

DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO CUÁNTICO DEL COMPLEJO DIAQUA - [TRIS(NITRATO)]-BIS[2,6-BIS(2-FORMILFENOXIMETIL)PIRIDINA]NEODIMIO(III)

SARA RODRÍGUEZ DE LUNA^a, PERLA ELIZONDO MARTÍNEZ^{a*}, NANCY PÉREZ RODRÍGUEZ^a, ALEJANDRO ANDRADE AGÜERO^a, REYNALDO ESQUIVEL GONZÁLEZ^b

^aFacultad de Ciencias Químicas, UANL, Ave Pedro de Alba S/N, Cd Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L. C.P. 662451, ^bFacultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, UANL, Ave Universidad S/N, Cd Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L. C.P. 66451. *E-mail: perlaelizondo@hotmail.com

Resumen

Se evaluó el rendimiento cuántico del complejo diaqua-[tris(nitrato)]-bis[2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina]neodimio(III) mediante el método Petoud [1] ($\phi = 0.56$), para esto se prepararon disoluciones del complejo del orden de 10^{-5} M, donde se muestra que la propiedad fotoluminiscente es inversamente proporcional a la concentración del compuesto en la disolución. Para llevar a cabo lo anterior, primero se midió el espectro de emisión del complejo donde se observó que la señal en 864 nm es la de máxima intensidad, resultando mayor que la de la sal de partida. El complejo se sintetizó previamente por reacción directa mezclando disoluciones de la sal $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y L en relación 1:2, y se caracterizó por análisis elemental (AE), espectroscopía de infrarrojo (IR) y mediante difracción de rayos X de monocristal se obtuvo su estructura cristalina [2]. Los resultados obtenidos en este trabajo servirán de base para proponerse en la preparación de nuevos materiales del tipo láseres o fibras ópticas ya que el compuesto tiene la particularidad de emitir tanto en el visible como en el infrarrojo cercano.

1. Introducción

En la actualidad, distintos grupos de investigación han mostrado gran interés en obtener complejos formados con ligantes orgánicos multidentados y iones lantánidos, con la finalidad de estudiar la diversidad de propiedades que presentan, tales como las ópticas, magnéticas y fotoluminiscentes. En particular, el estudio de las fotoluminiscentes, ha cobrado mayor atención, ya que hoy en día, compuestos de este tipo se han estado utilizando para la elaboración de materiales luminiscentes o en mejorar las propiedades de los ya existentes [3]. En los complejos de este tipo, ocurre un fenómeno denominado efecto antena, donde el ligante orgánico sensibiliza al ion lantánido, haciendo que este emita una luz muy pura y con mayor intensidad [4]. Este tipo de complejos han revolucionado el ámbito de la medicina, el industrial y el tecnológico, ya que se han estado utilizando para la elaboración de sensores, láseres, fibras ópticas para la transmisión de datos, diodos, marcadores luminiscentes de células y tejidos, así como reactivos de contraste en imágenes de resonancia magnética nuclear [5,6]. Debido a lo anterior, en este trabajo se evaluó el rendimiento cuántico de la luminiscencia de un complejo de Nd(III), con la finalidad de proponerlo en la preparación de nuevos materiales luminiscentes.

2. Procedimiento Experimental

Los reactivos utilizados fueron grado analítico de la marca Aldrich Chemical. Los compuestos se caracterizaron utilizando los siguientes equipos: Para análisis elemental (AE) se utilizó un equipo Perkin Elmer Inst. Series II 2400, para espectroscopía de infrarrojo (IR) un equipo IR-FT Nicolet 550 modelo Magna-IR Spectrometer y para difracción de rayos X de monocristal un equipo Bruker modelo P4. Para el estudio de las propiedades fotoluminiscentes, los espectros de longitud de onda de máxima absorción, así como los de excitación-emisión se midieron en un espectrofotómetro de UV-Vis Varian modelo Cary 100 y en un espectrofotómetro de luminiscencia Perkin Elmer LS55 respectivamente. Para la determinación del rendimiento cuántico de luminiscencia en el complejo, fue necesario medir el índice de refracción en un Medidor de índice de refracción marca Atago modelo IT.

Para la síntesis tanto del ligante como del complejo se siguieron los métodos reportados en la literatura [2]. Para esto el ligante L se obtuvo por condensación de Williamson y el complejo se sintetizó por vía directa mezclando disoluciones en acetonitrilo de nitrato de Nd(III) con otra de L, en relación molar M:L 1:2, en condiciones de reflujo durante 5 horas. Los compuestos fueron caracterizados por AE, IR, y en el caso del complejo, por difracción de rayos X de monocristal. Con respecto al estudio de las propiedades fotoluminiscentes

del complejo, se obtuvieron los espectros de máxima absorción, de excitación y emisión, y en base a las señales observadas en los espectros de emisión, se identificaron y asignaron las transiciones electrónicas experimentadas por el Nd(III). Para la determinación del rendimiento cuántico, se siguió el método llevado a cabo por Petoud [1], para lo cual se prepararon una serie de disoluciones de sulfato de quinina (utilizado como estándar) del orden de 2, 4, 6, 8 y 9×10^{-5} mol/L, así como también disoluciones del complejo de Nd(III) de las mismas concentraciones. Para cada una de las disoluciones anteriores, se determinó el índice de refracción, y se obtuvieron los espectros. Finalmente, con los valores de índice de refracción, máxima absorción e intensidad, se determinó el valor del rendimiento cuántico.

3. Resultados y Discusión

Los resultados del AE del complejo y **L**, son consistentes con los reportados en literatura [2], lo que indica la obtención de los mismos, para **L** ($C_{21}H_{17}NO_4$) %Experimental (%Teórico): 72.25 (72.61) C, 4.67 (4.94) H, 4.23 (4.03) N; para el complejo ($C_{42}H_{38}N_5O_{19}Nd$): 47.63 (47.55) C, 3.10 (3.61) H, 6.89 (6.60) N, así como los resultados por IR (KBr pellets, cm^{-1}), para **L**: 1683 ($C=O$), 1591 ($C=N$) y 1237 ($C-O-C$), para $C_{42}H_{38}N_5O_{19}Nd$: 3457 ($O-H$), 1664 ($C=O$ libre), 1634 ($C-O-Nd$), 1464 (NO_3), 1302, 1054, 822, 761 cm^{-1} . Con estos resultados y mediante la estructura de rayos X de monocristal previamente elucidada se comprobó la relación M:L de 1:2.

En trabajos previos [7], se realizó un estudio de las propiedades fotoluminiscentes del complejo en disolución en *N,N*-dimetilformamida (DMF), así como también un análisis comparativo de los espectros de emisión del complejo y de la sal $Nd(NO_3)_3 \cdot 6(H_2O)$. En la figura 1, se aprecia que la intensidad fotoluminiscente del complejo en la señal mas sensible del ion lantánido, 864 nm se vio incrementada con respecto a la que mostró la sal de partida, lo que indicó que el ligante actúa como un efectivo sensibilizador de las transiciones $f-f$ del Nd(III). El mismo comportamiento se observó al medir los espectros del complejo en acetonitrilo resultando en este caso la intensidad luminiscente mayor que en el anterior disolvente DMF, esto se puede explicar debido a que en DMF parte de la energía de desactivación se pierde de manera no radiativa (por la mayor vibración oscilatoria del enlace $N-C=O$ de la DMF que el enlace rígido $C=N$ correspondiente al acetonitrilo [8]).

$$\Phi_x = \Phi_{ST} \left(\frac{Grad_x}{Grad_{ST}} \right) \left(\frac{\eta_x^2}{\eta_{ST}^2} \right) \quad (1)$$

Donde Φ_x es el rendimiento cuántico de la muestra, Φ_{ST} es el rendimiento cuántico del estándar, $Grad_x$ y $Grad_{ST}$ es el valor de la pendiente de la intensidad de la muestra y el estándar (0.540, reportado en literatura [1]) respectivamente, y η_x y η_{ST} es el índice de refracción de la muestra y el estándar respectivamente.

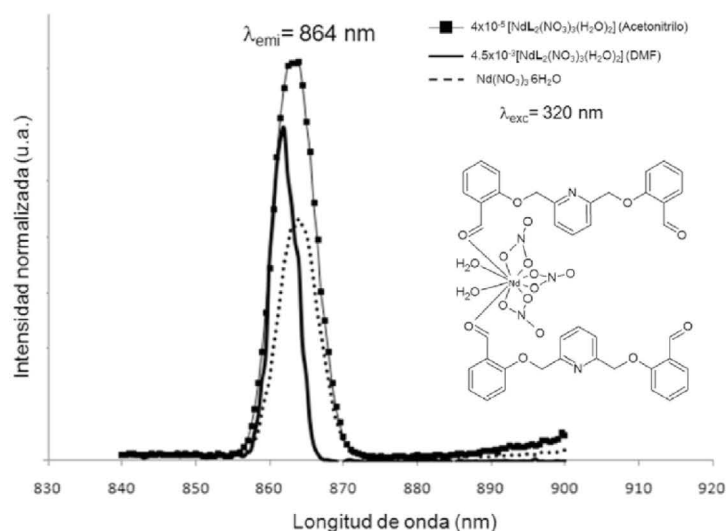


Figura 1. Espectros de emisión en disolución del complejo $[NdL_2(NO_3)_3(H_2O)_2]$ y de $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

En la tabla 1, se muestran los valores de índice de refracción, absorbancia e intensidad que resultaron de la obtención de los espectros de máxima absorción y emisión, para cada una de las disoluciones preparadas del complejo. Los valores de índice de refracción resultaron similares, debido a que se trata de disoluciones muy diluidas. En la figura 2, se muestra la variación de la intensidad de la transición mas sensible ${}^4F_{3/2}$ - ${}^4I_{9/2}$ correspondiente al Nd(III) con respecto a la concentración de las disoluciones del complejo, donde se observa que a mayor concentración del complejo, disminuye la intensidad luminiscente, debido a que posiblemente ocurra un proceso *quenching* de desactivación de energía, provocado por choques inelásticos de moléculas y/o partículas debido al efecto de la mayor concentración [9].

Tabla 1. Resultados de índice de refracción, intensidad y absorbancia del complejo $[\text{NdL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

Concentración (mol/L)	n20/D	Intensidad (u.a.)	Absorbancia (u.a.)
2×10^{-5}	1.3419	392.420	4.6212
4×10^{-5}	1.3419	142.580	3.9780
6×10^{-5}	1.3419	86.636	3.4678
8×10^{-5}	1.3416	75.968	2.9778
9×10^{-5}	1.3420	65.601	2.4778

Se realizó la regresión lineal para conocer el valor de Grad_x (140.925), considerando los valores de la tabla 1 (Intensidad y absorbancia). Esto mismo se realizó con las disoluciones del estándar para conocer el valor de Grad_{ST} (135.349).

El rendimiento cuántico para el complejo $[\text{NdL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ resultó ser 0.56. De acuerdo al valor de rendimiento cuántico obtenido y a que la señal de emisión en $\lambda = 864 \text{ nm}$ (en el visible y cercano al infrarrojo cercano) se ve incrementada comparada con la sal de partida, se espera que el complejo puede tener potencial aplicación en el área médica utilizado como reactivo de contraste en imágenes de resonancia magnética nuclear y en el área tecnológica para la elaboración de fibras ópticas o láseres.

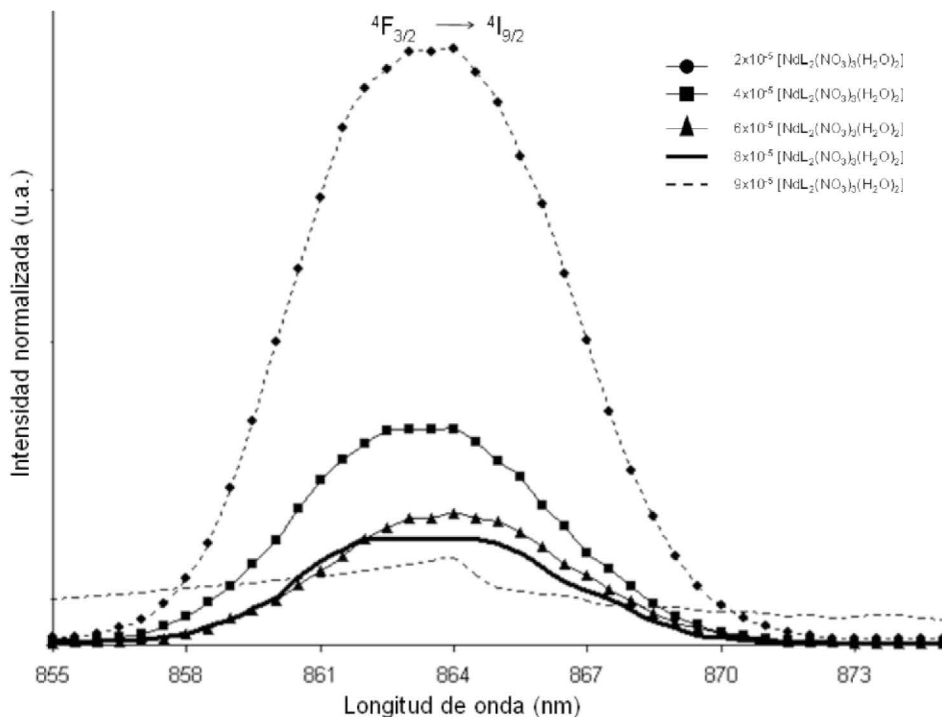


Figura 2. Espectros de emisión de las disoluciones de $[\text{NdL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

4. Conclusiones

De acuerdo a los espectros de emisión se observa que el ligante **L** permite que el Nd(III) al formar el complejo emita con mayor intensidad en el visible, en comparación con la sal de partida, lo que indica que **L** participó eficientemente en la transferencia de energía al Nd(III). Con respecto a lo anterior y al rendimiento cuántico el complejo muestra potencial aplicación para la elaboración de materiales luminiscentes.

5. Bibliografía

- [1] Petoud, S.; Muller, G.; Moore, E.; Xu, J.; Sokolnicki, J.; Riehl, J.; Le, U.; Cohen, S.; Raymond, K. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 1, p. 77-83, (2007).
- [2] Rodríguez, S.; Garza, L.; Bernès, S.; Elizondo, P.; Nájera, B.; Pérez, N. *Polyhedron*, vol. 29, no. 9, p. 2048-2052, (2010).
- [3] Binnemans, K. *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 9, p. 4283-4374, (2009).
- [4] Moore, E.; Samuel, A.; Raymond, K. *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, no. 4, p. 5442-552, (2009).
- [5] Liu, J.; Yan, B. *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 36, p. 14168-12178, 2008.
- [6] Bünzli, J. *Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging. Chem. Rev.*, vol. 110, no. 5, p. 2729-2755, (2010).
- [7] Rodríguez, S. *Síntesis y Caracterización de Nuevos Materiales Derivados de la 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina y Iones Lantánidos y su Aplicación en Películas Híbridas con Potenciales Propiedades Luminiscentes. Universidad Autónoma de Nuevo León, Tesis de Maestría, (2009).*
- [8] Yang, X.; Kang, B.; Wong, W.; Su, C.; Liu, H. *Inorg. Chem.*, vol. 42, no. 1, p. 169-179, (2003).
- [9] Li, H.; Zhang, H.; Meng, Q.; Fu, L.; Lin, J. *Materials Letters*, vol. 56, no. 5, p. 624-627, (2002).

6. Agradecimientos

A la FCQ de la UANL y PAICYT por el apoyo financiero para la realización del proyecto.

