

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**SÍNTESIS Y DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES
LUMINISCENTES DE COMPLEJOS DE LN(III) CON
RECEPTORES DEL TIPO 2H-INDAZOL Y POLIOXAZA PARA SU
POTENCIAL USO COMO EMISORES ELECTROLUMINISCENTES**

Por

SAÚL OVALLE PÉREZ

**Como requisito parcial para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE
LOS MATERIALES**

Diciembre, 2012

**Síntesis y determinación de propiedades luminiscentes de
complejos de Ln(III) con receptores del tipo 2H-indazol y
polioxaza para su potencial uso como emisores
electroluminiscentes**

Aprobación de la Tesis:



Dra. Perla Elizondo Martínez

DIRECTORA



Dr. Virgilio González González

CO-DIRECTORO



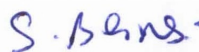
Dra. Perla Elizondo Martínez

PRESIDENTE



Dr. Virgilio A. González González

SECRETARIO



Dr. Sylvain Jean Bernès Flouriot

VOCAL



Dra. Teresa Garza González

Subdirector de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Saúl Ovalle Pérez

Fecha de Graduación: Diciembre, 2012

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: SÍNTESIS Y DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES LUMINISCENTES DE COMPLEJOS DE LN(III) CON RECEPTORES DEL TIPO 2H-INDAZOL Y POLIOXAZA PARA SU POTENCIAL USO COMO EMISORES ELECTROLUMINISCENTES

Número de páginas: 82

Candidato para el grado de Maestro en Ciencia con Orientación en Química de los Materiales

Área de Estudio: Síntesis Orgánica, Fotoluminiscencia y Electroluminiscencia

Propósito y Método del Estudio: Este trabajo se realizó en dos etapas principales, la primera se enfocó en la síntesis de un nuevo ligando *tris*[2-(2*H*-indazol-2-il)etil]amina (**T**) y sus complejos con Sm(III), Eu(III), Tb(III) y Dy(III); así como el estudio de las propiedades luminiscentes de dichos complejos y los formados con el 2,6-*bis*(2-formilfenoximetil)piridina (**L**). El ligando **T** se sintetizó mediante la heterociclación, entre los grupos nitro y amino, del precursor *N,N,N*-*tris*[2-((2-nitrobenzil)amino)etil]amina (**P**₂) y **L** por condensación de Williamson entre el 2-formilfenoxilato de sodio con 2,6-*bis*(bromometil)piridina. Los complejos de **T** y **L** se obtuvieron vía directa en relación 2:1 ligando-metal respectivamente. La segunda etapa consistió en la caracterización fotoluminiscente de los complejos sintetizados y la elaboración de un dispositivo OLED para aquellos que presentaron mejores propiedades fotoluminiscentes para su uso como materiales emisores.

Contribuciones y Conclusiones: Los resultados de la caracterización utilizados indican que **T** y sus complejos obtuvieron con éxito. De acuerdo a las propiedades fotoluminiscentes los complejos de **L** resultaron con mejores características, por lo que se seleccionaron como materiales emisores en la elaboración del dispositivo. Del estudio electroquímico se obtuvieron los valores energéticos HOMO, LUMO y su E_g lo que indican que pueden ser utilizados en dispositivos electroluminiscentes, ya que son capaces de conducir electrones y huecos. Se logró construir un OLED con estructura la ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/**EuL** o **TbL** (150-200 nm)/Mg⁰ (1000 nm) controlando la calidad de las capas por AFM. Se resolvió la estructura cristalina del ligando **T**.

FIRMA DEL ASESOR:

Dra. Perla Elizondo Martínez
Directora

Dr. Virgilio González González
Co-Director

Agradecimientos

Primeramente, a Dios por darme la oportunidad de cerrar una etapa más de mi vida y abrirme nuevas puertas tanto en lo profesional como en lo personal.

A mis padres, Carmen Ovalle Cerda y Geronima Pérez Lugo, por su apoyo incondicional y darme la mejor educación que he llevado durante mis años de vida; a ellos les debo todo este crecimiento.

A mis hermanos Daniela Esmeralda, Eduardo y Alán, que han aguantado cada uno de mis humores en la casa y compartido buenos momentos como también a mi cuñada, Susana Almaguer, y sobrina, Luz María.

Obrigado por teu amor, Ana Maria Mrás, proporcionando-me uns dos melhores momentos em minha vida e também sua compreensão que foi de muita ajuda no final deste projeto de pesquisa. Eu sei que me da o melhor de você, a cada dia, mostrando ser forte nos momentos difíceis para deixar-me tranquilo mesmo quando a saudade é grande.

A mi directora, Dra. Perla Elizondo Martínez, por aceptarme como su alumno y orientarme en este proyecto; siempre la estimaré por la confianza

depositada y los consejos que me dio para tener un crecimiento personal y profesional.

A mi co-director, Dr. Virgilio González González, por la ayuda y la orientación brindada para poder concluir este proyecto.

Al Dr. Sylvain Jean Bernès Flouriot por ser una pieza importante para concluir este proyecto y transmitirme su conocimiento como experiencia en el área de cristalografía, además de plasmar su imagen en mí como un investigador ejemplar.

A la M. C. Nancy Pérez Rodríguez por tener la paciencia suficiente conmigo en el laboratorio.

A mis amigos de antaño Israel A. López Hernández, Dr. Alejandro Vázquez Dimas, Thelma Serrano Quesada, Karen Gpe. Ontiveros Castillo, Eder Misael Saldaña Corral, Mariana Elizondo García, Netzahualpille Hernández Navarro, Isaen B. Dzul Bautista, Francisco G. Ávalos Alanís, Mayra Alicia Hernández López, J. Francisco Góngora, Sara Luisa y Sofía Rodríguez de Luna por su apoyo directo o indirecto en el proyecto y por los momentos felices otorgados.

A mis amigos y compañeros del Laboratorio de Síntesis Orgánica: Darío, Erika, Laurita, Eder, Pedro, Olivia, las Albas, Caro, Saira, Aided, Annie, Víctor,

Sara (Shayera), Valentín (Valeko), Teresa Romano y Samani, por compartir los mejores momentos en el laboratorio.

O professor Hugo Gallardo Olmedo por aceitar-me em seu grupo de pesquisa e ajudar no projeto. Aos amigos e galera do laboratório de Cristais Líquidos: Patrícia Tuzimoto (Japa), Edivandro Giroto (Tchê), Behramand, Ratto, Renato, Danilo Silva, Alana, Rafael Levi Coelho, Hugo de Campos Braga, Fernando Molin, Barbara Teles, Alessandra Pereira, Melina Heller e Tiago Frizon, já que todos foram muito bacanas comigo e me deram uma experiência muito massa.

A Marli Ferreira e Luciano Bueno de Oliveira por sua amizade e abrir-me a porta de sua casa para compartilhar comigo uma festa familiar, muito obrigado por cada uma de suas famílias que me aceitaram como um deles.

Al Dr. Enrique López Cuellar, Arturo Salinas y Esaú Núñez por dedicarme tiempo durante la construcción del dispositivo y por su generosidad.

A la Dra. Yolanda Peña, Dra. Idalia Gómez, Dra. Aracely Hernández, Dr. Eugenio Hernández y M. C. Shadai Loredó por el tiempo brindado.

A todos ustedes, muchas gracias (A todos vocês, muito obrigado).

ÍNDICE

| Contenido | Página |
|--|-----------|
| CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1. Materiales Basados en Complejos de Lantánidos | 1 |
| 1.2. Electroluminiscencia | 2 |
| 1.2.1. Constitución de un LED | 3 |
| 1.2.2. Materiales Emisores | 4 |
| 1.3. Fotoluminiscencia | 7 |
| CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES | 13 |
| 2.1. Síntesis de Ligandos | 13 |
| 2.2. Síntesis y Propiedades Luminiscentes de Complejos de Ln(III) | 15 |
| 2.3. Hipótesis | 21 |
| 2.4. Objetivos | 21 |
| 2.4.1. Objetivo General | 21 |
| 2.4.2. Objetivos Específicos | 22 |
| CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA | 23 |
| 3.1. Disolventes y Reactivos | 23 |
| 3.1.1. Disolventes | 23 |
| 3.1.2. Reactivos | 23 |
| 3.2. Técnicas Experimentales y Equipos | 24 |
| 3.2.1. Análisis Elemental | 24 |
| 3.2.2. Punto de Fusión | 25 |
| 3.2.3. Espectroscopia de Infrarrojo (IR) | 25 |
| 3.2.4. Difracción de Rayos-X de Monocristal (DRX) | 25 |
| 3.2.5. Espectroscopia de Fluorescencia | 25 |
| 3.2.6. Espectroscopia de UV-Vis | 26 |
| 3.2.7. Espectrometría de Masas | 26 |
| 3.2.8. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) | 26 |

| | | |
|----------|--|----|
| 3.2.9. | Voltamperometría Cíclica..... | 26 |
| 3.2.10. | Análisis Termogravimétrico..... | 27 |
| 3.2.11. | Recubrimiento por Rotación (Spin-coating)..... | 27 |
| 3.2.12. | Microscopia de Fuerza Atómica..... | 27 |
| 3.2.13. | Evaporador Térmico de Alto Vacío. | 27 |
| 3.3. | Síntesis de Ligandos y Complejos de Iones Lantánidos | 28 |
| 3.3.1. | Síntesis de Ligandos | 28 |
| 3.3.1.1. | Ligando <i>N,N,N-tris</i> [2-(2 <i>H</i> -indazol-2-il)etil]amina (T)..... | 28 |
| 3.3.1.2. | Ligando 2,6- <i>bis</i> (2-formilfenoximetil)piridina (L)..... | 31 |
| 3.3.2. | Síntesis de Complejos de Iones Lantánidos..... | 32 |
| 3.3.2.1. | Formación de Complejos con Ligando T e Iones Lantánidos | 32 |
| 3.3.2.2. | Formación de Complejos con Ligando L e Iones Lantánidos | 34 |
| 3.4. | Estudio de Propiedades Luminiscentes a los Complejos..... | 35 |
| 3.4.1. | Estudio de la Propiedades Fotoluminiscentes de los Complejos | 36 |
| 3.4.1.1. | Rendimiento Cuántico (Φ) de los Complejos | 36 |
| 3.4.2. | Estudio de la Propiedad Electroluminiscente de los Complejos | 36 |
| 3.4.2.1. | Voltamperometría Cíclica..... | 37 |
| 3.5. | Estudio de las Propiedades Térmicas de los Complejos..... | 38 |
| 3.6. | Elaboración de Dispositivo Electroluminiscente | 38 |
| 3.6.1. | Limpieza del ITO..... | 39 |
| 3.6.2. | Litografía del Ánodo (ITO)..... | 39 |
| 3.6.3. | Deposición de la Capa Transportadora de Huecos, Material Emisor y Cátodo | 40 |

| | |
|---|-----------|
| 3.6.3.1. Deposición de la Capa Transportadora de Huecos por Spin-Coating..... | 40 |
| 3.6.3.2. Deposición del Material Emisor por Sping-Coating..... | 41 |
| 3.6.3.3. Deposición del Cátodo..... | 41 |
| 3.6.4. Encendido del OLED | 42 |
| CAPÍTULO 4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS..... | 43 |
| 4.1. Síntesis de Ligandos..... | 44 |
| 4.1.1. Síntesis del <i>N,N,N</i> -tris[2-(2 <i>H</i> -indazol-2-il)etil]amina (T) | 44 |
| 4.1.1.1. Análisis por Espectroscopia Infrarrojo. | 44 |
| 4.1.1.2. Análisis Elemental. | 45 |
| 4.1.1.3. Análisis por Espectroscopia ¹ H y ¹³ C RMN..... | 45 |
| 4.1.1.4. Análisis por Difracción de Rayos X de Monocristal. | 48 |
| 4.1.2. Síntesis del 2,6- <i>bis</i> (2-formilfenoximetil)piridina (L) | 50 |
| 4.1.2.1. Caracterización por Espectroscopia Infrarrojo. | 50 |
| 4.2. Síntesis de Complejos con Iones Lantánidos | 51 |
| 4.2.1. Formación de Complejos con el Ligando T y los Ln(III) | 51 |
| 4.2.1.1. Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo. | 51 |
| 4.2.1.2. Análisis Elemental de los Complejos de T..... | 53 |
| 4.2.1.3. Análisis Térmico de los Complejos de T..... | 54 |
| 4.2.1.4. Análisis por Espectrometría de Masas..... | 56 |
| 4.2.1.5. Análisis por Difracción de Rayos X de Monocristal. | 58 |
| 4.2.2. Formación de Complejos con el Ligando L y los Ln(III) | 61 |
| 4.2.2.1. Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo. | 61 |
| 4.2.2.2. Análisis Elemental de los Complejos de L..... | 62 |
| 4.2.2.3. Análisis Térmico de los Complejos de EuL y TbL. | 62 |
| 4.3. Propiedades Fotoluminiscentes de los Complejos | 64 |
| 4.3.1. Análisis de las Propiedades Fotoluminiscentes de los Complejos de T..... | 64 |

| | |
|--|----|
| 4.3.2. Análisis de las Propiedades Fotoluminiscentes de los Complejos de L..... | 67 |
| 4.4. Fabricación del OLED | 68 |
| 4.4.1. Análisis por voltamperometría cíclica de los complejos de L. | 68 |
| 4.4.2. Construcción del Dispositivo | 70 |
| CONCLUSIONES | 75 |
| TRABAJO A FUTURO | 77 |
| REFERENCIAS | 78 |

ÍNDICE DE TABLAS

| Tabla | Página |
|---|--------|
| Tabla 1. Resultados ^1H RMN (CD_3Cl) de T. | 46 |
| Tabla 2. Datos cristalográficos de [T]. | 49 |
| Tabla 3. Tabla de las señales más importantes en IR del ligando y los complejos. | 52 |
| Tabla 4. Resultados del análisis elemental de los complejos de T. | 53 |
| Tabla 5. Datos cristalográficos de 2TSm. | 59 |
| Tabla 6. Análisis elemental y puntos de fusión de los complejos con el ligando L. | 62 |
| Tabla 7. Longitud de excitación y emisión de los complejos con el ligando L con las transiciones $f \leftarrow f^*$ | 68 |
| Tabla 8. Resumen de la caracterización electroquímica de los complejos con L. | 69 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| Figura | Página |
|---|---------------|
| Figura 1. Mecanismo de conversión de energía eléctrica a luminosa. | 3 |
| Figura 2. Estructura de un LED. ⁸ | 4 |
| Figura 3. Formas por las cuales se da la transferencia de energía. ¹² | 8 |
| Figura 4. Efecto antena. ⁶ | 9 |
| Figura 5. Estructura de los ligandos para formar complejos con Sm(III), Eu(III), Tb(III) y Dy(III). | 12 |
| Figura 6. Síntesis de derivados del 2 <i>H</i> -indazol a partir de precursores con unidades estructurales de 2-nitrobencilamina. | 14 |
| Figura 7. Síntesis de 2 <i>H</i> -indazoles utilizando derivados de base de Schiff. | 15 |
| Figura 8. Complejo de Eu(III) con unidades de 1 <i>H</i> -indazol. | 16 |
| Figura 9. Complejos de Ce(III) con ligandos tipo trípode. | 17 |
| Figura 10. Complejos de Eu(III) depositados por spin-coating. | 18 |
| Figura 11. Complejo de Dy(III) empleado como material emisor. | 19 |
| Figura 12. Complejos estudiados en OLEDs de múltiples capas. | 20 |
| Figura 13. Ruta sintética para la obtención del ligando T. | 28 |
| Figura 14. Síntesis del ligando L. | 31 |
| Figura 15. Voltamperograma obtenido para la determinación del potencial de ionización. | 37 |
| Figura 16. Espectro IR del ligando T. | 45 |
| Figura 17. Espectro de ¹ H RMN en CDCl ₃ del ligando T. | 46 |
| Figura 18. Espectro de ¹³ C RMN en CDCl ₃ del ligando T. | 48 |
| Figura 19. Representación grafica (a) y ORTEP (b) de la estructura cristalina del ligando T. | 48 |
| Figura 20. Espectro IR del Ligando L. | 51 |
| Figura 21. Espectro IR del Complejo de Eu(III) con T. | 52 |

| | |
|---|----|
| Figura 22. Análisis termogravimétrico de los complejos formados de Sm(III), Eu(III) y Tb(III) con T. | 54 |
| Figura 23. Análisis termogravimétrico del complejo formado de Dy(III) con T. | 55 |
| Figura 24. Espectro IES del complejo $C_{54}H_{54}EuN_{17}O_9$ | 56 |
| Figura 25. Espectro de masas del ion precursor $[EuT_2(NO_3)_3]^+$ | 57 |
| Figura 26. Espectro IES del compuesto $C_{54}H_{74}N_{17}O_{19}Tb$ | 58 |
| Figura 27. Representación ORTEP de la unidad asimétrica triclinica para el compuesto $2TmSm [(C_{27}H_{27}N_7)_2[Sm(NO_3)_2(H_2O)_5] \cdot NO_3 \cdot (H_2O)_{4.1}]$ | 59 |
| Figura 28. Espectro infrarrojo del complejo con L y Tb(III). | 61 |
| Figura 29. Análisis termogravimétrico de los complejos EuL y TbL. | 63 |
| Figura 30. Espectro de absorción de los complejos y ligando T a 1×10^{-3} M. | 65 |
| Figura 31. Espectro de emisión del complejo 2TEu en solución. | 65 |
| Figura 32. Diagrama de Energía del ligando y de los iones lantánidos. | 66 |
| Figura 33. Espectros de absorción de los complejos con L. | 67 |
| Figura 34. Voltamperograma cíclico de los complejos de L 1×10^{-3} M con hexafluorofosfato de tretrabutilamonio 0.1 M. | 69 |
| Figura 35. Micrografía de AFM de ITO recubierto con PEDOT:PSS escaneado en un rango de $20 \times 20 \mu m$ | 71 |
| Figura 36. Micrografía de AFM de las películas formadas con a) EuL y b) TbL escaneado en un rango de $20 \times 20 \mu m$ | 72 |
| Figura 37. Esquema estructural del dispositivo formado con EuL y TbL. | 73 |

ABREVIATURAS

| | |
|-----------------|--|
| CBP | 4,4'- <i>N,N'</i> -dicarbazol-bifenil |
| E_g | Banda prohibida |
| EL | Electroluminiscentes |
| ET | Transferencia de energía |
| ETL | Capas transportadoras de electrones |
| EtOH | Etanol |
| HOMO | Orbital molecular ocupado de más alta energía |
| HTL | Capas transportadoras de huecos |
| ITO | $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SnO}_2)_x$ |
| L | 2,6- <i>bis</i> (2-formilfenoximetil)piridina |
| LED | Dispositivos electroluminiscentes |
| LUMO | Orbital molecular desocupado de más baja energía |
| MFA | Microscopía de Fuerza Atómica |
| OLED | Dispositivos electroluminiscentes orgánicos |
| P_1 | <i>N,N,N</i> -tris[2-((2-nitrobencilideno)amino)etil]amina |
| P_2 | <i>N,N,N</i> -tris[2-((2-nitrobencil)amino)etil]amina |
| PEDOT-PSS | Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poli(estirensulfonato) |
| PL | Fotoluminiscentes |
| RPM | Revoluciones por minuto |
| T | <i>N,N,N</i> -tris[2-(2 <i>H</i> -indazol-2-il)etil]amina |
| Φ | Rendimiento cuántico |
| λ_{exc} | Longitud de excitación |

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis y determinación de las propiedades foto- y electroluminiscentes de complejos de lantánidos [Ln(III)] con la finalidad de obtener materiales que puedan ser utilizados en dispositivos electroluminiscentes (LED: Light-Emitting Diodes); dichos complejos están formados con ligandos orgánicos del tipo polioxoaza y poliaza.

En este capítulo, se explica la importancia que tiene los complejos de lantánidos con ligandos del tipo orgánico polidentados como las propiedades químicas y físicas que poseen para poderlos utilizar en dispositivos electrónicos.

1.1. Materiales Basados en Complejos de Lantánidos

La química de los materiales se basa en la obtención y/o mejoramiento de los materiales a través de la modificación de sus propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y/o electrónicas utilizando como base el conocimiento químico y físico; el objetivo principal de esta química es poder introducir dichos

materiales en procesos y dispositivos que puedan cubrir las necesidades tecnológicas actuales.¹

Algunos de los materiales contruidos a base de complejos con Ln(III) (lantánidos), están siendo utilizados en aplicaciones científicas y tecnológicas en diferentes áreas como ciencia de los materiales, bioquímica, química del estado sólido, física de materia condensada entre otras.² Dentro de las aportaciones más significativas se encuentra la elaboración de dispositivos electroluminiscentes (OLEDs: Organic Electroluminescent Devices), debido a que los Ln(III) con transiciones $f \leftarrow f^*$ presentan emisiones monocromáticas, con la obtención de colores muy puros y una gama de diferentes colores. Cabe señalar que hay otras aplicaciones importantes donde se han utilizado los complejos, como: amplificadores ópticos,³ sensores químicos,⁴ en análisis biomédicos⁵ y en láseres;⁶ estas aplicaciones son posibles gracias al uso de las propiedades fotoluminiscentes que presentan dichos complejos.

1.2. Electroluminiscencia

El concepto de electroluminiscencia se refiere al fenómeno por el cual la energía eléctrica es convertida a energía luminosa por la recombinación de electrones y huecos en el material emisor para dar lugar a la formación de un excitón; después esta partícula libera la energía en fotones (**Figura 1**).⁷ Bajo este principio operan los diodos emisores de luz (LED) referidos como dispositivos electroluminiscentes.

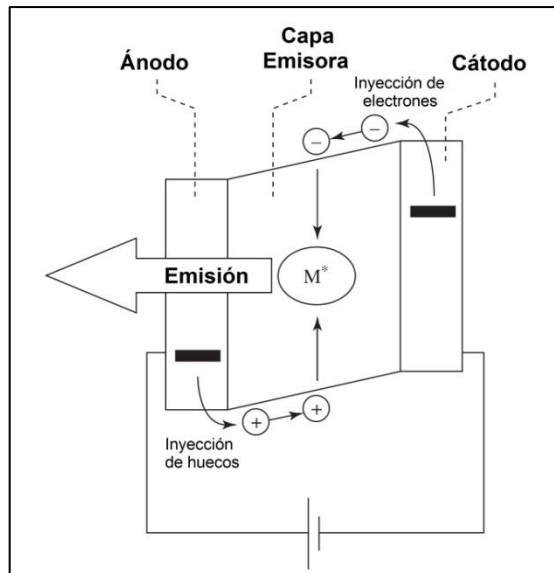


Figura 1. Mecanismo de conversión de energía eléctrica a luminosa.

1.2.1. Constitución de un LED

La estructura que presenta un diodo emisor de luz es tipo sándwich, (**Figura 2**) debido a que el material emisor está localizado entre el ánodo y cátodo; además, puede estar constituido por varias capas intermedias entre el material emisor y los electrodos empleados, esto con la finalidad de facilitar la movilidad y/o recombinación de electrones y huecos. Dichas capas intermedias son conocidas como capas transportadoras de electrones (ETL: Electron Transport Layers) y huecos (HTL: Hole Transport Layers); la introducción de estas capas dependerá del orbital molecular ocupado más alto de menor energía (HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital), y del orbital molecular desocupado más bajo de mayor energía (LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) del material emisor, así como, de los electrodos empleados en el dispositivo.

Los electrodos utilizados en este tipo de dispositivos comúnmente son de $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SnO}_2)_x$ (ITO) para el ánodo y compuestos metálicos como Mg, Al, Ca y Mg(Ag) para el cátodo.⁸

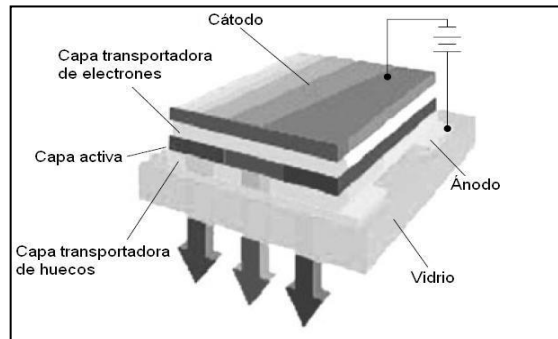


Figura 2. Estructura de un LED.⁸

El material de la capa emisora de luz es de gran importancia en los LEDs porque de él depende la Luminancia (cd/m^2) y eficacia luminosa, la cual está adaptada a la percepción del ojo humano.

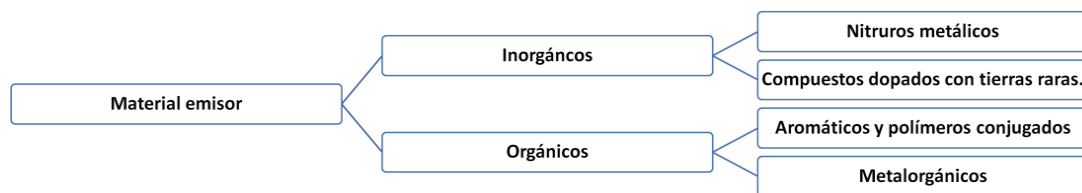
1.2.2. Materiales Emisores

Los materiales emisores se clasifican en función de su constitución química en inorgánicos y orgánicos (**Esquema 1**), conocidos como LEDs y OLEDs respectivamente, ambos presentan características semejantes. Los primeros materiales emisores empleados en LEDs fueron del tipo inorgánico, estos presentaron alto rendimiento cuántico, alta luminiscencia, variedad de colores y tiempo de operación largo (10000 h); sin embargo, utilizan voltajes de trabajo altos y la obtención de películas flexibles no es factible, esta propiedad

es importante debido a que favorece la obtención de dispositivos electrónicos de menor tamaño.

Los materiales emisores orgánicos del tipo aromáticos y polímeros conjugados fueron utilizados en dispositivos electroluminiscentes (OLEDs), estos además de presentar las ventajas de los emisores inorgánicos, utilizan voltajes de trabajos bajos y es posible obtener películas flexibles; sin embargo tienen el inconveniente, por un lado, de mostrar bandas de emisión anchas (150-200 nm.) lo que afecta en la pureza del color y, por otra parte, son inestables a medios oxidantes y a temperaturas altas, reduciendo su tiempo de vida.⁹

La tendencia actual en la elaboración de OLEDs es utilizar como materiales emisores compuestos metalorgánicos; esto se debe, a que además de poseer las ventajas de los otros tipos de materiales, también muestran bandas de emisión estrechas, mayor brillantez y estabilidad.



Esquema 1. Clasificación de materiales electroluminiscentes.

Los OLEDs basados en complejos se dividen en dos clases dependiendo de las propiedades del ion metálico:

- a) Los ópticamente inactivos para complejos formados con elementos de los bloques s, p, d y algunos del f, en este caso la luminiscencia es debida al ligando.
- b) Los ópticamente activos para complejos formados con algunos iones lantánidos [Ln(III)], en donde la luminiscencia es característica del ion metálico.

Dentro de estos dos grupos destaca los ópticamente activos, formados por Ln(III), debido a las principales ventajas que se pueden obtener al utilizar este tipo de compuestos, las cuales son:

1. **Bandas de emisión delgadas:** estas son usualmente menores a 10 nm., originadas por las transiciones $f \leftarrow f^*$.
2. **Alta eficiencia cuántica interna:** la eficiencia de la electroluminiscencia puede exceder más del 25%, el cual es el límite para materiales emisores de polímeros orgánicos conjugados.
3. **Modificación del ligando:** pudiendo mejorar las propiedades químicas y físicas del material emisor, sin perturbar la longitud de onda de emisión.⁷

Para utilizar un compuesto como material emisor en un OLED debe presentar fotoluminiscencia, ya que la eficiencia de un dispositivo electroluminiscente se encuentra relacionada directamente con eficiencia cuántica de dicha propiedad.⁷

1.3. Fotoluminiscencia

El concepto de fotoluminiscencia se refiere al fenómeno que se presenta cuando un material emite energía en forma de radiación después de ser excitado con radiación electromagnética. La mayoría de los iones Ln(III) presentan dicha propiedad, sus espectros generalmente se presentan como líneas de emisión; por lo cual, la luz emitida es muy pura. La emisión depende del ion Ln(III) y es independiente en gran parte del medio que lo rodea, ya que los electrones de sus orbitales 4f responsables de la emisión se encuentran protegidos por los orbitales $5s^2$ y $5p^6$.⁶ Esto último se puede explicar con los niveles de energía de los orbitales 4f y las transiciones electrónicas $f \leftarrow f^*$ que presentan los iones lantánidos.¹⁰

Es frecuente encontrar que los complejos de lantánidos formados con ligandos orgánicos presentan mayor fotoluminiscencia comparada con los compuestos inorgánicos, esto es común cuando el receptor contiene grupos cromóforos, rigidez, alta conjugación y un mayor número de heteroátomos para enlazar al ion en más sitios; además, el coeficiente de absortividad molar de los iones Ln(III) es baja por lo cual al complejarse con este tipo de ligandos que tiene coeficientes más altos, favorecen la eficiencia en la luminiscencia.¹¹ Lo anterior se puede explicar por el llamado “**efecto antena**” o **sensibilización**, esto consiste en una transferencia de energía del ligando al ion Ln(III).

Existen dos mecanismos de transferencia de energía del ligando al ion lantánido (**Figura 3**), los cuales son:

- Tipo Förster.- se encuentra dominada por interacciones dipolo-dipolo de gran alcance, estas no requieren de un contacto físico entre el ion metálico y el ligando; esto es suficiente para sensibilizar la excitación a través de la oscilación del dipolo del centro aceptador [Ln(III)].
- Tipo Dexter.- requiere un contacto más cerrado entre los centros donadores (ligando) y aceptor [Ln(III)]; la forma de la transferencia de energía puede ser visualizada por una sustitución doble de un electrón excitado en el centro donador viaja al centro aceptor y un electrón del centro aceptor pasa al donador.¹²

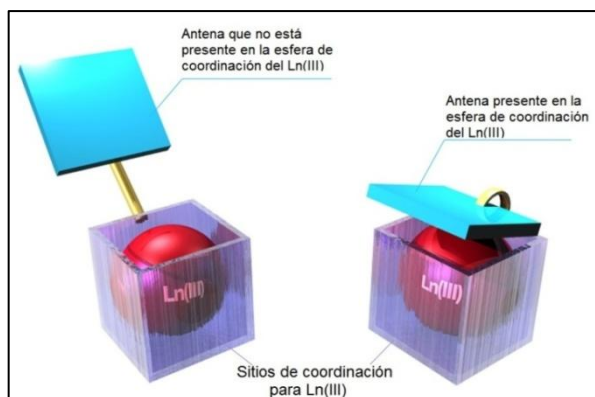


Figura 3. Formas por las cuales se da la transferencia de energía.¹²

El efecto antena, mostrado en la **Figura 4**, es el resultado obtenido a través de varios procesos fotofísicos durante la excitación del complejo y se describen a continuación:

1. El primer proceso que ocurre es la excitación de la molécula orgánica a un nivel vibracional del primer estado singulete ($S_1 \leftarrow S_0$) por absorción de energía. Después el estado singulete puede ser desactivado radiativamente por fluorescencia molecular ($S_1 \rightarrow S_0$), o
2. bajo un cruzamiento no radiativo entre sistemas (ISC: Intersystem Crossing) desde el estado singulete S_1 al estado triplete T_1 . El estado triplete puede ser desactivado radiativamente al estado basal ($T_1 \rightarrow S_0$), dando una fosforescencia molecular, o
3. por una transferencia de energía (ET: Energy Transfer) no radiativa del estado triplete a un estado excitado del ion lantánido. Después esta excitación ya sea por transferencia de energía, puede ser desactivada por las transiciones $f \leftarrow f^*$ del estado 4f, dando las líneas de emisión, o por procesos no radiativos.

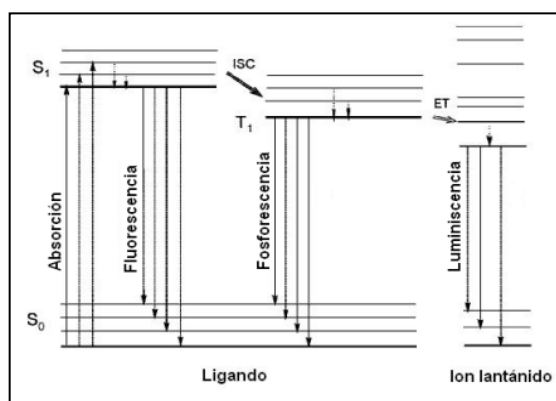


Figura 4. Efecto antena.⁶

Para que ocurra el efecto antena y se pueda incrementar la fotoluminiscencia deben cumplirse algunas condiciones, las cuales se muestran a continuación:

- a) La energía del nivel de resonancia del Ln(III) debe ser más baja que el estado triplete para asegurar una alta probabilidad de transición desde el nivel T_1 del ligando al nivel de resonancia del Ln(III).
- b) La probabilidad de desactivación no radioactiva del nivel de resonancia deberá ser más baja comparada a la probabilidad de transiciones radiativas.

Además, un parámetro importante para determinar la eficiencia de la fotoluminiscencia es el rendimiento cuántico (Φ), el cual relaciona los fotones emitidos con respecto a los absorbidos de un material fotoluminiscentes. De acuerdo con las propiedades de emisión, los complejos de iones lantánidos pueden ser divididos en cuatro grupos, los cuales son:

1. $\text{Sm}^{3+}(4f^5)$, $\text{Eu}^{3+}(4f^6)$, $\text{Tb}^{3+}(4f^8)$ y $\text{Dy}^{3+}(4f^9)$;
2. $\text{Pr}^{3+}(4f^2)$, $\text{Nd}^{3+}(4f^3)$, $\text{Ho}^{3+}(4f^{10})$, $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$, $\text{Tm}^{3+}(4f^{12})$ y $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$;
3. $\text{Sm}^{2+}(4f^6)$, $\text{Eu}^{2+}(4f^7)$, $\text{Yb}^{2+}(4f^{14})$ y $\text{Ce}^{3+}(4f^1)$;
4. $\text{Sc}^{3+}(4f^0)$, $\text{Y}^{3+}(4f^0)$, $\text{La}^{3+}(4f^0)$, $\text{Gd}^{3+}(4f^7)$ y $\text{Lu}^{3+}(4f^{14})$.

Para el primer grupo, la emisión es originada por las transiciones de los electrones $4f$ desde el estado de excitación más bajo al estado fundamental y sus emisiones son en la región visible. La probabilidad de estas transiciones son relativamente altas y emisiones fuertes pueden ser observadas. Para el

segundo grupo, los niveles de energía son más cercanos unos de otros; por lo cual emiten comúnmente en la región del infrarrojo y sus emisiones son varias órdenes de magnitud menores con respecto al primer grupo. Todos los iones del tercer grupo existen en estados de oxidación más bajos y sus emisiones son originadas por las transiciones $d \leftarrow f^*$ y no $f \leftarrow f^*$, por lo cual sus bandas de emisión son anchas. El último grupo son aquellos que tienen las configuraciones electrónicas estables, ya que sus orbitales 4f se encuentran vacíos, semi-llenos o completos; sin embargo, las transiciones $f \leftarrow f^*$ no ocurren en estos, excepto para los complejos de gadolinio.⁷

De acuerdo a lo anterior, queda de manifiesto la importancia y las características principales que deben poseer los complejos de iones Ln(III) para ser aplicados como materiales fotoluminiscentes y electroluminiscentes. Debido a ello, y teniendo en cuenta que previamente se determinaron las propiedades fotoluminiscentes de los complejos formados con el receptor 2,6-*bis*(2-formilfenoximetil)piridina (**L**),^{16,17} en este trabajo se continuó con el estudio de la estabilidad térmica y de las propiedades electroluminiscentes de los mismos. Por otra parte se sintetizaron; un nuevo receptor, el *N,N,N*-tris[2-(2*H*-indazol-2-il)etil]amina (**T**) y sus complejos de Sm(III), Eu(III), Tb(III) y Dy(III), con la finalidad de evaluar de estos últimos, primeramente sus propiedades fotoluminiscentes y estabilidad térmica y con base en los resultados proceder al estudios de las propiedades electroluminiscentes. Para dicho estudio, se construyó un OLED que presentó una estructura ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/**EuL**

o **TbL** (150-200 nm)/Mg⁰ (100 nm) adecuada en función de los niveles energéticos HOMO y LUMO de los complejos empleados.

La estructura de los ligandos que se utilizaron en este trabajo son mostrados en la **Figura 5**.

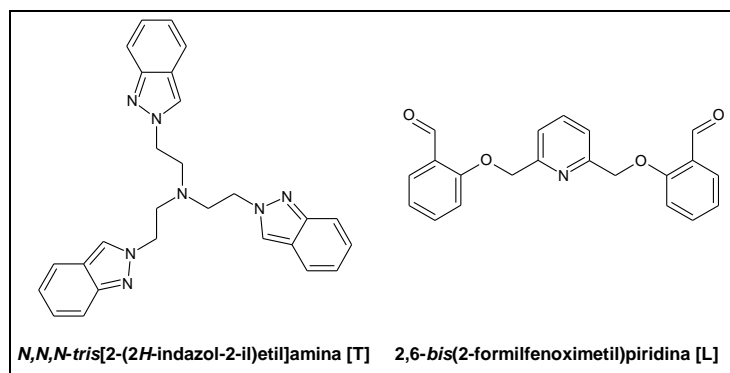


Figura 5. Estructura de los ligandos para formar complejos con Sm(III), Eu(III), Tb(III) y Dy(III).

CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES

A continuación se describen y analizan trabajos enfocados a las metodologías de síntesis de receptores y complejos, con características adecuadas para presentar propiedades fotoluminiscentes, algunos otros que reportan tanto la obtención de los compuestos como las propiedades fotoluminiscentes (PL) y/o electroluminiscentes (EL), así como los que se enfocan a la fabricación de dispositivos principalmente del tipo OLEDs.

2.1. Síntesis de Ligandos

Se han reportado diversas rutas de síntesis para la obtención de derivados del *2H*-indazol, la mayoría utiliza una reacción intramolecular para formar el anillo pirazólico del derivado utilizando precursores con unidades bencílicas. La ciclación se puede dar a través de la formación de enlace N-N ó C-N, esto va depender del precursor y las condiciones utilizadas para la obtención del compuesto deseado.

Para obtener estructuras del tipo del ligando **T**, con un solo sustituyente en el anillo pirazólico, se encuentran 2 rutas principales de síntesis; ambas incluyen la formación de enlaces N-N para llevar a cabo la heterociclación y parten de precursores con estructuras similares. La primera involucra precursores con unidades de 2-nitrobenzilaminas y la ciclación se lleva a cabo mediante la reducción de grupos nitro (-NO₂) utilizando monohidrato de hidrazina (N₂H₄·H₂O) como agente reductor (**Figura 6**).¹³

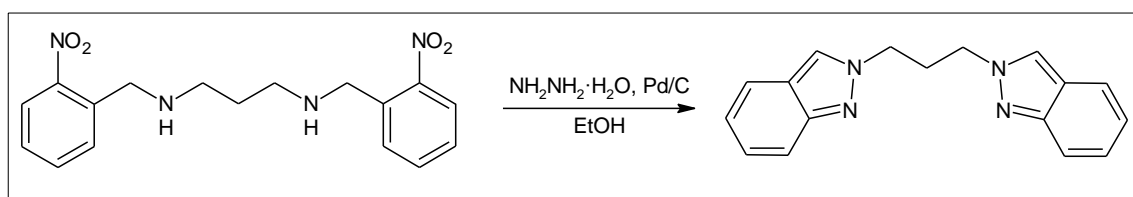


Figura 6. Síntesis de derivados del 2*H*-indazol a partir de precursores con unidades estructurales de 2-nitrobenzilamina.

La otra ruta de síntesis parte de un derivado de base de Schiff, que se obtienen por condensación entre el 2-nitrobenzaldehído y una amina primaria, la formación del anillo pirazólico se realiza mediante la reducción de grupos -NO₂ con trietilfosfita [P(OEt)₃] utilizando microondas (MW) (**Figura 7**).¹⁴ Ambas rutas sirvieron de base para la síntesis del ligando **T** a partir de sus correspondientes precursores, los cuales ya han sido reportados por Elizondo P.¹⁵

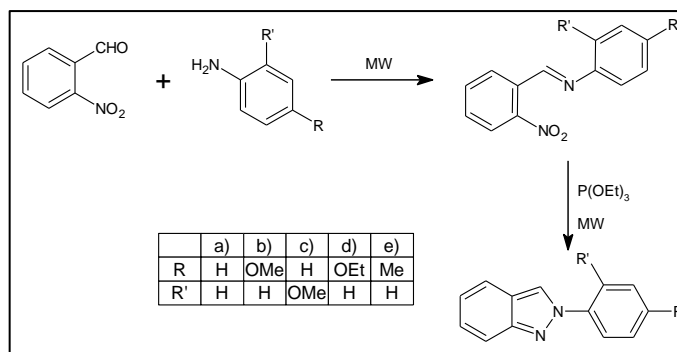


Figura 7. Síntesis de *2H*-indazoles utilizando derivados de base de Schiff.

Para la obtención de *L* y sus complejos con los Ln(III) se siguió la metodología de síntesis reportada por Rodríguez S. L.¹⁶ y Garza L. A.¹⁷ El ligando se obtiene por condensación de Williamson entre el 2-formilfenoxilato de sodio y el 2,6-dibromometilpiridina. De acuerdo a los espectros de excitación-emisión, los complejos presentaron mayor intensidad luminiscentes que las sales de partida. En este trabajo de tesis se continuó con el estudio de las propiedades electroluminiscentes de los complejos que mostraron mayor intensidad para su implementación como potenciales materiales emisores.

2.2. Síntesis y Propiedades Luminiscentes de Complejos de Ln(III)

Hasta el momento no hay reportes de la formación de complejos de iones lantánidos con derivados del *2H*-indazol; existe un antecedente donde se utiliza un ligando con 2 unidades de *1H*-indazol (isómero tautomérico del *2H*) enlazadas a una triazina que junto con una β -dicetona forman un complejo de Eu(III) (**Figura 8**). El compuesto presentó importantes propiedades fotoluminiscentes, las cuales estaban en función de la temperatura por lo cual

lograron obtener un sensor de temperatura.¹⁸ Este antecedente permitió pensar que por las características estructurales del ligando **T** puede coordinar a los Ln(III) y a la vez favorecer las propiedades fotoluminiscentes.

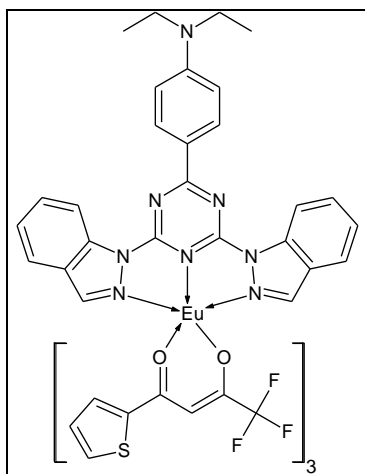


Figura 8. Complejo de Eu(III) con unidades de 1*H*-indazol.

Posteriormente, se ha encontrado que ligandos con estructura tipo trípode favorecen el encapsulamiento de iones metálicos y evitan la interacción con otras moléculas que están presentes en el medio de reacción; un ejemplo, son complejos de Ce(III) formados con ligandos que en su estructura presentan tres unidades de bencimidazol (**Figura 9**), reportados por Zheng X. L. *et al.*,¹⁹ la estructura de los ligandos son similares al que se desea sintetizar, identificado como **T** (**Figura 5**). En la estructura cristalina de dichos complejos, se observa que el ligando encapsuló al ion metálico, evitando que moléculas de disolvente (metanol) y agua formaran parte de la esfera de coordinación. Esto permitió que la fotoluminiscencia no se viera afectada por la presencia de grupos hidroxilo (O-H) (es bien sabido que estos grupos pueden disminuir o apagar dicho

proceso).²⁰ En base a los resultados obtenidos en este antecedente, se pensó que el ligando **T** podría tener el mismo efecto de encapsular a los Ln(III) y formar complejos con una relación 1:2 metal-ligando, similares a los sintetizados por Zheng X. L.

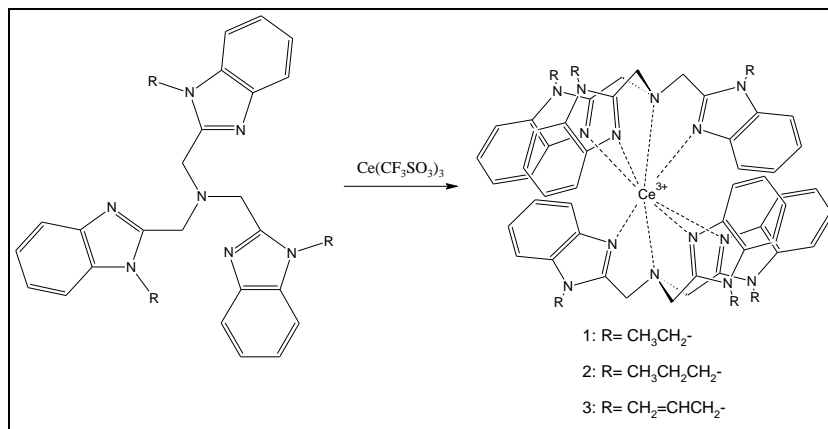


Figura 9. Complejos de Ce(III) con ligandos tipo trípode.

Para la deposición del material emisor se encuentra reportada la técnica de spin-coating en donde se parte de una disolución del compuesto y se deposita en un sustrato, esto se logra mediante fuerza centrífuga y la evaporación del disolvente de la disolución empleada.²¹ Jang H. *et al.*²² aplicó la técnica para la deposición de una capa de material emisor con polivinilcarbazol + 2-(4-bifenil)-5-(4-t-butilfenil)1,3,4-oxadiazol + complejo de Eu(III), utilizó cloroformo y diclorometano como disolventes, y dos complejos binucleares de Eu(III) constituidos por la 2,2'-bipirimidina y la 1,3-difenilpropano-1,3-diona (1) o la 4,4,4-trifluoro-1-(tiofen-2-il)butano-1,3-diona (2) (**Figura 10**). Mediante esta técnica lograron obtener una película de material emisor con buena calidad del

complejo 1 para elaborar un OLED, el espectro de emisión de este dispositivo resultó ser similar al espectro de fotoluminiscencia del complejo.

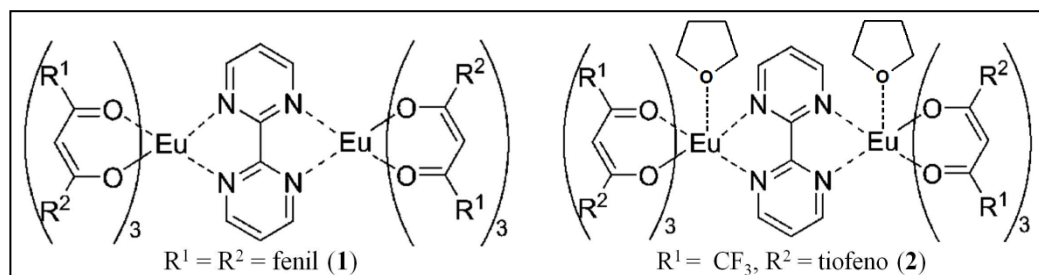


Figura 10. Complejos de Eu(III) depositados por spin-coating.

La determinación de las propiedades electroluminiscentes de un dispositivo depende tanto de la forma de construcción como de su estructura. Un OLEDs se puede construir mediante una o múltiples capas, esto está en función de la facilidad con la cual se de la recombinación electrón-huecos en el material emisor. El empleo de capas que permiten la movilidad de huecos (capas transportadoras de huecos) y/o electrones (capas transportadoras de electrones) en un OLED ayudan a reducir el voltaje de trabajo e incrementar la eficiencia del dispositivo; la selección de estas capas será a partir de los valores energéticos de los orbitales ocupados de más alta energía (HOMO) y desocupados de más baja energía (LUMO) de los electrodos de trabajo como del material emisor que se utilice para dicho dispositivo.⁸ Esto se puede apreciar con el trabajo de Li Z. *et al.*,²³ los cuales construyeron diferentes dispositivos electroluminiscentes, utilizando un complejo de Dy(III) (**Figura 11**). Observaron que la zona de recombinación de electrones-huecos depende tanto

de la estructura como de las capas transportadoras de huecos y electrones empleadas; sin embargo la selección de las capas no lo hicieron mediante la determinación de los valores energéticos HOMO y LUMO del material emisor, sino por los resultados experimentales (espectros de electroluminiscencia) obtenidos con otros dispositivos. Este procedimiento hace difícil determinar cuáles son las mejores capas para la construcción de un OLED.

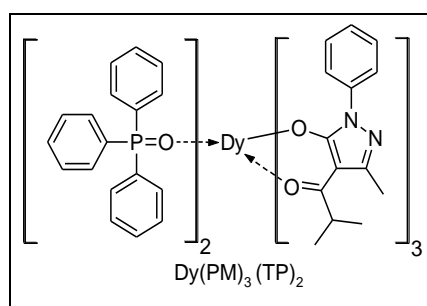


Figura 11. Complejo de Dy(III) empleado como material emisor.

Otro de los trabajos que reporta la elaboración de OLEDs con múltiples capas fue realizado por Geffroy B. *et al.*,²⁴ en donde utilizan complejos binucleares de Eu(III), Tb(III) y Sm(III) como materiales emisores (**Figura 12**). Encontraron en el espectro de electroluminiscencia una señal que no correspondía al complejo, ellos la atribuyeron a la formación de un complejo excitado electrónicamente (exciplex), entre el complejo y la matriz del material emisor (4,4'-N,N'-dicarbazol-bifenil = CBP).²⁵ La formación de esta especie excitada se sustentó a través de la elaboración de diferentes OLEDs y por los valores energéticos de los orbitales HOMO (-5.8 eV) y LUMO (-3.1 eV) del material emisor, los cuales son valores similares al CBP (-5.9 y -2.9 eV); la

formación del exciplex se evitó con la deposición por separado del complejo y el CBP logrando obtener solamente la emisión correspondiente al ion lantánido [Eu(III)].

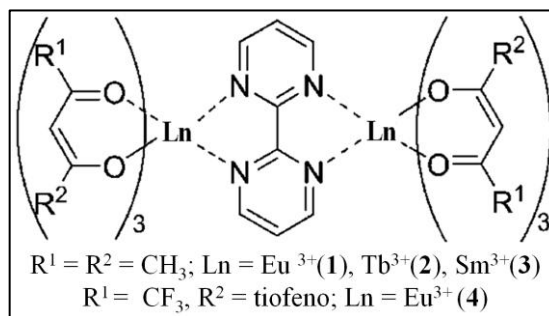


Figura 12. Complejos estudiados en OLEDs de múltiples capas.

En base al análisis de los antecedentes y considerando que la estructura de los ligandos influye fuertemente en las propiedades luminiscentes que exhiben los complejos con lantánidos, en este trabajo se sintetizó un nuevo ligando **T** diseñado de tal manera para que en su estructura presentara grupos cromóforos conjugados, rígidos, polidentado, con la finalidad de favorecer la sensibilización del ion lantánido por la transferencia de energía absorbida del ligando hacia el metal y mejorar la fotoluminiscencia de los complejos de Sm(III), Eu(III), Tb(III) y Dy(III). Sin embargo, como se verá más adelante este receptor no actuó eficientemente como antena colectora de energía ya que no logró mejorar la intensidad luminiscente de los complejos en estudio comparadas con la sal de partida.

Se evaluaron las propiedades fotoluminiscentes, térmicas y electroquímicas de los complejos de **L** con la finalidad de probarlos como materiales emisivos en OLED. En la sección de resultados se hace evidente que los complejos de Eu(III), Tb(III) y Dy(III) presentaron por una parte mayor intensidad luminiscente comparada con las sales de partida y los mejores rendimientos cuánticos en comparación con los otros.

El estudio de las propiedades fotoluminiscentes fue clave para la selección de los complejos utilizados para la fabricación y estudio del dispositivo electroluminiscente (OLED).

2.3. Hipótesis

Los complejos de Sm(III), Eu(III), Tb(III) o Dy(III) con el ligando *N,N,N*-tris[2-(2*H*-indazol-2-il)etil]amina (**T**) o con 2,6-*bis*(2-formilfenoximetil)piridina (**L**) presentan propiedades electroluminiscentes.

2.4. Objetivos

2.4.1. Objetivo General

Evaluar el uso de uno de los complejos de Ln(III) formados con el ligando *N,N,N*-tris[2-(2*H*-indazol-2-il)etil]amina (**T**) o con la 2,6-*bis*(2-formilfenoximetil)piridina (**L**) como material electroluminiscente mediante la construcción y caracterización de un OLED.

2.4.2. Objetivos Específicos

1. Sintetizar y caracterizar los ligandos **T** y **L**.
2. Sintetizar y caracterizar los complejos de Sm(III), Eu(III), Tb(III) y Dy(III) tanto con **T** como con **L**.
3. Evaluar las propiedades fotoluminiscentes de los complejos formados con el ligando **T**.
4. Evaluar uno de los complejos de Ln(III) formados con el ligando T o L como materiales electroluminiscentes.

CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA

3.1. Disolventes y Reactivos

Todos los disolventes y reactivos empleados en la síntesis de los diferentes ligandos y complejos, son productos comerciales que fueron utilizados sin previa purificación.

3.1.1. Disolventes

En la preparación de precursores, ligandos y complejos se emplearon los disolventes que se muestran a continuación:

- | | | |
|------------------------|-------------------------------|------------------------|
| · Metanol (99.8%) | · Éter de Petróleo (99.0%) | · Tolueno (99.8%) |
| · Etanol (99.8%) | · Cloroformo (99.9%) | · Acetona (99.0%) |
| · Éter Etilico (99.5%) | · Cloruro de metileno (99.9%) | · Acetonitrilo (99.9%) |

3.1.2. Reactivos

Las sustancias que se presentan a continuación se utilizaron para la obtención de precursores:

| Compuesto (% pureza) | Casa Comercial |
|--|-----------------------|
| 2-nitrobenzaldehído (98%) | ALDRICH |
| Borohidruro de sodio (98%) | ALDRICH |
| Ácido Clorhídrico (37%) | FISHER |
| Paladio en Carbón (10% Pd) | ACROS |
| Cloruro de calcio anhidro (98%) | ALDRICH |
| Sulfato de magnesio anhidro | FISHER |
| Hidróxido de sodio (99%) | FISHER |
| 2,6-dimetanolpiridina (98%) | FISHER |
| Monohidrato de hidrazina (98%) | ALDRICH |
| Tris-(2-aminoetil)amina (96%) | ALDRICH |
| 2-Hidroxibenzaldehído (97%) | ALDRICH |
| Sm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O (99.9%) | ALDRICH |
| Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O (99.9%) | ALFA-AESAR |
| Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (99.9%) | ALDRICH |
| Dy(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (99.9%) | ALDRICH |

3.2. Técnicas Experimentales y Equipos

3.2.1. Análisis Elemental

Los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre fueron determinados en un Analizador Orgánico Elemental Marca Perkin Elmer Modelo Series II 2400 CHNS/O.

3.2.2. Punto de Fusión

Las mediciones del punto de fusión de los compuestos sintetizados se llevaron a cabo en un Electrothermal, modelo IA9100.

3.2.3. Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

Los espectros de los ligandos y complejos se realizaron en un espectrofotómetro infrarrojo IR-FT Nicolet 550 Modelo Magna-IR Spectrometer.

3.2.4. Difracción de Rayos-X de Monocristal (DRX)

Difractómetro de rayos x de monocristal, Agilent modelo Xcalibur-G. Los datos fueron medidos usando la radiación $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) a 298 K y 101 kPa. Las estructuras se resolvieron empleando el paquete de programas.

3.2.5. Espectroscopia de Fluorescencia

Los espectros de luminiscencia de los complejos con los iones lantánidos fueron obtenidos en disolución a temperatura ambiente en un espectrómetro Fluorescente Marca Perkin Elmer Modelo LS55 con interfase a FLWinLab.

3.2.6. Espectroscopia de UV-Vis

Los espectros de absorción en ultravioleta-visible de los complejos y ligandos fueron obtenidos en disolución a temperatura ambiente en un espectrómetro UV-Vis Varian modelo CARY 100.

3.2.7. Espectrometría de Masas

Los espectros de los compuestos sintetizados fueron obtenidos por la técnica de ESI (Ionización por Electro-spray) utilizando un espectrómetro de masas API 320 LC/MS/MS con intervalo de 1 a 2000 m/z.

3.2.8. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C fueron obtenidos empleando un equipo espectrómetro Marca Varian Modelo Mercury 300 MHz.

3.2.9. Voltamperometría Cíclica.

Los voltamperogramas de los complejos se determinaron a diferentes velocidades a partir de una disolución de 10^{-3} M en acetonitrilo con electrólito soporte TBAPF₆ (hexafluorofosfato de tetrabutilamonio) 10^{-1} M y utilizando una celda con tres electrodos, carbono como de trabajo, platino como auxiliar y de referencia Ag/AgCl en un Potenciostato Epsilon (BAS).

3.2.10. Análisis Termogravimétrico

Los análisis termogravimétrico de los complejos sintetizados se realizaron en un analizador térmico TA-Instruments SDT-2960 en una atmosfera de aire seco con un rampa de calentamiento de 10 °C/min y utilizando como referencia alúmina.

3.2.11. Recubrimiento por Rotación (Spin-coating)

La formación de las películas para la formación del dispositivo electroluminiscente tanto del polímero conductor (PEDOT:PSS) y los complejos (EuL y TbL) se realizaron con un equipo de Spin Coater de la compañía Laurell con el modelo WS-400-6NPP.

3.2.12. Microscopia de Fuerza Atómica

Los análisis de microscopía de fuerza atómica se realizaron en un equipo Angstrom Advanced modelo AA3000 en el modo de contacto para determinar el grosor de las películas formadas por la técnica de sping-coating.

3.2.13. Evaporador Térmico de Alto Vacío.

El cátodo fue depositado utilizando un Sistema de Evaporación Térmica Åmod 204 - Angstrom Engineering que trabaja con una presión 2×10^{-6} Torr.

3.3. Síntesis de Ligandos y Complejos de Iones Lantánidos

3.3.1. Síntesis de Ligandos

3.3.1.1. Ligando *N,N,N*-tris[2-(2*H*-indazol-2-il)etil]amina (**T**).

La síntesis del ligando **T** fue llevada a cabo en tres etapas, las cuales son mostradas en la **Figura 13**. En la primera etapa se sintetizó el precursor *N,N,N*-tris[2-((2-nitrobenzilideno)amino)etil]amina (**P**₁) por condensación de base de Schiff entre 2-nitrobenzaldehído con tris(2-aminoetil)amina. En la segunda etapa se obtiene el intermediario *N,N,N*-tris[2-((2-nitrobenzil)amino)etil]amina (**P**₂) por reducción de los grupos iminos presentes en el precursor **P**₁. Por último, la generación del ligando **T** por la adición de monohidrato de hidracina, agente reductor, y Pd/C como catalizador para llevar a cabo la heterociclación a través de la reducción de los grupos nitros presentes en **P**₂.

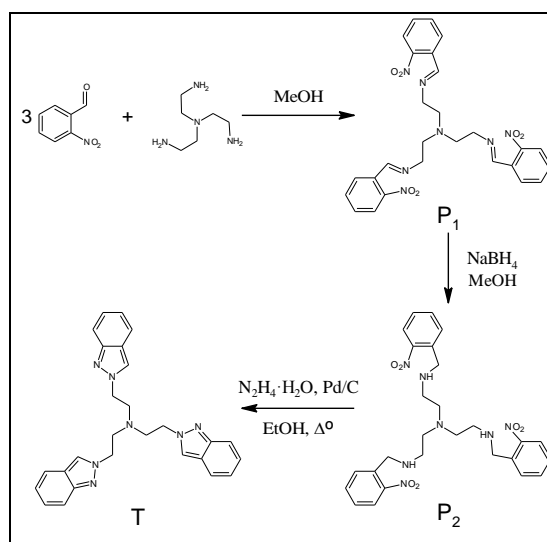


Figura 13. Ruta sintética para la obtención del ligando **T**.

Etapa 1. Obtención de *N,N,N*-tris[2-((2-nitrobencilideno)amino)etil]amina (P**₁).**

A una disolución de 2-nitrobenzaldehído (4.397 g, 29.1mmol) en metanol (28 mL) fue añadido gota a gota tris(2-aminoetil)amina (1.45 mL, 9.7 mmol) en relación molar 3:1, la mezcla se agito hasta la formación de un sólido amarillo, el cual fue filtrado a vacío y posteriormente purificado por recristalización en mezcla EtOH/H₂O 2:1 para obtener *N,N,N*-tris[2-((2-nitrobencilideno)amino)etil]amina **P**₁. Rendimiento: 83 %. Punto de Fusión: 84.5-85 °C. Sólido naranja.

Etapa 2. Obtención *N,N,N*-tris[2-((2-nitrobencil)amino)etil]amina (P**₂).**

En una suspensión de **P**₁ (5.955 g, 10.9 mmol) en metanol (60 mL) fue añadido lentamente con agitación NaBH₄ (1.381 g); la disolución obtenida se evaporó hasta sequedad y se realizaron extracciones con CHCl₃ en H₂O, la fase orgánica se secó con MgSO₄, se filtró y concentró hasta la obtención de un aceite amarillo. El producto se disolvió en etanol seguido de la adición lenta de HCl al 37% hasta observar la formación de un sólido crema-blanco, el cual fue purificado por Recristalización en mezcla EtOH/H₂O (38:3), el sólido crema fue identificado como **P**₂·3HCl. Rendimiento: 72.1%. Punto de Fusión: 232.5-233.4 °C. Sólido crema.

Etapa 3. Obtención de *N,N,N*-tris[2-(2*H*-indazol-2-il)etil]amina (**T**)

Se neutralizó una disolución de $P_2 \cdot 3HCl$ (3.609 g, 5.46 mmol) con la adición lenta de NaOH al 20% para la generación de P_2 en aceite, el cual fue extraído con $CHCl_3$; la fase orgánica se secó con $MgSO_4$, se filtró y concentró hasta la formación de P_2 en aceite. Posteriormente fue añadido etanol seco (109 mL) y Pd/C al 10% (46.3 mg), la mezcla se llevó a reflujo y se adicionó 5.4 mL monohidrato de hidrazina; primeramente se agregó 0.15 ml y se dejó reaccionando durante 30 min. y posteriormente se añadió el resto de monohidrato de hidrazina durante un lapso de 3 horas. El calentamiento a reflujo se mantuvo por 30 min. después de añadir todo el monohidrato de hidrazina y, posteriormente, se filtró en caliente. La mezcla fue concentrada y, posteriormente, se realizó extracciones con $CHCl_3$ en H_2O ; la fase orgánica se secó con $MgSO_4$, se filtró y concentró hasta la formación de un aceite café-rojizo. El ligando **T** se obtuvo por medio de cromatografía en columna, utilizando como fase estacionaria gel de sílice y fase móvil metanol.

Rendimiento: 27.3 %. Punto de fusión: 172 °C. Sólido Blanco.
Microanálisis $C_{27}H_{27}N_7$ % experimental (% teórico): 71.46 (72.14) % C, 5.98 (6.05) % H, 22.56 (21.81) % N. IR (cm^{-1}): C-H (Ar) 3119, C=N 1623, C=C (Ar) 1471 y 1512. 1H RMN: 7.65 (d, 3H, ArH), 7.29 (t, 3H, ArH), 7.05 (t, 3H, ArH), 7.00 (d, 3H, ArH), 5.58 (s, 3H, ArH), 4.00 (t, 6H, CH), 3.09 (t, 6H, CH) ppm. ^{13}C RMN: 150-115 (5C, Ar), 55-50 (2C, $-CH_2-$).

3.3.1.2. Ligando 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina (L).

La síntesis del ligando **L** fue llevada a cabo en dos etapas, la cuales son mostradas en la **Figura 14**. La primera etapa se sintetizó el precursor 2,6-bis(bromometil)piridina por una sustitución nucleofílica del grupo hidroxilo en 2,6-bis(hidroximetil)piridina con PBr_3 . La segunda etapa se obtiene el ligando **L** por una condensación de Williamson entre el 2-formilfenoxilato de sodio con 2,6-bis(bromometil)piridina.

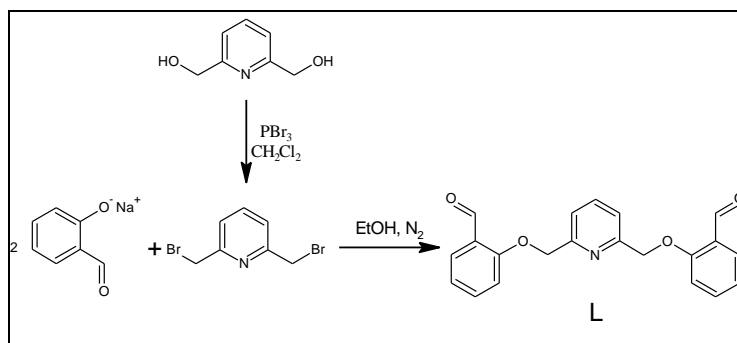


Figura 14. Síntesis del ligando **L**.

Etapa 1. Obtención de 2,6-bis(bromometil)piridina

A una suspensión de 2,6-bis(hidroximetil)piridina (2.044 g, 14.7 mmol) en CH_2Cl_2 (50 mL) con agitación y enfriada en baño de hielo fue añadido tribromuro de fósforo (PBr_3) (3 mL, 32 mmol), posteriormente, se llevó a reflujo durante 8 horas. La mezcla de reacción se concentró, adicionó agua y se realizó extracciones con CH_2Cl_2 ; la fase orgánica se secó con MgSO_4 , se filtró y concentró para obtener el compuesto 2,6-bis(bromometil)piridina en forma de un sólido blanco cristalino. El precursor fue purificado por recristalización con

éter de petróleo. Rendimiento: 41.2%. Punto de Fusión: 85.8-86.7 °C. Sólido blanco.

Etapas 2. Obtención de 2,6-bis(2-formilfenoximetil)piridina (L)

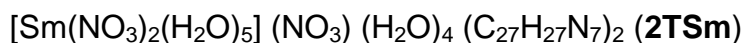
A una disolución de 2-hidroxibenzaldehído (2.10 mL, 20.1 mmol) en etanol (5 mL) fue añadida una disolución de NaOH (0.856 g, 21.4 mmol) en agua (10 mL), la mezcla formada fue agregada a una suspensión de 2,6-bis(bromometil)piridina (2.664 g, 10.1 mmol) en etanol (20 mL), el sistema fue calentado a reflujo durante 4 horas con una atmósfera inerte de nitrógeno. El compuesto fue purificado por recristalización con éter de etílico y cloroformo.

Rendimiento: 56.8 %. Punto de fusión: 141-142 °C. Sólido blanco.
IR (cm⁻¹): -CH₂- 2914, 2855, C=O 1687, C=C (Ar) 1596, C-O-C 1241.

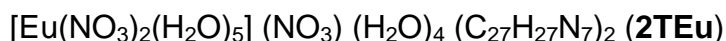
3.3.2. Síntesis de Complejos de Iones Lantánidos

3.3.2.1. Formación de Complejos con Ligando T e Iones Lantánidos

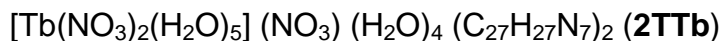
A una disolución del ligando T (0.024 g, 5.4x10⁻² mmol) en acetonitrilo (3 mL) se adicionó una disolución de la sal Ln(NO₃)₃·6H₂O [Ln = Sm, Eu, Tb y Dy(III)] (2.7x10⁻² mmol) en el mismo disolvente (2mL); la mezcla se agitó durante 3 horas en reflujo y, posteriormente, se dejó evaporar el disolvente a temperatura ambiente en un vaso de precipitado, obteniéndose un sólido adherido a la pared.



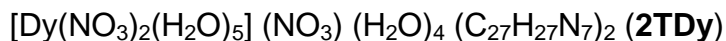
Rendimiento: 72.9 %. Punto de fusión: 158 °C. Sólido blanco. Microanálisis $\text{C}_{54}\text{H}_{74}\text{N}_{17}\text{O}_{19}\text{Sm}$ % experimental (%teórico): 45.85 (46.41) % C, 5.20 (5.19) % H, 16.95 (17.04) % N. IR (cm^{-1}): O-H 3500, C-H (Ar) 3128, C=N 1629, NO_3^- 1471 y 1305.



Rendimiento: 70.3 %. Punto de fusión: 164 °C. Sólido blanco. Microanálisis $\text{C}_{54}\text{H}_{74}\text{EuN}_{17}\text{O}_{19}$ % experimental (%teórico): 46.07 (46.35) % C, 5.15 (5.19) % H, 16.95 (17.02) % N.. IR (cm^{-1}): O-H 3500, C-H (Ar) 3127, C=N 1630, NO_3^- 1477 y 1307.



Rendimiento: 75.3 %. Punto de fusión: 167 °C. Sólido blanco. Microanálisis $\text{C}_{54}\text{H}_{74}\text{N}_{17}\text{O}_{19}\text{Tb}$ % experimental (%teórico): 46.05 (46.12) % C, 5.11 (5.16) % H, 16.81 (16.93) % N. IR (cm^{-1}): O-H 3500, C-H (Ar) 3127, C=N 1629, NO_3^- 1477 y 1306.



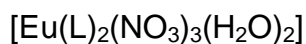
Rendimiento: 43.1 %. Punto de fusión: 181 °C. Sólido blanco. Microanálisis $\text{C}_{54}\text{H}_{74}\text{DyN}_{17}\text{O}_{19}$ % experimental (%teórico): 46.36 (46.01) % C, 5.09 (5.15) % H, 16.96 (16.89) % N. IR (cm^{-1}): O-H 3500 v, C-H (Ar) 3129, C=N 1630, NO_3^- 1477 y 1310.

3.3.2.2. Formación de Complejos con Ligando L e Iones Lantánidos

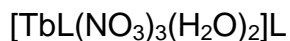
Sobre una suspensión de **L** (0.100 g, 0.287 mmol) en acetonitrilo (5 mL) fue añadida una disolución de la sal $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [$\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$ y $\text{Dy}(\text{III})$] (0.287 mmol) en el mismo disolvente (2 mL), la mezcla se agitó durante 30 min. a temperatura ambiente, posteriormente, se calentó a ebullición durante 4 h, obteniéndose un sólido adherido después de dejar enfriar. El sólido fue filtrado, lavado con acetonitrilo, cloroformo y secado a vacío.



Rendimiento: 89.1 %. Punto de descomposición: 159 °C. Sólido amarillo.
Microanálisis $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{O}_{19}\text{Sm}$ %experimental (%teórico): 47.72 (47.27) %C; 3.85 (3.59) %H; 6.97 (6.56), %N. IR (cm^{-1}) $\nu(\text{OH})$ 3456, $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ 1660, $\nu_s(\text{C}=\text{O}-\text{Sm})$ 1643, $\nu_s(\text{NO}_3^-)$ 1485, $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$ 1298.

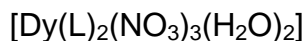


Rendimiento: 85.3 %. Punto de descomposición: 155 °C. Sólido Amarillo.
Microanálisis $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{EuN}_5\text{O}_{19}$ % experimental (% teórico): 47.72 (47.2) %C; 3.85 (3.58) %H; 7.05 (6.55) %N. IR (cm^{-1}) $\nu(\text{OH})$ 3458, $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ 1660, $\nu_s(\text{C}=\text{O}-\text{Eu})$ 1645, $\nu_s(\text{NO}_3^-)$ 1485, $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$ 1298.



Rendimiento: 60.1 %. Punto de descomposición: 153 °C. Sólido Amarillo.

Microanálisis $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{O}_{19}\text{Tb}$ %experimental (%teórico): 45.92 (46.9) %C; 3.49 (3.56) %H; 6.76 (6.51) %N. IR (cm^{-1}) $\nu(\text{OH})$ 3421, $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ 1685, $\nu_s(\text{C}=\text{O}-\text{Eu})$ 1631, $\nu_s(\text{NO}_3^-)$ 1483, $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$ 1292.



Rendimiento: 46.3 %. Punto de descomposición: 154 °C. Sólido Amarillo.

Microanálisis $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{DyN}_5\text{O}_{19}$ %experimental (%teórico): 45.92 (46.9) %C; 3.49 (3.56) %H; 6.76 (6.51) %N. IR (cm^{-1}) $\nu(\text{OH})$ 3421, $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ 1685, $\nu_s(\text{C}=\text{O}-\text{Eu})$ 1631, $\nu_s(\text{NO}_3^-)$ 1483, $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$ 1292.

3.4. Estudio de Propiedades Luminiscentes a los Complejos

El estudio de los complejos de iones lantánidos comprendió las propiedades fotoluminiscentes, emisión de luz por la excitación con radiación electromagnética, y de algunos las electroluminiscentes, emisión de luz por la excitación con una corriente eléctrica o un campo eléctrico. A continuación se describen los procedimientos empleados para la determinación de las propiedades luminiscentes que se estudiaron.

3.4.1. Estudio de la Propiedades Fotoluminiscentes de los Complejos

La fotoluminiscencia de los complejos se realizó mediante un espectrofotómetro de luminiscencia determinado los espectros de emisión en disolución a una concentración 10^{-5} M; la longitud de excitación (λ_{exc}) empleada en las disoluciones fue determinada a partir de sus espectros de UV-Vis.

3.4.1.1. Rendimiento Cuántico (ϕ) de los Complejos

El rendimiento cuántico de los complejos que presentaron fotoluminiscencia correspondiente al ión lantánido se determinó con la formula que se presenta a continuación:

$$\varphi_X = \left(\frac{A_R}{A_X}\right) \left(\frac{E_X}{E_R}\right) \left(\frac{n_X}{n_R}\right)^2 \varphi_R$$

Donde “A” es la absorbancia en la longitud de onda de excitación, “E” es el área bajo la curva de emisión corregida y “n” es el índice de refractividad del disolvente empleado en la determinación del rendimiento.⁶ El subíndice R y X son para la referencia, sulfato de quinolina, y los complejos estudiados.

3.4.2. Estudio de la Propiedad Electroluminiscente de los Complejos

La electroluminiscencia de los complejos se realizó a partir del dispositivo electroluminiscente que fue elaborado con el complejo que presentó las mejores propiedades térmicas, fotoluminiscentes y electroquímicas.

3.4.2.1. Voltamperometría Cíclica

La voltamperometría cíclica se realizó para determinar los valores energéticos HOMO y LUMO de los complejos que presentaron fotoluminiscencia. Dicho análisis fue determinado a partir de una disolución de complejo 10^{-3} M en acetonitrilo con electrólito soporte TBAPF_6 (hexafluorofosfato de tetrabutilamonio) 10^{-1} M y utilizando una celda con tres electrodos, carbono como de trabajo, platino como auxiliar y de referencia Ag/AgCl .

El valor energético de los orbitales HOMO se determinó, a partir del potencial de ionización (PI), con la fórmula:

$$E_{HOMO} = -e \cdot (E^{ox} + 4.4);$$

dicho potencial se obtiene cuando comienza la oxidación del complejo en el voltamperograma tal, como se muestra en la **Figura 15** a manera de ejemplo.²⁶

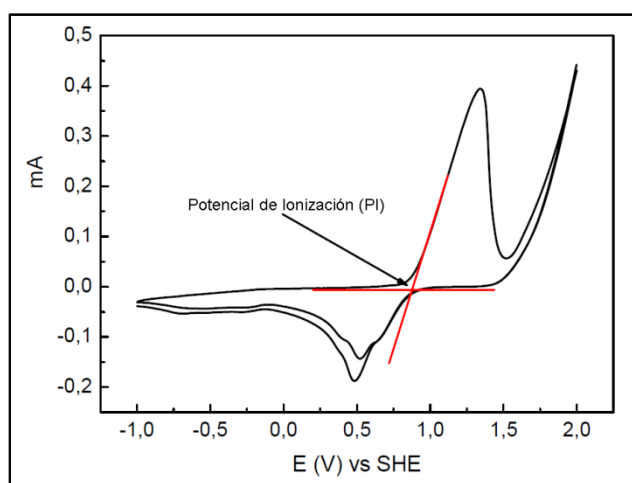


Figura 15. Voltamperograma obtenido para la determinación del potencial de ionización.

El valor energético de los orbitales LUMO se determinó utilizando la banda prohibida (E_g), la cual se obtuvo de los espectros de absorción de UV-Vis, y los valores energéticos obtenidos en los voltamperogramas cíclicos con la siguiente fórmula:

$$E_{LUMO} = E_g + E_{HOMO}.$$

donde $E_g = 1240/\lambda(\text{nm})$

3.5. Estudio de las Propiedades Térmicas de los Complejos.

El estudio de las propiedades térmicas de los complejos de **T** y **L** se realizaron por Análisis Termogravimétrico (TGA: Thermogravimetry Thermal Analysis por sus siglas en inglés).

3.6. Elaboración de Dispositivo Electroluminiscente

La construcción del OLED consistió en tres etapas; las primeras dos, la limpieza y litografía del ánodo (ITO: $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SnO}_2)_x$), y por último deposición de las capas que conforman el dispositivo. A continuación se describen las etapas antes mencionadas.

3.6.1. Limpieza del ITO

La limpieza del ITO se realizó para asegurar que la superficie a depositar se encuentre libre de impurezas; dicho proceso se describe en las siguientes fases:

1. El sustrato fue lavado con detergente en polvo en ultrasonido durante 10 minutos y enjuagado posteriormente con agua desionizada.
2. Se limpió con acetona en ultrasonido durante 10 minutos.
3. El ITO se transfirió a un vaso con alcohol isopropílico y fue lavado en ultrasonido con este mismo durante 15 minutos.
4. Se secó con nitrógeno.

3.6.2. Litografía del Ánodo (ITO)

La litografía del ánodo fue realizada utilizando una cinta adhesiva para diseñar los contactos eléctricos que posee el dispositivo electroluminiscente; el procedimiento se describe a continuación:

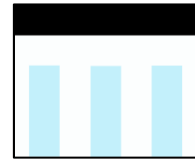
1. Se realizó el diseño de los contactos con la cinta adhesiva.
2. Se cubrieron las partes que no estaban protegidas con una pasta de Zn^0 preparada con agua destilada.



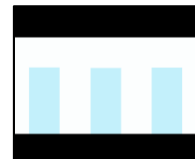
3. Posteriormente, se introdujo en un baño de HCl_{con} para retirar el Zn^0 junto con el ITO que no está protegido. Después se lavó con abundante agua destilada para retirar el HCl.



4. Se retiró parcialmente la cinta adhesiva del sustrato para obtener el ITO litografiado.



5. Se recubrió el ITO litografiado con cinta adhesiva para diseñar los contactos del ánodo.



3.6.3. Deposición de la Capa Transportadora de Huecos, Material

Emisor y Cátodo

3.6.3.1. Deposición de la Capa Transportadora de Huecos por Spin-Coating.

El material transportador de huecos, poli(3,4-etilendioxitiofeno) poli(estirensulfonato) (**PEDOT:PSS**) al 2.8%, fue filtrado con un filtro de jeringa de tamaño de poro de $0.22 \mu\text{m}$; posteriormente, se realizó el depósito con una velocidad inicial de 750 rpm durante 5 segundos para finalizar con 3000 rpm durante 60 segundos y con un tratamiento térmico a 80°C durante 15 minutos. El tamaño de película obtenido es 30 nm.

3.6.3.2. Deposición del Material Emisor por Sping-Coating.

Para la deposición del material emisor, complejos de Eu y Tb con L, se preparó una disolución 2.7×10^{-3} M en acetonitrilo; posteriormente, se realizó el depósito de la siguiente manera:

1. Se recubrió el ITO, que tiene el depósito del PEDOT:PSS, con la solución preparada del complejo.
2. Se inició el proceso de spin-coating con 400 rpm durante 4 segundos y se cambió inmediatamente la velocidad a 7000 rpm durante 45 segundos.
3. Se adicionó por segunda vez la solución de complejos cuando el sustrato giraba a 400 rpm y, en seguida, se cambió a 7000 rpm por 45 segundos.
4. El sustrato se le realizó un tratamiento térmico a 60 °C durante 10 minutos.

Una vez terminada el depósito del material emisor se determinó el grosor de la película obtenida por Microscopía de Fuerza Atómica (MFA), la cual fue aproximadamente 150-200 nm.

3.6.3.3. Deposición del Cátodo.

El cátodo (Mg^0) fue depositado por evaporación térmica al vacío, utilizando un Sistema de Evaporación Térmica Åmod 204 - Angstrom Engineering. La presión de la cámara fue 2×10^{-6} Torr y la velocidad de deposición 1.5 Å/s para obtener un grosor de 1000 nm.

3.6.4. Encendido del OLED

Los dispositivos construidos se les aplicaron diferentes potenciales eléctricos con una fuente de poder de voltaje directo para determinar el voltaje de encendido de los dispositivos eléctricos.

CAPÍTULO 4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el presente capítulo se realiza la discusión de resultados derivados de la caracterización de los ligandos y sus complejos con los iones lantánidos sintetizados, así como los correspondientes a la determinación de las propiedades luminiscentes que sirvieron de base para la elaboración del dispositivo tipo OLED.

La discusión de resultados está dividida en las siguientes secciones:

- 1) Síntesis y caracterización de los ligandos **T** y **L**
- 2) Obtención y caracterización de los complejos
- 3) Propiedades luminiscentes de los complejos.
- 4) Elaboración del dispositivo.

4.1. Síntesis de Ligandos

4.1.1. Síntesis del *N,N,N*-tris[2-(2*H*-indazol-2-il)etil]amina (T)

La síntesis del ligando **T** se realizó mediante una serie de reacciones donde se obtuvieron los intermediarios **P₁** y **P₂** cuya caracterización coincide con la reportada.¹⁵ La reducción controlada de los grupos nitro en precursor **P₂** dio lugar a la formación del nuevo ligando **T**, el cual posee en su estructura rigidez, grupos cromóforos y heteroátomos donadores de electrones; dichas características son importantes para poder sensibilizar a los iones lantánidos e incrementar su fotoluminiscencia.

4.1.1.1. Análisis por Espectroscopia Infrarrojo.

El espectro de IR de **T** (**Figura 16**) muestra la presencia de la banda del grupo imino en 1625 cm^{-1} , resultado de la formación del nuevo enlace *N-N* para formar la estructura derivada de un 2*H*-indazol. Por otra parte, la ausencia de las bandas 1523 y 1346 cm^{-1} del grupo nitro, atribuibles al estiramiento asimétrico y simétrico, presentes en **P₂** indica su reducción para formar el ligando de interés. Las bandas de estiramiento C-H (Ar) de 3119 cm^{-1} y C=C (Ar) de 1471 y 1512 cm^{-1} se encuentran presentes en el espectro, las cuales provienen del sistema aromático del 2*H*-indazol. Los resultados de espectroscopia de IR indican la formación del ligando a través de una reducción del grupo nitro junto con la heterociclación en **P₂**.

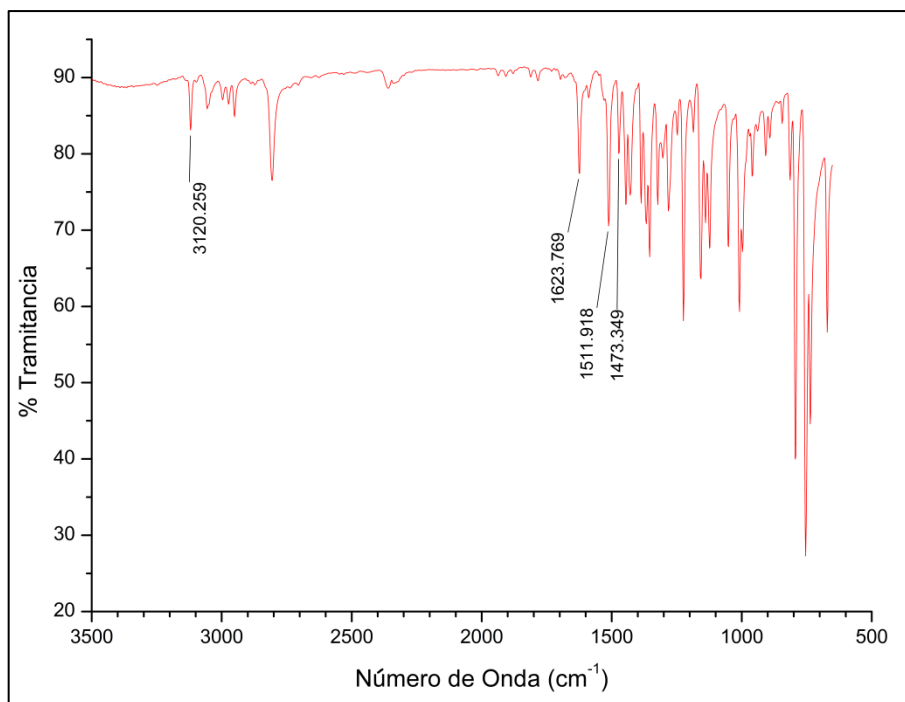


Figura 16. Espectro IR del ligando **T**.

4.1.1.2. Análisis Elemental.

Los resultados del análisis elemental para **T** corresponden con la fórmula molecular teórica propuesta para la heterocíclico entre el grupo nitro y amino del precursor **P₂** durante la reducción con monohidrato de hidrazina. C₂₇H₂₇N₇ % experimental (% teórico): 71.46 (72.14) %C, 5.98 (6.05) %H, 22.56 (21.81) %N.

4.1.1.3. Análisis por Espectroscopia ¹H y ¹³C RMN.

En el espectro de ¹H RMN del ligando **T** (**Figura 17**) realizado en cloroformo deuterado, se encuentran señales para siete tipos de protones con diferentes ambientes químicos, la integración de las señales corresponde a los 27 hidrógenos esperados para la fórmula molecular propuesta. En la **Tabla 1** se presentan las señales y sus asignaciones.

Tabla 1. Resultados ^1H RMN (CD_3Cl) de T.

| Protón asignado | $\delta(\text{ppm})$ |
|-----------------|-----------------------------|
| 1 | 7.65 (d, J = 8.7 Hz, 3H) |
| 2 | 7.29 (t, J = 6.5 y 8.6, 3H) |
| 3 | 7.05 (t, J = 8.4 y 6.4, 3H) |
| 4 | 7.00 (d, J = 8.4, 3H) |
| 5 | 5.58 (s, 3H) |
| 6 | 4.00 (t, J = 4.7, 6H) |
| 7 | 3.09 (t, J = 4.7, 6H) |

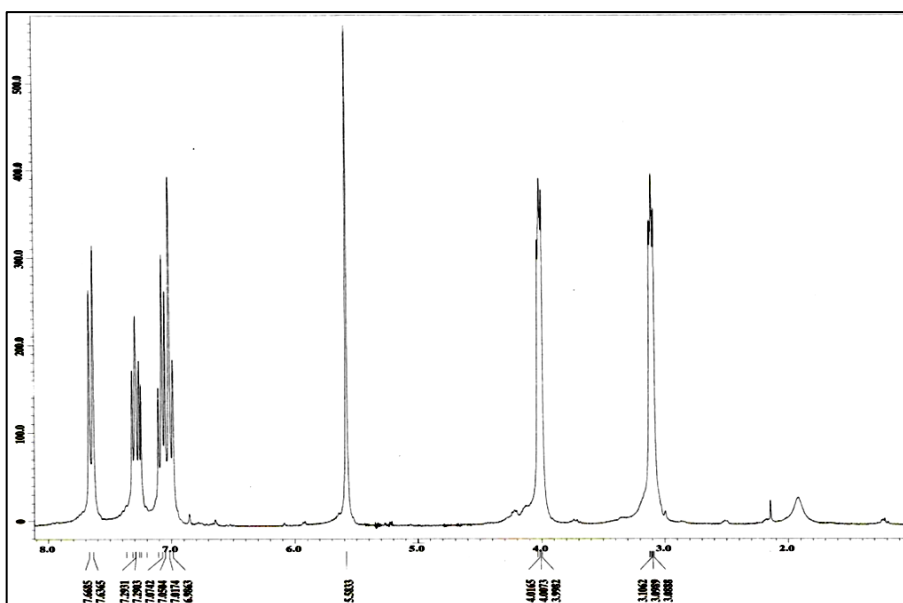
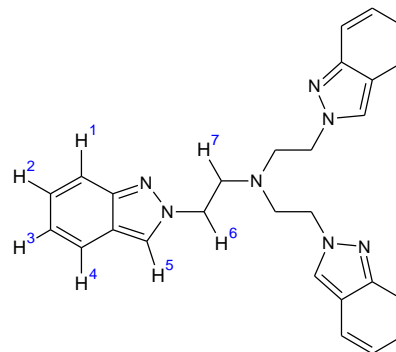


Figura 17. Espectro de ^1H RMN en CDCl_3 del ligando T.

Los protones de los grupos metilenos ($-\text{CH}_2-\text{N}$) unidos a la amina corresponden al triplete en 3.09 ppm, mismos que integran para 6H con constante de acoplamiento de 4.7 Hz. En 4.00 ppm se observa un triplete que integra para 6H, con constante de acoplamiento de 4.7 Hz, el cual es asignado a los grupos metilenos ($\text{N}_{\text{Ar}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$) unidos al nitrógeno del anillo indazólico

y adyacentes al los otros metilenos. El singulete en 5.58 ppm que integra para 3H se atribuye al protón del anillo pirazólico del 2*H*-indazol. En 7.00 ppm se presenta un doblete con constante de acoplamiento de 8.4 Hz que integra para 3H, dicha señal corresponde al protón 4. El triplete en 7.05 que integra para 3H, presenta constantes de acoplamiento de 8.4 y 6.4 Hz, dicha señal corresponde al protón 3 que se encuentra entre 2 y 4. Al protón 2 (que se encuentra ente 1 y 3), se le asigna el triplete en 7.29 ppm, que integra para 3H y constantes de acoplamiento de 6.5 y 8.6 Hz. La última señal ubicada como un doblete en 7.65 ppm, integra para 3H con constante de acoplamiento de 8.7 Hz corresponde al protón 1.

En el espectro de ^{13}C RMN del ligando **T** (**Figura 18**) realizado en cloroformo deuterado, mostró las siguientes señales: δ 51.5 (C^9), 54.3 (C^8), 116.7 (C^7), 120.9 (C^4), 121.1 (C^5), 121.2 (C^{3a}), 125.7 (C^3), 126.4 (C^6), 149.1 (C^{7a}); a campos bajos se presentan dos picos con menor intensidad (C^{3a} y C^{7a}) lo que indica que son carbonos sin protones. En este caso las señales encontradas corresponden a los derivados del 2*H*-indazol con un sustituyente alquílico en posición 2 y corresponden al tipo de carbonos presentes en el ligando.²⁷ La concordancia de las señales encontradas en RMN de ^1H y ^{13}C , confirman la identidad del compuesto deseado.

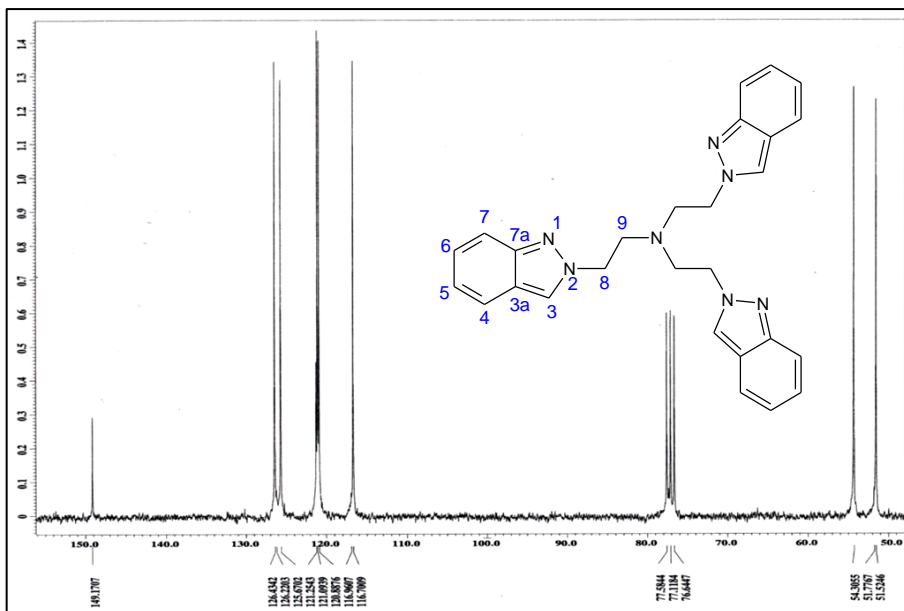


Figura 18. Espectro de ^{13}C RMN en CDCl_3 del ligando **T**.

4.1.1.4. Análisis por Difracción de Rayos X de Monocristal.

Después de la purificación del ligando **T** se lograron crecer cristales en etanol por evaporación para su estudio por difracción de rayos X de monocristal; la estructura cristalina de **T** se muestra en la **Figura 19** y los datos cristalográficos pueden consultarse en la **Tabla 2**.

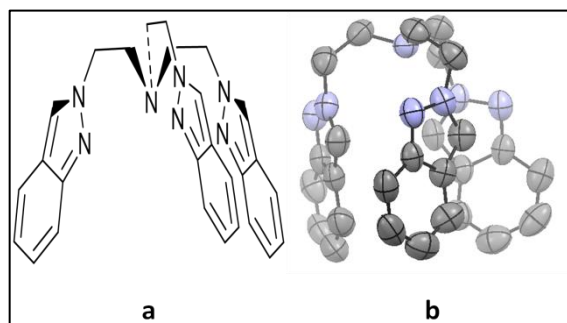


Figura 19. Representación gráfica (a) y ORTEP (b) de la estructura cristalina del ligando **T**.

Tabla 2. Datos cristalográficos de [T].

| Datos Cristalográficos | [T] |
|---------------------------------------|--|
| Fórmula empírica | C ₂₇ H ₂₇ N ₇ |
| Color y forma | Prisma amarillo |
| Sistema cristalino | Trigonal |
| Grupo espacial | R-3 |
| Dimensiones de la celda unitaria | a = 13.7314(15) Å b = 13.7314(15) Å c = 22.235(3) Å α = 90.00° β = 90.00° γ = 120.00° |
| Volumen | 3630.8(8) Å ³ |
| Z,Z' | 6 |
| Peso fórmula | 449.56 |
| Densidad (calc.) | 1.234 g/cm ³ |
| Coefficiente de Absorción | 0.077mm ⁻¹ |
| F(000) | 1428 |
| Factores de corrección | |
| Relación datos/parámetros | 1404 / 103 |
| Reflexiones colectadas | 2900 |
| Reflexiones independientes | 1404 [R _{int} = 3.50 %] |
| Índice R final [I > 2 σ (I)] | R ₁ = 4.46 %, wR ₂ = 11.74 % |
| Índice R (todos los datos) | R ₁ = 7.78 %, wR ₂ = 13.12 % |
| Δρ _{máx} , Δρ _{min} | 0.119 Å ⁻³ , -0.145 e Å ⁻³ |

En la estructura cristalina del ligando se observa la forma trípode de la molécula, la cual se encuentra bajo un eje de simetría C₃ en el grupo espacial R3 (Z'= 1/3), cada brazo N_{amina}-CH₂-CH₂-N_{indazol} presenta una conformación estructural gauch con un ángulo de torsión -64,2 (2) °. El par de electrones del nitrógeno terciario se encuentra localizado dentro de la cavidad formada por la molécula. La simetría relacionada de los tres heterociclos indazólicos están dispuestos de tal manera que no presentan una fuerte interacción. El protón del anillo pirazólico de uno de los brazos presenta una leve interacción con el

centro de otro anillo pirazólico, la separación es de 2.85 Å y posee un ángulo de 128°. Los datos obtenidos por difracción de rayos X indican que el ligando puede favorecer el encapsulamiento de los iones lantánidos utilizando los nitrógenos del anillo indazólico.

4.1.2. Síntesis del 2,6-*bis*(2-formilfenoximetil)piridina (L)

La síntesis del ligando **L** se realizó mediante una serie de reacciones donde se obtuvo el intermediario 2,6-bis(bromometil)piridina cuya caracterización coincide con la reportada.¹⁷

4.1.2.1. Caracterización por Espectroscopia Infrarrojo.

El espectro IR (**Figura 20**) obtenido del ligando **L** muestra la banda de 1687 cm⁻¹ característica del grupo carbonilo atribuible a los modos vibracionales de estiramiento, lo que indica la presencia de dicho grupo. Por otra parte, se encuentran las bandas de 2910 y 2852 cm⁻¹ debidas al estiramiento tanto asimétrico como simétrico de los grupos -CH₂- que posee el ligando; además, presenta las bandas de estiramiento C-O-C de 1254 cm⁻¹ y 1059 cm⁻¹ correspondientes a los estiramientos asimétricos y simétricos del grupo éter. El análisis espectroscópico corresponde al reportado,¹⁷ así como el punto de fusión 141-142 °C.

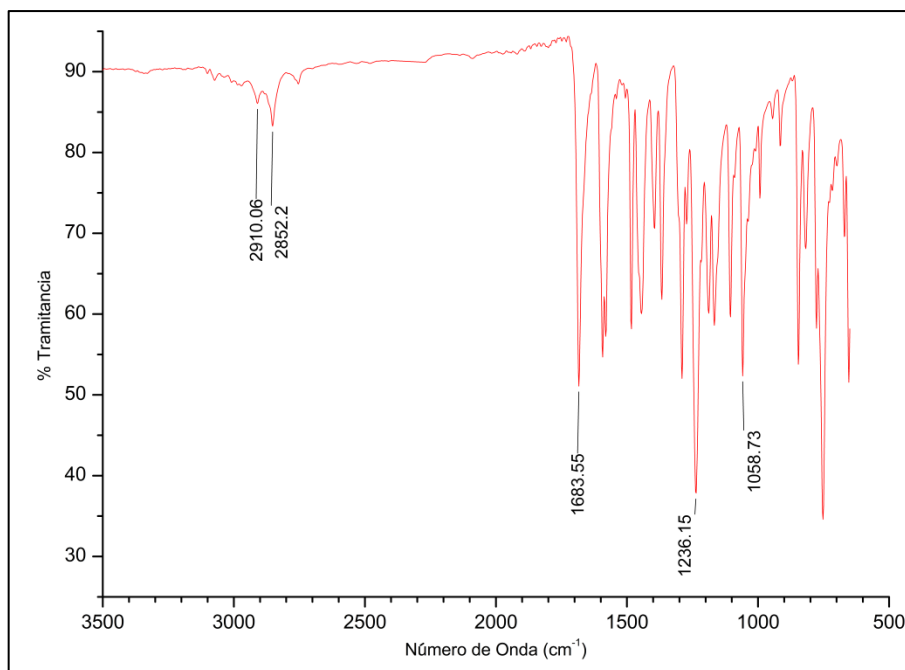


Figura 20. Espectro IR del Ligando L.

4.2. Síntesis de Complejos con Iones Lantánidos

4.2.1. Formación de Complejos con el Ligando T y los Ln(III)

Se lograron formar complejos con los iones lantánidos de Eu(III), Tb(III), Dy(III) y Sm(III) relación metal-ligando 1:2.

4.2.1.1. Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo.

Los espectros de IR de los complejos formados con de Eu(III), Tb(III), Dy(III) y Sm(III) resultaron ser similares; a manera de ejemplo se muestra el de Eu(III) (**Figura 21**) y las señales más importantes en la **Tabla 3**.

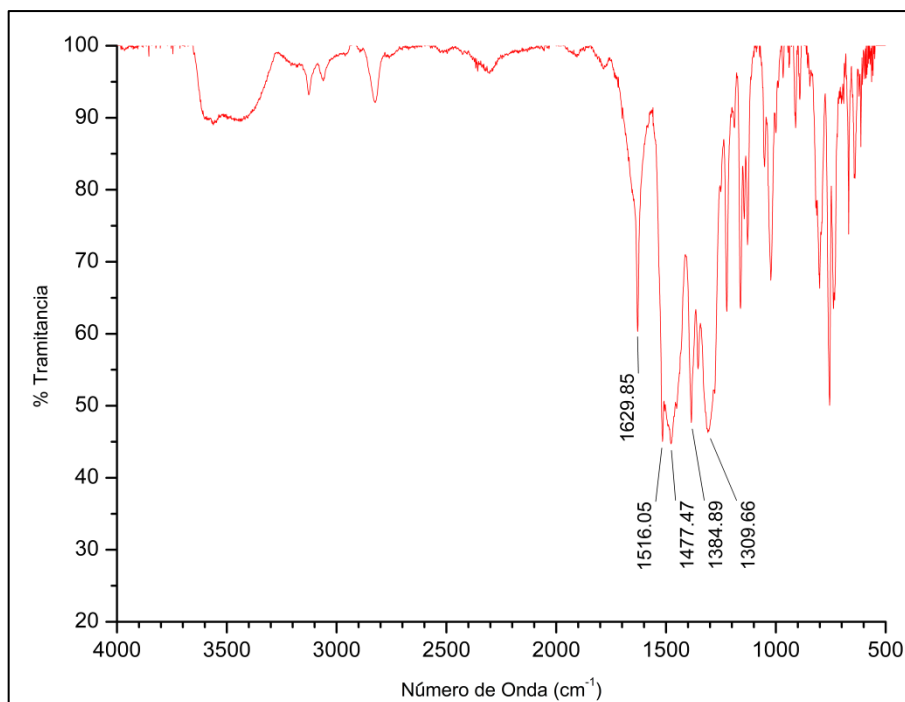


Figura 21. Espectro IR del Complejo de Eu(III) con T.

Tabla 3. Tabla de las señales más importantes en IR del ligando y los complejos.

| COMPUESTO | Número de onda (cm ⁻¹) | | | | | | | | | |
|-----------|------------------------------------|------|------------------------------|----------------|----------------|----------------|-----|-----|----------------|----------------|
| | O-H | N=C | NO ₃ ⁻ | | | | | | V ₃ | V ₅ |
| | | | V ₄ | V ₁ | V ₂ | V ₆ | | | | |
| T | - | 1624 | - | - | - | - | - | - | - | |
| 2TSm | 3500 | 1629 | 1516 | 1471 | 1305 | 1022 | 801 | 755 | 670 | |
| 2TEu | 3500 | 1630 | 1516 | 1477 | 1307 | 1023 | 800 | 754 | 668 | |
| 2TTb | 3500 | 1629 | 1516 | 1477 | 1306 | 1022 | 799 | 755 | 668 | |
| 2TDy | 3500 | 1630 | 1516 | 1477 | 1310 | 1025 | 802 | 755 | 668 | |

El espectro IR muestra la señal correspondiente al grupo imino (-C=N-) presentó un ensanchamiento y desplazamiento a frecuencias mayores (≈ 1630 cm⁻¹) para todos los complejos; dicho resultado es obtenido por los puentes de hidrógeno que forma el nitrógeno con las moléculas de agua presentes en la estructura cristalina (**Sección 4.2.1.5**). Por otra parte, la diferencia mayor a 200

cm^{-1} en los modos vibracionales ν_1 y ν_4 de los iones nitrato indican que forman enlaces covalentes y al menos uno se encuentran dentro de la esfera de coordinación en forma bidentada del ion lantánido; dicho resultado es soportado con la estructura cristalina en donde dos nitratos se encuentran coordinados al ion lantánido.²⁸ Adicionalmente, los espectros muestran una banda ancha alrededor de los 3500 cm^{-1} que es característica al estiramiento O-H, esto indica las moléculas de agua presentes en los compuestos.

4.2.1.2. Análisis Elemental de los Complejos de T.

Con respecto a los resultados del análisis elemental realizado a los complejos obtenidos, se puede observar, que concuerdan satisfactoriamente con los esperados para las fórmulas moleculares expresadas en la **Tabla 4**. En donde se aprecia la formación de los compuestos en relación metal-ligando de 1:2 y la asignación de 9 moléculas de agua. Estos resultados van de acuerdo con los obtenidos en los espectros de IR.

Tabla 4. Resultados del análisis elemental de los complejos de T.

| Compuesto | %C exp (teórico) | % H exp(teórico) | % N exp (teórico) |
|--|---------------------|---------------------|----------------------|
| 2TSm $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{N}_{17}\text{O}_9\text{Sm}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 45.85 (46.41) | 5.20 (5.19) | 16.95 (17.04) |
| 2TEu $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{EuN}_{17}\text{O}_9\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 46.07 (46.35) | 5.15 (5.19) | 16.95 (17.02) |
| 2TTb $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{N}_{17}\text{O}_9\text{Tb}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 46.05 (46.12) | 5.11 (5.16) | 16.81 (16.93) |
| 2TDy $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{DyN}_{17}\text{O}_9\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 46.36 (46.01) | 5.09 (5.15) | 16.96 (16.89) |

4.2.1.3. Análisis Térmico de los Complejos de T.

El análisis termogravimétrico de los complejos formados con los nitratos de Sm(III), Eu(III) y Tb(III) con el ligando T resultaron similares (**Figura 22**); todos presentaron pérdida de masa equivalente a 4 moléculas de agua cercana a 180 °C, por la temperatura en que se lleva a cabo esta pérdida, se puede atribuir a moléculas de agua esencial (cristalización o coordinación). A los 330 °C para **2TSm** y **2TEu** se observa pérdida en masa atribuible a la degradación de uno de los ligandos y 5 moléculas de agua, estas últimas del tipo esencial muy probablemente de coordinación. En el caso del **2TTb** a los 425 °C pierde la masa correspondiente a un ligando y un brazo de otro ligando [2-(2*H*-indazol-2-*il*)etil], además de 5 moléculas de agua, que al igual que en el caso anterior, se puede atribuir a agua esencial muy probablemente de coordinación. Los complejos entre 550-900 °C forman los correspondientes nitratos de Sm(III) y Tb(III) y el de Eu(III) forma su oxinitrato (EuONO₃).

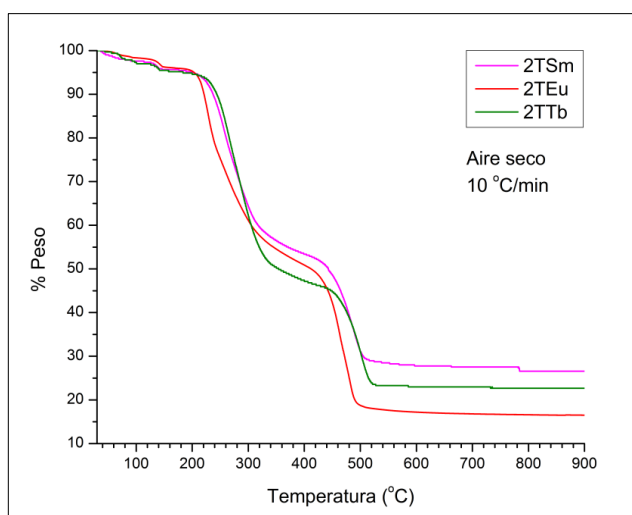


Figura 22. Análisis termogravimétrico de los complejos formados de Sm(III), Eu(III) y Tb(III) con T.

El termograma del complejo de Dy, en la **Figura 23**, presenta un comportamiento de degradación un poco diferente. La primera pérdida de masa se atribuye a 6 moléculas de agua por debajo de 180 °C, igualmente el valor de temperatura sugiere que corresponden al tipo esencial (de cristalización o de coordinación). La siguiente pérdida ocurre a los 360 °C, la cual se relaciona a la degradación de un ligando, dos anillos indazólicos y 3 moléculas de agua, estas últimas, se sugiere que son del tipo esencial, muy probablemente de coordinación. Posteriormente, la pérdida de masa en 360-470 °C se debe a la degradación de dos grupos etilenos unidos a los anteriores anillos indazólicos. La última pérdida de masa se da entre 500-600 °C para dar lugar al óxido de Dy(III) (Dy_2O_3).

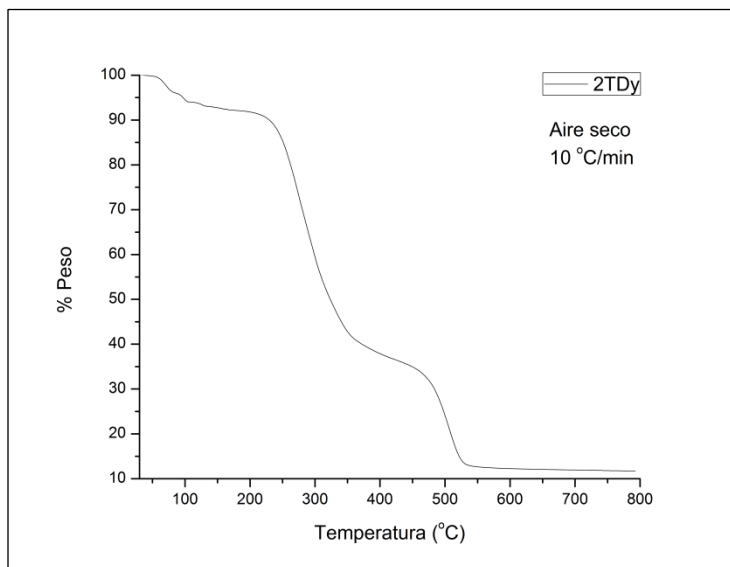


Figura 23. Análisis termogravimétrico del complejo formado de Dy(III) con T.

Los resultados del análisis termogravimétrico van de acuerdo a los obtenidos por análisis elemental en cuanto la relación metal-ligando de 1:2 y las moléculas de agua presentes en estos. Se observa que los compuestos presentan estabilidad térmica hasta los 180 °C que es donde empieza la degradación de los mismos, esto es importante porque indica la temperatura en la cual los dispositivos pueden ser aplicados.

4.2.1.4. Análisis por Espectrometría de Masas.

En el espectro de masa para el complejo formado con Eu(III) (**Figura 24**) se muestra un pico en 1238.4 Da. atribuible al complejo con fórmula $[\text{EuT}_2(\text{NO}_3)_3]^+$, además de presentar la distribución isotópica del ion metálico. El picos de desfragmentación de 1094.4 y 450.3 Da. pertenecen a las especies $[\text{C}_{45}\text{H}_{46}\text{EuN}_{15}\text{O}_9]^+$ y $[\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_7 + \text{H}]^+$, la primera pérdida corresponde a un brazo del ligando $[\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2]$ y la segunda es la masa del ligando.

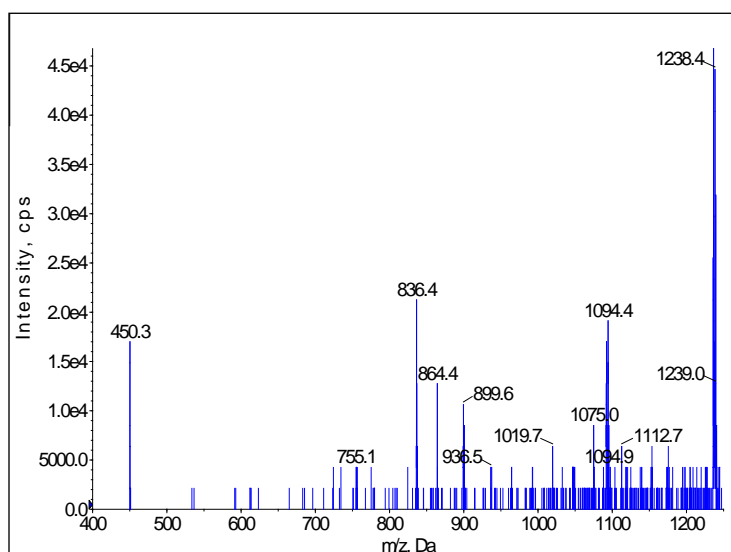


Figura 24. Espectro IES del complejo $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{EuN}_{17}\text{O}_9$.

Se realizó un análisis de masas/masas del ion precursor $[\text{EuT}_2(\text{NO}_3)_3]^+$ con 1238 Da. (**Figura 25**) donde se encontraron tres principales picos en 726.3, 449.9 y 331.9 Da.; el primero corresponde a la especie $[\text{EuT}(\text{NO}_3)_2]^+$, el segundo al ligando y el ultimo al ligando con la pérdida de un anillo indazólico. El espectro de masas del complejo 2TEu indica que se obtuvo el complejo tal como se esperaba, ya que es congruente con los resultados obtenidos por análisis elemental, espectroscopia IR y el análisis térmico.

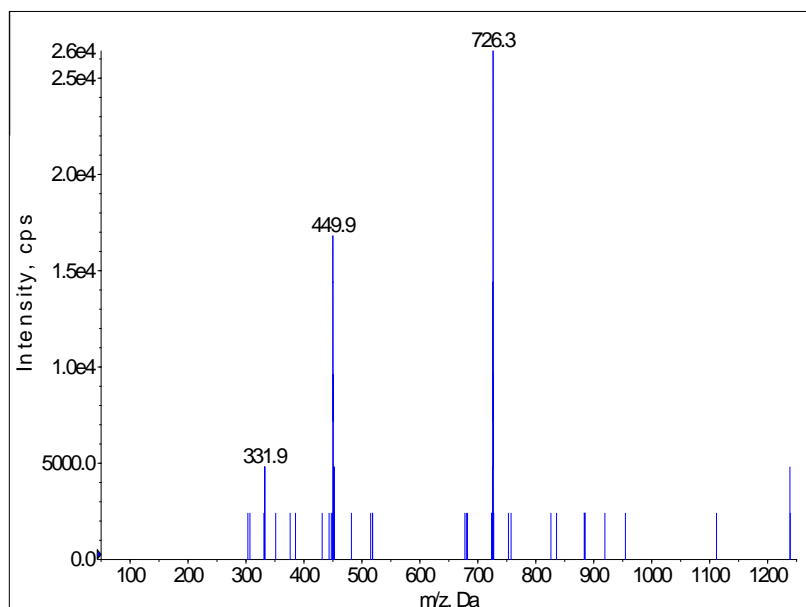


Figura 25. Espectro de masas del ion precursor $[\text{EuT}_2(\text{NO}_3)_3]^+$.

En el espectro de masa para el complejo formado con terbio(III) (**Figura 26**) se muestran tres picos, en 732.3, 450.4 y 332.2 Da. El primero se asigna a $[\text{TbT}_1(\text{NO}_3)_2]^+$, el segundo al ligando y el tercero al ligando con la pérdida de un anillo indazólico. Estas especies se encuentran en el espectro de masas del ion precursor del europio y esto sugiere que posee dos ligandos y esto va de

acuerdo con el análisis elemental y el análisis termogravimétrico lo que indica la obtención del complejo con éxito.

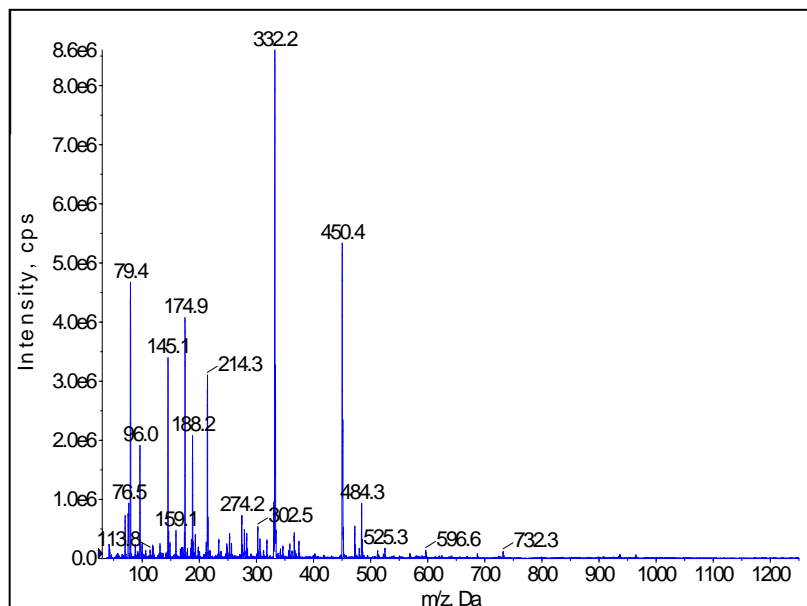


Figura 26. Espectro IES del compuesto $C_{54}H_{74}N_{17}O_{19}Tb$.

4.2.1.5. Análisis por Difracción de Rayos X de Monocristal.

Se lograron crecer cristales de **2TSm** y **2TEu** por evaporación en acetonitrilo, para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Los cristales obtenidos son isoestructurales; en la **Figura 27** se muestra la estructura de **2TSm** y sus datos cristalográficos pueden consultarse en la **Tabla 5**.

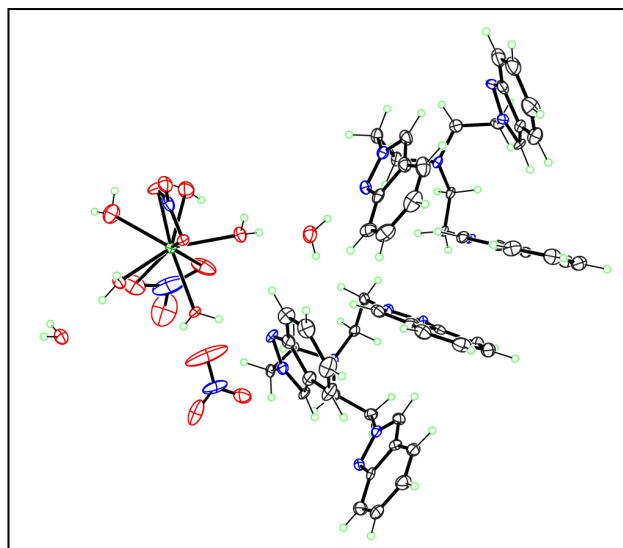


Figura 27. Represtación ORTEP de la unidad asimétrica triclinica para el compuesto **2Tsm** $[(C_{27}H_{27}N_7)_2 \cdot [Sm(NO_3)_2(H_2O)_5] \cdot NO_3 \cdot (H_2O)_{4.1}]$.

Tabla 5. Datos cristalográficos de **2Tsm**.

| Compuesto | 2HSm |
|---|---|
| Fórmula empírica | $C_{54} H_{72.2} N_{17} O_{18.1} Sm$ |
| Color y forma | Aguja incolora |
| Sistema cristalino | Triclinico |
| Grupo espacial | $P-1$ |
| Dimensiones de la celda unitaria | $a = 11.1712(8) \text{ \AA}$ $b = 14.7501(16) \text{ \AA}$ $c = 20.9295(15) \text{ \AA}$ $\alpha = 89.987(7)^\circ$ $\beta = 78.460(6)^\circ$ $\gamma = 68.875(8)^\circ$ |
| Volumen | $3142.1(5) \text{ \AA}^3$ |
| Z, Z' | 2, 1 |
| Peso fórmula | 1399.44 |
| Densidad (calc.) | 1.479 g/cm^3 |
| Coefficiente de Absorción | 7.724 mm^{-1} |
| T (K) | 140 (2) |
| Rango θ ($^\circ$) | 3.74 – 66.60 |
| Reflexiones medidas | 20106 |
| Refl. independientes | 11021 ($R_{int} = 0.136$) |
| Parámetros refinados | 835 |
| $R_1 [I \geq 2\sigma(I)]$ | 0.0755 |
| wR_2 (todos los datos) | 0.184 |
| Goodness-of-fit | 0.950 |
| Max/min $\Delta\rho$ ($e\text{\AA}^{-3}$) | 1.138, -0.909 |

En la estructura cristalina de **2TSm** los dos ligandos **T** se encuentran fuera de la esfera de coordinación del ion lantánido pero interactúan por medio de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua coordinadas y el nitrógeno del anillo indazólico a una distancia 1.92-2.05 Å y ángulo de 144.4-175.8°. Estos valores se encuentran para puentes de hidrógeno con fuerza media en moléculas supramoleculares,²⁹ dichos resultados sustentan el desplazamiento a frecuencias mayores y el ensanchamiento de las bandas del grupo imino en IR, así como la señal ancha obtenida a 3500 cm⁻¹ debida al estiramiento O-H.

El número de coordinación del ion lantánido es 9, común para este tipo de iones. Su esfera de coordinación posee dos nitratos bidentados y 5 moléculas de agua. Por otra parte, la estructura cristalina sustenta las 9 moléculas de agua obtenidas en el análisis elemental, las cuales son 5 de coordinación y 4 de cristalización. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en el análisis elemental y el termogravimétrico, en donde se puede asumir que las moléculas de agua observadas en la primera pérdida en peso son de cristalización y las 5 que se pierden a temperatura mayor son las que se encuentran coordinadas.

Los resultados de espectroscopia de IR, análisis elemental, termogravimétrico, espectrometría de masas y difracción de rayos x de monocristal indican la obtención de los compuestos con la relación esperada metal-ligando 1:2 y 9 moléculas de agua en donde **T** interactúa mediante puentes de hidrógeno en la estructura.

4.2.2. Formación de Complejos con el Ligando L y los Ln(III)

Los complejos con los iones lantánidos de Eu(III), Tb(III), Dy(III) y Sm(III) se obtuvieron con las características esperadas, mismas que quedan de manifiesto a continuación y van de acuerdo con los resultados reportados.^{16,17}

4.2.2.1. Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo.

Los espectros de IR de los complejos formados con de Eu(III), Tb(III), Dy(III) y Sm(III) resultaron similares; a manera de ejemplo se muestra el complejo de terbio(III) (**Figura 28**).

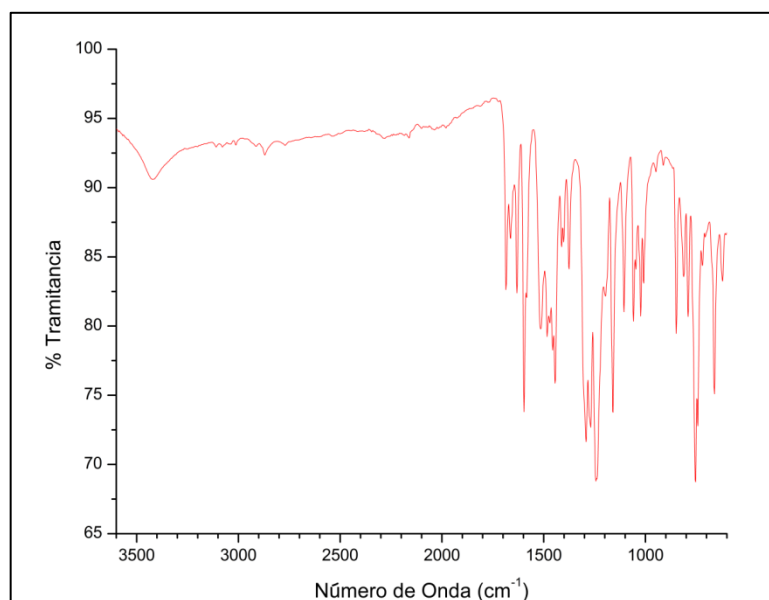


Figura 28. Espectro infrarrojo del complejo con L y Tb(III).

En todos los espectros se observa un desdoblamiento de la banda de los carbonilos presentes en el ligando, esto indica modificación en los modos

vibracionales de dicho grupo debido la interacción metal-ligando. Por otra parte, se aprecian las bandas de los iones nitrato en 1477 y 1309 cm^{-1} , cuando forma enlaces covalentes y se presentan en la esfera de coordinación.²⁸

4.2.2.2. Análisis Elemental de los Complejos de L.

El análisis elemental de los complejos con el ligando L se muestran en la **Tabla 6**, así como los valores del punto de fusión y el color. Estos datos concuerdan con los reportados para estos complejos.¹⁶

Tabla 6. Análisis elemental y puntos de fusión de los complejos con el ligando L.

| COMPUESTO | COLOR | P. FUSIÓN (°C) | ANÁLISIS ELEMENTAL | | | FÓRMULA |
|-----------|----------|----------------|--------------------|-------------------|-------------------|---------------------------|
| | | | %C Exp. (teórico) | %H Exp. (teórico) | %N Exp. (teórico) | |
| SmL | Amarillo | 159 (D) | 47.7 (47.2) | 3.8 (3.5) | 7.0 (6.5) | $C_{42}H_{38}N_5O_{19}Sm$ |
| EuL | Amarillo | 155 (D) | 47.6 (47.2) | 4.0 (3.5) | 7.2 (6.5) | $C_{42}H_{38}N_5O_{19}Eu$ |
| TbL | Amarillo | 153 (D) | 45.8 (46.9) | 3.7 (3.5) | 6.7 (6.5) | $C_{42}H_{38}N_5O_{19}Tb$ |
| DyL | Amarillo | 154 (D) | 46.4 (46.7) | 3.5 (3.5) | 6.7 (6.4) | $C_{42}H_{38}N_5O_{19}Dy$ |

4.2.2.3. Análisis Térmico de los Complejos de EuL y TbL.

El análisis termogravimétrico de los complejos EuL y TbL, que muestran eficiencia cuántica mayor (Sección 4.3.2), presentan estabilidad térmica por debajo de los 100 °C , esto indica que el dispositivo a construir puede trabajar

hasta la temperatura en la cual el complejo empieza a degradarse. En la **Figura 29** se muestra los termogramas de los dos complejos.

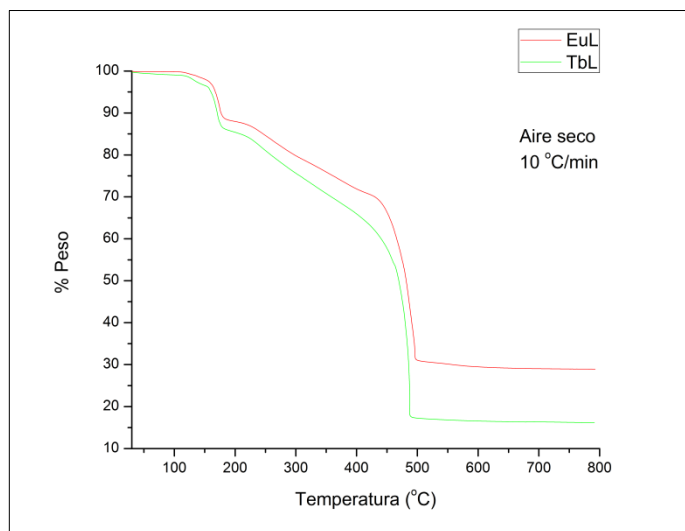


Figura 29. Análisis termogravimétrico de los complejos **EuL** y **TbL**.

El termograma de **EuL** muestra la primera pérdida de masa entre 100-140 °C correspondientes a 2 moléculas de agua; la siguiente pérdida se da a los 150-180 °C y se asigna a la desfragmentación de un fenoxialdehído del ligando L. A los 200-430 °C se aprecia la tercera pérdida en masa que corresponde a la pérdida casi total de ligando ya fragmentado con excepción del grupo carbonilo (C=O). La última pérdida es a los 440-500 °C y se asigna a la pérdida total de los ligandos para formar el $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$.

Con respecto al termograma de **TbL** se aprecian algunas diferencias con respecto al de **Eu(III)**, en el caso de la pérdida en peso que se da entre 200-400

°C corresponde a la pérdida total del ligando y la última entre 440-500 °C, se da la formación del Tb₂O₃.

4.3. Propiedades Fotoluminiscentes de los Complejos

4.3.1. Análisis de las Propiedades Fotoluminiscentes de los Complejos de T.

El análisis de los espectros de absorción UV-Vis de los compuestos formados con T, así como del propio ligando **T (Figura 30)**, indica la longitud de onda a la cual absorben energía para dar lugar a una excitación; esto es importante porque la energía absorbida por los compuestos puede ser transferida al ion lantánido para liberarla en radiación a través de sus transiciones $f \leftarrow f^*$. Por otra parte, se puede determinar que los niveles energéticos del ligando no se ven alterados al formar los complejos con los lantánidos en estudio, debido a que presenta las mismas longitudes de máxima absorción a los 277 y 296 nm para cada complejo.

Posteriormente, se realizaron los análisis de fotoluminiscencia tanto del ligando como de sus complejos. Todos los espectros de emisión presentaron una banda ancha de 320-450 nm y la ausencia de las transiciones $f \leftarrow f^*$ de los iones lantánidos, lo que indica por un lado que la emisión proviene del ligando en los complejos y por otra parte que **T** no sensibiliza dichas transiciones. De acuerdo a lo anterior, estos compuestos no son adecuados para el uso como materiales en la elaboración de los dispositivos con emisión monocromática (20

nm). A manera de ejemplo en la **Figura 31** se muestra el espectro de emisión de 2TEu.

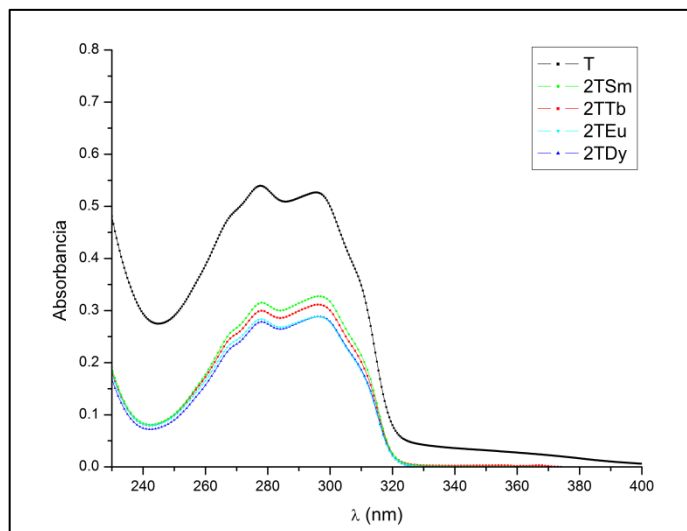


Figura 30. Espectro de absorción de los complejos y ligando T a 1×10^{-3} M.

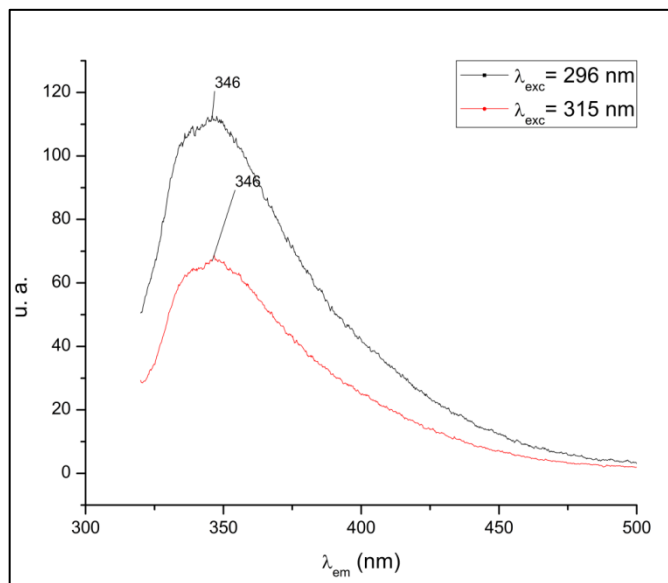


Figura 31. Espectro de emisión del complejo 2TEu en solución.

En la **Figura 32** se muestra el diagrama de energía de los complejos y de los iones lantánidos. Se puede apreciar que el estado excitado de los complejos (S_1) que proviene del ligando, es mayor a las transiciones $f \leftarrow f^*$ del ion lantánido. La emisión de los complejos al parecer deriva de un estado singulete (S_1), debido a que no se aprecian las transiciones del Ln(III) en los espectros; ya que si procede de un estado triplete de **T** entonces, cumpliría con los requisitos necesarios para sensibilizar a los iones Ln(III) por el mecanismo Förster, debido a que posee mayor energía que las transiciones $f \leftarrow f^*$ (**Figura 32**) y por lo tanto podría favorecer el traslape entre estos dos estados por interacción dipolo-dipolo.⁶ Por otra parte, las moléculas de agua presentes en la esfera de coordinación del ion lantánido pueden ser causantes de la desactivación no radiativa de dicho ion por las vibraciones OH.^{6,12}

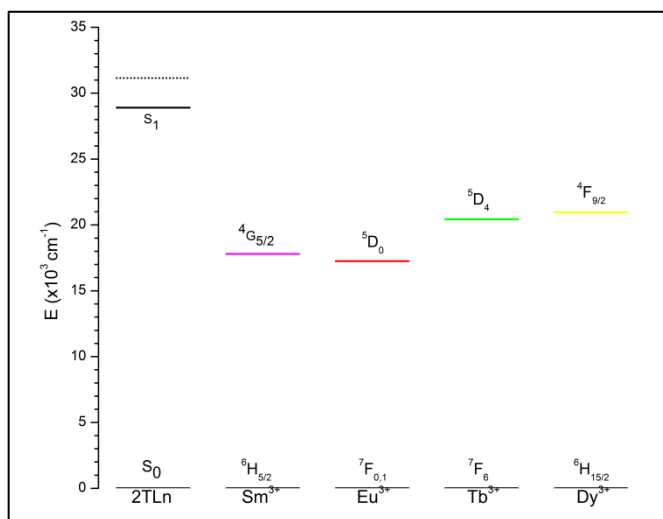


Figura 32. Diagrama de Energía del ligando y de los iones lantánidos.

4.3.2. Análisis de las Propiedades Fotoluminiscentes de los Complejos de L.

Con base en el análisis de los espectros de absorción UV-Vis de los complejos de L, (**Figura 33**) se determinó que no hay una variación en los estados de excitación de los complejos, ya que presentan las mismas longitudes de máxima absorción en 213, 252 y 315 nm. El espectro de absorción de los complejos indica la longitud de onda a la cual pueden absorber energía, esto es importante porque esta energía es transferible al ion lantánido para que la libere a través de sus transiciones $f \leftarrow f^*$.

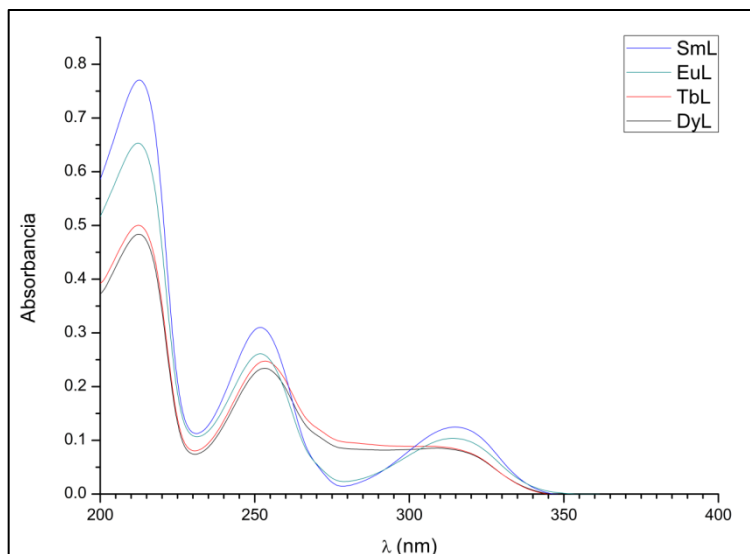


Figura 33. Espectros de absorción de los complejos con L.

Los análisis de fotoluminiscencia de los complejos para diferentes longitudes de onda de excitación mostró las transiciones $f \leftarrow f^*$ para cada ion lantánido. Una vez determinando los espectros de emisión de los complejos se realizó la medición del rendimiento cuántico relativo para cada complejo, para

ello se utilizó sulfato de quinina dihidratado como estándar fluorescente (rendimiento cuántico de 54.6 %). En la **Tabla 7** se resumen los resultados anteriores.

Tabla 7. Longitud de excitación y emisión de los complejos con el ligando **L** con las transiciones $f \leftarrow f^*$.

| Complejo | λ_{exc} (nm) | λ_{em} (nm) | Transición | Rendimiento Cuántico |
|------------|----------------------|---------------------|------------------------------------|----------------------|
| SmL | 370 | 562 | $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ | 0.17 |
| EuL | 360 | 593 | $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ | 0.55 |
| | | 616 | $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ | |
| TbL | 275 | 490 | $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ | 0.30 |
| | | 544 | $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ | |
| DyL | 360 | 481 | $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ | 0.15 |
| | | 573 | $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ | |

4.4. Fabricación del OLED

4.4.1. Análisis por voltamperometría cíclica de los complejos de L.

La voltamperometría cíclica y la espectroscopia de UV-Vis, que se presenta en una sección atrás, permitieron determinar el valor energético de los orbitales HOMO, LUMO y la banda prohibida (E_g) de los complejos. En la **Figura 34** se muestran los voltamperogramas obtenidos y en la **Tabla 8** los potenciales de ionización para cada complejo, los valores energéticos de los orbitales HOMO y LUMO y la banda prohibida (E_g).

Los valores de la banda prohibida obtenidos para los complejos con **L** son característicos de los semiconductores orgánicos (2 a 5 eV),³⁰ además, estos pueden ser utilizados como transportadores de electrones o huecos debido a

que sus orbitales HOMO y LUMO se encuentran entre los valores cercanos utilizados para este tipo de transportadores.

Tabla 8. Resumen de la caracterización electroquímica de los complejos con **L**.

| Complejo | Potencial de ionización (V) | E_{HOMO} (eV) | E_{LUMO} (eV) | E_g (eV) |
|----------|-----------------------------|------------------------|------------------------|------------|
| DyL | 1.57 | -5.97 | -2.31 | 3.66 |
| EuL | 1.58 | -5.98 | -2.33 | 3.65 |
| TbL | 1.60 | -6.00 | -2.33 | 3.67 |
| SmL | 1.58 | -5.98 | -2.33 | 3.65 |

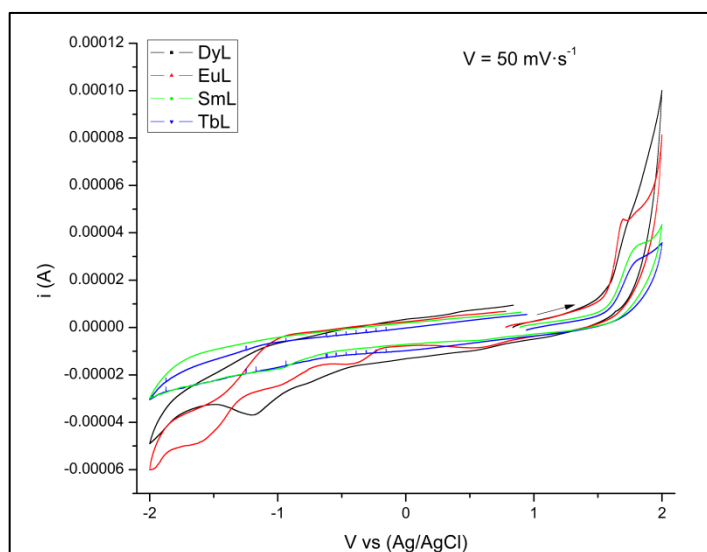


Figura 34. Voltamperograma cíclico de los complejos de **L** 1×10^{-3} M con hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0.1 M.

A partir de los valores obtenidos de los orbitales HOMO y LUMO de los complejos se puede determinar el tipo de OLED que se debe construir para que se lleve a cabo la combinación de electrón-huecos en el material emisor. En un OLED formado por estos complejos se puede incorporar una capa transportadora de huecos como el Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-

poli(estirensulfonato) (**PEDOT-PSS**) que posee un valor energético HOMO de -5.2 eV que se encuentra entre los valores de los complejos (\approx - 6 eV) y del ITO (-4.8 eV), utilizado como ánodo.³¹ Con respecto a la elección del cátodo puede ser cualquiera que tenga un voltaje de trabajo mayor al valor energético del orbital LUMO de los complejos; los metales que pueden ser utilizados son Mg, Al, Ca y Mg(Ag).⁸

4.4.2. Construcción del Dispositivo

La deposición de la capa transportadora de huecos (**PEDOT:PSS**), material emisor (**EuL** y **TbL**) y del cátodo se realizó como se indica en la parte experimental; las primeras dos se obtuvieron por spin-coating y el cátodo por evaporación térmica a vacío.

La película de PEDOT:PSS presentó un grosor de \approx 30 nm y superficie uniforme (**Figura 35**), la cual fue obtenida por microscopía de fuerza atómica. La importancia de obtener una película uniforme es esencial en la preparación de OLED para garantizar que la zona donde se lleva la recombinación electrohueco sea la misma en todo el dispositivo, ya que la variación puede ocasionar interferencias en el espectro de emisión del OLED.

El grosor de la película de PEDOT:PPS elaborada se encuentra entre los valores empleados (30-50 nm) para usarlo como una capa transportadora de huecos (HTL);^{32,33} la finalidad de utilizar estos grosores para que solamente

funcione como transportador de huecos y evitar que la combinación de electrón-hueco se lleve a cabo en la HTL, ya que se sabe que con películas mayores a 30 nm se comienza a dar dicha combinación.³⁴

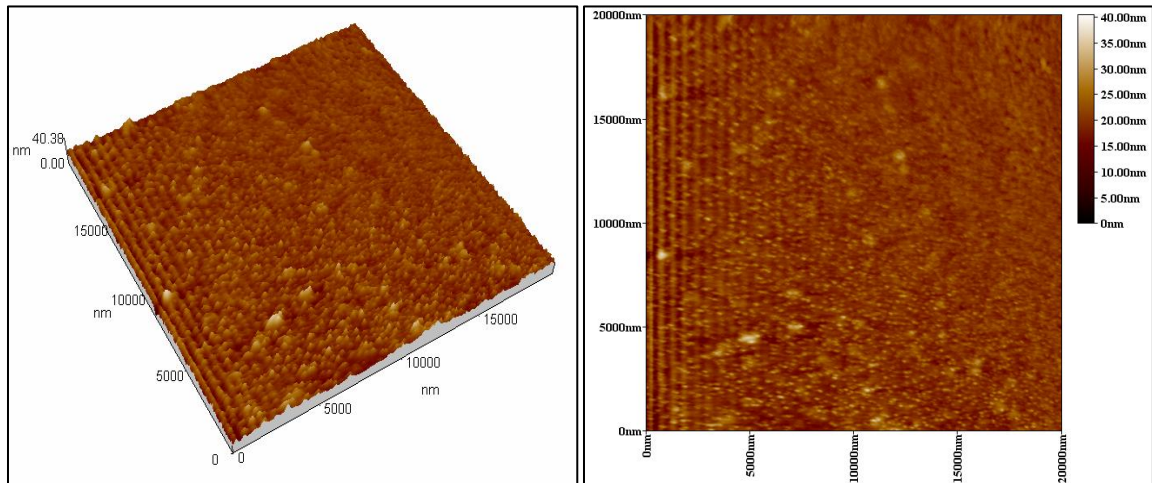


Figura 35. Micrografía de AFM de ITO recubierto con PEDOT:PSS escaneado en un rango de 20x20 μm .

Posteriormente, se llevó la deposición de los complejos Eu(III) y Tb(III) con L sobre el PEDOT:PSS que anteriormente fue depositado sobre el ITO; las películas obtenidas presentaron un grosor entre 150-200 nm para cada uno (**Figura 36**). Las micrografías en AFM presentan superficie uniforme, para poder garantizar que la zona donde se lleve la recombinación electrón-hueco sea la misma en todo el dispositivo.

Por último se hizo la deposición del cátodo por evaporación térmica al vacío, la selección del electrodo fue de acuerdo al voltaje de trabajo y su estabilidad al medio ambiente; con base en lo anterior se optó por Mg^0 con un

grosor de 1000 nm, el cual presenta un voltaje de trabajo de -3.7 eV. Este electrodo presenta mayor estabilidad que el de Ca^0 , lo cual resulta en una mejor manipulación del dispositivo, pero voltaje de trabajo más alto; el utilizar otros electrodos con voltajes de trabajo más altos al del Mg^0 provoca un aumento en la barrera energética para inyectar electrones lo que resulta en una disminución en este proceso y por lo tanto se requiere de un voltaje de encendido más alto para el OLED.³⁵

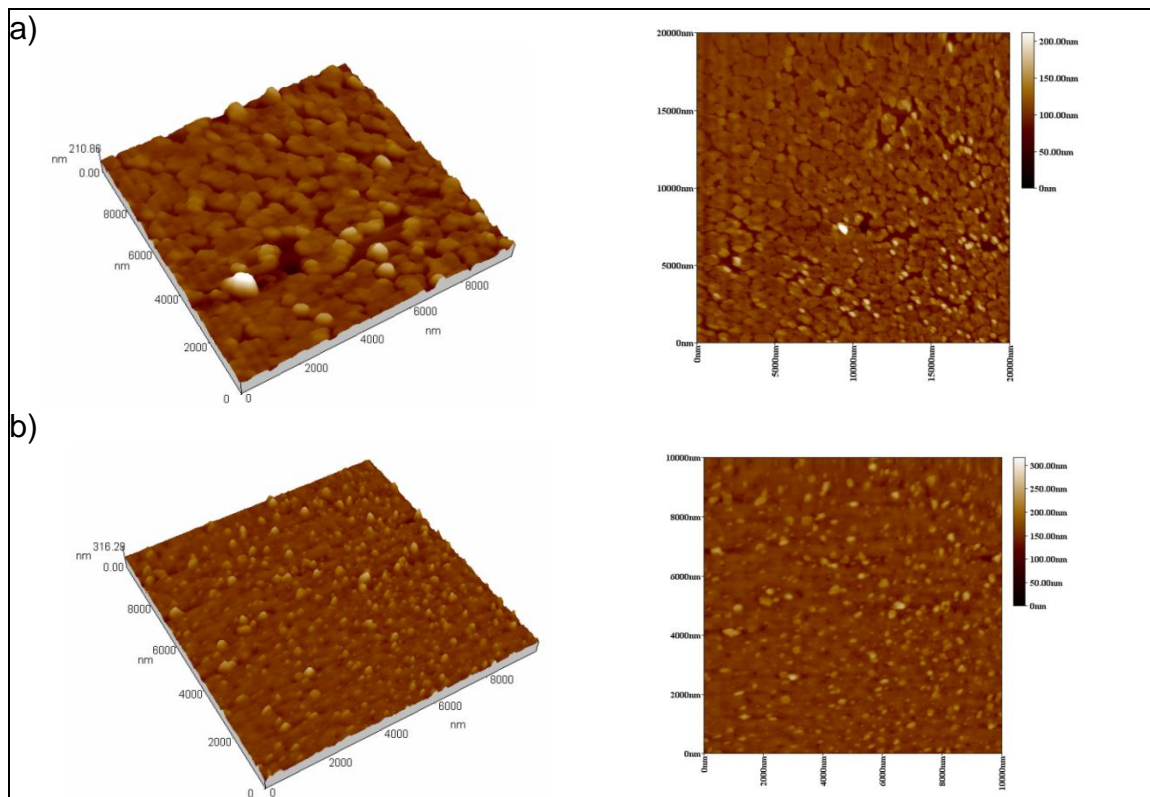


Figura 36. Micrografía de AFM de las películas formadas con a) EuL y b) TbL escaneado en un rango de 20x20 μm .

Posteriormente, se realizó la prueba de encendido de los dispositivos ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/**EuL** o **TbL** (150-200 nm)/ Mg^0 (1000 nm) con una fuente de voltaje (**Figura 37**); el voltaje aplicado fue de 0-20 V, sin embargo no

se logró el encendido del dispositivo. Dadas las características de construcción del dispositivo y de las diferentes capas que lo constituyeron, se esperaba facilitar la movilidad de los huecos, debido a que el valor HOMO del PEDOT:PSS (-5.2 eV) se encuentra entre el voltaje de trabajo del ánodo (-4.8 eV) y el valor HOMO de los complejos de EuL y TbL (\approx -6.0 eV); con respecto a la inyección de electrones, el cátodo seleccionado debería ser capaz de inyectarlos debido a que no tiene un voltaje de trabajo alto. Por otra parte, la zona de recombinación electrón-hueco debería ser en la película del material emisor (complejos EuL o TbL) porque el nivel energético LUMO del PEDOT:PSS es mayor al del complejo, lo que restringe los electrones en la capa del complejo.

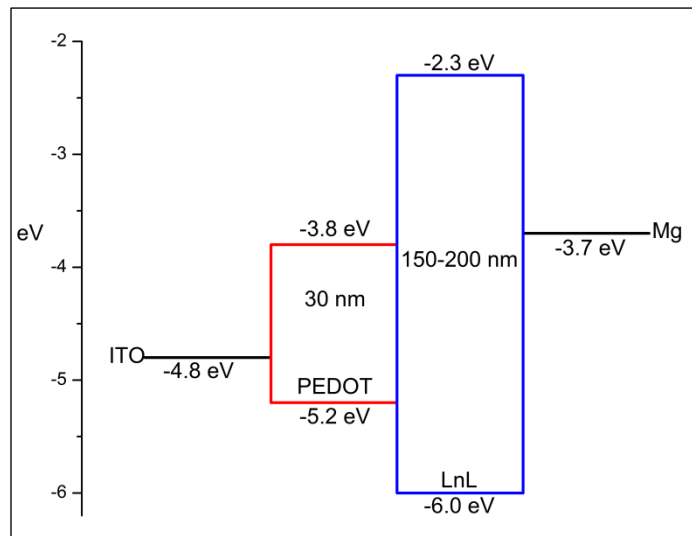


Figura 37. Esquema estructural del dispositivo formado con EuL y TbL.

Una de las razones por las cuales el dispositivo no encendió a voltajes bajos se puede deber a la barrera energética que hay entre los niveles energéticos LUMO del cátodo y el material emisor; quizá sea necesario reducir más dicha barrera para poder facilitar la transferencia de electrones del cátodo hacia el material emisor. Una forma reducir la barrera energética es cambiando el material del cátodo por aquellos que tengan un voltaje de trabajo menor al utilizado como: Cs^0 , Na^0 , K^0 y Ca^0 ; desafortunadamente, estos metales son reactivos a la humedad y su fabricación como su funcionamiento debe ser libre de la misma.

Teniendo en cuenta los valores energéticos HOMO y LUMO de los complejos sintetizados indican que no solamente se pueden aprovechar como materiales emisores en un OLED, sino también tienen la capacidad de transportar tanto huecos como electrones, además, de poder ser empleados como capas bloqueadoras de huecos. Esto deja abierto la posibilidad de que en trabajos futuros se utilicen como tal en la construcción de dispositivos electroluminiscentes. Asimismo para su uso como semiconductores orgánicos de acuerdo a los valores de E_g (2 a 5 eV).

CONCLUSIONES

- Se logró sintetizar un nuevo ligando *N,N,N*-tris[2-(2*H*-indazol-2-il)etil]amina (**T**) con estructura trípode, los resultados de los análisis mediante análisis elemental, espectroscopia de IR, ¹H y ¹³C RMN así lo indican y se corroboró por difracción de rayos X de monocristal.
- Se obtuvieron los complejos de Sm(III), Eu(III), Tb(III) y Dy(III) con el ligando **T** en relación 1:2 metal-ligando y 9 moléculas de agua para los primeros dos de acuerdo a la estructura cristalina, 5 de ellas coordinadas. La caracterización mediante espectroscopia IR, análisis elemental, análisis termogravimétrico, espectrometría de masas para Eu(III) y Tb(III) y difracción de rayos x en monocristal (2TSm y 2TEu), así lo indican
- Los complejos de Sm(III), Eu(III), Tb(III) y Dy(III) con el ligando **T** presentaron el fenómeno de fotoluminiscencia, debido al ligando **T** y no por la sensibilización de las transiciones $f \leftarrow f^*$ de los iones lantánidos.

- El ligando **T** no actúa como agente sensibilizador para Sm(III), Eu(III), Tb(III) y Dy(III); no obstante su estado energético singulete se encuentra por arriba de los niveles energéticos excitados de los iones lantánidos.
- Se lograron obtener los complejos de Sm(III), Eu(III), Tb(III) y Dy(III) con el ligando **L**, esto se afirma con los resultados de caracterización que coinciden con los reportados en la literatura.
- Los complejos de Sm(III), Eu(III), Tb(III) y Dy(III) con el ligando **L** presentaron fotoluminiscencia característica para cada uno de estos en solución.
- Los valores de rendimiento cuántico para los complejos de EuL y TbL resultaron adecuados para su uso como materiales emisores en la elaboración de un dispositivo tipo OLED, sin embargo en las condiciones que se trabajaron, no fue suficiente para lograr el encendido del dispositivo.
- Los complejos de Sm(III), Eu(III), Tb(III) y Dy(III) con el ligando **L** presentaron niveles energéticos similares HOMO y LUMO con un banda prohibida aproximada a 3.66 eV; estos valores indican que pueden transportar electrones como huecos.

TRABAJO A FUTURO

Desarrollar nuevas estructuras de dispositivos electroluminiscentes con los complejos de EuL y TbL para obtener un OLED que pueda encender a voltajes bajos. Por otra parte, aplicar los complejos como materiales transportadores de huecos y electrones; además, que pueda ser utilizado como una capa bloqueadora de huecos

Continuar con la formación de nuevos complejos con el ligando T del tipo binucleares utilizando un ion metálico del bloque "d" y un ion lantánido para estudiar sus propiedades luminiscentes y ver sus futuras aplicaciones como quimiosensores, en el caso que se presente un cambio en su propiedad fotoluminiscentes.

REFERENCIAS

- ¹ Fahlman B. D. Materials Chemistry. *Springer*, **2011**, 2^a Edition, EUA, p. 1-11
- ² Zaitoun M. A. and Al-Tarawneh S. Effect of varying lanthanide local coordination sphere on luminescence properties illustrated by selected inorganic and organic rare earth complexes synthesized in sol-gel host glasses. *Journal of Luminescence*, **2011**, Vol. 131, p. 1795–1801.
- ³ Moynihan S.; Deun R. V.; Binnemans K. ; Krueger J.; Papen G.; Kewell A.; Crean G. and Redmond G. Organo-lanthanide complexes as luminescent dopants in polymer waveguides fabricated by hot embossing. *Optical Materials*, **2007**, Vol. 29, p. 1798–1808.
- ⁴ Ogoshi T. and Harada A. Review Chemical Sensors Based on Cyclodextrin Derivatives. *Sensors*, **2008**, Vol. 8, 4961-4982.
- ⁵ Bünzli J. C. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging. *Chem. Rev.*, **2010**, Vol. 110, p. 2729–2755.
- ⁶ Binnemans K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. *Chemical Reviews*, **2009**, Vol. 109, No. 9, p. 4283-4374.
- ⁷ Huang C. Rare Earth Coordination Chemistry Fundamentals and Applications. *John Wiley & Sons*, **2010**, Singapore.

-
- ⁸ Kuz'mina N. P. and Eliseeva S. V. Photo and Electroluminescence of Lanthanide(III) Complex. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **2006**, Vol. 51, No. 1, p. 73-88.
- ⁹ Kitai A. Luminescent Materials and Applications. *John Wiley & Sons*, **2008**, England, p. 128-130, 137-143.
- ¹⁰ Shunmugam R. and Tew G. N. Polymers that Contain Ligated Metals in their Side Chain: Building a Foundation for Functional Materials in Opto-Electronic Applications with an Emphasis on Lanthanide Ions. *Macromol. Rapid Commun.*, **2008**, Vol. 29, p. 1355–1362.
- ¹¹ Raj D. B.; Francis B. ; Reddy M. L.; Butorac R. R.; Lynch V. M. and Cowley A. H. Highly Luminescent Poly(Methyl Methacrylate)-Incorporated Europium Complex Supported by a Carbazole-Based Fluorinated β -Diketonate Ligand and a 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene Oxide Co-Ligand. *Inorg. Chem.*, **2010**, Vol. 49, p. 9055–9063.
- ¹² Armelao L.; Quici S.; Barigelletti F.; Accorsi G.; Bottaro G.; Cavazzini M. and Tondello E. Design of luminescent lanthanide complexes : From molecules to highly efficient photo-emitting materials. *Coordination Chemistry Reviews*, **2010**, Vol. 254, p. 487-505
- ¹³ Ovalle-Pérez S. Síntesis y Caracterización del 2,2'-(propano-1,3-diil)bis(2H-indazol). Tesis, **2009**, UANL, México.

-
- ¹⁴ Varughese D. J.; Manhas M. S. and Bose A. K. Microwave enhanced greener synthesis of indazoles via nitrenes. *Tetrahedron Letters*, **2006**, Vol. 47, p. 6795–6797.
- ¹⁵ Elizondo P. Desarrollo de macroligandos con mayor capacidad de encapsulamiento de metales: posible vía para la extracción de metales contaminantes presentes en el medio ambiente. Tesis doctoral, **2007**, UNED. España.
- ¹⁶ Rodríguez S. L.; Garza L. A.; Bernès S.; Elizondo P.; Nájera B. and Pérez N. Synthesis, crystal structures and luminescent properties of an isotopic series of rare-earths complexes with a dialdehyde ligand. *Polyhedron*, **2010**, Vol. 29, p. 2048–2052.
- ¹⁷ Garza L. A. Síntesis y Estudio de Complejos de Nuevos Receptores con Metales Lantánidos y de Transición. Tesis doctoral, **2010**, UANL, México.
- ¹⁸ Borisov S. and Klimant I. Blue LED Excitable Temperature Sensors Based on a New Europium(III) Chelate. *J Fluoresc.*, **2008**, Vol. 18, p. 581–589.
- ¹⁹ Zheng X. L.; Liu Y.; Pan M.; Lü X. Q.; Zhang J. Y.; Zhao C. Y.; Tong Y. X. and Su C. Y. Bright Blue-Emitting Ce³⁺ Complexes with Encapsulating Polybenzimidazole Tripodal Ligands as Potential Electroluminescent Devices. *Angew. Chem. Int.*, **2007**, Vol. 46, p. 7399–7403.
- ²⁰ Nonat A. M.; Allain C.; Faulkner S. and Gunnlaugsson T. Mixed d-f₃ Coordination Complexes Possessing Improved Near-Infrared (NIR) Lanthanide

Luminescent Properties in Aqueous Solution. *Inorg. Chem.*, **2010**, Vol. 49, p. 8449-8456.

²¹ Mitzi D. B. Solution Processing of Inorganic Materials. *John Wiley & Sons*, **2009**, EUA, p. 51-52.

²² Jang H.; Shin C.; Jung B.; Kim D.; Shim H. and Do Y. Synthesis and Characterization of Dinuclear Europium Complexes Showing Pure Red Electroluminescence. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, p. 718–725.

²³ Li Z.; Zhou L.; Yu J.; Zhang H.; Deng R.; Peng Z. and Guo Z. Synthesis, Structure, Photoluminescence, and Electroluminescence Properties of a New Dysprosium Complex. *J. Phys. Chem. C.*, **2007**, Vol. 111, p. 2295-2300.

²⁴ Zucchi G.; Jeon T.; Tondelier D.; Aldakov D.; Thuéry P.; Ephritikhine M. and Geffroy B. White Electroluminescence Of Lanthanide Complexes Resulting From Exciplex Formation. *J. Mater. Chem.*, **2010**, Vol. 20, p. 2114–2120.

²⁵ Kalinowski J. Organic Light-Emitting Diodes Principles, Characteristics, and Processes. Marcel Dekker, **2005**, U.S.A., p. 53.

²⁶ Gianini Quirino, W. Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β -dicetonatos de Terras-Raras. Tese de Doutorado, **2007**, PUC-Rio, Brasil.

²⁷ Elguero J.; Fruchier A.; Tjiou E. and Trofimenko S. ¹³C NMR of Indazoles. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **1995**, Vol. 31, No. 9, p. 1006-1026.

-
- ²⁸ Sharma K. P; Sharma M. and Arora K. Studies of Some Lanthanide (III) Nitrate Complexes of Schiff Base Ligands. *E-Journal of Chemistry*, **2009**, Vol. 6, p. S201-S210.
- ²⁹ Steed, J. W. and Atwood, J. L. Supramolecular Chemistry. *John Wiley & Sons*, **2009**, United Kingdom, p. 450-451.
- ³⁰ Schols, S. Device Architecture and Materials for Organic Light-Emitting Devices. Springer, **2011**, USA.
- ³¹ Pérez-Bolivar, C. A. Synthesis and Studies of Materials for Use in Light-Emitting Diodes. Theses Doctor, **2010**, College of Bowling Green State University, E. U. A.
- ³² Slooff, L. H., and Polman, A. Near-Infrared Electroluminescence of Polymer Light-Emitting Diodes Doped with a Lissamine-Sensitized Nd³⁺ Complex. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, Vol. 78, p. 2122–2124.
- ³³ Cai, M.; Xiao, T.; Hellerich, E.; Chen, Y.; Shinar, R. and Shinar, J. High-Efficiency Solution-Processed Small Molecule Electrophosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.*, **2011**, Vol. 23, p. 3590–3596.
- ³⁴ Kalinowski, J. Electroluminescence in organics. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1999**, Vol. 32, p. R179–R250.
- ³⁵ Chamorro, P.; Martín, J.; Martín, P. y Navas L. Fundamentos de la Tecnología OLED. Universidad de Valladolid, *Mata Digital*, España, p. 9-19.