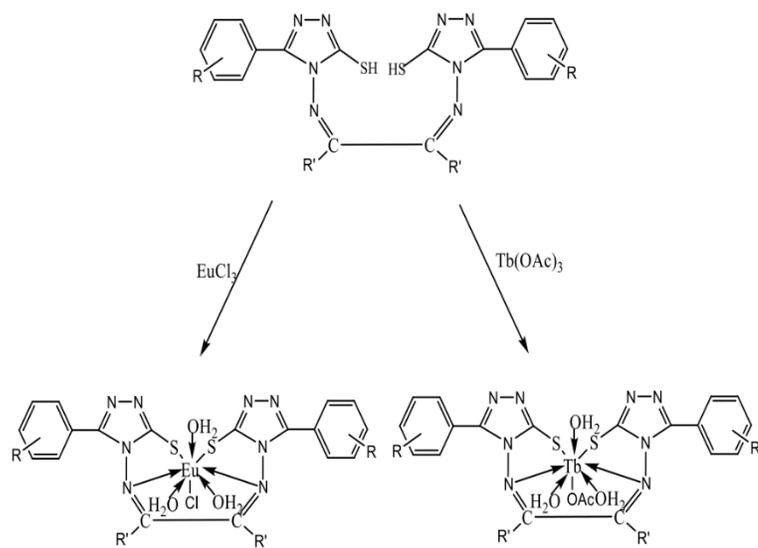


FIGURA 16: Síntesis de los complejos de Eu^{III} y Tb^{III} .

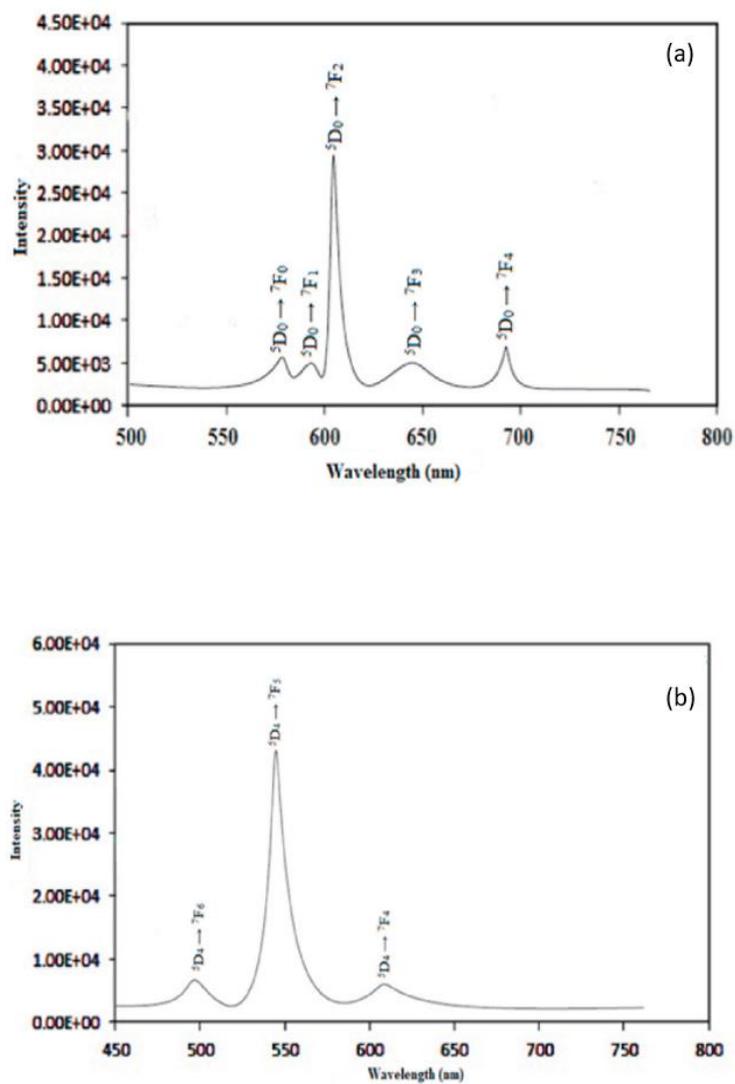


FIGURA 17: Espectros de emisión de (a) $[\text{Eu}(\text{L}_2)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3]$ y (b) $[\text{Tb}(\text{L}_5)\text{OAc}(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Una reciente investigación es la de *Zhang et al*²⁹. En esta investigación se sintetizaron redes metal-orgánicas (MOFs) de terbio (III). El objetivo de este trabajo era que estos compuestos fueran utilizados como sensores luminiscentes para la detección de iones MnO_4^- y explosivos nitroaromáticos.

Esto debido al impacto en la salud y en el medio ambiente que generan los iones MnO_4^- y los nitratos aromáticos, ya que estos son bioacumulables y no biodegradables. Por esta razón, su rápida y eficiente detección es de suma importancia. Según explican los investigadores de este trabajo, los MOFs presentan un buen potencial para esta aplicación. En este estudio se sintetizaron ligandos carboxilatos tetradentados con grupos de 1,2,4-triazol como ligandos auxiliares, posteriormente incorporados en los MOFs. De este modo, se informó una nueva red tridimensional metal-orgánica de terbio (III), a través del autoensamblaje de iones Tb^{III} y 3,5-bis (4'-carboxifenil) -1,2,4-triazol (BTZ) (FIGURA 18). El MOF obtenido fue caracterizado mediante espectroscopia infrarroja, análisis elemental, difracción de rayos X en polvo, análisis termogravimétrico, espectroscopia de emisión y excitación, y de absorción UV-vis. Los resultados de los análisis estructurales corroboraron que la síntesis fue llevada a cabo con éxito, y se pudo obtener la estructura supramolecular extendida del MOFs, abreviado como ZH-101 (FIGURA 19). Los estudios de fotoluminiscencia mostraron que el ZH-101 es sensible a las concentraciones de ion MnO_4^- y compuestos nitroaromáticos. La intensidad de la luminiscencia del ZH-101 disminuyó a medida que se aumentó la concentración de MnO_4^- y de compuestos nitroaromáticos (efecto

“quenching”) (FIGURA 20). Para los iones MnO_4^- se hizo además un estudio de selectividad, donde, se comparó la respuesta del ZH-101 frente al ion MnO_4^- y otros iones, tales como IO_3^- , I^- , BrO_3^- , Ac^- , NO_3^- , SCN^- , $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_4^{2-} , Br^- , CrO_3^{2-} , Cl^- , F^- , PO_4^{3-} y también H_2O (FIGURA 21). Para esto se observó el cambio en la intensidad de la luminiscencia del ZH-101 con las mismas concentraciones para los distintos iones nombrados. La intensidad luminiscente relativa del ZH-101, fue considerablemente menor cuando se encontraba en presencia del ion MnO_4^- , a diferencia de cuando ZH-101 estuvo en presencia del resto de los iones nombrados, para los cuales no se observó una disminución de la intensidad. De este modo, se demostró la selectividad del ZH-101 para el ion MnO_4^- .

Un último estudio fotoluminiscente se realizó para medir la efectividad de ZH-101 para ser utilizado a largo plazo. Para esto se realizaron cinco ciclos midiendo la intensidad luminiscente del ZH-101 después de completar cada ciclo. Los análisis mostraron que el ZH-101 mantuvo la intensidad de la luminiscencia original. Los autores concluyeron que el MOF fluorescente con Tb^{III} es un potencial compuesto para la detección del ion MnO_4^- y de compuestos nitroaromáticos.

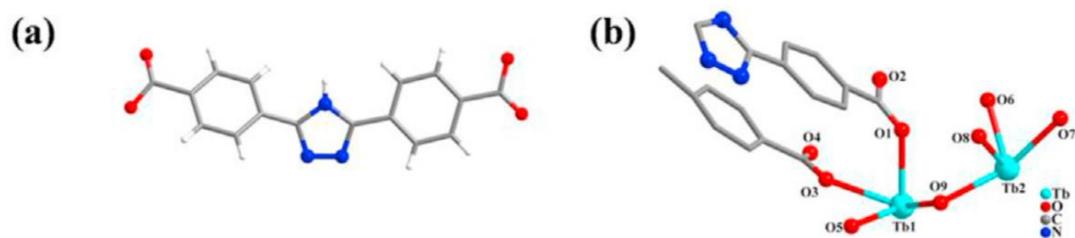


FIGURA 18: (a) Estructura de BTZ. (b) Unidad asimétrica de ZH-101.

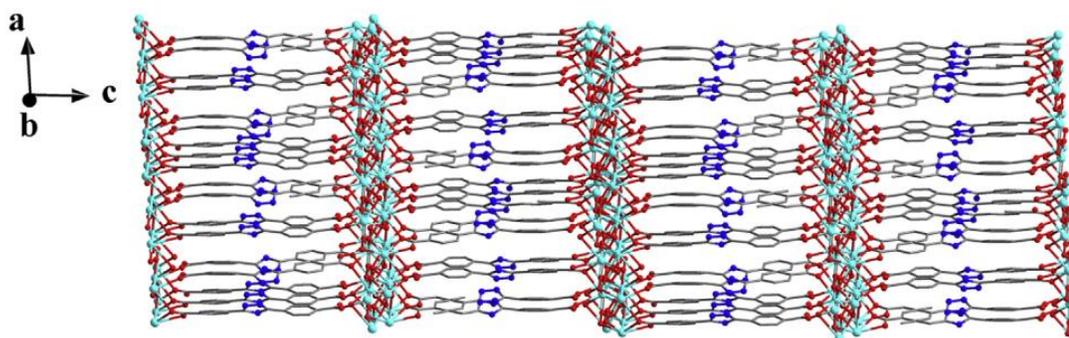


FIGURA 19: Estructura supramolecular extendida del compuesto ZH-101.

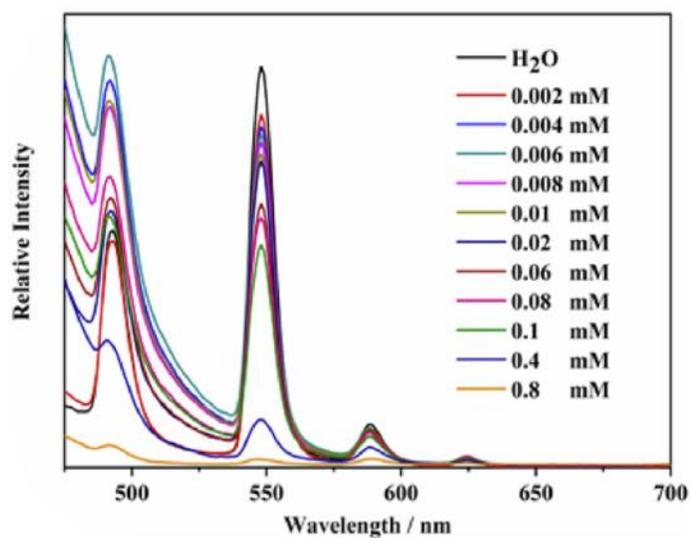


FIGURA 20: Espectro de emisión de ZH-101 disuelto en soluciones acuosas de distintas concentraciones de MnO_4^- .

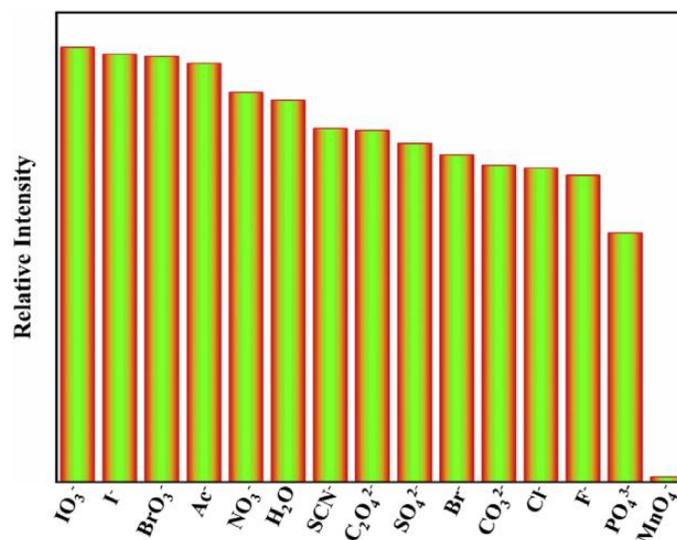


FIGURA 21: Intensidad luminiscente a 548 nm de ZH-101 disuelto en distintas soluciones de aniones (0,01 M).

Los distintos trabajos mencionados evidencian que el interés en la investigación de complejos con ligandos derivados de triazoles se ha mantenido en el tiempo, y sigue siendo de gran actualidad. Por lo tanto, trabajar con ligandos basados en triazoles representa un buen potencial para la síntesis de nuevos materiales luminiscentes en base a lantánidos.

2. HIPOTESIS Y OBJETIVOS

2.1 Hipótesis:

- El uso de 3-amino y 4-amino triazol para formar ligandos del tipo base de Schiff, por condensación con 2,6-piridindicarbaldehído o 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxaldehído, permitirá obtener buenos cromóforos, que tengan el efecto “antena” en los complejos de terbio (III) y disprosio (III).

2.2 Objetivo general:

- Síntesis y caracterización de complejos de terbio (III), disprosio (III) e itrio (III) (blanco óptico).

2.3 Objetivos específicos:

- Sintetizar complejos de terbio (III), disprosio (III) e itrio (III) con ligandos tipo base de Schiff, a partir de una reacción de condensación de una amina primaria (4-amino-4H-1,2,4-triazol, o 3-amino-1H-1,2,4-triazol) y un dialdehído (2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxaldehído o 2,6-piridindicarboxaldehído).

- Caracterizar los complejos mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR).
- Comparar los espectros IR, obtenidos para los complejos basados en terbio (III) con aquellos correspondientes a disprosio (III) e itrio (III).
- Proponer estructuras probables para los complejos obtenidos, basadas en el espectro FTIR.

3. MATERIALES Y EQUIPOS

3.1 Reactivos

- 2,6-piridindimetanol 98%, Sigma Aldrich.
- 2,6-bis(hidroximetil)-p-cresol 95%, Sigma Aldrich.
- Óxido de manganeso (IV) grado técnico.
- Nitrato de itrio (III) hexahidratado 99,8%, Sigma Aldrich.
- Nitrato de terbio (III) pentahidratado 99,9%, Sigma Aldrich.
- Nitrato de disprosio (III) hidratado 99,9% Sigma Aldrich.
- 4-amino-4H-1,2,4-triazol, Sigma Aldrich.
- 3-amino-1H-1,2,4-triazol, Sigma Aldrich.

3.2 Solventes

- Acetonitrilo Anhidro 99,8%, Merck.
- Etanol 99,9%, Merck.
- Cloroformo 99% Sigma Aldrich.
- Metanol 99,8% Anhidro Sigma Aldrich.

3.3 Equipos y Softwares

- Espectrómetro Infrarrojo Perkin Elmer, modelo Spectrum 2, software Spectrum™ 10.
- Espectrofotómetro Infrarrojo Thermo Scientific Nicolet iS5, con accesorio ATR iD5, Rango 4000-400 cm^{-1} .

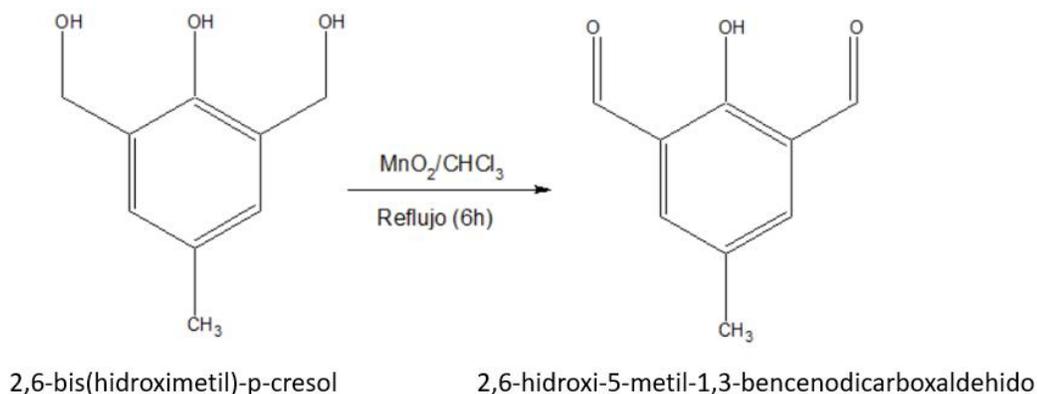
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 Síntesis de precursores

La síntesis de ambos precursores se llevó a cabo mediante la oxidación de un dialcohol (2,6-piridindimetanol y 2,6-bis(hidroximetil)-p-cresol), por medio del método descrito por Papadopoulos *et al*³⁰.

4.1.1 Síntesis de 2,6-piridindicarboxaldehído (CHOCHON)

La síntesis del dicarboxaldehído se realizó a partir de la oxidación de 2,6-piridindimetanol con dióxido de manganeso activado. En un balón de 1L se disolvieron 5,69g de 2,6-piridindimetanol en 250ml de cloroformo con agitación, una vez disuelto se agregaron 60g de dióxido de manganeso (MnO₂), en porciones de 10g, luego se agregaron 250ml más de cloroformo, aplicando reflujo durante 6 horas. Una vez completado el tiempo de reflujo, se dejó enfriar la solución sin quitar la agitación. La solución una vez fría se filtró conservando la solución, la que se llevó a sequedad mediante un rotavapor. Se obtuvo como producto un sólido blanquecino, el cual se dejó en desecadora para eliminar cualquier exceso de solvente.



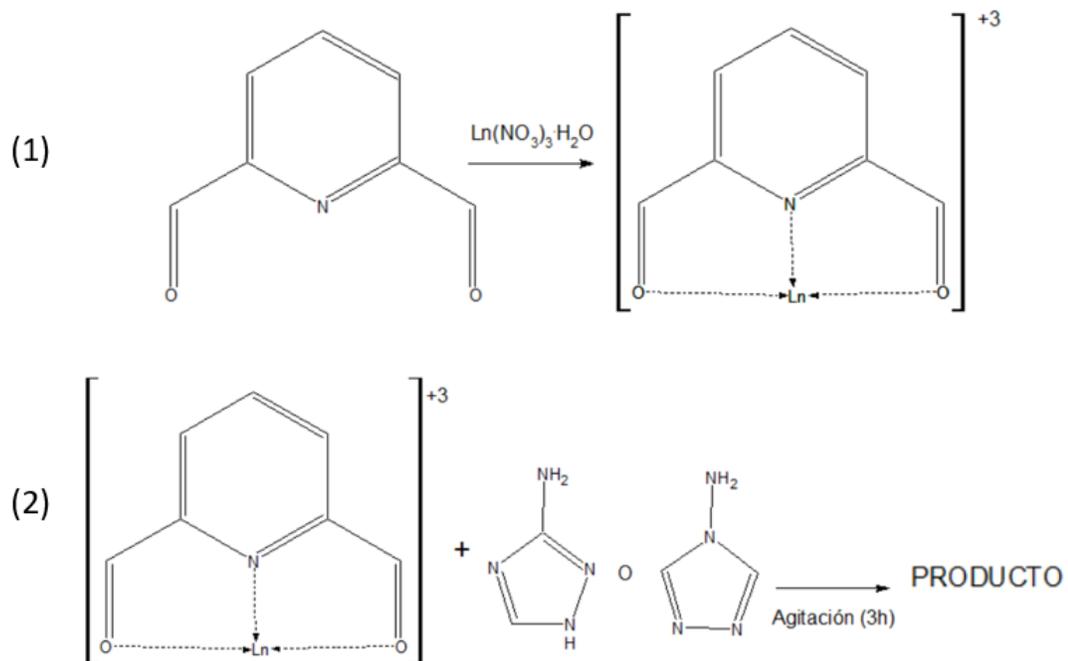
ESQUEMA 3: Síntesis de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxaldehido

4.2 Síntesis de complejos de lantánido (III)

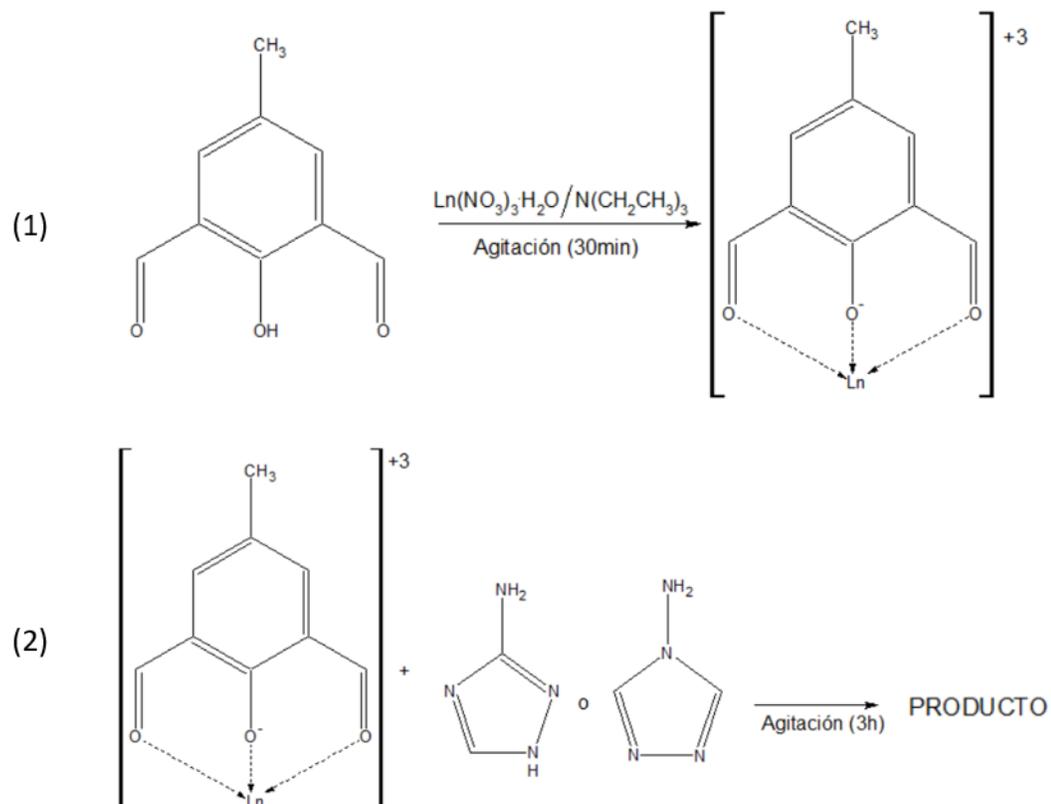
El procedimiento por seguir fue realizado mediante el método “*template*”, donde el ligando es formado in-situ con el ion lantánido. La síntesis de los complejos se realizó generando un ligando tipo base de Schiff, a partir de uno de los precursores previamente sintetizados (*CHOCHO* o *CHOCHON*) y un triazol (4-amino-4H-1,2,4-triazol o 3-amino-1,2,4-triazol), en relación 1:2 respectivamente. El ion lantánido (III) se incorporó como nitrato de lantánido (III). Primeramente, se disolvieron 0,5mmol de 2,6-piridindicarboxaldehido en aproximadamente 5 ml de solvente (metanol o acetonitrilo); en paralelo se disolvió 1 mmol del triazol correspondiente en 5ml de

solvente y 0,5mmol del nitrato de terbio (III) en 5ml de solvente. Posteriormente se dejó reaccionar el dicarboxaldehído previamente disuelto junto con el nitrato de lantánido (III), con agitación durante 30 min. Cuando se utilizó como dicarboxaldehído el “*CHOCHO*” se agregó previamente a los 30 min de reacción 0,139ml de trietilamina, promoviendo la desprotonación del grupo fenol.

Al realizar la mezcla de la solución del dialdehído en forma directa o desprotonada según corresponda, con la solución de sal del lantánido, se estaría formando el complejo aldehydato, descrito en los esquemas 4 y 5 como paso (1). Luego de transcurrido el tiempo requerido, se añadió a la solución el triazol anteriormente disuelto, y se dejó reaccionar durante 3 horas con agitación a temperatura ambiente (Paso 2). Finalmente, la solución obtenida se filtró en el caso de presentar precipitado. Luego el sólido se secó en una desecadora, y fue caracterizado mediante FT-IR. Por el contrario, al no existir precipitado, la solución se guardó en un ambiente fresco y sin luz directa, hasta presentar precipitado. El tiempo en que apareció el precipitado varió entre una semana y un mes, dependiendo de la reacción.



ESQUEMA 4: Síntesis de los complejos de ion lantánido (III), 2,6-piridindicarboxaldehído (CHOCHON) y triazoles. Basado en el método “template”.



ESQUEMA 5: Síntesis de los complejos de ion lantánido (III), 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxaldehído (CHOCHO) y triazoles. Basado en el método “template”.

Para efectos de comparación, los ligandos sin coordinar fueron obtenidos por un método similar, sin usar la correspondiente sal metálica.

4.3 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

El precursor y los complejos sintetizados fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Esto se lleva a cabo mediante la pulverización de una pequeña cantidad de muestra, la cual se mezcla con bromuro de potasio seco (KBr) en un mortero de ágata. De esta mezcla molida, se toma una cantidad suficiente para formar una pastilla compacta, la que luego es introducida en el espectrómetro infrarrojo, para obtener el espectro vibracional del complejo.

Como segundo método de caracterización, se realizaron las medidas para los compuestos puros, usando un espectrofotómetro infrarrojo, con accesorio ATR.

Los espectros registrados permitieron caracterizar las especies obtenidas, a través de las vibraciones de los grupos funcionales que éstas poseen.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización de los precursores:

La síntesis del precursor 2,6-piridindicarboxaldehído ($C_7H_5NO_2$), se realizó mediante el método descrito en el apartado 4.1.1. El compuesto final es un polvo de color blanco amarillento, con un rendimiento de reacción del 42%. El compuesto fue caracterizado mediante espectroscopia infrarroja FT-IR, en la cual fue posible caracterizar los grupos característicos del compuesto.

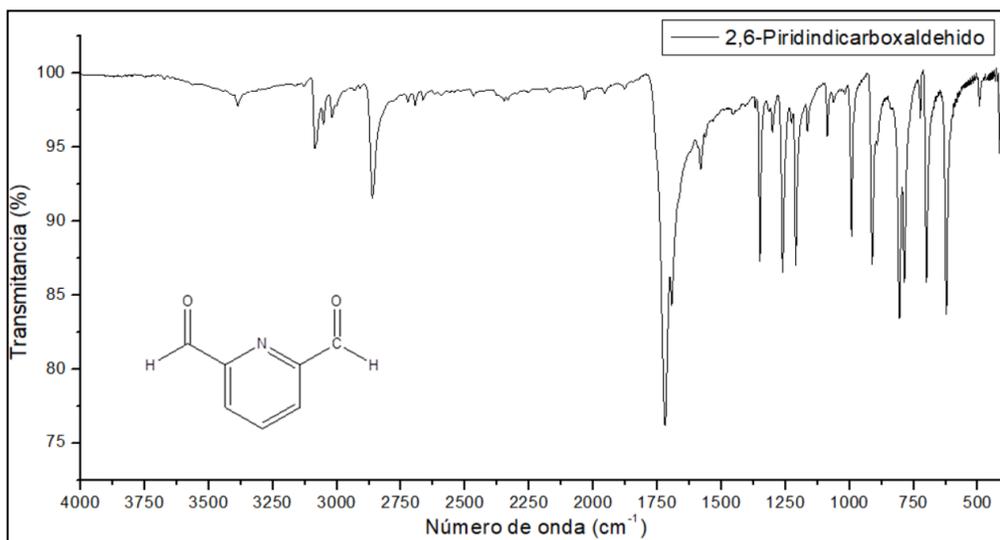


FIGURA 22: Espectro Infrarrojo del precursor 2,6-piridindicarboxaldehído

Al analizar el espectro infrarrojo de esta molécula (FIGURA 22), queremos ratificar que se ha realizado exitosamente la oxidación del 2,6-piridindimetanol, siendo así nos fijamos que no se observa ninguna señal en la zona de los 3000 cm^{-1} lo que indica que no hay presencia del grupo hidroxilo. Sumando a esto la presencia de la banda ubicada en 1714 cm^{-1} característica del grupo aldehído. Esta se encuentra acompañada de una señal aguda en la zona de los 2871 cm^{-1} , correspondiendo a la vibración C-H del grupo aldehído. Confirmamos que la reacción fue realizada con éxito. En 1574 cm^{-1} , se encuentra la banda característica del estiramiento C=N de la piridina.

La síntesis del precursor 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxaldehído ($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$), se realizó mediante el método descrito en el apartado 4.1.2. El compuesto final es un polvo de color amarillento. Caracterizado posteriormente por espectroscopia infrarroja FT-IR, en la cual fue posible caracterizar los grupos característicos del compuesto, comparándola posteriormente con el espectro del compuesto comercial (Sigma-Aldrich).

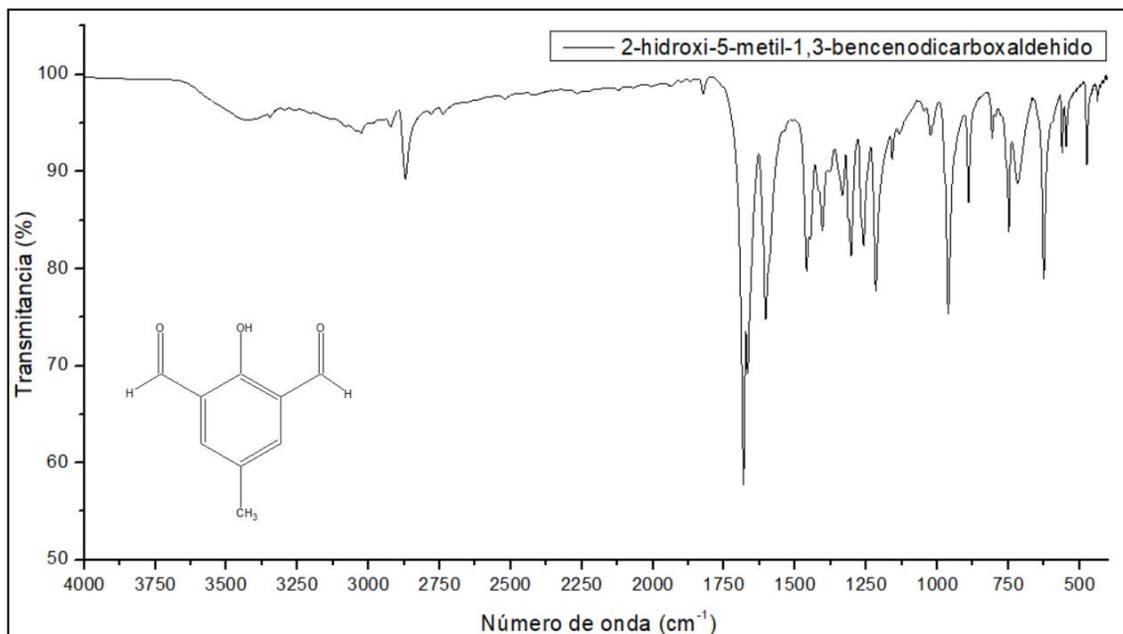


FIGURA 23: Espectro infrarrojo del 2-hidroxi-5-metil-1,3-benzenodicarboxaldehido

Al analizar el espectro (FIGURA 23), es posible observar una señal ancha y de intensidad baja en la zona de los 3433 cm^{-1} , correspondiendo a las vibraciones del grupo O-H del fenol. Mientras que una señal aguda y de baja intensidad en la zona de los 2923 cm^{-1} corresponde a las vibraciones C-H del sustituyente metilo. Esta se encuentra acompañada de una señal aguda y de mayor intensidad en la zona de los 2871 cm^{-1} , correspondiendo a la vibración C-H del grupo aldehído. Finalmente, la señal que corrobora la oxidación del compuesto es la que se encuentra en la zona de 1680 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de los grupos C=O del aldehído.

Los triazoles también fueron caracterizados mediante espectroscopia FT-IR. A continuación, se muestran ambos espectros (FIGURA 24 Y 25). En ambos, la señal de relevancia es la que se encuentra alrededor de los 3420 y 3320 cm^{-1} , las cuales corresponden a las vibraciones N-H del grupo amino primario, ya que la desaparición de estas en los espectros de los complejos sintetizados será un indicativo de que existe formación del grupo imina. El resto de las señales de cada triazol se encuentran detallados en la

TABLA 3 y

TABLA 4. Ambos espectros fueron posteriormente comparados con los espectros de los compuestos comerciales (Sigma Aldrich), y resultaron ser idénticos.

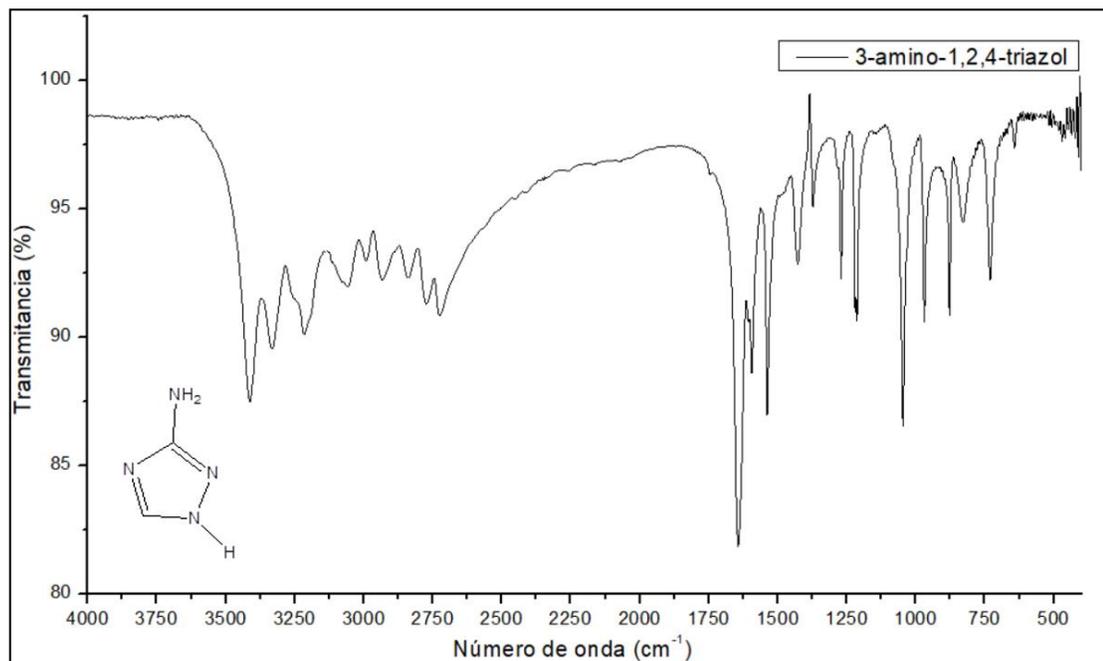


FIGURA 24: Espectro infrarrojo del precursor 3-amino-1H-1,2,4-triazol

TABLA 3: Bandas características del 3-amino-1H-1,2,4-triazol

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Vibración	Fragmento	Intensidad
3420 y 3320	υ N-H	Amina primaria	Media
3200	υ N-H	Amina secundaria	Media
3000	υ C-H	Triazol	Media
1640	υ C=N	Triazol	Fuerte

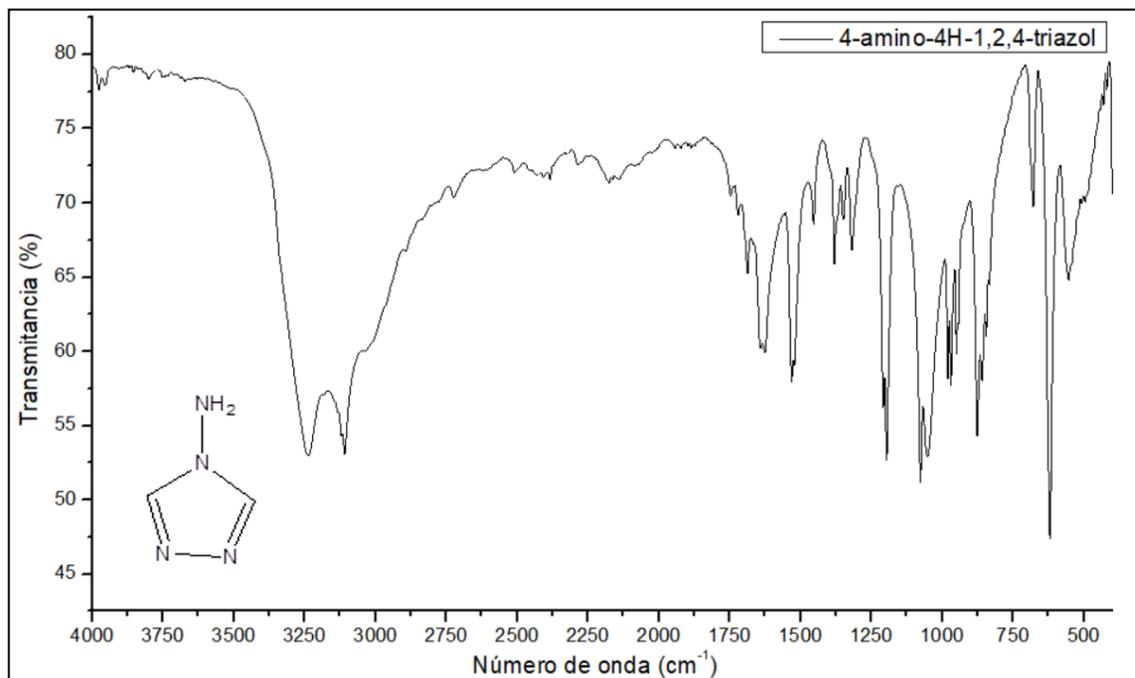


FIGURA 25: Espectro infrarrojo del precursor 4-amino-4H-1,2,4-triazol

TABLA 4: bandas características del 4-amino-4H-1,2,4-triazol

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Vibración	Fragmento	Intensidad
3240	ν N-H	Amina primaria	Fuerte
3100	ν N-H	Amina primaria	Fuerte
1640	ν C=N	Triazol	Media

Una notoria diferencia en los espectros se debe al tipo de amina presente en cada estructura. El 4-amino-4H-1,2,4-triazol, solo presenta amina primaria la cual muestra dos bandas de estiramiento N-H, correspondientes a estiramientos simétrico y asimétrico, mientras que el 3-amino-1H-1,2,4-

triazol tiene además una amina secundaria, la cual presenta una banda de estiramiento N-H.

5.2 Caracterización de complejos de lantánido (III)

A partir de los precursores detallados anteriormente, se obtuvieron siete complejos, variando en ellos el nitrato de lantánido y el medio de reacción empleado. Estos complejos fueron agrupados según el ligando coordinado al ion lantánido (III)

5.2.1. Caracterización de los complejos de lantánido (III) basados en 2,6-piridindicarboxaldehido y 3-amino-1H-1,2,4-triazol (L¹-H₂)

En el siguiente espectro infrarrojo, se encuentra caracterizado el complejo de terbio (III) a partir de los precursores *2,6-piridindicarboxaldehido* y *3-amino-1H-1,2,4-triazol*. Correspondería al ligando *N,N'-{piridin-2,6-diildi[(Z)metililideno]}bis(1H-1,2,4-triazol-3-amina)*, abreviado como “L¹-H₂”. En la TABLA 5, se encuentra detallado el medio de reacción.

TABLA 5: Complejos sintetizados a partir de 2,6-piridindicarboxaldehido y 3-amino-1H-1,2,4-triazol.

Nitrato de lantánido (III)	solvente	Espectro infrarrojo	Abreviatura
Terbio	Acetonitrilo	KBr y ATR	Tb ^{III} -L ¹ -H ₂
Itrio	Acetonitrilo	KBr y ATR	Y ^{III} -L ¹ -H ₂
Disproseo	Acetonitrilo	KBr y ATR	Dy ^{III} -L ¹ -H ₂
-	Acetonitrilo	KBr	L ¹ -H ₂

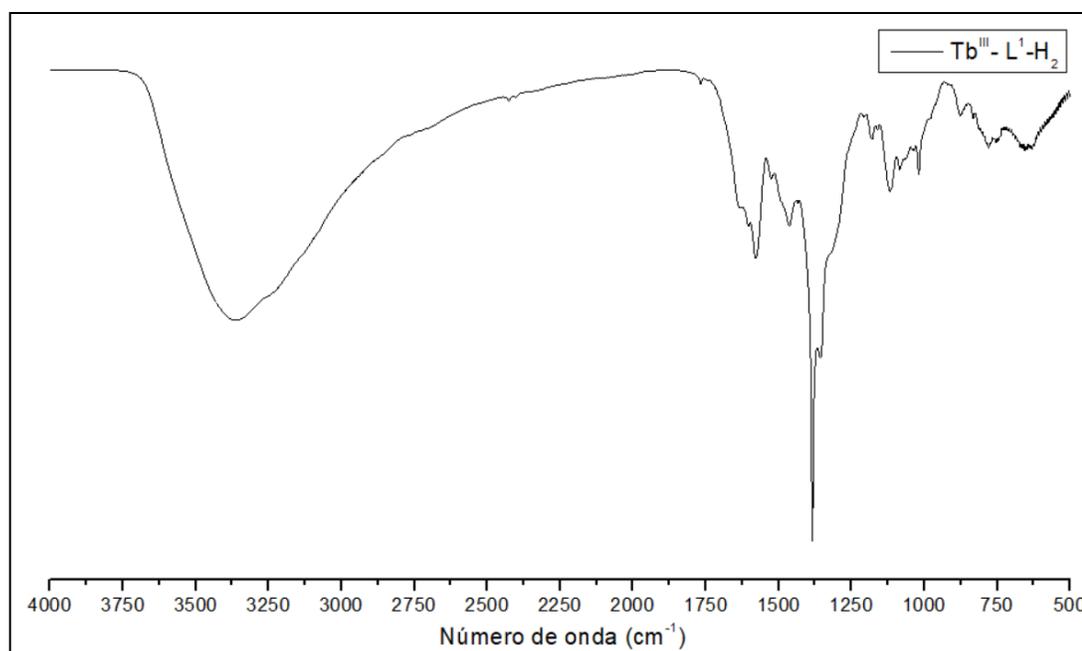


FIGURA 26: Espectro infrarrojo (KBr) del complejo de terbio (III) con el ligando L¹-H₂.

En el espectro (FIGURA 26), es posible observar en la zona de los 3200 cm⁻¹ una banda ancha, la que puede contener vibraciones de agua coordinada, agua de cristalización y/o humedad. La banda característica del grupo carbonilo del aldehído presente en el precursor en la zona de los 1710 cm⁻¹

desaparece. La banda del grupo imino, está solapada con una banda debido al estiramiento C=C del sistema aromático. En la zona de los 1385 cm^{-1} aparece una banda correspondiente al nitrato iónico. Esto podría deberse al hecho que se usó bromuro de potasio (KBr) en la preparación de la pastilla utilizada para el registro en modo absorbancia. Las bandas en 1490 cm^{-1} y 1280 cm^{-1} , las cuales se encuentran con una diferencia en los valores de sus máximos de 210 cm^{-1} , indicarían la presencia de nitratos bidentados.

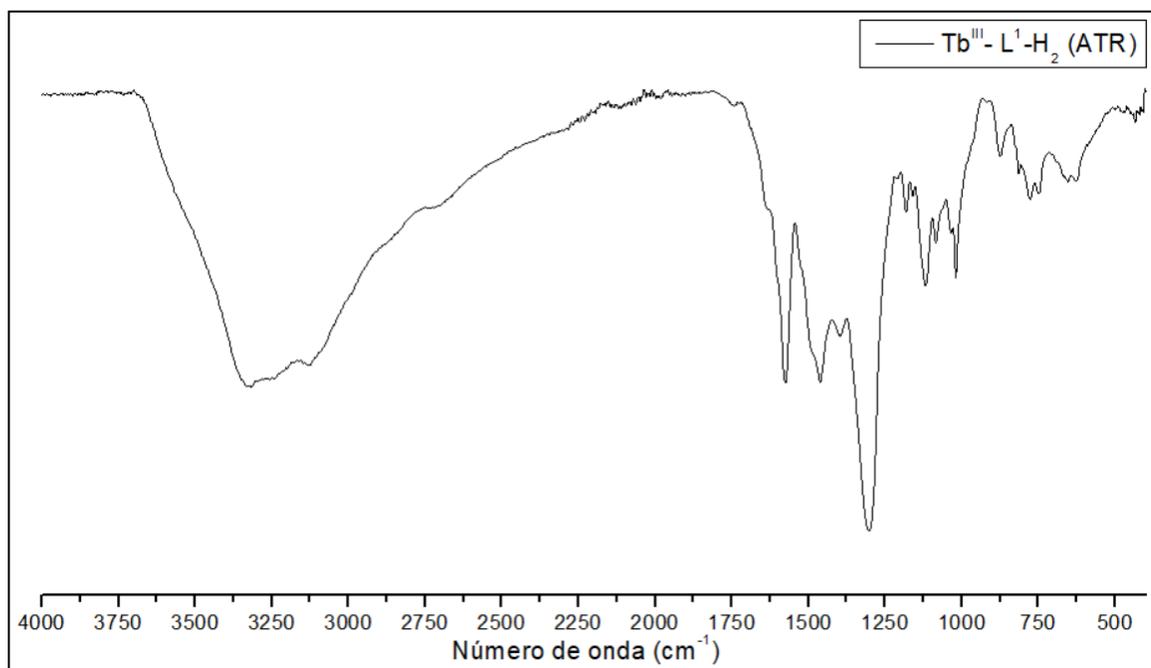


FIGURA 27: Espectro infrarrojo (ATR) del complejo de terbio (III) con el ligando L¹-H₂.

En la FIGURA 27, se encuentra el espectro del complejo de terbio (III) y el ligando L¹-H₂, mismo complejo caracterizado anteriormente, ahora realizado con un espectrofotómetro con el accesorio ATR. Ambos espectros muestran las mismas bandas características. Sin embargo, la banda en 1385 cm⁻¹ desaparece en este último espectro, lo que indica que el producto formado presenta nitratos en la primera esfera de coordinación del Tb^{III}. Por el contrario, las bandas en 1490 y 1280 cm⁻¹, las cuales indican la presencia de nitratos bidentados, también están presentes en este espectro, pero con mayor intensidad. La menor intensidad observada en el primer espectro se debe a que el intercambio iónico, que se produce entre el ion nitrato (NO₃⁻) y el ion bromuro (Br⁻), no es completo en el caso cuando se utiliza la pastilla de KBr para el registro del espectro. Esto explica, que en el espectro infrarrojo realizado con KBr se observen no solo la banda del nitrato iónico, sino también, las dos bandas que indican la presencia de los nitratos bidentados. En tanto, en el espectro infrarrojo ATR, solo se observan las bandas de los nitratos bidentados. La comparación de ambos espectros se encuentra a continuación (FIGURA 28).

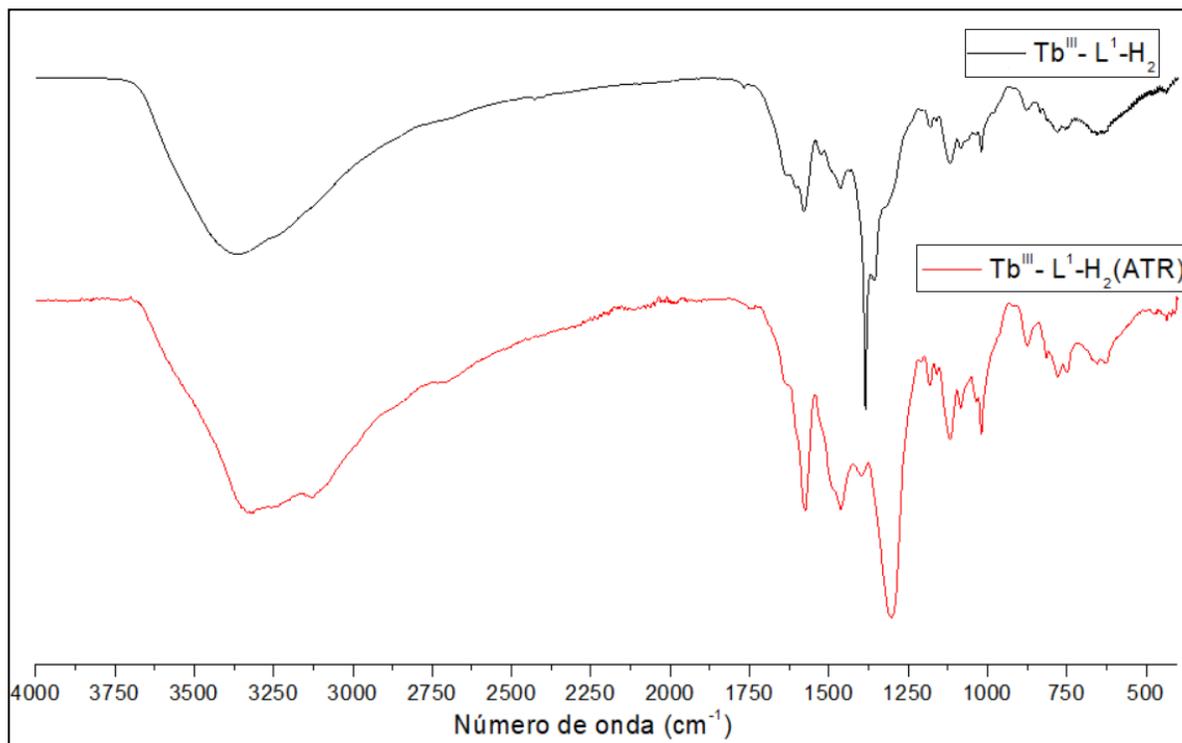


FIGURA 28: Espectro infrarrojo del complejo de terbio (III) con el ligando L^1-H_2 mediante pastilla KBr (línea negra) y en modo ATR (línea roja).

Para el complejo de itrio (III) y el ligando L^1-H_2 se realizó espectroscopia infrarroja mediante pastilla de KBr y en modo ATR. Ambos espectros resultaron ser superponibles con los respectivos espectros del complejo de Tb^{III} , anteriormente analizados. Esto indica que ambas estructuras, independiente de la sal usada son totalmente idénticas (FIGURA 29 y 30).

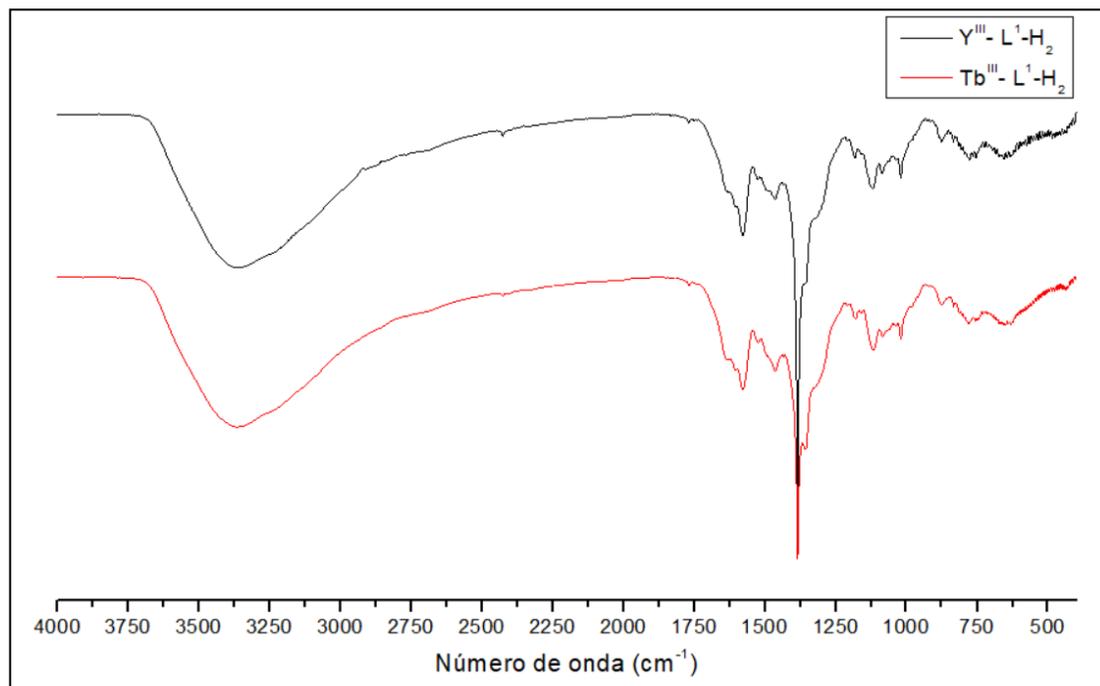


FIGURA 29: Espectro infrarrojo del complejo de terbio (III) con el ligando L¹-H₂ (línea roja) y del complejo de itrio (III) y el ligando L¹-H₂ (línea negra) mediante pastilla de KBr

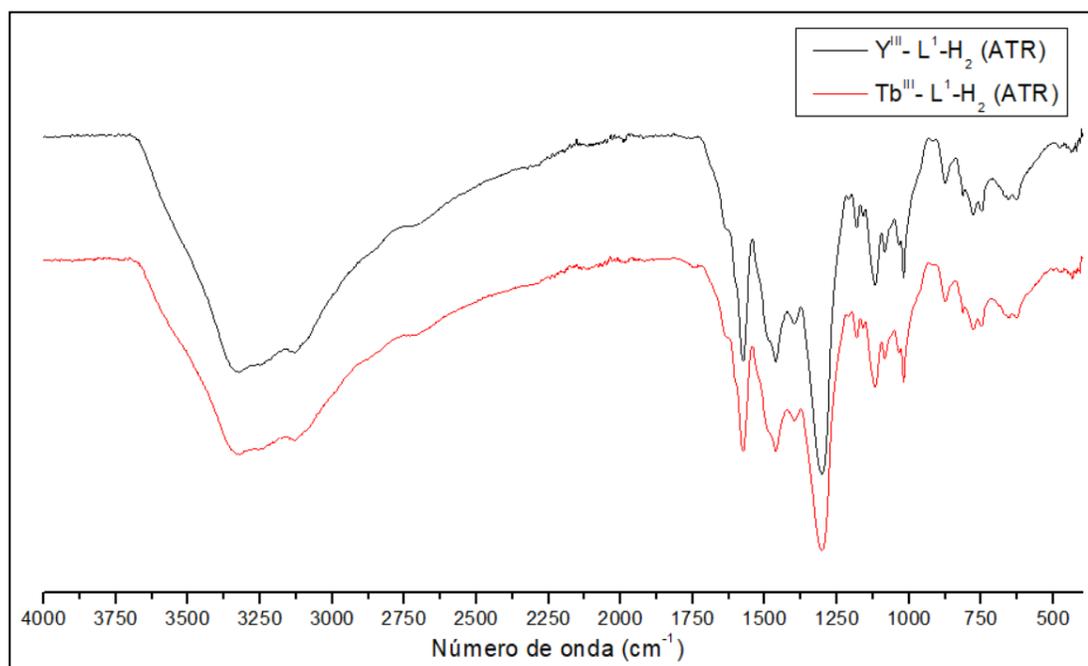


FIGURA 30: Espectro infrarrojo del complejo de terbio (III) y el ligando L¹-H₂ (línea roja) y del complejo de itrio (III) y el ligando L¹-H₂ (línea negra) mediante modo ATR.

Por otro lado, se realizó el espectro del ligando L¹-H₂, para comparar con el espectro del complejo correspondiente y verificar la coordinación del ligando al ion lantánido (III). Así, se comparó el espectro del ligando con el espectro del complejo de Tb^{III} (FIGURA 31), el cual fue tomado de manera arbitraria, ya que, los espectros de ambos lantánidos (III) (terbio (III) y disprosio (III)) son iguales. Al realizar el análisis del espectro del ligando (línea roja), se observa que las señales que indican la formación del ligando se encuentran presentes. La señal en la zona de los 1710 cm⁻¹, característica del grupo aldehído desaparece. Sin embargo, la señal en 1385 cm⁻¹ característica del nitrato iónico no se encuentra presente en el espectro del ligando, aun cuando ambos fueron hechos utilizando pastillas de KBr. Esta comparación corrobora una vez más que el ligando secundario nitrato se encuentra coordinado al lantánido (III).

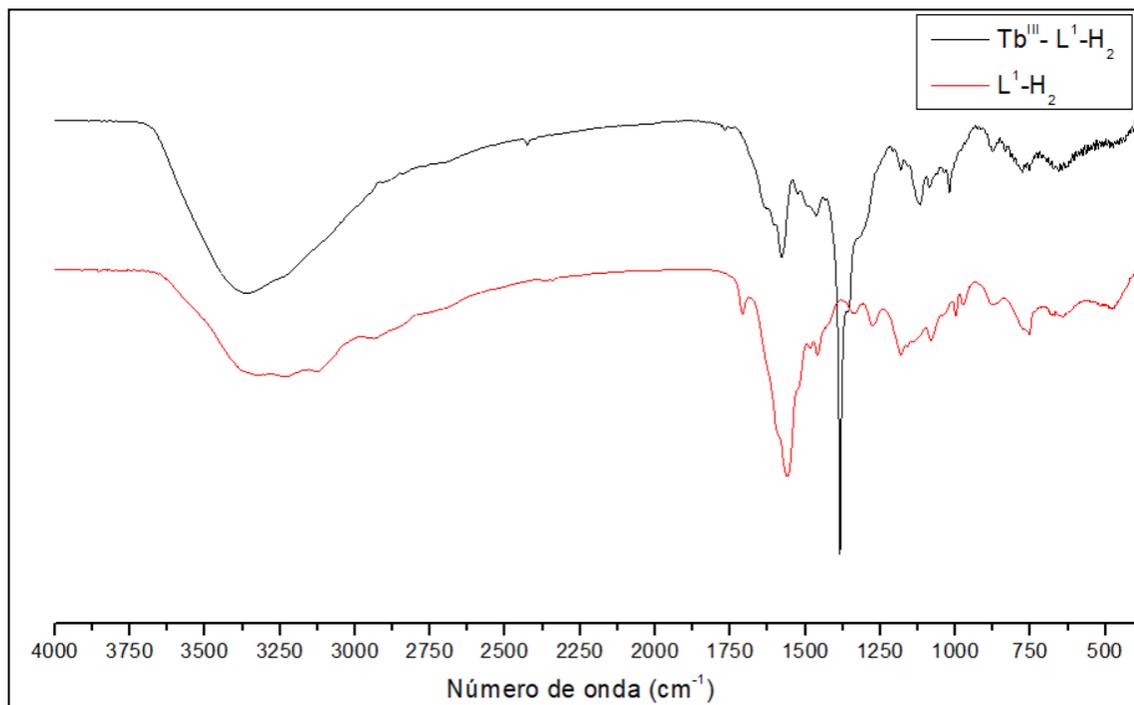


FIGURA 31: Espectro infrarrojo (KBr) del complejo de Tb^{III} con el ligando L¹-H₂ (línea negra) y el ligando L¹-H₂.

5.2.2. Caracterización de los complejos de lantánido (III) a base de 2,6-piridindicarboxaldehído y 4-amino-1,2,4-triazol (L^2)

A continuación, se encuentra la caracterización por espectroscopia infrarroja del complejo de Y^{III} , obtenido a partir de los precursores 2,6-piridindicarboxaldehído y 4-amino-1,2,4-triazol, junto con el espectro infrarrojo del ligando, sin coordinar al ion lantánido (III).

TABLA 6: Complejos sintetizados a partir de 2,6-piridindicarboxaldehído y 4-amino-1,2,4-triazol

Nitrato de lantánido (III)	Solvente	Espectro infrarrojo	Abreviatura
Itrio	Metanol	ATR	$Y^{III}-L^2$

La FIGURA 32 muestra la comparación del espectro del ligando L^2 y del producto de la reacción “template” (en presencia del ión itrio (III)). A diferencia de los compuestos cuyos espectros se analizaron en la sección 5.2.1, el espectro de la FIGURA 32 muestra que el compuesto aislado no corresponde al complejo de itrio (III). Esto se hace evidente ya que, el espectro del ligando sin coordinar y del producto aislado de la reacción hecha en presencia del ion itrio (III) son idénticos. Esto permite concluir que en ambas reacciones se aisló sólo el ligando L^2 . Esta diferencia, en cuanto a los productos aislados, se atribuye al hecho que la reacción fue hecha en metanol,

a diferencia de las de la sección anterior. Todos los espectros analizados en la sección 5.2.1 corresponden a productos obtenidos en acetonitrilo. Esto demuestra la importancia del solvente usado en una reacción “template”.

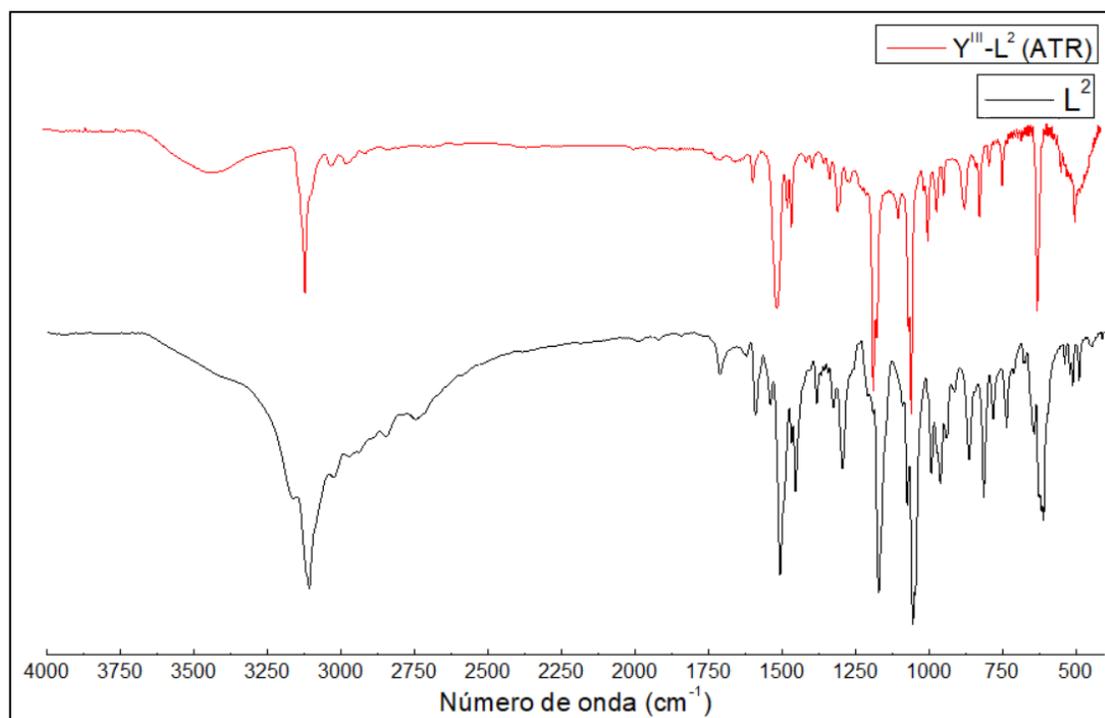


FIGURA 32: Espectro infrarrojo del complejo de Y^{III} y el ligando L^2 (línea roja) y el ligando L^2 (línea negra).

5.2.3. Caracterización de los complejos de lantánido (III) a base de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxaldehido y 3-amino-1H-1,2,4-triazol (L³-H₃)

A continuación, se encuentra el análisis de los espectros infrarrojo de los complejos de lantánido (III) obtenidos a partir de los precursores *2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxaldehido* y *3-amino-1H-1,2,4-triazol*. Estos corresponderían a los complejos en los cuales el ion lantánido estaría coordinado al ligando *4-metil-2,6-bis[(Z)-(1H-1,2,4-triazol-3-ilimino) metil] fenol*, abreviado como “L³-H₃”. En la TABLA 7, se encuentran los detalles del medio de reacción y del equipo de espectroscopia infrarroja utilizado en cada uno de los complejos sintetizados.

TABLA 7: Complejos sintetizados a partir de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxaldehido y 3-amino-1H-1,2,4-triazol.

Nitrato de lantánido (III)	Solvente	Espectro infrarrojo	Abreviatura
Disproso (III)	Acetonitrilo	ATR	Dy ^{III} -L ³ -H ₃
Itrio (III)	Acetonitrilo	KBr	Y ^{III} -L ³ -H ₃
Terbio (III)	Acetonitrilo	ATR	Tb ^{III} -L ³ -H ₃

Los espectros obtenidos para los complejos en base al ion disprosio (III) y terbio (III), son idénticos (FIGURA 33). Esto indica que los ligandos formados son los mismos. Comenzando desde los números de onda mayores, se observa una banda ancha centrada en los 3200 cm^{-1} , la cual puede contener las vibraciones de agua coordinada, agua de cristalización y/o humedad. La no existencia de la banda en la zona de los 1710 cm^{-1} (correspondiente a la vibración del aldehído), junto con la aparición de una banda en 1632 cm^{-1} , propia de las vibraciones del grupo imino, indican la formación del ligando. No se presenta banda en 1380 cm^{-1} que indique la presencia de nitrato iónico, ya que el espectro fue tomado en modo ATR. Tampoco se estaría en presencia de un ion nitrato que actúe como contra-ion. Sin embargo, se observan bandas en 1538 y en 1304 cm^{-1} , las que se encuentran a una distancia mayor a 200 cm^{-1} , indicando la presencia de ligandos nitrato, coordinados en modo bidentado³¹. Finalmente, la presencia de la banda de absorción en 1226 cm^{-1} corresponde a la vibración C-O del grupo fenoxo del ligando.

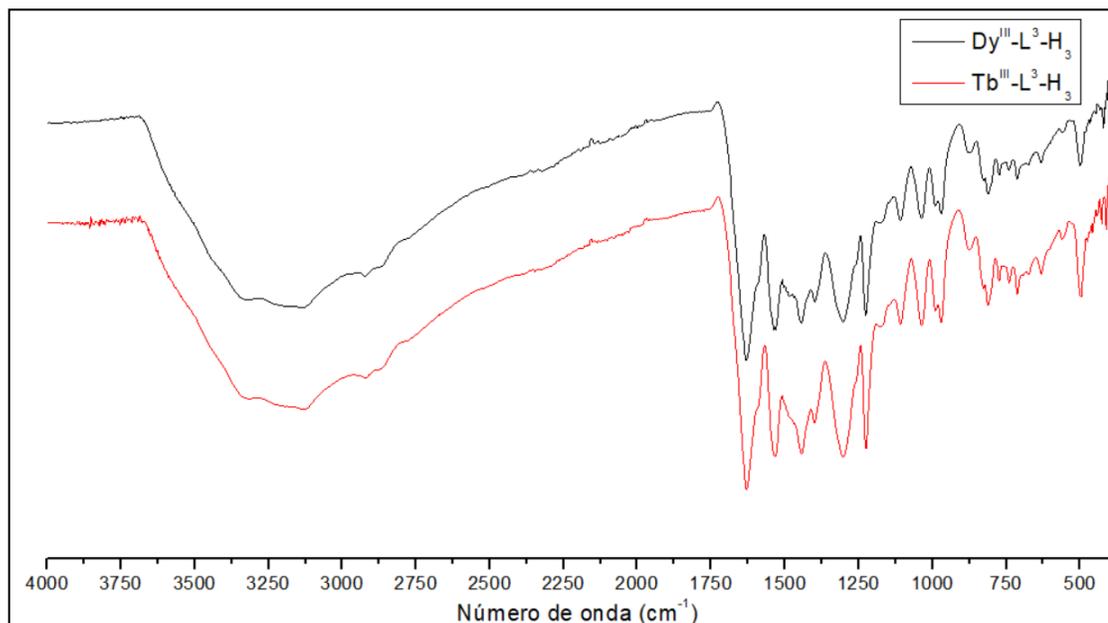


FIGURA 33: Espectros infrarrojo del complejo de disprosio (III) con ligando L^3-H_3 (línea negra) y el complejo de terbio (III) con ligando L^3-H_3 (línea roja).

A continuación, se analiza el espectro correspondiente al producto obtenido con nitrato de itrio (III) y el ligando L^3-H_3 . Comenzando desde la izquierda en el espectro infrarrojo (FIGURA 34), se observa en la zona de los 3449 cm^{-1} una banda ancha, la cual indica nuevamente agua coordinada y posible agua de coordinación, además de la vibración del grupo amino secundario del triazol. En los 2900 cm^{-1} se encuentra la banda correspondiente a la vibración del metilo del precursor dicarboxaldehído. En 1637 cm^{-1} aparece la banda correspondiente a la vibración del enlace $C=N$, indicando la formación del enlace imínico. En 1385 cm^{-1} se encuentra una señal atribuida a un nitrato

iónico. Esta señal está asociada a un intercambio iónico entre los nitratos de la primera esfera de coordinación y el ion bromuro del KBr, usado en la preparación de la pastilla. Por otra parte, las bandas en 1533 y 1320 cm^{-1} , las cuales se encuentran con una diferencia de 210 cm^{-1} , indicarían nitratos bidentados en la primera esfera de coordinación del itrio (III). Por último, se observa una banda en 1230 cm^{-1} correspondiente a la vibración C-O del grupo fenoxo del ligando

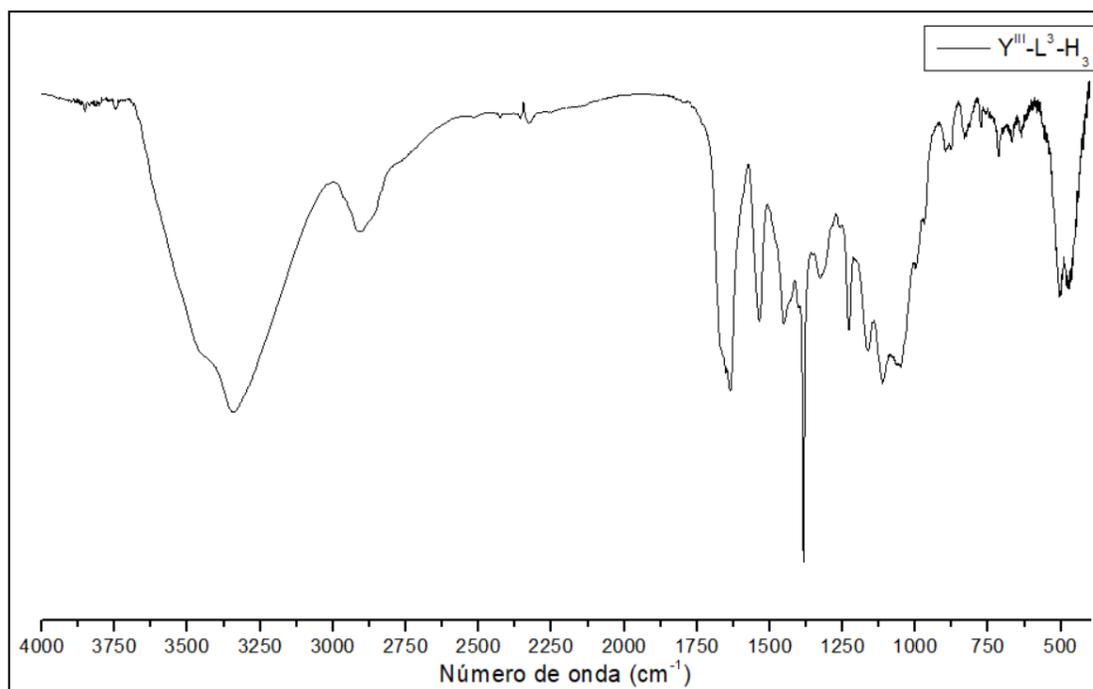


FIGURA 34: Espectro infrarrojo (KBr) del complejo de itrio (III) con el ligando L³-H₃.

5.2.4. Caracterización de los complejos de lantánido (III) basados en 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxaldehido y 4-amino-4H-1,2,4-triazol (L⁴-H)

A continuación, se encuentra el análisis de los espectros infrarrojo de los complejos de lantánido (III), obtenidos a partir de los precursores *2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxaldehido* y *4-amino-4H-1,2,4-triazol*. Los complejos tendrían como ligando al *4-metil-2,6-bis [(Z)-(4H-1,2,4-triazol-4-ilimino) metil] fenol*, abreviado como “L⁴-H”. En la TABLA 8, se encuentran los detalles del medio de reacción y del medio utilizado para obtener el espectro infrarrojo, utilizado en cada uno de los complejos sintetizados.

TABLA 8: Complejos sintetizados a partir de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxaldehido y 4-amino-4H-1,2,4-triazol.

Nitrato de lantánido (III)	Solvente	Espectro infrarrojo	Abreviatura
Terbio (III)	Metanol	ATR	Tb ^{III} -L ⁴ -H
Disprosio (III)	Metanol	ATR	Dy ^{III} -L ⁴ -H

En el espectro de la FIGURA 35, se observa que ambos complejos presentan un espectro infrarrojo idéntico, independiente de la sal utilizada (nitrato de disprosio (III) o terbio (III)). En la zona de los 3125 cm⁻¹ se observa una señal aguda, la cual correspondería a la vibración =C-H del triazol presente en el

ligando, y formando el compuesto de coordinación. En la FIGURA 35 se hace la comparación entre el espectro del complejo y el ligando sin coordinar. En los 3030 cm^{-1} se observa la banda de estiramiento del C-H aromático. Bajo los 3000 cm^{-1} , en los 2946 y 2925 cm^{-1} se observan las bandas de las vibraciones C-H del grupo metilo. La señal en los 1710 cm^{-1} del grupo carbonilo del precursor dicarboxaldehido desaparece; esto junto con la aparición de la señal en 1622 cm^{-1} correspondiente a la vibración del C=N del grupo imino, indicaría la formación del ligando. Las bandas en 1493 y 1304 cm^{-1} , con una diferencia de 189 cm^{-1} dejan en evidencia la existencia de nitrato bidentado. Por último, la banda de absorción en 1238 cm^{-1} indica la vibración del grupo C-O del grupo fenoxo del ligando.

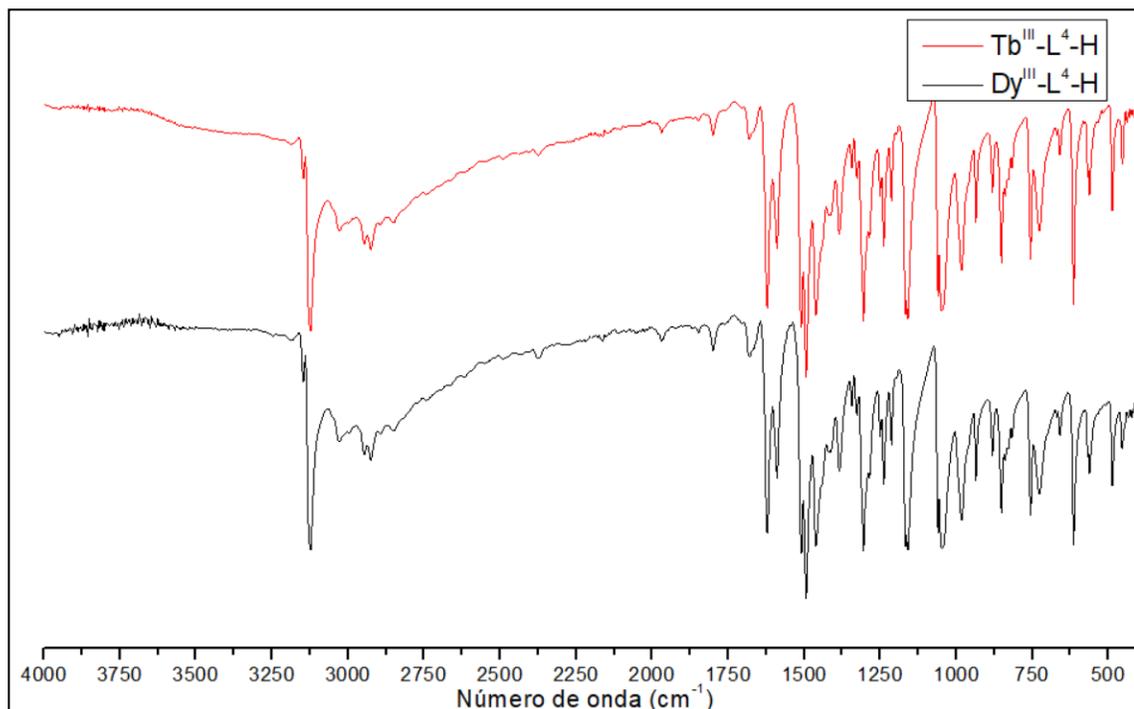


FIGURA 35: Espectros infrarrojo (ATR) del complejo de disprosio (III) con ligando L4-H (línea negra), y el complejo de terbio (III) con ligando L4-H (línea roja).

En el espectro infrarrojo (FIGURA 36), se comparan las bandas del complejo de $Tb^{III}-L^4-H$ (descrito anteriormente) y el ligando L^4-H . Se puede observar en el espectro del ligando (línea roja) que la señal en 1710 cm^{-1} , característica del grupo aldehído no se encuentra presente. Sumado a esto, se observa una señal en 1625 cm^{-1} la cual corresponde a la vibración $C=N$ del imino. Se corrobora así la formación del ligando.

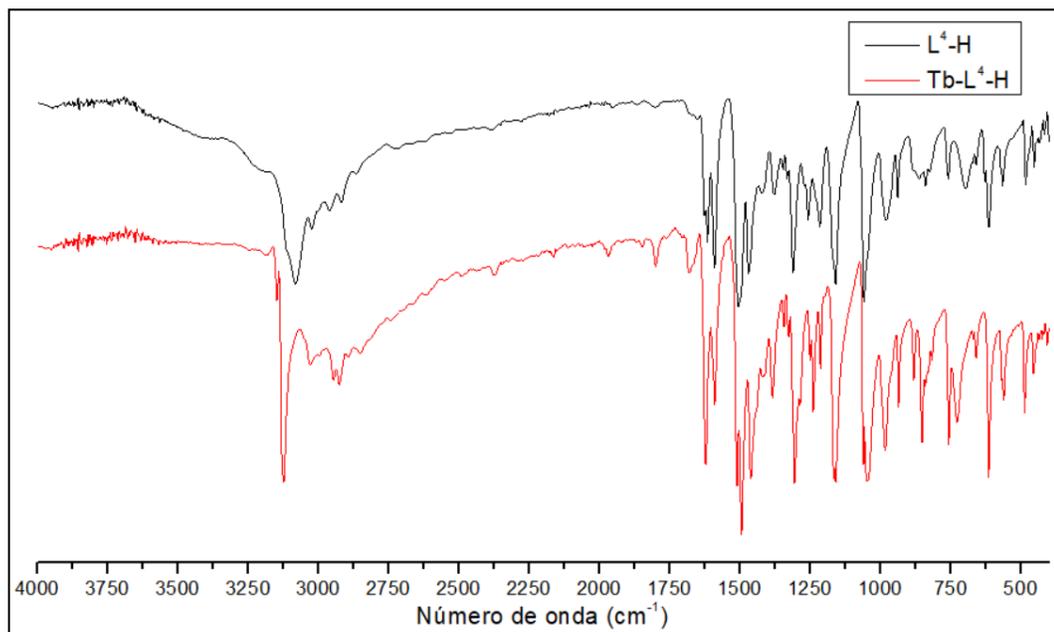


FIGURA 36: Espectro del complejo de TbIII - L⁴-H (línea negra) y el ligando L⁴-H (línea roja).

5.3 Estructuras Propuestas.

A partir de los espectros analizados de la sección 5.2. se proponen tres probables estructuras para los complejos. Para el caso de los complejos con ligandos basados en 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxaldehído y 1,2,4-triazoles ($L^3\text{-H}_3$ y $L^4\text{-H}$) se plantea un complejo mononuclear (FIGURA 37a) y un complejo dinuclear (FIGURA 37b). En ambas estructuras el ligando coordinaría de forma bidentada, actuando como sitios de unión uno de los átomos de nitrógeno de los grupos imino, y el oxígeno procedente del grupo fenoxo. Para el complejo mononuclear, el ion lantánido (III) se encontraría nonacoordinado. La primera esfera de coordinación se completaría con dos nitratos bidentados y tres moléculas de agua monodentadas, los que actuarían como ligandos auxiliares. Por otra parte, el complejo binuclear tendría ambos centros lantánidos (III) octacoordinados, encontrándose en su primera esfera de coordinación como ligandos auxiliares, dos nitratos bidentados y dos moléculas de agua monodentadas. Mientras que el ligando se encuentra coordinado a ambos centros de lantánido (III), estando el átomo de oxígeno proveniente del fenoxo, coordinado a ambos centros de lantánido (III). No obstante, esta última estructura propuesta, debido a impedimentos estéricos, sería muy poco probable.

En cuanto a los complejos con ligandos basados en 2,6-piridindicarboxaldehído y 1,2,4-triazoles (L^1-H_2 y L^2), se propone una estructura mononuclear (FIGURA 37c). El centro de lantánido (III), presentaría número de coordinación nueve. El ligando coordinaría de forma tridentada, siendo los sitios de unión los nitrógenos de los grupos imino y el nitrógeno de la piridina. La primera esfera de coordinación se completaría con tres nitratos bidentados.

Para todas las estructuras propuestas, los 1,2,4-triazoles no coordinarían directamente al centro lantánido (III). Sin embargo, estarían presentes en el ligando y se espera que actuaran como cromóforos, sensibilizando al centro lantánido (III).

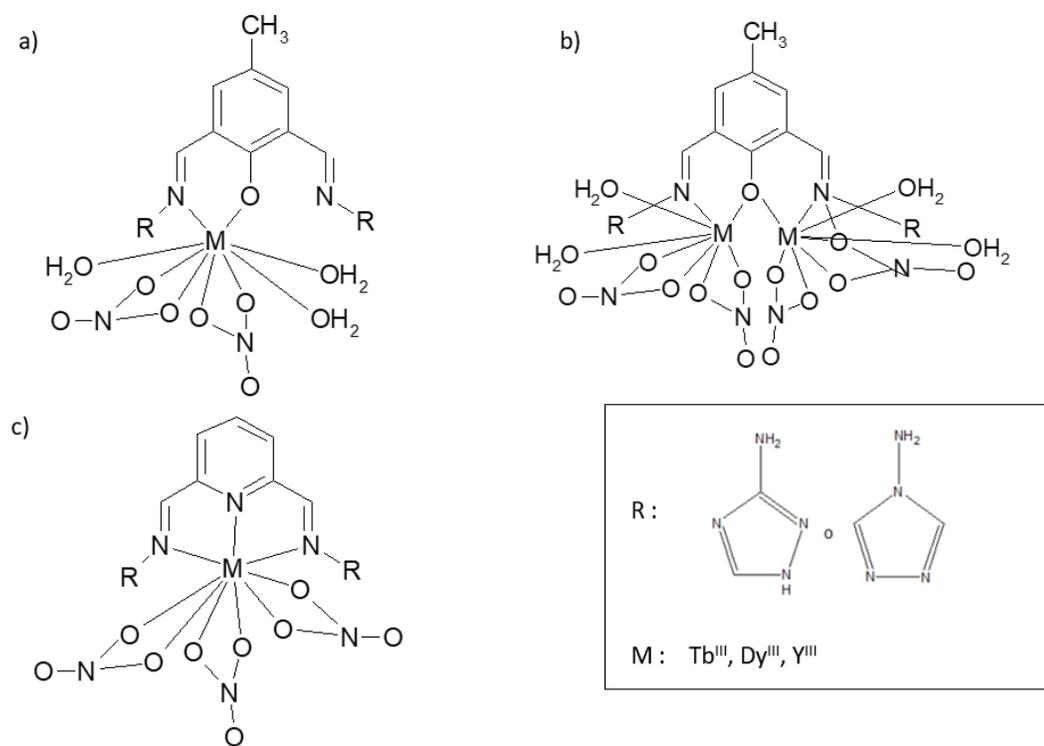


FIGURA 37: Estructuras propuestas para los complejos con ligandos basados en a) o b) 2-hidroxi-5-metil-1,3-benzenodicaldehído y 1,2,4-triazoles ($L^3\text{-H}_3$ y $L^4\text{-H}$) y c) 2,6-piridindicaldehído y 1,2,4-triazoles ($L^1\text{-H}_2$ y L^2).

Cabe destacar que estas estructuras son solo propuestas basadas en análisis de espectroscopia infrarroja, por lo tanto, solo son estructuras probables. Se deben obtener monocristales de los complejos, para realizar difracción de rayos-X, y así conocer la verdadera estructura de los compuestos obtenidos para proceder en un futuro cercano al estudio de sus propiedades fotofísicas.

6. CONCLUSIONES

La revisión bibliográfica realizada demostró el interés de la comunidad científica por investigar las propiedades fotofísicas de compuestos de coordinación con ligandos que contengan unidades triazol. El presente trabajo aporta nuevos compuestos en esta área de investigación.

En este trabajo de tesis se sintetizaron complejos, basados en Tb^{III}, Dy^{III} e Y^{III} con ligandos tipo base de Schiff, mediante el método “template”. Los ligandos fueron sintetizados por condensación de un dicarboxaldehído (2,6-piridindicarboxaldehído o 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxaldehído) y una amina primaria (3-amino-1H-1,2,4-triazol o 4-amino-1,2,4-triazol). La importancia del solvente utilizado en la aislación de los complejos resultó ser crucial en la obtención de algunos compuestos.

Mediante espectroscopia infrarroja se corroboró la formación del enlace imino, característico de los ligandos tipo base de Schiff, y la complejación de estos con los iones lantánido (III).

La presencia de ligandos secundarios nitrato, enlazados al ion metálico central en forma bidentada, también fue detectada por espectroscopia infrarroja.

La comparación de espectros infrarrojo, hechos en pastillas de KBr, con aquellos registrados con el accesorio ATR, permitió demostrar el hecho que el ion bromuro desplaza a los ligandos secundarios nitrato de la primera esfera de coordinación de los lantánidos.

7. BIBLIOGRAFÍA

- 1 J. G. Carriazo, M. J. Saavedra, M. F. Molina, *Educ. Quim.*, 2017, **28**, 107–115.
- 2 M. H. V. Werts, "Making sense of lanthanide Luminescence", *Sci. Prog.*, 2005, **88**, 101–131.
- 3 L. Armelao, S. Quici, F. Barigelletti, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini, E. Tondello, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, **254**, 487–505.
- 4 F. Echeverri L, J. J. Parra B., *Rev. la Acad. Colomb. Ciencias Exactas, Físicas y Nat.*, 2019, **43**, 291–296.
- 5 J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, "Basics of Lanthanide Photophysics" *Springer US*, 2011, 1–45.
- 6 J. H. L. Voncken, "The Rare Earth Elements", *Springer Briefs in Earth Sciences*, 2016, 53–72.
- 7 Y. Hasegawa, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, *NPG Asia Mater.*, 2018, **10**, 52–70.
- 8 G. Brito Santos, " Síntesis y caracterización de compuestos luminiscentes de iones 4f", Tesis de Magister, Universidad de la Laguna, Facultad de Ciencias, 2019.
- 9 S.L. Rodríguez de Luna, " Diseño de sistemas moleculares: Síntesis, caracterización estructural y estudio de propiedades fotoluminiscentes de complejos derivados de ligandos tipo Polioxaaza con Lantánidos", Tesis de Doctorado en Ciencias. Universidad Autónoma de Nuevo Leon, Facultad de Ciencias Químicas, 2013.
- 10 S. Cotton, "Lanthanide and Actinide Chemistry", *John Wiley & sons, Ltd.* **2**. 2006.
- 11 W. Bi, T. Wei, X. Lü, Y. Hui, J. Song, S. Zhao, W. K. Wong, R. A. Jones, *New J. Chem.*, 2009, **33**, 2326–2334.
- 12 I. Hernández, W. P. Gillin, "Organic Chromophores-Based Sensitization of NIR-Emitting Lanthanides: Toward Highly Efficient Halogenated

- Environments", *Elsevier B.V.*, 2015, vol. **47**.
- 13 L. Galán, "Síntesis de sistemas poliheterocíclicos basados en anillos de piridina, pirazol e indazol luminiscencia de sus complejos con lantánidos y su aplicación en el marcaje de oligonucleótidos para la detección de bacterias responsables de sepsis", Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, 2015.
 - 14 F. A. Carey, "Química orgánica", *Mc Graw Hill*, **6**, 2006, 712-756.
 - 15 A. Ronald, C. Huiyong and Thompson Larry C., *Inorg. Chem.*, 2007, **37**, 2089–2095.
 - 16 J. B. S. Linden-leibeszeit, S. Eliseeva, N. Chaudhary, S. Petoud, E. Trivedi, M. Zeller, S. Petoud, *European J. of Inorg. Chem.*, 2020, 75-7.
 - 17 D. Villagra, "Estudio de las propiedades ópticas de nuevos complejos macrocíclicos de Tb (III) e Y (III)", Memoria de título, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmaceuticas, 2019.
 - 18 P. A. Scattergood, A. Sinopoli, P. I. P. Elliott, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **350**, 136–154.
 - 19 G. P. Handl, *United Nations Audiov. Libr. Int. Law*, 2012, 1–14.
 - 20 M. Juriek, P. H. J. Kouwer, A. E. Rowan, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 8740–8749.
 - 21 K. T. Potts, *The New York Times, International Edition*, Review, **6**, 87–122.
 - 22 I. A. Al-Masaudi, Y. A. Al-soud, N. J. Al-Salihi, N. A. Al Masaudi, *Chem. of Heterocyclic Comp.*, 2006, **42**, 1377–1403.
 - 23 M. G. B. Drew, M. J. Hudson, P. B. Iveson, M. L. Russell, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 1999, 2433–2440.
 - 24 K. Siddappa, R. K. Shikkargol, S. D. Angadi, *Proc. Indian Natl. Sci. Acad.*, 2009, **75**, 73–77.
 - 25 G. Aromí, L. A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 485–546.

- 26 A. N. Gusev, M. Hasegawa, T. Shimizu, T. Fukawa, S. Sakurai, G. A. Nishchymenko, V. F. Shul'gin, S. B. Meshkova, W. Linert, *Inorg. Chim. Acta*, 2013, **406**, 279–284.
- 27 K. Senthil Kumar, B. Schäfer, S. Lebedkin, L. Karmazin, M. M. Kappes , M. Ruben, *Dalt. Trans.*, 2015, **44**, 15611–15619.
- 28 A. Vishwakarma, S. K. Sengupta, O. P. Pandey, *J. Lumin.*, 2021, **229**, 1–8.
- 29 G. Zhang, G. Wu, H. Zhang, G. Wang, H. Han, *J. Solid State Chem.*, 2021, **295**, 121924.
- 30 E. P. Papadopoulos, A. Jarrar, C. H. Issidorides, *J. Org. Chem.*, 1966, **31**, 615–616.
- 31 K. Nakamoto, "*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*", Sixth ed., 2005.