

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS



***SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN BASADOS
EN EL ION NEODIMIO(III) (Nd^{III}) Y SU ESTUDIO COMO
POTENCIALES TERMÓMETROS LUMINISCENTES EN EL
RANGO DE TEMPERATURAS FISIOLÓGICAS.***

Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar al grado de
Magíster en Química y Memoria para optar al Título de Químico por:

María José Maldonado Muñoz

Director de Tesis: Dr. Pablo Fuentealba Castro

Santiago-CHILE

Enero 2024

Una firma manuscrita en tinta azul que parece corresponder al Dr. Pablo Fuentealba Castro.

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

INFORME DE APROBACIÓN DE TESIS DE MAGÍSTER

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

MARÍA JOSÉ MALDONADO MUÑOZ

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluadora de Tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Química y Título de Químico.

Director de Tesis:

Dr. Pablo Fuentealba Castro

Comisión Evaluadora de Tesis:

Dr. Pedro Aguirre

Dr. Daniel Aravena

Dra. Marianela Saldías

A mis hermanas pequeñas Daniela y Belén, las personas más importantes de mi vida.
Prometo estar siempre a su lado, guiarlas, apoyarlas, amarlas y cuidarlas como lo merecen.

Gracias por existir, las amo.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo no habría sido posible sin el gran apoyo de mi director de tesis y amigo, Pablo Fuentealba, quien me ayudó en todo momento, orientándome, enseñándome y creyendo en mí y cada cosa que hacía. Agradezco infinitamente cada conversación, cada consejo y cada risa. Gracias al grupo de trabajo, especialmente a Pollito, Thomas y Pitra quienes han estado para escucharme, apoyarme, hacerme reír (mucho) y orientarme cada vez que lo necesito, realmente los quiero mucho. A la profe Evgenia, Yoli y Nané les agradezco su gran disposición para ayudarme, enseñarme y aconsejarme. También reconozco el apoyo Mati, Marco, Dani, Coni y Vicho, quienes siempre tuvieron una palabra de aliento en este proceso tan difícil. Por otra parte, agradezco al profesor Ricardo Costa de Santana, quien no solo me recibió en Brasil para concluir este trabajo, sino que también compartió momentos muy bonitos conmigo.

Agradezco a mi familia, especialmente a las personas más importantes de mi vida, mis hermanas pequeñas Daniela y Belén, quienes me han dado su amor incondicional, creen en cada cosa que hago y su simple existencia me llena el corazón de gratitud. También agradecer a mi mamá, tío Pedro y Claudia quienes creyeron en mí y estuvieron para mí en todo momento. Agradezco con todo mi ser a Nachita quien ha sido una hermana más en estos años de universidad y siempre ha estado para apoyarme, reír, llorar, quejarse, soñar conmigo y, junto con la Solsito, ser mi familia en Santiago. Te amo un montón y no hay palabras suficientes para decir cuanto te valoro, admiro y agradezco.

A mis amigos, que han estado conmigo en momentos de estrés y alegría durante todos estos años. Gracias a Ernesto por guiarme, aconsejarme, siempre estar conmigo y hacerme reír todos los días. A mis grandes amigas y compañeras de estudio Javi y Paty por siempre estar para mí, por apoyarme, estudiar conmigo y enseñarme que un grupo de tres personalidades muy distintas pueden complementarse muy bien y es todo lo que se necesita para enfrentar la universidad. A Gabo, Arturo y Yerko, que siempre han estado para apoyarme, regalarme y compartir mis alegrías o enojos. A Karen y Maca, mis primeras amigas en Santiago y definitivamente dos personas que llevaré en mi corazón por siempre. Y a Feña por mostrarme una perspectiva distinta de las cosas, por escucharme, entenderme, estar para mí en momentos sumamente difíciles y poner el toque gracioso a la vida. A cada uno de los mencionados, los admiro y amo un montón, definitivamente agradezco a la vida haberlos conocido.

Agradezco infinitamente a mis amigos de Curicó, comenzando por Fran, quien es mi mejor amiga desde cuarto básico. Ha sido testigo de mi crecimiento, mis errores (bastantes), risas y lágrimas. Agradezco tu existencia, eres mi complemento, y deseo con todo mi corazón que triunfes en cada

aspecto de tu vida. También agradezco a Oscar y Nicole, quienes a pesar de la distancia nunca han dejado de apoyarme, creer en mí, estar pendientes de cada uno de mis pasos y celebrar cada cosa que hago, sea buena o no tan buena.

Finalmente, agradezco de manera general a cada persona que se ha cruzado en mi camino y ha sido parte de este proceso. Cada uno ha aportado a mi vida, llevándome a donde estoy ahora.

FINANCIAMIENTO

El presente trabajo de tesis ha sido financiado por: Proyecto FONDECYT de iniciación 11200919.

EXPOSICIÓN DE RESULTADOS

- **XVIII Encuentro de Química Inorgánica, Olmué, 2022:** Póster “Caracterización Espectroscópica de Compuestos de Coordinación Basados en el Ion Neodimio(III)”.
- **11ª Conferencia Internacional sobre Elementos f (ICFE-11), Estrasburgo, 2023:** Póster “Neodymium Molecular Complexes for Thermometry”.
- **Jornadas de Investigación, Postgrado y Educación Continua, 2023:** Póster “Propiedades Termométricas de Complejos Moleculares de Neodimio(III) que Operan en las Ventanas Biológicas”.
- **XXXIV Jornadas Chilenas de Química, Puerto Varas, 2024:** Póster “Propiedades Termométricas de Complejos Moleculares de Neodimio(III) que Operan en las Ventanas Biológicas”.
- **Publicación enviada a la revista científica Dalton transactions:** “Thermometric Properties of Three Molecular Neodymium(III) Complexes Operating in the Biological Windows”.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN.....	1
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
3	HIPÓTESIS	13
4	OBJETIVO GENERAL	13
5	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
6	MATERIALES.....	14
6.1	Reactivos.....	14
6.2	Solventes.....	14
6.3	Equipos	14
7	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	15
7.1	Síntesis de 2,6-piridindicarboxaldehído.	15
7.2	Síntesis de compuestos de coordinación mononucleares basados en ion Nd ^{III} utilizando diferentes ligandos aniónicos.....	15
7.2.1	Síntesis asistida por microondas para la obtención de M-NE y M-ND:	16
7.2.2	Síntesis convencional mediante agitación para la obtención de M-SE y M-SD: 17	
7.2.3	Síntesis a reflujo para la obtención de M-AE y M-AD:.....	18
7.3	Síntesis de compuestos de coordinación polinucleares.	19
7.3.1	Síntesis a reflujo para la obtención de D-NE y H-NE:.....	19
7.4	Caracterización de los compuestos de coordinación sintetizados.....	21
7.4.1	Difracción de rayos X de monocristal (DRX).....	21
7.4.2	Espectroscopía infrarroja utilizando un accesorio de reflectancia total atenuada (FTIR – ATR).....	21
7.4.3	Análisis termogravimétrico (TGA)	22
7.4.4	Análisis elemental (AE).....	22
7.4.5	Espectroscopía de absorción UV-Visible.....	22
7.4.6	Estudio de las propiedades termométricas de los compuestos de coordinación sintetizados mediante excitación directa del ion Nd ^{III} en 804 nm.....	22
8	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
8.1	Síntesis de 2,6-piridindicarboxaldehído	23
8.2	Síntesis de compuestos de coordinación mononucleares basados en ion Nd ^{III} utilizando diferentes ligandos axiales.....	24

8.3	Síntesis de compuestos de coordinación con dos o más centros de Nd ^{III} utilizando distintos ligandos puente.	25
8.4	Caracterización de los compuestos de coordinación sintetizados.....	26
8.4.1	DRX.....	26
8.4.2	FTIR – ATR	29
8.4.3	TGA	32
8.4.4	Espectroscopía de absorción UV-Visible.....	36
8.4.5	Estudio de las propiedades termométricas de los compuestos de coordinación sintetizados mediante excitación directa del ion Nd ^{III} en 804nm.....	40
9	CONCLUSIONES.....	58
10	BIBLIOGRAFÍA.....	59
11	ANEXO	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Probabilidad de encontrar un electrón en los orbitales 4f, 5s, 5p y 6s a una distancia r del núcleo.	3
Figura 2: Representación esquemática de los posibles efectos sobre las características de emisión provocados por la variación de la temperatura.....	5
Figura 3: Clasificación de termómetros luminiscentes ratiométricos en emisiones “single” center y “dual center”.....	6
Figura 4: Diagrama del efecto de las perturbaciones coulombicas e-e y acoplamiento espín-órbita sobre la configuración 4f ³ (izquierda); Diagrama que considera los subniveles de interés del ion Nd ^{III} , el cual recibe el nombre de diagrama de Dieke(derecha).....	9
Figura 5: Diagrama esquemático simplificado de los desdoblamientos de los niveles de energía del ion Nd ^{III} debido a distintas perturbaciones [coulómbicas, espín-órbita y campo cristalino].....	11
Figura 6: Mecanismo de reacción para la obtención de bases de Schiff.....	12
Figura 7: Esquema de síntesis 2,6-piridindicarboxaldehído. Por simplicidad se han omitido los subproductos de reacción.	15
Figura 8: Esquema general para la síntesis de compuestos de coordinación mononucleares M-NE y M-ND. Las moléculas de solvente en la esquematización del producto han sido omitidas por simplicidad.	17
Figura 9: Esquema general para la síntesis de compuestos de coordinación mononucleares M-SE y M-SD. Las moléculas de solvente en la esquematización del producto han sido omitidas por simplicidad.	18
Figura 10: Esquema general para la síntesis de compuestos de coordinación mononucleares M-AE y M-AD. Las moléculas de solvente en la esquematización del producto han sido omitidas por simplicidad.	19
Figura 11: Estructura química de: A) Ácido tereftálico; B) Ácido trimésico.	20
Figura 12: Esquema general para la síntesis de compuestos de coordinación polinucleares basados en Nd ^{III} . A) Síntesis del compuesto D-NE (utilizando ácido tereftálico); B) Síntesis del compuesto H-NE (utilizando trimésico).	21
Figura 13: A) Espectros infrarrojos de los compuestos 2,6-piridindicarboxaldehído (superior) y su precursor 2,6-piridindimetanol (inferior); B) Ampliación de los espectros de A entre 500 y 1750 cm ⁻¹	23
Figura 14: Estructura obtenida mediante difracción de rayos X para los compuestos mononucleares: A) M-NE; B) M-SE.....	27

Figura 15: Estructura obtenida mediante difracción de rayos X para los compuestos polinucleares: A) D-NE; B) H-NE.	28
Figura 16: Espectros FTIR-ATR de los compuestos de coordinación mononucleares. A) Compuestos de coordinación a partir de anión nitrato; B) Compuestos de coordinación a partir de anión isotiocianato. C) Compuestos de coordinación a partir de anión acetato.	30
Figura 17: A) Espectros infrarrojos de los compuestos M-NE (verde), D-NE (azul) y H-NE (rojo); B) Ampliación de los espectros de A entre 500 y 1750 cm^{-1}	32
Figura 18: Termograma de los compuestos de coordinación mononucleares. A) Compuestos de coordinación a partir de anión nitrato; B) Compuestos de coordinación a partir de anión isotiocianato; C) Compuestos de coordinación a partir de acetato.	33
Figura 19: Termograma de los compuestos de coordinación polinucleares D-NE y H-NE junto al Termograma de su precursor M-NE.	34
Figura 20: Esquematización de la primera esfera de coordinación propuesta para los compuestos: A) M-ND; B) M-SD.	35
Figura 21: Esquematización de la primera esfera de coordinación propuesta para los compuestos mononucleares M-AE y M-AD.	36
Figura 22: Espectros de absorción UV-Visible en estado sólido de los compuestos de coordinación mononucleares.	37
Figura 23: Espectros de absorción UV-Visible en estado sólido de los compuestos polinucleares (D-NE y H-NE) y su precursor (M-NE)	38
Figura 24: A) Espectro de emisión del compuesto D-NE monitoreado a 297K; B) Esquematización de transiciones observadas en el espectro de emisión.	40
Figura 25: Espectro de emisión del compuesto M-NE a distintas temperaturas (izquierda) y ampliación en 2D de la banda de emisión más intensa (derecha).	41
Figura 26: Espectro de emisión del compuesto M-ND a distintas temperaturas (izquierda) y ampliación en 2D de la banda más intensa (derecha).	42
Figura 27: Espectro de emisión del compuesto M-SE a distintas temperaturas (izquierda) y ampliación en 2D de la banda más intensa (derecha).	42
Figura 28: Espectro de emisión del compuesto M-SD a distintas temperaturas (izquierda) y ampliación en 2D de la banda más intensa (derecha).	43
Figura 29: Espectro de emisión del compuesto M-AE a distintas temperaturas (izquierda) y ampliación en 2D de la banda más intensa (derecha).	43
Figura 30: Espectro de emisión del compuesto M-AD a distintas temperaturas (izquierda) y ampliación en 2D de la banda más intensa (derecha).	44

Figura 31: A) Variación de la intensidad de emisión a diferentes temperaturas para el compuesto M-NE; B) Sensibilidad relativa en función de la temperatura para el compuesto M-NE.	46
Figura 32: A) Variación de la intensidad de emisión a diferentes temperaturas para el compuesto M-AE; B) Sensibilidad relativa en función de la temperatura para el compuesto M-AE.	46
Figura 33: A) Variación de la intensidad de emisión a diferentes temperaturas para el compuesto M-AD; B) Sensibilidad relativa en función de la temperatura para el compuesto M-AD.	47
Figura 34: A) Variación de LIR entre componentes de Stark en función de la temperatura para el compuesto M-SE. B) Sensibilidad relativa en función de la temperatura para el compuesto M-SE.	48
Figura 35: A) Variación de LIR entre componentes de Stark en función de la temperatura para el compuesto M-AE. B) Sensibilidad relativa en función de la temperatura para el compuesto M-AE.	48
Figura 36: A) Variación de LIR entre componentes de Stark en función de la temperatura para el compuesto M-AD. B) Sensibilidad relativa en función de la temperatura para el compuesto M-AD.	49
Figura 37: A) Variación de LIR entre las bandas $(^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}) / (^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2})$ en función de la temperatura para el compuesto M-SE. B) Sensibilidad relativa en función de la temperatura para el compuesto M-SE.	50
Figura 38: Espectro de emisión del compuesto D-NE a distintas temperaturas.	51
Figura 39: Espectro de emisión del compuesto H-NE a distintas temperaturas.	52
Figura 40: Ampliación de la banda de emisión más intensa para los compuestos: A) M-NE; B) D-NE; C) H-NE.	52
Figura 41: A) Variación de la intensidad de emisión a diferentes temperaturas para los compuestos: A) M-NE; B) D-NE; C) H-NE.	54
Figura 42: Sensibilidad relativa en función de la temperatura obtenida a partir del estudio de la variación de la intensidad de emisión de una banda para los compuestos: A) M-NE; B) D-NE; C) H-NE.	54
Figura 43: A) Relación de intensidades de luminiscencia entre los dos componentes de la banda más intensa del compuesto H-NE; B) Sensibilidad térmica relativa calculada para la relación de intensidades de emisión de los componentes de Stark del compuesto H-NE.	55
Figura 44: A) Dependencia de la relación de intensidad de emisión de dos transiciones $(^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}) / (^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2})$ del compuesto D-NE; B): Dependencia térmica de la Sr del compuesto D-NE.	55

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Nomenclatura utilizada para los compuestos de coordinación mononucleares sintetizados. Se detalla la diamina lateral del macrociclo y los diferentes aniones.	16
Tabla 2: Resultados de síntesis de los compuestos mononucleares.	24
Tabla 3: Análisis elemental de los compuestos M-NE, M-SE, M-SD, M-AE. Exp. se refiere al valor experimental y Calc. al valor esperado en función de la fórmula propuesta.....	24
Tabla 4: Fórmula molecular de los compuestos de coordinación mononucleares. L ₁ se refiere al ligando macrocíclico utilizando como precursor de la base de Schiff etilendiamina y L ₂ utilizando como precursor diaminopropano.....	25
Tabla 5: Resultados de síntesis de los compuestos polinucleares D-NE y H-NE.....	25
Tabla 6: Análisis elemental de los compuestos D-NE y H-NE. Exp. se refiere al valor experimental y Calc. al valor esperado en función de la fórmula propuesta.....	26
Tabla 7: Fórmula molecular de los compuestos de coordinación polinucleares. L ₁ se refiere al ligando macrocíclico utilizando como precursor de la base de Schiff etilendiamina. BDC se refiere al ligando puente derivado del ácido tereftálico y BTC se refiere al ligando puente derivado del ácido trimésico.	26
Tabla 8: Clasificación, número de coordinación, átomos dadores de la primera esfera de coordinación y nuclearidad de los sistemas M-NE, M-SE, D-NE y H-NE.	29
Tabla 9: Asignación de transiciones electrónicas a las señales obtenidas en los espectros de absorción UV-Visible en estado sólido.	39
Tabla 10: Longitud de onda a la cual se alcanza el máximo de intensidad en las bandas de la segunda BW para los compuestos mononucleares.....	45
Tabla 11: Longitud de onda a la cual se alcanza el máximo de intensidad en las bandas de la segunda BW para compuestos con distintas nuclearidades.....	53
Tabla 12: Resumen del parámetro óptico que dio lugar a la mayor Sr en cada compuesto.	57

ABREVIACIONES

AE: Análisis elemental

BW: Ventana biológica

DRX: Difracción de rayos X

FTIR-ATR: Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier con accesorio de reflectancia total atenuada.

LIR: Relación de intensidades de luminiscencia

MOF: Metal Organic Framework

NIR: Infrarrojo cercano

Sr: Sensibilidad relativa

Sm: Sensibilidad máxima

TGA: Análisis termogravimétrico

UV: Ultravioleta

Vis: Visible

RESUMEN

La termometría luminiscente de iones lantánidos es una técnica sin contacto altamente promisoría en el desarrollo de bioimágenes, lo que se debe a las propiedades ópticas excepcionales exhibidas por estos elementos. La ventaja de algunos de estos iones en este tipo de aplicaciones radica en que algunas de sus transiciones electrónicas, tanto de absorción como de emisión, se encuentran en las denominadas ventanas biológicas (BW, por sus siglas en inglés; BWI: 750-950 nm, BWII: 1000-1350 nm, BWIII: 1500-1800 nm). Un ejemplo de esto es el ion neodimio(III) (Nd^{III}), el cual fue objeto de estudio en esta investigación.

En el presente trabajo de investigación se llevó a cabo la síntesis y caracterización de una serie de compuestos de coordinación basados en el ion Nd^{III} con el propósito de estudiar sus propiedades ópticas y así postularlos como potenciales termómetros luminiscentes que operen en las BW y el rango de temperaturas fisiológicas. Los compuestos sintetizados exhiben diferentes esferas de coordinación y nuclearidades, con el fin de analizar de qué manera estas variaciones inciden en las propiedades termométricas dentro del rango mencionado anteriormente y en consecuencia determinar si es posible modularlas.

Para estudiar el efecto de la esfera de coordinación en las propiedades ópticas, se diseñaron y caracterizaron seis compuestos de coordinación mononucleares utilizando ligandos orgánicos macrocíclicos tipo base de Schiff y tres ligandos aniónicos diferentes: anión nitrato (NO_3^-); anión tiocianato (SCN^-), el cual coordinó mediante el átomo de nitrógeno por lo que en este escrito se referirá a él como anión isotiocianato (NCS^-) y; anión acetato (CH_3COO^-). Esto dio como resultado la obtención de los siguientes compuestos: $[\text{NdL}_1(\text{NO}_3)_3]$ (**M-NE**), $[\text{NdL}_2(\text{NO}_3)_3]$ (**M-ND**), $[\text{NdL}_1(\text{NCS})_3]$ (**M-SE**), $[\text{NdL}_2(\text{NCS})_3]$ (**M-SD**), $[\text{NdL}_1(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4$ (**M-AE**) y $[\text{NdL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4$ (**M-AD**). Por otro lado, con el fin de investigar el efecto de la nuclearidad sobre las propiedades ópticas, se sintetizaron complejos polinucleares utilizando el compuesto mononuclear M-NE como precursor y un ácido carboxílico como precursor del ligando puente. Al emplear ácido benceno-1,4-dicarboxílico (ácido tereftálico), se logró obtener el compuesto dinuclear $[(\text{NdL}_1)_2(\text{BDC})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (**D-NE**), mientras que al utilizar ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (ácido trimésico), se obtuvo el compuesto hexanuclear $[(\text{NdL}_1\text{-BTC-H}_2\text{O})_6]35\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**H-NE**).

El estudio termométrico de los compuestos mencionados anteriormente se realizó mediante el análisis de sus espectros de emisión a distintas temperaturas dentro del rango fisiológico (293K-333K). Para obtener los espectros de emisión, se realizó la excitación directa del ion Nd^{III} utilizando un láser de 804 nm (que involucra la transición $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}, ^2\text{H}_{9/2}$ en la primera BW), lo que generó bandas de

emisión en la primera BW, transición desde ${}^4F_{3/2}$ a ${}^4I_{15/2}$ (~900 nm), y en la segunda BW, es decir, las bandas de emisión correspondientes a las transiciones desde ${}^4F_{3/2}$ a ${}^4I_{11/2}$ (~1060 nm) y de ${}^4F_{3/2}$ a ${}^4I_{13/2}$ (~1340 nm). Basándose en parámetros como la variación de la intensidad de emisión de una o dos bandas de emisión (de dos bandas de emisión distintas o de los componentes de Stark de una misma banda de emisión) y posteriormente analizando el desempeño de cada uno mediante el cálculo de la sensibilidad relativa (Sr) se logró confirmar que tanto la esfera de coordinación como la nuclearidad del sistema influyen en el comportamiento termométrico, siendo los compuestos M-AD (mediante el estudio de la variación de intensidad de emisión de la banda de emisión asociada a la transición de ${}^4F_{3/2}$ a ${}^4I_{11/2}$) y H-NE (mediante el estudio de la relación de intensidades de emisión de los componentes de Stark de la banda asociada a la transición de ${}^4F_{3/2}$ a ${}^4I_{11/2}$) los que se destacan en cuanto a desempeño termométrico, alcanzando una Sr de 5,260 y 3,735 %K⁻¹ respectivamente.

1 INTRODUCCIÓN

La temperatura es una variable física que describe la fuerza de la intensidad de los movimientos submicroscópicos aleatorios de las partículas que constituyen un determinado cuerpo[1]. Esta variable afecta la dinámica y viabilidad de prácticamente todos los sistemas, desde el nivel atómico hasta el macroscópico[2] y constituye la variable más comúnmente medida en diversos campos de la ciencia y tecnología[3]. Un campo de estudio en donde las variaciones de temperatura toman un rol protagónico es el campo biomédico, puesto que, la temperatura tiene un profundo efecto en las actividades fisiológicas de los seres vivos, y comprender la relación entre la temperatura y los organismos es fundamental para la salud[4]. Se debe considerar que, en los seres vivos, las variaciones de temperatura aparecen como una respuesta natural del sistema inmunológico ante la presencia de ciertos patógenos o incluso en casos de cáncer[5], es por esto que la temperatura corporal es uno de los signos vitales más básicos en el diagnóstico clínico y en la atención sanitaria habitual[6]. Por lo mencionado anteriormente, poder medir de forma precisa estas variaciones permitiría, entre otras cosas, la detección temprana de diversas patologías y un tratamiento adecuado para estas.

Si bien en la actualidad existe una gran variedad de formas de medir la temperatura, la mayoría de los sensores de temperatura, como es el caso de las termocuplas y termistores, resultan inadecuados para trabajar en escalas por debajo de los 10 μm , ya que la conexión térmica requerida con la muestra genera perturbación en las mediciones[7]. Dada la alta complejidad de los sistemas biológicos, medir la temperatura en estos entornos se convierte en un gran desafío. Los sensores de temperatura tradicionales como los mencionados anteriormente, son demasiado grandes para medir la temperatura con resolución subcelular y demasiado invasivos para medir la temperatura en el tejido profundo[8]. Por esta razón se requieren sensores de temperatura que operen a escalas micro y nanométricas, que operen dentro del rango de temperatura fisiológica (295-320K), que sean biocompatibles y que permitan el trabajo en fluidos biológicos[9]. En las últimas décadas ha habido un creciente interés en el desarrollo de sistemas de medición de temperatura que posean estas características, además de que sean confiables, robustos, altamente sensibles y asequibles para que así puedan competir con los sensores térmicos convencionales[10]. Con estas consideraciones se ha encontrado que uno de los sistemas de medición de temperatura más adecuado para este fin son los sensores ópticos que monitorean las propiedades de luminiscencia que dependen de la temperatura, los cuales se denominan termómetros luminiscentes[11], ya que poseen una alta resolución espacial y temporal[12] y son aptos para sistemas biológicos, siempre que se seleccione un material adecuado para este propósito.

Con el fin de ser utilizados como sensores térmicos en el rango de temperatura fisiológica y, debido a sus propiedades luminiscentes compatibles con los sistemas biológicos, se ha estudiado exhaustivamente el uso de ciertos iones lantánidos trivalentes, tales como Er^{III} , Yb^{III} o Tb^{III} [13]. Además de los iones mencionados, hay un ion lantánido que en el último tiempo ha llamado considerablemente la atención para su uso en termometría luminiscente en aplicaciones biológicas, específicamente en bioimagenología, el cual es el ion Nd^{III} . La popularidad de este ion en el área mencionada se debe a la disposición de sus niveles energéticos ya que, este absorbe eficientemente dentro de la primera BW y a que sus transiciones radiativas más intensas se encuentran dentro de las BWs I y II[14], lo que es una gran ventaja ya que generalmente la absorción y dispersión de la luz provocada por los tejidos biológicos limita la profundidad y el contraste que se pueden alcanzar con las imágenes ópticas[15].

Se han empleado diversos materiales que incorporan el ion Nd^{III} con el propósito de ser utilizados como termómetros luminiscentes en aplicaciones biológicas, entre ellos; nanopartículas, vidrios dopados y metal organic frameworks (MOFs). Sin embargo, llama la atención que no hayan muchos ejemplos en la literatura centrados en el análisis del desempeño termométrico de compuestos de coordinación en el rango de temperatura fisiológico y que operen en las ventanas biológicas[16], [17] ya que, debido a sus características, utilizar este tipo de compuestos es una alternativa prometedora en termometría luminiscente. Entre las razones de su potencial utilidad en este campo se encuentra que algunos de estos sistemas favorecen una alta biocompatibilidad y no son tóxicos para los seres vivos[18], [19], por otra parte, la influencia de los ligandos orgánicos sobre las intensidades de las bandas de emisión, más la generación de subniveles de Stark bajo un campo cristalino adecuado otorgan la posibilidad de estudiar distintas transiciones electrónicas por lo que en función de eso se podrían modular distintas propiedades para ser utilizados en termometría luminiscente. Por esta razón es que en el presente documento se expone una investigación sobre una familia compuestos de coordinación basados en el ion Nd^{III} con el objetivo de indagar en las propiedades termométricas dependientes de la temperatura en función de las diversas modificaciones del entorno químico que se pueden realizar en este tipo de sistemas, lo cual vendría dado por la variación de la esfera de coordinación y nuclearidad de estos compuestos. Además, con esta investigación se pretende contribuir al desarrollo de sensores de temperatura aplicables a sistemas biológicos, específicamente, bioimagenología.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Los lantánidos (Ln) son la serie de 15 elementos químicos que van desde el lantano ($Z=57$) hasta el lutecio ($Z=71$) y forman la primera serie de transición interna en la tabla periódica. Estos elementos en estado metálico poseen la configuración electrónica $[\text{Xe}]4f^{0-14}5d^{0-1}6s^2$, sin embargo su forma más común es en estado trivalente (Ln^{III}), los cuales poseen una configuración electrónica del tipo $[\text{Xe}]4f^n$ ($n= 0-14$)[20]. Es importante mencionar, que también existen especies divalentes (Ln^{II}) y tetravalentes (Ln^{IV}), sin embargo, estas son menos estables[21], [22], por lo que este escrito se refiere específicamente a los iones Ln^{III} . A excepción de La^{III} y Lu^{III} , los iones Ln^{III} tienen orbitales 4f parcialmente llenos[23], lo cual les confiere propiedades únicas, entre las que se destacan las propiedades de luminiscencia. Estas propiedades se deben específicamente a las transiciones electrónicas dentro de la capa 4f, la cual está protegida del entorno químico por los orbitales 5s y 5p llenos (Figura 1). Es por esta razón, que ligandos o moléculas de solventes alrededor del ion provocan perturbaciones muy débiles sobre este[24], dando lugar a bandas estrechas de absorción y emisión, las cuales presentan larga duración de luminiscencia[25].

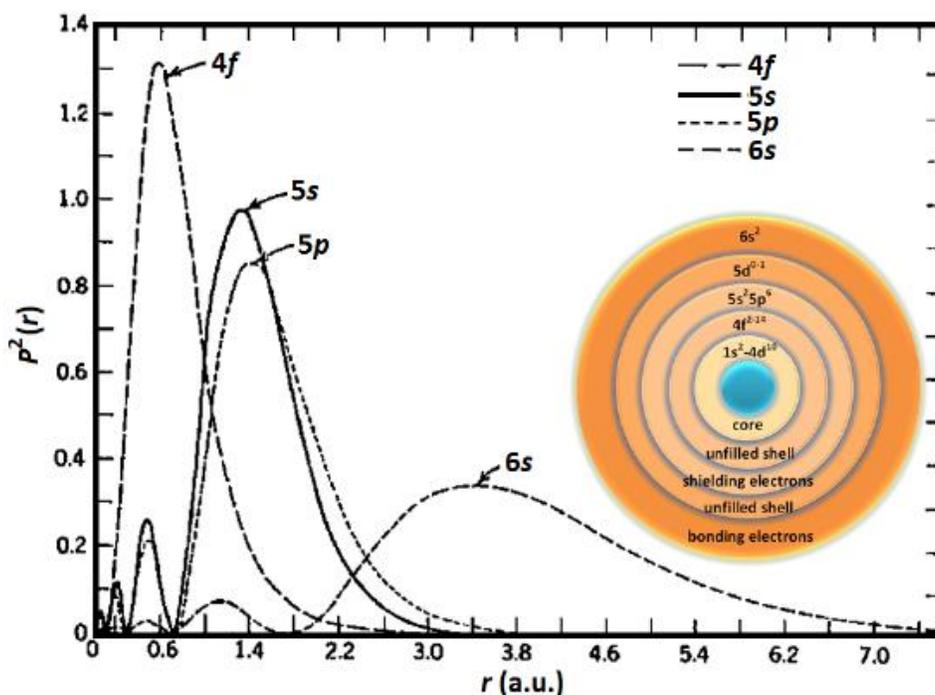


Figura 1: Probabilidad de encontrar un electrón en los orbitales 4f, 5s, 5p y 6s a una distancia r del núcleo.

Las propiedades de luminiscencia de los iones Ln^{III} , al variar con la temperatura son de gran utilidad para el desarrollo de sensores térmicos, específicamente en aplicaciones biomédicas ya que algunas de sus transiciones de absorción/emisión se encuentran en las llamadas ventanas biológicas (BW), las

cuales son regiones del espectro electromagnético en donde la transparencia de los tejidos vivos es alta debido a una baja absorción óptica[26]. La técnica que permite detectar la temperatura mediante el análisis de propiedades de luminiscencia se denomina termometría luminiscente y, para entender su fundamento, en primer lugar, es importante recordar un concepto básico como lo es la luminiscencia. Este fenómeno se refiere a la emisión de luz de una sustancia determinada, que se produce a partir de estados excitados que han sido poblados por una fuente de excitación externa[27] y, según el mecanismo de excitación utilizado, se da lugar a distintos tipos de luminiscencia. Por ejemplo, al utilizar calor el tipo de luminiscencia recibe el nombre de termoluminiscencia, cuando la excitación se genera mediante un campo eléctrico o corriente se denomina electroluminiscencia, si es la luz la que actúa como fuente de excitación el fenómeno se denomina fotoluminiscencia[28]. Esta última es la de interés en esta investigación.

La termometría luminiscente se basa en el análisis de la variación de diversos parámetros espectrales en función de la temperatura, los cuales son dependientes de los estados electrónicos involucrados[27]. Respecto al carácter temporal de la observación de estos parámetros se definen dos métodos de termometría luminiscente, los integrados en el tiempo y los resueltos en el tiempo, los cuales se esquematizan en la Figura 2 y describen a continuación:

- **Integrados en el tiempo:** se ejecutan con una iluminación que tiene una intensidad constante durante el periodo de detección de luminiscencia e integración de la señal. Estos métodos siguen los cambios espectrales de un espectro de emisión dado. Los parámetros que se analizan de esta forma son el ancho de banda, intensidad de emisión, desplazamiento espectral y anisotropía[1].
- **Resueltos en el tiempo:** se llevan a cabo con iluminación pulsada y una observación de la progresión de la emisión durante el periodo entre pulsos. Estos métodos siguen los cambios temporales de una transición determinada. En este caso los parámetros estudiados son el tiempo de vida de la emisión y el tiempo de aumento de la luminiscencia[1].

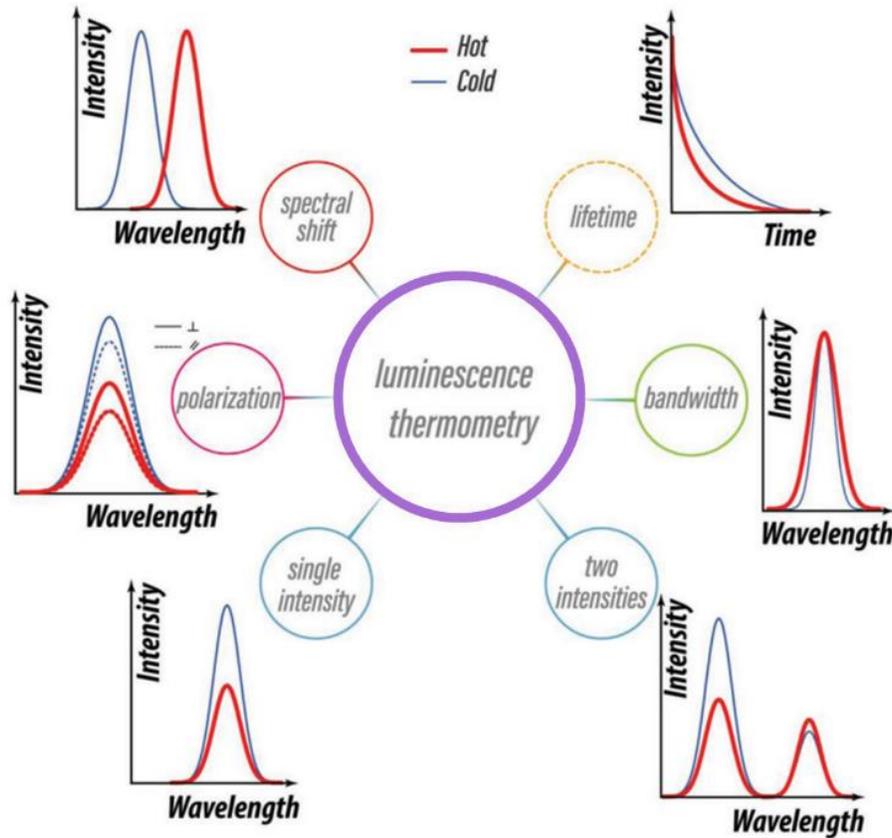


Figura 2: Representación esquemática de los posibles efectos sobre las características de emisión provocados por la variación de la temperatura.

Para el desarrollo de sensores de temperatura, además de considerar lo mencionado anteriormente, es importante conocer otras diferencias entre estos métodos como, por ejemplo, la complejidad de los componentes necesarios para su realización (incluyendo el costo de instrumentación), la sensibilidad que puedan presentar frente a las perturbaciones externas, el tiempo de procesamiento, la precisión y si requieren o no un elemento externo de referencia de temperatura[29].

Los métodos más utilizados en termometría luminiscente son los que se clasifican como integrados en el tiempo y, en este proyecto, el enfoque está específicamente en el estudio de la variación de la intensidad de emisión, la cual es sensible a los cambios de temperatura debido a los mecanismos de: (I) redistribución de la población sobre niveles electrónicos según estadísticas de Boltzmann; (II) mecanismos de extinción activados por la temperatura (por ejemplo, relajación cruzada entre niveles electrónicos); (III) desactivaciones no radiativas (los electrones se relajan desde estados excitados al estado fundamental generando calor, en lugar de luz) y; (IV) procesos de conversión Auger asistidos por fonones[7]. Para visualizar cómo la intensidad de emisión varía en función de la temperatura, se

puede utilizar dos vías, el estudio de una sola banda de emisión (una transición) o el estudio de dos bandas de emisión (dos transiciones). Sin embargo, es importante señalar que las mediciones basadas en la intensidad de emisión de una única banda, se ven afectadas por diversos factores, como por ejemplo, la dependencia de las variaciones de la concentración del sensor térmico, faltas de homogeneidad del material y las fluctuaciones optoelectrónicas de la fuente de excitación y los detectores[2]. Es por eso que la relación de intensidades de luminiscencia (LIR) de diferentes bandas de emisión es el esquema de lectura más utilizado en termometría luminiscente[30] ya que, mitiga las limitaciones que presenta el estudio de una sola banda. Esto es posible ya que el uso de una segunda emisión sirve como estándar interno para calibrar la respuesta de la sonda luminiscente[2].

El estudio de LIR se puede realizar entre dos bandas de emisión perfectamente distinguibles o dos componentes solapadas una misma banda. Al estudiar dos bandas de emisión diferentes, LIR puede ser de dos transiciones distintas desde el mismo centro emisor (single center) o la relación de intensidad de emisión puede ser de dos transiciones pertenecientes a dos centros emisores distintos (dual center), en la Figura 3 se esquematiza como serían las transiciones en ambos casos[2].

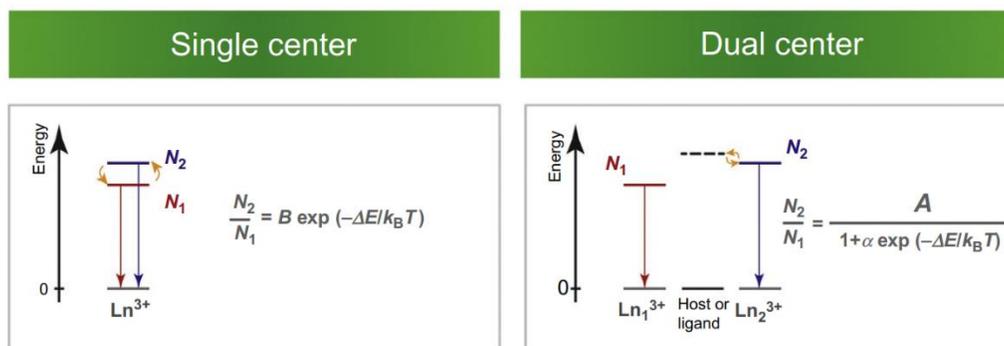


Figura 3: Clasificación de termómetros luminiscentes ratiométricos en emisiones “single” center y “dual center”.

En este proyecto, el énfasis se hará en los termómetros de un solo centro, en los cuales, la temperatura se calcula suponiendo el modelo más simple de equilibrio térmico de Boltzmann entre dos estados emisores. Al utilizar este equilibrio térmico, se asume que la intensidad de luminiscencia será proporcional a la población de cada nivel energético desde los cuales se produzca la transición. La relación de intensidades de luminiscencia de dos niveles energéticos viene dada por la siguiente expresión presentada en la Ecuación 1[31], [32].

$$LIR(T) = B \exp\left(\frac{-\Delta E_f}{kT}\right) \quad (\text{Ecuación 1})$$

Siendo $B = \frac{g_2 \sigma_{20} \omega_{20}}{g_1 \sigma_{10} \omega_{10}}$; g_{i0} la degeneración, σ_{i0} la sección transversal de la emisión, ω_{i0} la frecuencia angular de las transiciones de fluorescencia desde los niveles de energía de termalización superior ($i=2$) e inferior ($i=1$) hasta un nivel terminal 0, ΔE_f la diferencia de energía (en J) entre los niveles estudiados, k la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$) y T la temperatura (en K).

Idealmente, los dos niveles de energía estudiados no deberían estar demasiado cerca ni demasiado separados, así se evitaría una superposición significativa de dos emisiones o un número insuficiente de electrones en el estado de mayor energía, por lo que idealmente los niveles deberían ser acoplados térmicamente, lo cual se refiere a dos niveles energéticos que poseen una diferencia de energía entre 200 cm^{-1} y 2000 cm^{-1} [32]. Sin embargo, esta no es una condición imperiosa, puesto que también se puede trabajar con niveles no acoplados térmicamente, que serían los que no clasifican en la definición proporcionada anteriormente. Tal como fue mencionado anteriormente, también es posible estudiar la relación de intensidades de componentes solapadas y en la literatura, se encuentran varios ejemplos en los que la dependencia de la temperatura de la relación de intensidad de dos transiciones superpuestas se puede modelar por distintas funciones entre las que se encuentra una forma ligeramente diferente de la Ecuación 1, donde C es constante, esta ecuación se presenta a continuación (Ecuación 2)[2].

$$LIR(T) = B \exp\left(\frac{-\Delta E_f}{kT}\right) + C \quad (\text{Ecuación 2})$$

A partir de las ecuaciones descritas anteriormente, se puede evaluar el desempeño del material luminiscente, ya que $\log(LIR)$ se relaciona linealmente con el inverso de la temperatura $\frac{1}{T}$, tal como se presenta en la Ecuación 3[32] (para simplicidad de las próximas expresiones matemáticas, se toma como base específicamente la Ecuación 1).

$$\log(LIR) = \log(B) - \left(\frac{-\Delta E_f}{kT}\right) \frac{1}{T} \quad (\text{Ecuación 3})$$

De este modo, la relación entre dos intensidades de luminiscencia se utiliza para inferir la distribución de electrones de los dos niveles de energía, para luego obtener el valor de temperatura.

La comparación cuantitativa del rendimiento de cualquier sensor de temperatura es crítica para evaluar su uso y para la comparación entre distintas técnicas. Con el fin de obtener el rendimiento de estos, uno de los parámetros utilizados es la sensibilidad relativa (S_r), la cual se utiliza como cifra de mérito para comparar diferentes sensores de temperatura, independientemente de la naturaleza de dicho sensor. Para estimar la S_r de un termómetro luminiscente, a partir de los valores proporcionados

por las ecuaciones presentadas anteriormente, se puede utilizar la relación presentada en la Ecuación 4[33]:

$$Sr = \left| \frac{1}{\Delta} \frac{d\Delta}{dT} \right| = \left| \frac{1}{LIR} \frac{d(LIR)}{dT} \right| \quad (\text{Ecuación 4})$$

La sensibilidad relativa generalmente se expresa en %K⁻¹ y a partir de este valor se define la sensibilidad máxima (Sm) que es el valor máximo de Sr a una temperatura dada.

En busca de mejorar la Sr de los sensores térmicos, se han investigado diferentes materiales, en los cuales se incorporan algunos iones Ln^{III}. Debido a sus características, específicamente la disposición de sus niveles energéticos, uno de los iones Ln^{III} que ha sido ampliamente investigado en el campo de la termometría luminiscente, en particular en el ámbito de la termometría luminiscente aplicada a sistemas biológicos, es el ion Nd^{III}.

El ion Nd^{III}, número atómico 60, es el cuarto elemento de la serie de los lantánidos y, como cualquiera de esta serie, su estado de oxidación más común es el +3 lo que lo confiere la configuración electrónica [Xe]4f³[20], la cual es responsable de la disposición de sus niveles energéticos. Al haber 3 electrones en la capa 4f se debe considerar la perturbación que produce la repulsión coulombica electrón-electrón, que da lugar a multipletes que se identifican de la forma ^{2S+1}L (S: espín total; L momento angular orbital total), y describen cómo se distribuyen los tres electrones de valencia en los siete orbitales 4f. Luego, se debe considerar otra perturbación, la cual se genera cuando el momento angular orbital y el espín se acoplan. Esto induce una mayor división en multipletes que se observan como bandas en los espectros ópticos de este ion. Cada multiplete se describe utilizando el símbolo del término de Russel-Saunders ^{2S+1}L_J que incluye el momento angular total J (Figura 4)[34]. De esta forma, se obtienen los niveles energéticos que debido a su disposición, permiten trabajar eficazmente en termometría luminiscente dentro de las ventanas biológicas[35].

la autofluorescencia del tejido y la reducción de la dispersión de fotones sin un alto nivel de absorción de luz, lo que permite una penetración profunda en el tejido y detección de fluorescencia de alta claridad en un cuerpo vivo[16].

Entre los diversos materiales en donde se ha utilizado el ion Nd^{III} con la finalidad de cumplir la función de termómetro luminiscente para aplicaciones biológicas, destacan las nanopartículas, MOFs y vidrios dopados[13], [26], [36]–[43], quedando atrás los compuestos de coordinación. Sin embargo, si se considera que las modificaciones en el entorno químico, como se mencionó anteriormente, influyen en la estructura electrónica dando lugar a diferentes divisiones de Stark, que pueden evidenciarse mediante espectroscopia óptica, estos sistemas podrían utilizarse perfectamente en termometría luminiscente.

Los compuestos de coordinación son sistemas formados por un átomo o ion central, el cual está coordinado a una o más moléculas o iones, los cuales se denominan ligandos. Los átomos de los ligandos que están unidos directamente al átomo o ion central son átomos donantes[44]. Cada átomo donante y en términos generales, el ligando, genera un campo cristalino, el cual perturba la energía del ion central, por lo que cualquier cambio en el tipo o posición del ligando, provocará una perturbación de los estados electrónicos generando los niveles de Stark que en el espectro se visualizará como componentes solapadas[34]. En la Figura 5 se muestra una esquematización de cómo perturba el campo cristalino la estructura electrónica del ion Nd^{III} .

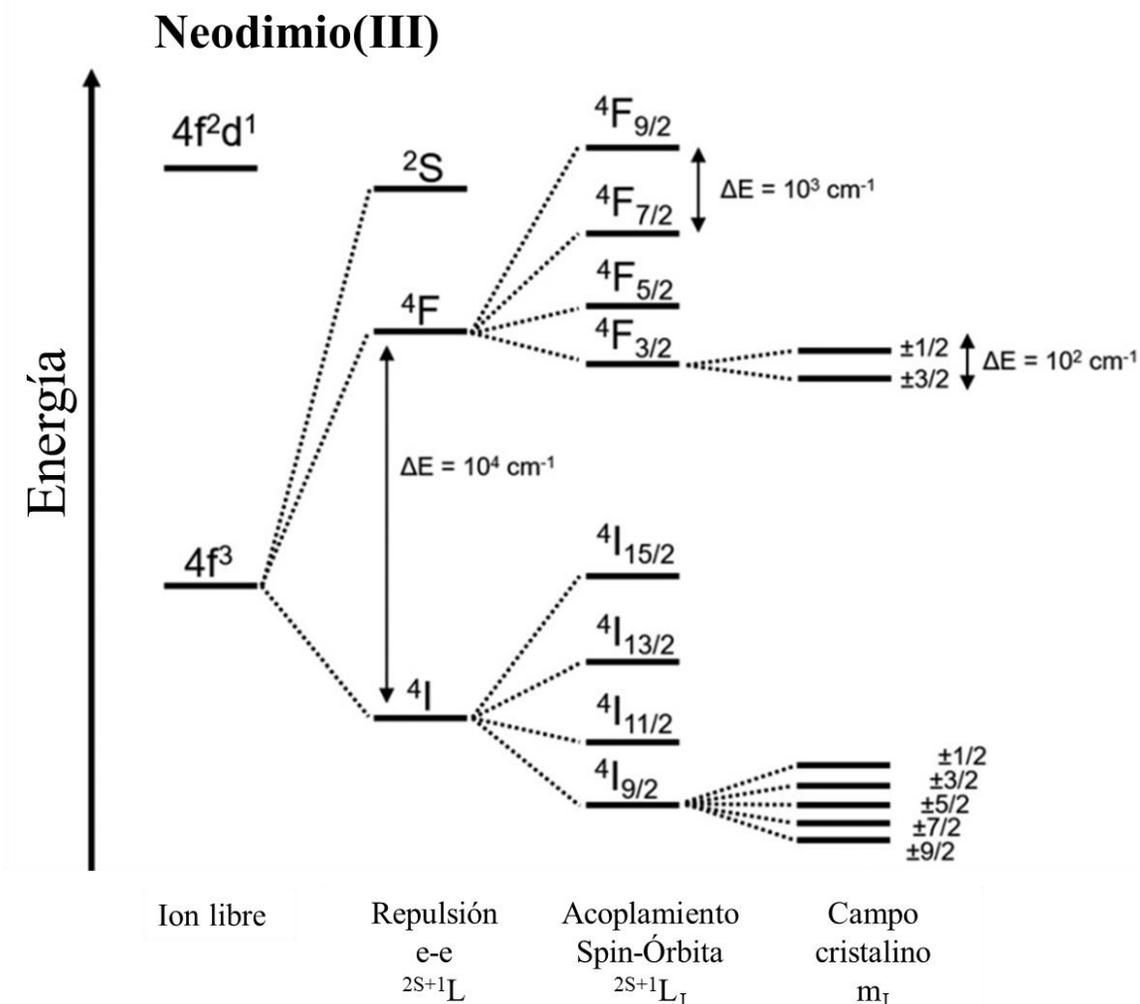


Figura 5: Diagrama esquemático simplificado de los desdoblamientos de los niveles de energía del ion Nd^{III} debido a distintas perturbaciones [coulómbicas, espín-órbita y campo cristalino].

Por lo anteriormente expuesto, en esta investigación se estudiaron compuestos de coordinación con diferentes esferas de coordinación y nuclearidad, para lo cual se sintetizó compuestos mononucleares utilizando como ligandos distintos macrociclos tipo bases de Schiff y distintos ligandos aniónicos. La elección de utilizar ligandos macrocíclicos tipo base de Schiff se debe a que estos compuestos poseen múltiples aplicaciones, entre las que se encuentran las aplicaciones biológicas[45], [46]. Estos ligandos son estructuras químicas (iminas) que se caracterizan por la presencia de un doble enlace que une un átomo de carbono y un átomo de nitrógeno ($\text{R}_2\text{C}=\text{NR}'$, con $\text{R}' \neq \text{H}$)[47] y se obtienen mediante la condensación de compuestos carbonílicos con aminas primarias, tal como se muestra en el mecanismo de reacción presente en la Figura 6. En este proyecto, mediante la variación en la cantidad de carbonos de la amina utilizada para la síntesis, se evaluará el comportamiento de dos

bases de Schiff diferentes. Se espera que estos ligandos macrocíclicos se ubiquen en el plano ecuatorial, dejando libre las posiciones axiales para los ligandos de menor tamaño, esto con el fin de que estos últimos, al ser más lábiles, puedan ser intercambiados por ligandos puentes y así generar compuestos de coordinación con distintas nuclearidades.

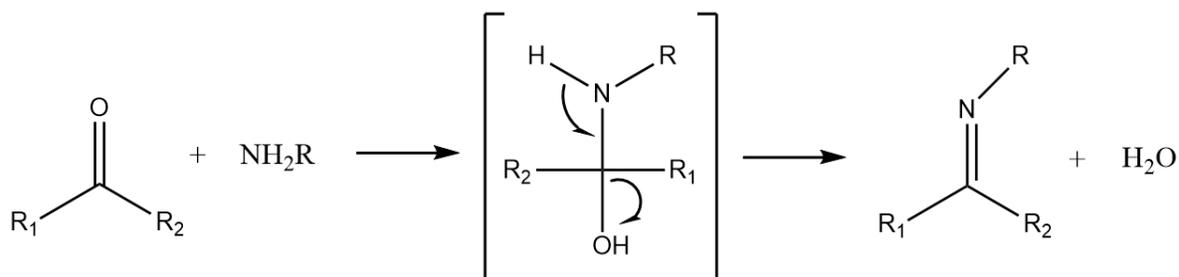


Figura 6: Mecanismo de reacción para la obtención de bases de Schiff.

Los ligandos de menor tamaño se refieren a los ligandos aniónicos nitrato, isotiocianato y acetato, los cuales presentan diferente afinidad de coordinación hacia los iones lantánidos[48], tienen diferente fuerza de campo ligando[44], y en el caso del ion isotiocianato, un modo de coordinación distinto, ya que este coordina de forma monodentada a diferencia de los iones nitratos y acetato que además pueden coordinar de forma bidentada.

Estos ligandos aniónicos al poseer mayor labilidad que el ligando macrocíclico, darán la posibilidad de ser sustituidos por ligandos puentes[48], los cuales en este caso serán derivados de ácidos carboxílicos. La idea de realizar esta sustitución es dar lugar a diferentes nuclearidades, ya que de esta forma fue posible investigar la presencia de posibles transferencias energéticas metal-metal.

Para evaluar el efecto de la esfera de coordinación y nuclearidad de los compuestos de coordinación se realizó el análisis estructural con el fin de verificar los modos de coordinación de los ligandos. Posteriormente se estudió la variación de las intensidades de emisión a distintas temperaturas y la sensibilidad térmica relativa asociada a este estudio. De esta forma, se logró concluir si los compuestos sintetizados son aptos para su aplicación en termometría luminiscente en rangos de aplicación biológica.

3 HIPÓTESIS

Las propiedades termométricas de los compuestos de coordinación basados en ion Nd^{III} son modulables mediante modificaciones en la primera esfera de coordinación y/o nuclearidad de estos sistemas.

4 OBJETIVO GENERAL

Obtener una familia de compuestos de coordinación basados en ion Nd^{III} con diferentes esferas de coordinación y diferentes nuclearidades para evaluar su influencia sobre las propiedades termométricas.

5 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1- Sintetizar compuestos de coordinación mononucleares basados en ion Nd^{III} utilizando diferentes ligandos axiales.
- 2- Sintetizar compuestos de coordinación con dos o más centros de Nd^{III} utilizando distintos ligandos puente.
- 3- Caracterizar los compuestos de coordinación sintetizados.
- 4- Estudiar las propiedades termométricas de los compuestos de coordinación sintetizados mediante excitación directa del ion Nd^{III} en 804 nm.

6 MATERIALES

6.1 Reactivos

Los reactivos: 2,6-piridindimetanol, 98%; Acetato de neodimio monohidratado, 99,9%; Ácido tereftálico, 98%; Ácido trimésico, 95%; Diaminopropano, $\geq 99\%$; Etilendiamina, $\geq 99\%$; Nitrato de neodimio hexahidratado, 99,9%; Tiocianato de tetrabutilamonio, 98%; Trietilamina, $\geq 99\%$; Trifluorometanosulfonato de neodimio, 98%, fueron obtenidos del proveedor Sigma Aldrich.

6.2 Solventes

Acetonitrilo grado HPLC, J. T. Baker; Agua nanopura; Alcohol etílico absoluto, J.T. Baker; Alcohol metílico, J.T. Baker; Cloroformo, J. T. Baker; Éter anhidro, J.T. Baker.

6.3 Equipos

Analizador elemental Thermo Scientific Flash 2000; Analizador termogravimétrico Iris TG209 de Netzsch; Difractómetro CCD SMART-APEX II; Espectrofluorímetro Horiba-Jobin Yvon, modelo Fluorolog-3 (FL3- 221); Espectrofotómetro SpectrumTwo de Perkin Elmer, junto con un accesorio ATR de PIKE Instruments; Espectrómetro UV-Vis PerkinElmer, modelo Lambda 35, acoplado a una esfera de integración RSA-PE-20 de LabSphere; Reactor de microondas MonoWave200 de Anton Paar.

7 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

7.1 Síntesis de 2,6-piridindicarboxaldehído.

La síntesis del precursor del ligando, 2,6-piridindicarboxaldehído, se realizó mediante la oxidación de 2,6-piridindimetanol utilizando un exceso de dióxido de manganeso (MnO_2) como agente oxidante y catalizador (Figura 7), siguiendo un procedimiento previamente reportado en literatura[49]. Para llevar a cabo esta reacción se disolvieron 41 mmoles (5,7 g) de 2,6-piridindimetanol en 250mL de cloroformo (CHCl_3) y se adicionó lentamente el exceso (60 g) de MnO_2 activado, todo esto en constante agitación. Una vez adicionado todo el MnO_2 , se agregaron otros 250mL de CHCl_3 y se llevó a reflujo durante 6 horas a presión atmosférica (1 atm). Pasadas las 6 horas de reflujo, la mezcla de reacción se dejó enfriar hasta temperatura ambiente para su posterior filtración y recuperación de las aguas madres. Para aislar el compuesto de interés se evaporó el solvente mediante el uso de un rotavapor. Finalmente, el producto obtenido fue purificado mediante sublimación.

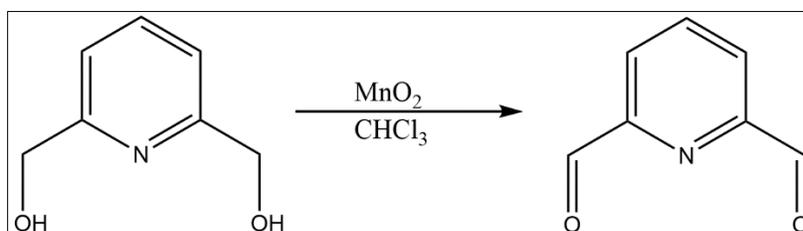


Figura 7: Esquema de síntesis 2,6-piridindicarboxaldehído.

Por simplicidad se han omitido los subproductos de reacción.

7.2 Síntesis de compuestos de coordinación mononucleares basados en ion Nd^{III} utilizando diferentes ligandos aniónicos.

La obtención de los compuestos de coordinación mononucleares fue realizada con una metodología basada en síntesis informadas previamente[50]. Estas síntesis fueron optimizadas considerando la cantidad de cristales obtenidos o, en su defecto, la cantidad de polvo producido. Con el fin de conseguir distintas esferas de coordinación, se sintetizaron seis compuestos, dos con anión nitrato, dos con anión isotiocianato y dos con anión acetato. Además, para diferenciar las esferas con el mismo anión se trabajó con dos diaminas diferentes para la obtención del ligando macrocíclico, las cuales fueron etilendiamina (EDA) y diaminopropano (DAP).

Para facilitar la lectura de metodología, resultados y discusión, en la Tabla 1 se presentan las abreviaciones utilizadas para los compuestos de coordinación mononucleares. Estas abreviaciones

siguen el orden de: nuclearidad del sistema – ligando aniónico – diamina precursora de la base de Schiff.

Tabla 1: Nomenclatura utilizada para los compuestos de coordinación mononucleares sintetizados. Se detalla la diamina lateral del macrociclo y los diferentes aniones.

Mononucleares (M)	Nitrato (N)	Isotiocianato (S)	Acetato (A)
Etilendiamina (E)	M-NE	M-SE	M-AE
Diaminopropano (D)	M-ND	M-SD	M-AD

En este trabajo, la técnica óptima de síntesis varió en función del ligando aniónico utilizado y son descritas a continuación.

7.2.1 Síntesis asistida por microondas para la obtención de M-NE y M-ND:

Se disolvió 1 mmol (0,135 g) de 2,6-piridindicarboxaldehído en 7,5mL de una mezcla de solventes, etanol/acetonitrilo en relación 1:1. Por otra parte, se disolvió 0,5 mmol (0,219 g) de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 7,5mL de la misma mezcla mencionada anteriormente. Posteriormente, se agregó la solución de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a la solución de 2,6-piridindicarboxaldehído formando una mezcla homogénea y se agregó 1 mmol de diamina (~67 μL de EDA u ~84 μL de DAP) directamente a la reacción. La reacción fue asistida por microondas y se llevó a cabo a 130°C durante 15 minutos en un reactor MonoWave200 de Anton Paar. La solución resultante se dejó cristalizar a temperatura ambiente. En la Figura 8 se presenta el esquema general de síntesis para los compuestos M-NE y M-ND.

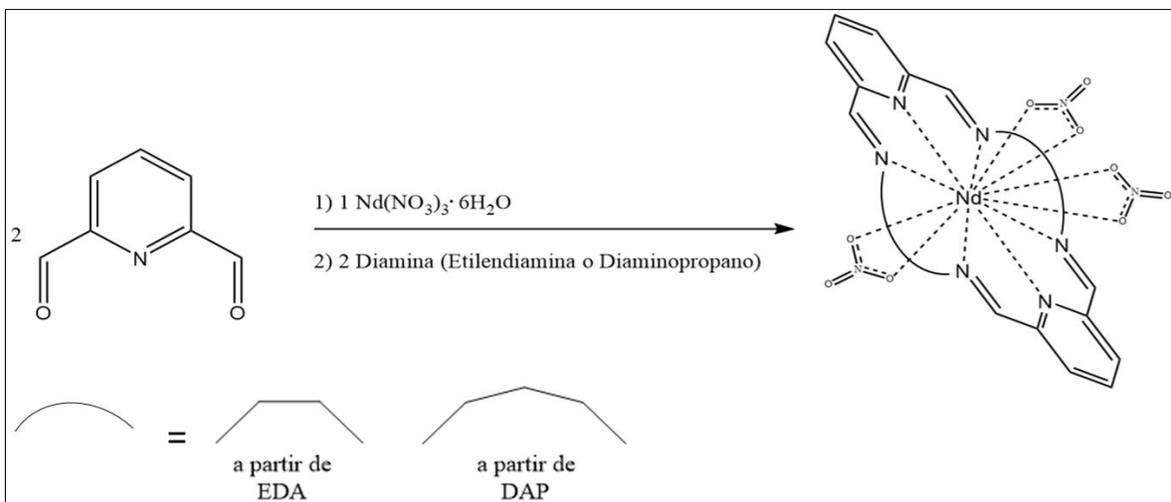


Figura 8: Esquema general para la síntesis de compuestos de coordinación mononucleares M-NE y M-ND. Las moléculas de solvente en la esquematización del producto han sido omitidas por simplicidad.

7.2.2 Síntesis convencional mediante agitación para la obtención de M-SE y M-SD:

Se disolvió 1 mmol (0,135 g) de 2,6-piridindicarboxaldehído en 50mL de acetonitrilo, 0,5 mmol (0,295 g) de $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ en 30mL de etanol, y 1,5 mmol (0,450 g) de tiocianato de tetrabutilamonio en 20mL de etanol. Una vez disueltos, se agregó la solución de $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ a la solución de 2,6-piridindicarboxaldehído, agitando la solución resultante. Posteriormente, se añadió 1 mmol de diamina ($\sim 67 \mu\text{L}$ de EDA u $\sim 84 \mu\text{L}$ de DAP) directamente a la mezcla de reacción y, finalmente, se adicionó la solución de tiocianato de tetrabutilamonio. La reacción fue llevada a cabo mediante la agitación de esta mezcla durante 4 horas a temperatura ambiente (20°C aproximadamente). La solución resultante se dejó cristalizar a temperatura ambiente, mediante evaporación lenta del solvente. En la Figura 9 se presenta el esquema general de síntesis para los compuestos M-SE y M-SD.

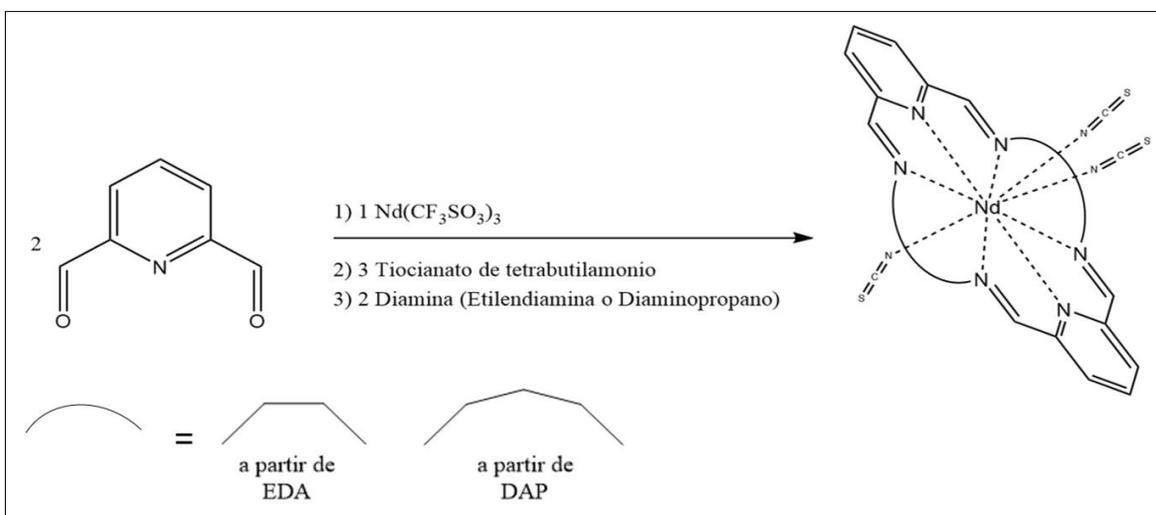


Figura 9: Esquema general para la síntesis de compuestos de coordinación mononucleares M-SE y M-SD. Las moléculas de solvente en la esquematización del producto han sido omitidas por simplicidad.

7.2.3 Síntesis a reflujo para la obtención de M-AE y M-AD:

Se disolvió separadamente 1 mmol (0,135 g) de 2,6-piridindicarboxaldehído en 10mL de metanol y 0,5 mmol (0,169 g) de $\text{Nd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 10mL del mismo solvente. Una vez disueltos, se agregó la solución de $\text{Nd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a la solución de 2,6-piridindicarboxaldehído, y se agitó la solución resultante. Posteriormente, se añadió 1 mmol de diamina (~67 μL de EDA u ~84 μL de DAP) directamente a la mezcla de reacción. La mezcla se llevó a reflujo durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, la solución resultante se rotavaporó y el producto de este procedimiento fue disuelto en 10mL de cloroformo para luego realizar difusión en 5mL de éter para la obtención de los respectivos cristales. En la Figura 10 se presenta el esquema general de síntesis para los compuestos M-AE y M-AD.

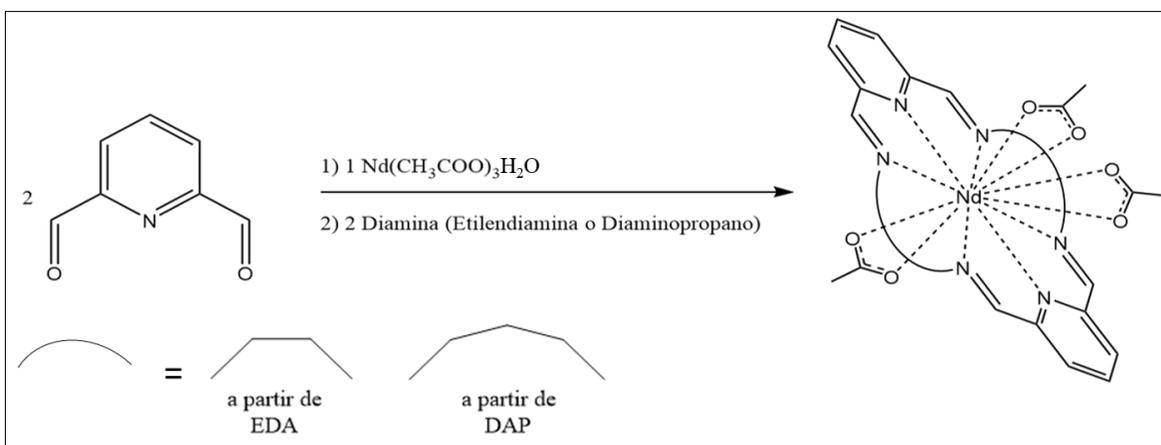


Figura 10: Esquema general para la síntesis de compuestos de coordinación mononucleares M-AE y M-AD. Las moléculas de solvente en la esquematización del producto han sido omitidas por simplicidad.

7.3 Síntesis de compuestos de coordinación polinucleares.

Para la síntesis de estos compuestos se utilizó como precursor el compuesto M-NE, el cual fue enlazado entre sí mediante el uso de un ligando puente derivado de ácido carboxílico. Para esta metodología se utilizó como base la ruta de síntesis propuesta por Ru y colaboradores (2018), donde se utiliza ácido tereftálico como precursor del ligando puente[51]. El procedimiento realizado para la obtención de estos compuestos se describe a continuación. Para facilitar la lectura a estos compuestos también se les atribuyó una abreviación, siendo D-NE el compuesto obtenido utilizando ácido tereftálico y H-NE el compuesto obtenido utilizando ácido trimésico.

7.3.1 Síntesis a reflujo para la obtención de D-NE y H-NE:

Además del precursor M-NE, para obtener el ligando puente se utilizó ácido tereftálico (para la obtención de D-NE) y ácido trimésico (para la obtención de H-NE), en la Figura 11 se presentan las estructuras de estos ácidos.

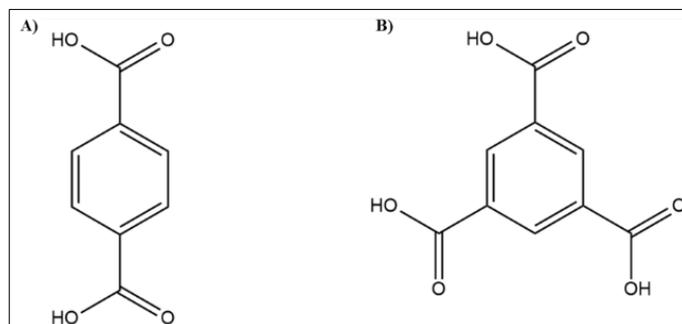


Figura 11: Estructura química de: A) Ácido tereftálico; B) Ácido trimésico.

Para cada caso, la reacción de síntesis se describe a continuación:

- Obtención de D-NE: se preparó una solución disolviendo 0,5 mmol de ácido tereftálico en 5mL de agua nanopura, posteriormente con el fin de desprotonar el ácido, se adicionó 1 mmol (140 μ L) de trietilamina. Por otra parte, se disolvió 1 mmol (0,372 g) de M-NE en 3mL de agua nanopura y, una vez homogénea esta solución, se agregó a la solución del ácido. La síntesis se llevó a cabo a reflujo durante 3 horas, posteriormente se filtró y el sólido se secó a presión. Para la obtención de cristales, las aguas madres del producto se dejaron cristalizar a temperatura ambiente.
- Obtención de H-NE: se preparó una solución disolviendo 0,25 mmol de ácido trimésico en 5mL de agua nanopura y se adicionó 0,75 mmol (105 μ L) de trietilamina. Por otra parte, se disolvió 0,25 mmol (0,161 g) de M-NE en 3mL de agua nanopura y, una vez homogénea la solución, se agregó a la solución del ácido. La síntesis también se llevó a cabo a reflujo durante 3 horas y la obtención de cristales fue siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente. En la Figura 12 se presenta el esquema de síntesis para la obtención de estos compuestos.

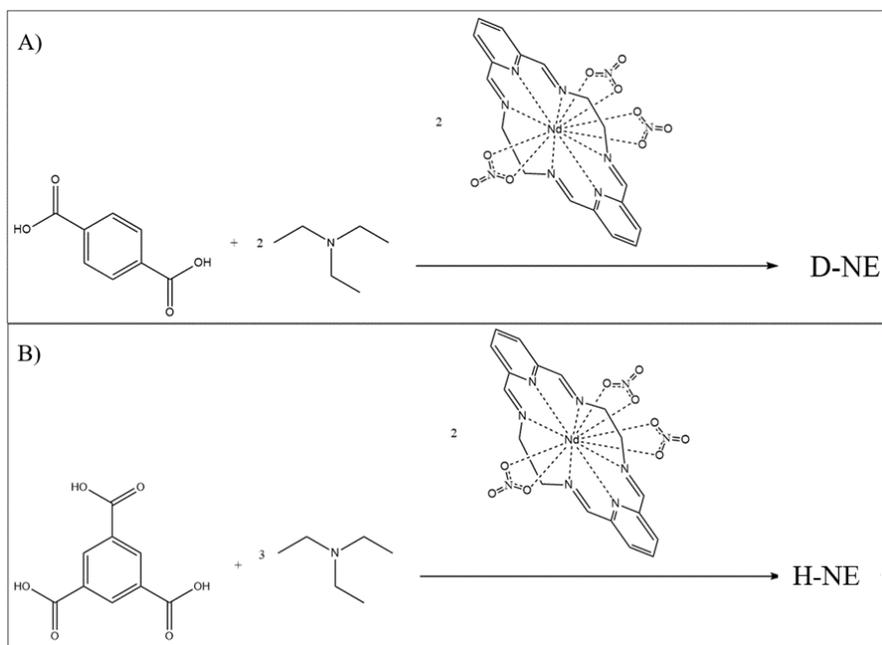


Figura 12: Esquema general para la síntesis de compuestos de coordinación polinucleares basados en Nd^{III}. A) Síntesis del compuesto D-NE (utilizando ácido tereftálico); B) Síntesis del compuesto H-NE (utilizando trimésico).

7.4 Caracterización de los compuestos de coordinación sintetizados.

7.4.1 Difracción de rayos X de monocristal (DRX)

Se recolectaron de forma individual monocristales de cada uno de los compuestos de coordinación sintetizados, los cuales fueron analizados en un difractómetro CCD SMART-APEX II a temperatura ambiente por el Profesor Andrés Vega de la Universidad Andrés Bello.

7.4.2 Espectroscopía infrarroja utilizando un accesorio de reflectancia total atenuada (FTIR – ATR)

Los cristales obtenidos fueron pulverizados y se depositó una pequeña cantidad de estos sobre el cristal de reflectancia total atenuada, la muestra fue comprimida sobre este cristal y posteriormente analizada. Para este estudio se utilizó un espectrofotómetro SpectrumTwo de Perkin Elmer, junto con un accesorio ATR de PIKE Instruments.

7.4.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

En un crisol de alúmina se depositaron aproximadamente 7 mg de cada compuesto previamente pulverizado y luego se analizó la pérdida de masa en función de la temperatura de trabajo. El estudio se realizó entre 293 y 1273 K bajo atmósfera de nitrógeno usando un equipo Iris TG209 de Netzsch.

7.4.4 Análisis elemental (AE)

Se realizó análisis elemental de muestras representativas con el fin de obtener el porcentaje de nitrógeno, carbono e hidrógeno presentes en cada uno de dichos compuestos. Para esto, los cristales fueron pulverizados y estudiados en un analizador elemental Thermo Scientific Flash 2000 por los profesores Carlos Kremer y Lucía Otero de la Universidad de la República, Uruguay.

7.4.5 Espectroscopía de absorción UV-Visible

Se registraron los espectros de absorción en estado sólido mediante el uso de un espectrómetro UV-Vis PerkinElmer, modelo Lambda 35, acoplado a una esfera de integración RSA-PE-20 de LabSphere. Para esto se pulverizó el compuesto y se depositó directamente en un portamuestras que se dispuso en el espectrómetro, para posteriormente realizar un barrido entre 1000 nm y 200 nm.

7.4.6 Estudio de las propiedades termométricas de los compuestos de coordinación sintetizados mediante excitación directa del ion Nd^{III} en 804 nm.

Para la medición de las propiedades ópticas en función de la temperatura se trabajó en conjunto con el Profesor Ricardo Costa de Santana de la Universidad Federal de Goias, Goiana, Brasil. En primera instancia mediante el envío de muestras, posteriormente las mediciones fueron realizadas durante una pasantía en dicha institución. Este estudio se llevó a cabo en un espectrofluorímetro Horiba-Jobin Yvon, modelo Fluorolog-3 (FL3- 221), utilizando un láser de 804 nm para la excitación directa del ion Nd^{III} .

8 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 Síntesis de 2,6-piridindicarboxaldehído

El compuesto 2,6-piridindicarboxaldehído fue sintetizado con éxito obteniéndose un 61,3% de rendimiento. Para corroborar la oxidación de los grupos alcoholes a aldehído, el producto obtenido fue caracterizado mediante espectroscopía FTIR-ATR, la comparación del espectro del precursor con el del producto final se presenta en la Figura 13. En el espectro FTIR-ATR del reactivo 2,6-piridindimetanol se observan señales que se asocian a la presencia de los grupos alcoholes, las cuales se encuentran en 3350 cm^{-1} (O-H) y 1082 cm^{-1} (C-O)[52], es importante destacar que dichas bandas no se observan en el producto 2,6-piridindicarboxaldehído. Sin embargo, en este compuesto se observa señales características del grupo aldehído, como lo son las bandas en 2856 cm^{-1} (C-H), 1709 cm^{-1} (C=O) y 1348 cm^{-1} (C-H). Además, el espectro obtenido para el producto de reacción fue comparado con el espectro del producto comercial, corroborándose la formación exitosa del compuesto deseado. Debido a que esta es una síntesis descrita en literatura, ya optimizada y realizada normalmente por el grupo de trabajo en nuestro laboratorio, la caracterización y análisis señalado resulta suficiente para utilizar este compuesto en las síntesis propuestas en este proyecto.

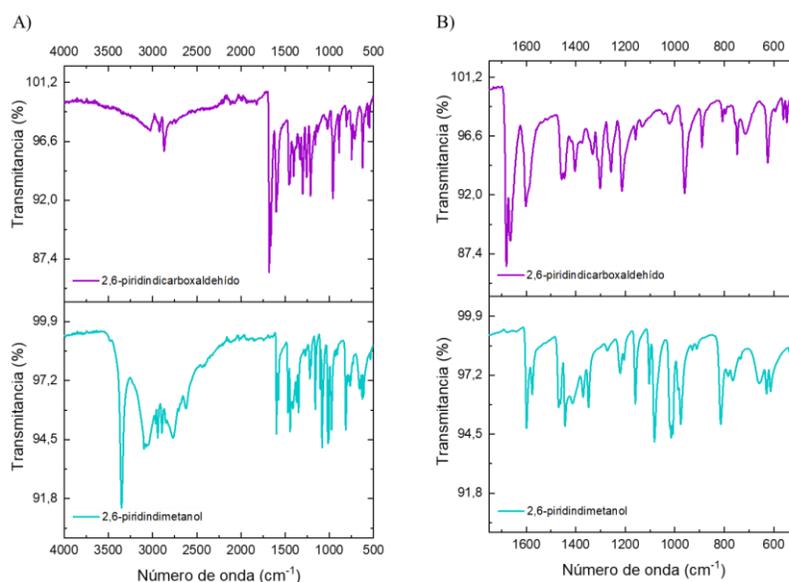


Figura 13: A) Espectros infrarrojos de los compuestos 2,6-piridindicarboxaldehído (superior) y su precursor 2,6-piridindimetanol (inferior); B) Ampliación de los espectros de A entre 500 y 1750 cm^{-1} .

1.

8.2 Síntesis de compuestos de coordinación mononucleares basados en ion Nd^{III} utilizando diferentes ligandos axiales.

Los resultados de las síntesis de los compuestos de coordinación mononucleares se encuentran detallados en la Tabla 2. En esta tabla se incluyen los parámetros de interés que fueron investigados durante la optimización de cada síntesis.

Tabla 2: Resultados de síntesis de los compuestos mononucleares.

Compuesto	Tiempo de espera para la obtención de cristales (días)	Rendimiento (%)
M-NE	1	64,8
M-ND	1	25,2
M-SE	2	42,7
M-SD	5	20,3
M-AE	2	75,1
M-AD	2	16,7

Para analizar su composición, los compuestos M-NE, M-SE, M-SD y M-AE fueron estudiados mediante análisis elemental como muestras representativas de los sistemas mononucleares, obteniéndose los resultados presentados en la Tabla 3.

Tabla 3: Análisis elemental de los compuestos M-NE, M-SE, M-SD, M-AE. Exp. se refiere al valor experimental y Calc. al valor esperado en función de la fórmula propuesta.

Compuesto	%N		%C		%H	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
M-NE	18,5	19,4	31,9	33,3	3,0	2,8
M-SE	18,8	19,8	39,8	39,6	3,2	2,9
M-SD	18,7	19,0	41,1	41,5	3,4	3,3
M-AE	11,7	11,3	39,0	40,4	5,4	5,3

Considerando estos datos, en la Tabla 4 se proporciona la fórmula molecular correspondiente a cada compuesto. Esta fórmula fue determinada a partir del análisis integral de los resultados obtenidos mediante diversas técnicas de caracterización.

Tabla 4: Fórmula molecular de los compuestos de coordinación mononucleares. L₁ se refiere al ligando macrocíclico utilizando como precursor de la base de Schiff etilendiamina y L₂ utilizando como precursor diaminopropano.

Compuesto	Fórmula molecular
M-NE	[NdL ₁ (NO ₃) ₃]
M-ND	[NdL ₂ (NO ₃) ₃]
M-SE	[NdL ₁ (NCS) ₃]
M-SD	[NdL ₂ (NCS) ₃]
M-AE	[NdL ₁ (CH ₃ COO) ₃](CH ₃ OH)(H ₂ O) ₄
M-AD	[NdL ₂ (CH ₃ COO) ₃](CH ₃ OH)(H ₂ O) ₄

8.3 Síntesis de compuestos de coordinación con dos o más centros de Nd^{III} utilizando distintos ligandos puente.

Los resultados obtenidos de las síntesis de los compuestos polinucleares se presentan en la Tabla 5. Al igual que para los compuestos mononucleares, en esta tabla se incluyen los parámetros de interés que fueron investigados durante la optimización de estas síntesis.

Tabla 5: Resultados de síntesis de los compuestos polinucleares D-NE y H-NE.

Compuesto	Tiempo de espera para la obtención de cristales (días)	Rendimiento (%)
D-NE	12	42,5
H-NE	9	7,7

En la síntesis de H-NE se obtuvo un rendimiento notablemente bajo, lo cual puede atribuirse a la estructura de dicha molécula (que será presentada en la sección de caracterización). Este valor ha sido atribuido a impedimentos estéricos entre las unidades de complejos macrocíclicos (M-NE) conectadas con el ácido trimésico, ya que este puede impedir el acceso a ciertos sitios reactivos en la molécula.

Respecto a la composición, ambos compuestos fueron sometidos a un estudio de análisis elemental obteniéndose los resultados presentados en la Tabla 6.

Tabla 6: Análisis elemental de los compuestos D-NE y H-NE. Exp. se refiere al valor experimental y Calc. al valor esperado en función de la fórmula propuesta.

Compuesto	%N		%C		%H	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
D-NE	13,3	13,5	41,3	43,1	3,9	3,6
H-NE	10,8	10,6	40,4	40,9	4,3	4,4

Mediante el análisis integral de estos resultados con los obtenidos a través de la caracterización detallada en la siguiente sección, ha sido posible asignar una fórmula molecular a cada uno de estos compuestos. Estas fórmulas moleculares se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7: Fórmula molecular de los compuestos de coordinación polinucleares. L₁ se refiere al ligando macrocíclico utilizando como precursor de la base de Schiff etilendiamina. BDC se refiere al ligando puente derivado del ácido tereftálico y BTC se refiere al ligando puente derivado del ácido trimésico.

Compuesto	Fórmula molecular
D-NE	$[(NdL_1)_2(BDC)(NO_3)_2](NO_3)_2(H_2O)_4$
H-NE	$[(Nd-L_1-(BTC)-H_2O)_6]35H_2O$

8.4 Caracterización de los compuestos de coordinación sintetizados.

8.4.1 DRX

Mediante DRX de monocristal se determinó la estructura de los compuestos mononucleares M-NE y M-SE (Figura 14) y, de los compuestos polinucleares D-NE y H-NE (Figura 15), interpretándose cada estructura de la siguiente manera:

- M-NE: El ligando macrocíclico tipo base de Schiff coordina al centro de Nd^{III} a través de los seis átomos de nitrógeno presentes en la estructura. Además, el ion Nd^{III} se encuentra coordinado a seis átomos de oxígeno provenientes de tres ligandos nitrato que coordinan de forma bidentada, dando lugar a un número de coordinación doce.
- M-SE: Al igual que en el compuesto M-NE, el macrocíclico coordina al centro de Nd^{III} a través de los seis átomos de nitrógeno. Además, coordina a tres átomos más de nitrógeno, los cuales

pertenecen al ligando aniónico isotiocianato que coordina de forma monodentada. Esto da lugar a un número de coordinación nueve.

- D-NE: la obtención del sistema dinuclear se logró mediante la sustitución de dos de los ligandos nitratos y la unión de dos monómeros M-NE por un ligando puente tereftalato. Esto resultó en un número de coordinación diez para cada centro de este sistema, debido que además de la coordinación a los seis átomos de nitrógeno del macrociclo, cada ion metálico se coordina a cuatro átomos de oxígeno, dos pertenecientes al anión nitrato bidentado y dos al anión carboxilato.
- H-NE: En este compuesto se observa la presencia de seis centros de Nd^{III} los cuales, al igual que los compuestos descritos anteriormente, están coordinados al ligando macrocíclico tipo base de Schiff mediante los seis átomos de nitrógeno. En este caso, se sustituyen los tres nitratos bidentados y cada centro de neodimio se coordina a cuatro átomos de oxígeno, de los cuales uno pertenece a una molécula de agua, dos a un grupo carboxilato del ligando puente que coordina de forma bidentada y finalmente uno de un grupo carboxilato de otra molécula de ligando puente, pero esta vez coordinando de forma monodentada.

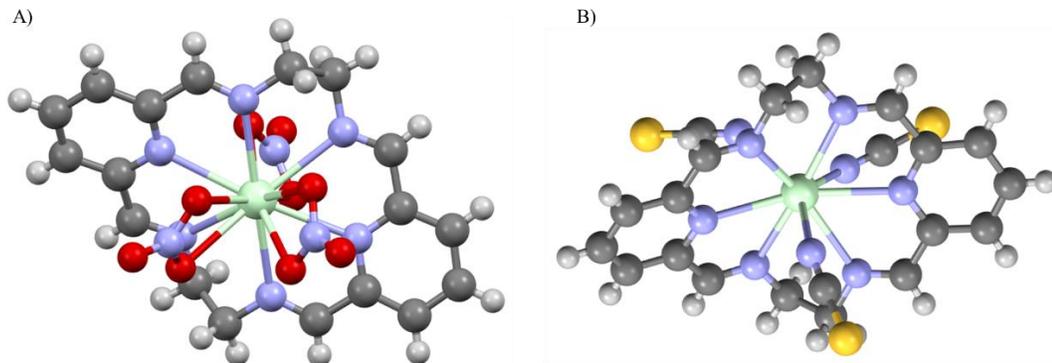


Figura 14: Estructura obtenida mediante difracción de rayos X para los compuestos mononucleares: A) M-NE; B) M-SE.

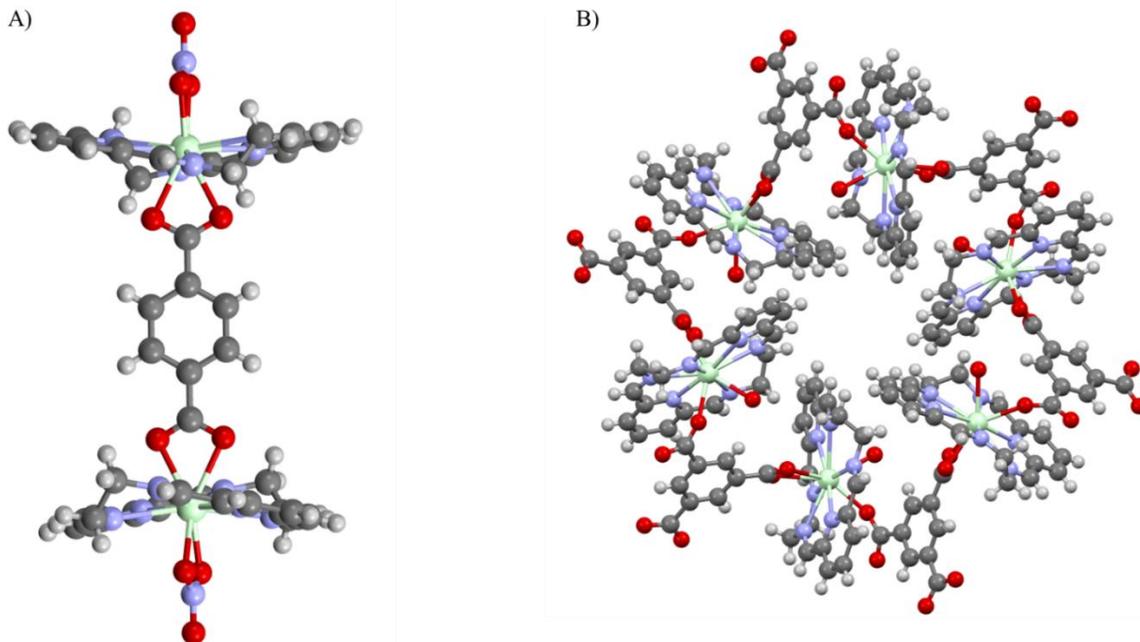


Figura 15: Estructura obtenida mediante difracción de rayos X para los compuestos polinucleares: A) D-NE; B) H-NE.

Respecto al tipo de arreglo cristalino que adoptan estos compuestos, los compuestos mononucleares M-NE y M-SE presentan un arreglo monoclinico y triclinico respectivamente. Esto se determinó por el refinamiento de los datos cristalográficos, resultados que se presentan en las Tablas A1 y A2 [53]. La diferencia entre los dos sistemas cristalográficos radica en los ángulos de las celdas unitaria, siendo dos ángulos de 90° y uno diferente para la celda monoclinica, y tres ángulos diferentes para el sistema triclinico. Además, ambas celdas presentan tres lados de diferentes longitudes. Para los sistemas de diferentes nuclearidades, se obtuvieron sistemas ortorrómbicos y trigonal para el dimer y hexámero, respectivamente. Estas celdas se caracterizan también por sus ángulos, siendo todos de 90° para la celda ortorrómbica y dos ángulos de 90° y uno de 120° para la celda trigonal. En la Tabla A2 además, se presentan distancias y ángulos de enlaces representativos de las moléculas. En este caso, cabe destacar también que la celda ortorrómbica tiene todos sus lados de diferentes longitudes, similar a lo descrito para las especies mononucleares, pero, el sistema trigonal presenta dos lados de igual longitud, y sólo uno difiere. Todos estos resultados son presentados en el anexo de la presente tesis, en específico en las tablas A1 y A2.

El objetivo principal de este trabajo es estudiar cómo afecta la nuclearidad y la esfera de coordinación de cada compuesto en las propiedades termométricas, es por esto que, en la Tabla 8 se presenta un resumen de los parámetros relevantes de cada una de las moléculas obtenidas mediante DRX.

Tabla 8: Clasificación, número de coordinación, átomos dadores de la primera esfera de coordinación y nuclearidad de los sistemas M-NE, M-SE, D-NE y H-NE.

COMPUESTO	NÚMERO DE COORDINACIÓN	ÁTOMOS DADORES	NUCLEARIDAD
M-NE	12	N ₆ O ₆	Mononuclear
M-SE	9	N ₉	Mononuclear
D-NE	10	N ₆ O ₄	Dinuclear
H-NE	10	N ₆ O ₄	Hexanuclear

8.4.2 FTIR – ATR

Tal como se mencionó en el procedimiento experimental, los compuestos de coordinación sintetizados fueron caracterizados mediante espectroscopía FTIR-ATR, esto permitió identificar la presencia de los grupos funcionales característicos de cada uno de los compuestos obtenidos. Esto, en primer lugar, confirmó la reacción de condensación que dio lugar a la formación de la base de Schiff en el ligando macrocíclico y, además, se logró corroborar la presencia de los distintos aniones. En la Figura 16 se presentan los espectros de los seis compuestos de coordinación mononucleares: [NdL₁(NO₃)₃] y [NdL₂(NO₃)₃] (A), [NdL₁(NCS)₃] y [NdL₂(NCS)₃] (B), [NdL₁(CH₃COO)₃](CH₃OH)(H₂O)₄ y [NdL₂(CH₃COO)₃](CH₃OH)(H₂O)₄ (C).

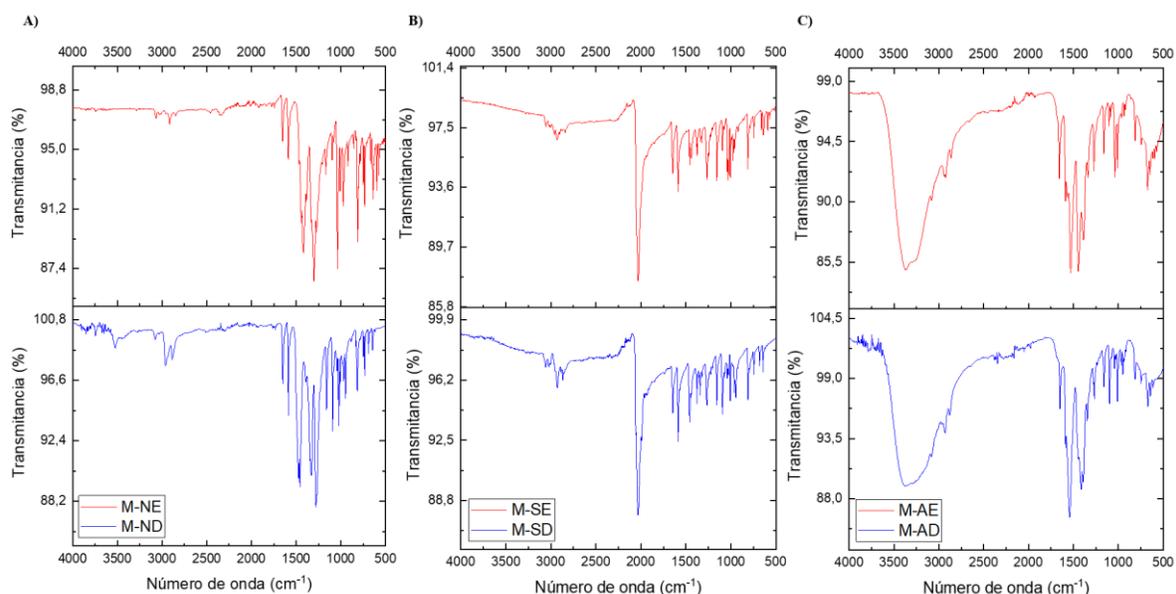


Figura 16: Espectros FTIR-ATR de los compuestos de coordinación mononucleares. A) Compuestos de coordinación a partir de anión nitrato; B) Compuestos de coordinación a partir de anión isotiocianato. C) Compuestos de coordinación a partir de anión acetato.

Tal como se puede observar, en todos los espectros se presenta la banda de vibración en el rango de 1658 cm^{-1} a 1646 cm^{-1} , la cual está asociada al enlace (C=N) del grupo imina del ligando macrocíclico propuesto[54]. En este caso en específico, es importante destacar que en los compuestos M-SE y M-SD se presenta un leve desplazamiento espectral hacia números de onda menores; esto se asocia a que el ligando NCS^- es un ligando aniónico menos voluminoso que coordina de forma monodentada, a diferencia de los ligandos NO_3^- y CH_3COO^- , los cuales son ligandos bidentados. Por ende, hay una modificación en el número de coordinación en el centro metálico, específicamente en las posiciones axiales, generando un entorno diferente en el plano ecuatorial modificando la vibración del grupo imino. Por otra parte, en los seis espectros se detectó la banda de estiramiento C=N entre 1590 cm^{-1} y 1588 cm^{-1} , la cual se asocia a la piridina del ligando macrocíclico. También se han identificado bandas de estiramiento C-H aromático y alifático, en los rangos de 3075 cm^{-1} a 2987 cm^{-1} y 2958 cm^{-1} a 2837 cm^{-1} , respectivamente, aunque en el caso de los compuestos M-AE y M-AD (Figura 16C) estas están solapadas con la banda ancha que se encuentra entre 2850 cm^{-1} y 3624 cm^{-1} correspondiente al estiramiento O-H[52] asociado a moléculas de agua y metanol en la estructura de estos monómeros. Por otra parte, en los complejos M-NE y M-ND (Figura 16A) se han observado bandas de estiramiento asociadas al ligando nitrato, como la banda de estiramiento N=O en 1418 cm^{-1} , la banda de estiramiento asimétrico NO_2 en 1302 cm^{-1} y la banda de estiramiento simétrico NO_2 en 1038 cm^{-1} [55]. En el caso de los complejos M-SE y M-SD (Figura 16B), se ha apreciado la banda

característica de estiramiento C=N del anión NCS⁻ en 2032 cm⁻¹[56]. Por otro lado, en los compuestos de coordinación M-AE y M-AD (Figura 16C) se han observado señales asociadas al grupo acetato, las cuales son, la banda de estiramiento asimétrico COO⁻ en 1531 cm⁻¹, la banda de estiramiento simétrico COO⁻ en 1391 cm⁻¹[57] y la banda de deformación CH₃ en 1446 cm⁻¹.

En cuanto a la caracterización FTIR-ATR de los compuestos de coordinación polinucleares, en la Figura 17 se presentan los espectros infrarrojos de D-NE, H-NE y el precursor M-NE como referencia. Si se comparan ambos espectros con el espectro FTIR-ATR de su precursor, se puede observar que presenta bandas similares como, por ejemplo, la señal del grupo imina (C=N) que está en 1657 cm⁻¹ para ambos compuestos. También se observa la banda del grupo piridina (C=N) en 1589 cm⁻¹ en el compuesto D-NE y 1608 cm⁻¹ en el compuesto H-NE, corroborando que el ligando macrocíclico no sufre alteraciones en su estructura. Además, en el compuesto D-NE, se observan las bandas del ligando aniónico como banda de estiramiento N=O en 1444 cm⁻¹ para D-NE, la banda de estiramiento asimétrico NO₂ en 1273 cm⁻¹ y la banda de estiramiento simétrico NO₂ en 1038 cm⁻¹. Por último, en cuanto a las bandas comunes, se observan las bandas de estiramiento C-H aromático y alifático, aunque éstas no son tan evidentes ya que se solapan con la banda ancha que presentan ambos compuestos, la cual está por encima de los 3000 cm⁻¹ y se atribuye a la presencia de moléculas de agua, puesto que es el solvente utilizado para estas síntesis. A diferencia de su precursor, los compuestos polinucleares presentan bandas correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico COO⁻ de los carboxilatos. En el caso del compuesto D-NE estas bandas se observan en 1533 cm⁻¹ (estiramiento asimétrico) y 1341 cm⁻¹ (estiramiento simétrico) y, en el caso del compuesto H-NE se observan en 1546 cm⁻¹ (estiramiento asimétrico) y 1360 cm⁻¹ (estiramiento simétrico). Por otra parte, en el caso del espectro del compuesto D-NE, se detecta una banda en 835 cm⁻¹, la cual se asigna a la vibración fuera del plano del anillo benceno sustituido en 1,4 del ligando puente[58], este compuesto también presenta una banda en 1383 cm⁻¹ la que se atribuye a los iones de nitrato aniónico que se encuentran fuera de la esfera de coordinación otorgando neutralidad al sistema. En el caso específico del compuesto H-NE, se observa una banda ubicada en 760 cm⁻¹ que se asigna a la vibración de deformación fuera del plano del anillo de benceno sustituido en 1,3,5 del ligando puente derivado del ácido trimésico [59].

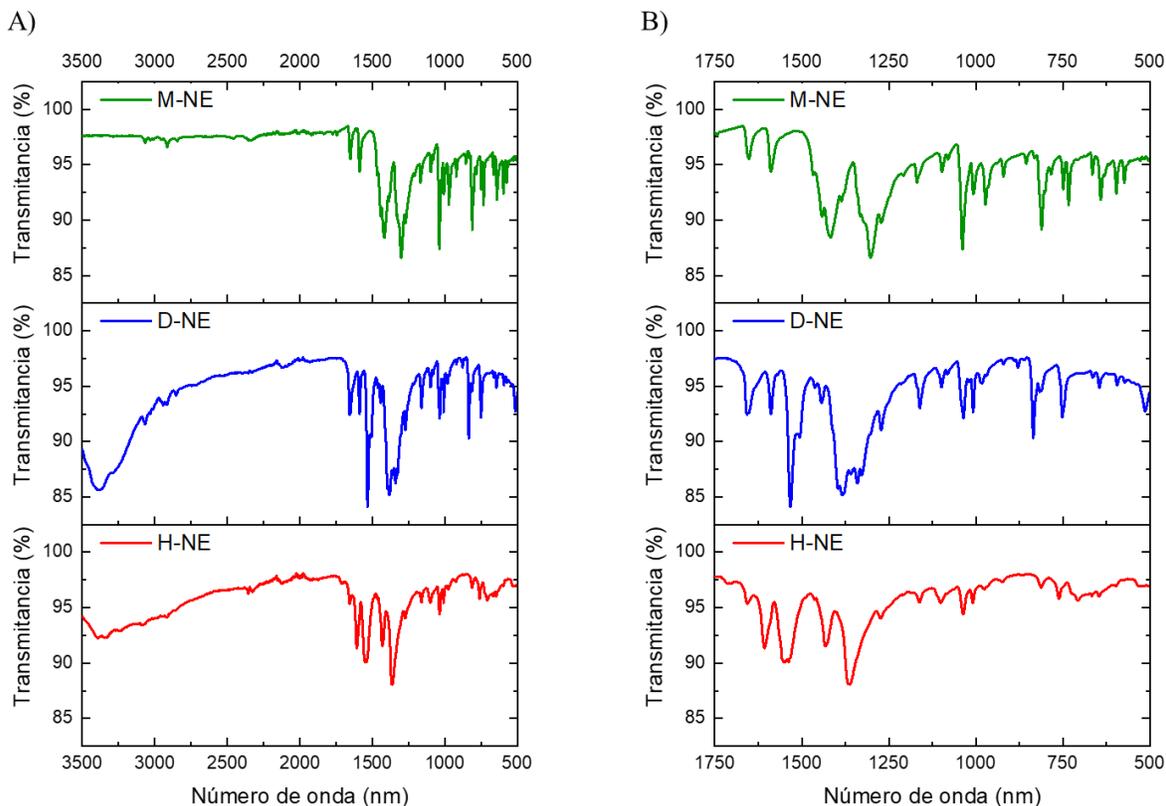


Figura 17: A) Espectros infrarrojos de los compuestos M-NE (verde), D-NE (azul) y H-NE (rojo); B) Ampliación de los espectros de A entre 500 y 1750 cm^{-1} .

8.4.3 TGA

Para complementar el estudio estructural se realizó análisis termogravimétrico. A través de la medición continua de la masa de la muestra en relación con el aumento de la temperatura, se logró estimar la presencia de agua y moléculas de solvente en los compuestos. Además, esta técnica permitió verificar la estabilidad térmica de los compuestos en el rango de temperatura deseado, que comprende entre 293 y 333 K.

En la Figura 18, se presentan los Termograma de los seis compuestos de coordinación mononucleares: $[\text{NdL}_1(\text{NO}_3)_3]$ y $[\text{NdL}_2(\text{NO}_3)_3]$ (**A**), $[\text{NdL}_1(\text{NCS})_3]$ y $[\text{NdL}_2(\text{NCS})_3]$ (**B**), $[\text{NdL}_1(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4$ y $[\text{NdL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4$ (**C**).

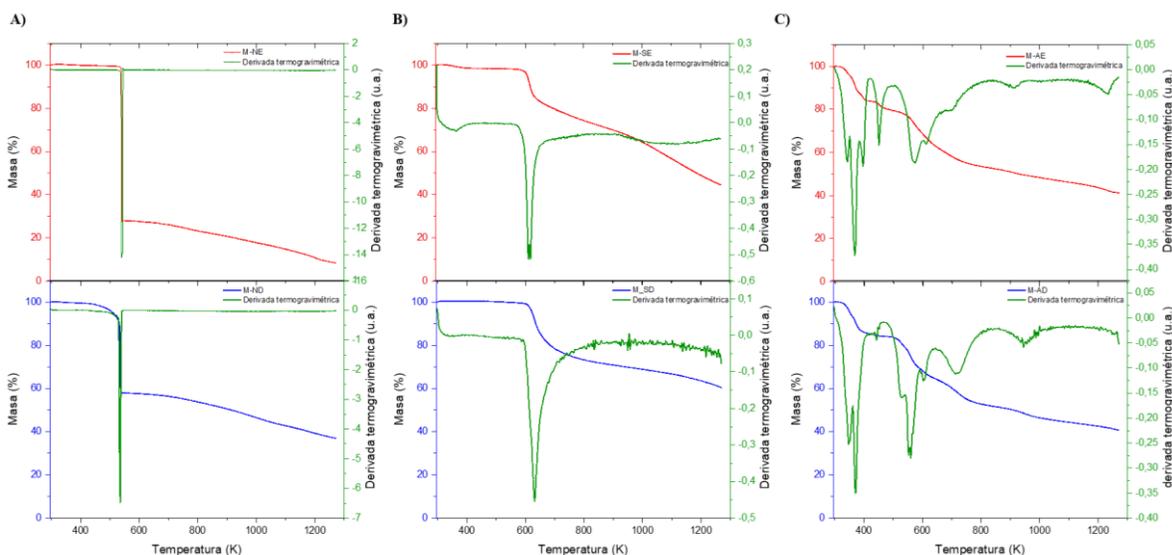


Figura 18: Termograma de los compuestos de coordinación mononucleares. A) Compuestos de coordinación a partir de anión nitrato; B) Compuestos de coordinación a partir de anión isotiocianato; C) Compuestos de coordinación a partir de acetato.

Tal como se puede apreciar en la Figura 18A y 18B, la primera pérdida de masa está sobre los 473 K, por lo que se puede concluir que los compuestos M-NE, M-ND, M-SE y M-SD son anhídros ya que, de lo contrario, presentarían pérdidas de masa alrededor de los 373 K. En el caso de M-AE y M-AD (Figura 18C), se observa una pérdida de aproximadamente el 5% de la masa entre 341 K y 352 K, lo que asocia a moléculas de metanol ya que fue el solvente utilizado para llevar a cabo la síntesis de los compuestos M-AE y M-AD y presenta una temperatura de vaporización de aproximadamente 338 K. En estos termogramas, también se observa una pérdida de masa de aproximadamente el 10% alrededor de los 373 K, lo que se atribuye a cuatro moléculas de agua en ambos compuestos[60]. La pérdida de masa continua por sobre los 473 K de los seis compuestos mononucleares se atribuye a la descomposición térmica de los aniones NO_3^- (Figura 18A), NCS^- (Figura 18B) y CH_3COO^- (Figura 18C). A diferencia de los compuestos con anión NO_3^- y NCS^- , los compuestos que presentan anión CH_3COO^- presentan una pérdida de masa en etapas, lo cual se atribuye a la descomposición de este anión en moléculas de ceteno, ácido acético, acetona, dióxido de carbono y metano[60], [61]. Es importante mencionar que el hecho de no observar claramente todas las señales se debe a un solapamiento ya que, por encima de los 573 K comienza la descomposición térmica del ligando orgánico macrocíclico. Esto no solo ocurre en los compuestos M-AE y M-AD, ocurre en todos los compuestos mononucleares y esta pérdida es permanente hasta los 1273 K. Finalmente, es importante destacar que todos los compuestos mononucleares obtenidos son estables en el rango de temperatura necesario para análisis de termometría.

Por otra parte, en la Figura 19 se observa el análisis térmico realizado a los compuestos de coordinación polinucleares D-NE y H-NE, en conjunto con el Termograma de su precursor M-NE.

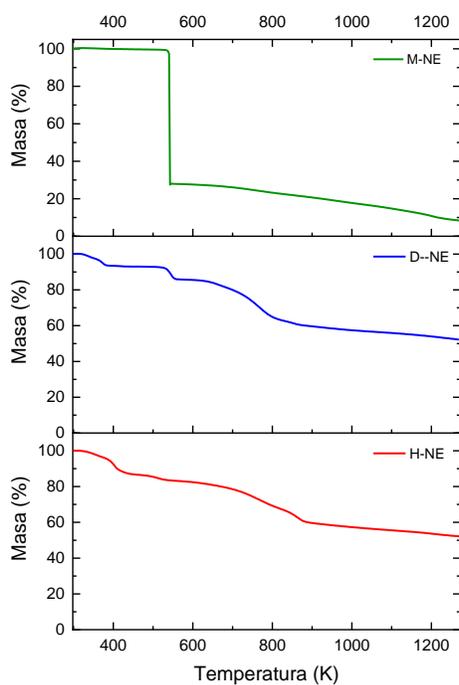


Figura 19: Termograma de los compuestos de coordinación polinucleares D-NE y H-NE junto al Termograma de su precursor M-NE.

En ambos casos, D-NE y H-NE, se aprecia una pérdida de masa alrededor de los 373 K lo que indicaría que ambos compuestos presentan moléculas de agua de hidratación. En el compuesto H-NE se observa una pérdida de masa entre 400 y 500 K, la cual se atribuye a la descomposición térmica de moléculas de agua de coordinación. En el caso del compuesto D-NE, se observa una pérdida de masa alrededor de 523 K aproximadamente, lo que puede atribuirse a los iones de nitrato que quedan fuera de la esfera de coordinación. Otro paso de descomposición en este compuesto tiene lugar a 553 K, lo que se atribuye a aniones nitrato restantes, debido a la temperatura de descomposición similar a la observada en el complejo mononuclear M-NE. Finalmente, por encima de los 573 K se evidencia una pérdida de masa continua en ambos compuestos, la cual se debe a la descomposición térmica del ligando puente y el ligando macrocíclico. Al igual que los compuestos mononucleares, estos dos sistemas son estables dentro del rango de temperatura requerido para este proyecto.

A partir de los resultados obtenidos de las distintas técnicas de caracterización presentadas anteriormente, es posible evidenciar una notable similitud entre los pares de compuestos mononucleares, es decir, aquellos que fueron sintetizados utilizando el mismo anión. Es por esto que

se proponen las siguientes estructuras para los compuestos cuya elucidación no fue posible mediante la técnica de DRX. En la Figura 20 se presentan los compuestos M-ND y M-SD respectivamente. Debido a que se obtuvo la estructura a partir de DRX de los compuestos M-NE y M-SE y la semejanza entre los resultados de las distintas técnicas de caracterización es evidente, las estructuras solo varían en la cadena lateral del macrociclo.

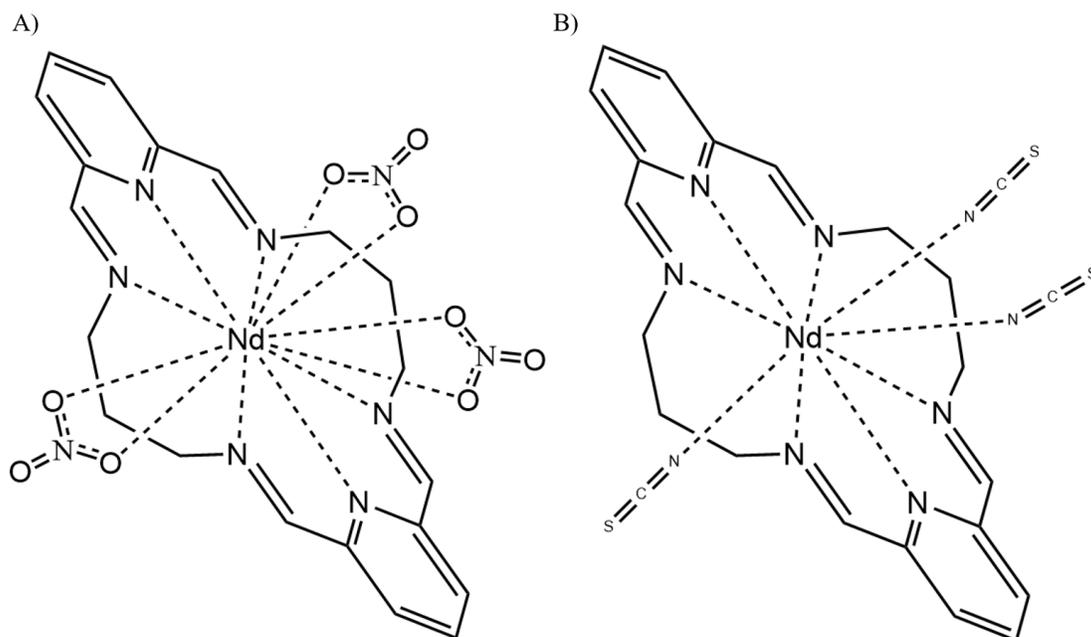


Figura 20: Esquemización de la primera esfera de coordinación propuesta para los compuestos:
A) M-ND; B) M-SD.

En el caso de los compuestos sintetizados utilizando anión acetato, no fue posible obtener la estructura mediante DRX de monocristal para ninguno de los dos. No obstante, debido a que el anión acetato tiende a coordinar principalmente de manera bidentada y su tamaño es similar al del anión nitrato, se proponen las estructuras de su primera esfera de coordinación, las cuales son presentadas en la Figura 21. Para estos compuestos se sugiere un número de coordinación doce, de los cuales seis corresponden

a los nitrógenos del ligando macrocíclico y seis a los átomos de oxígeno provenientes de tres aniones acetatos coordinando de forma bidentada.

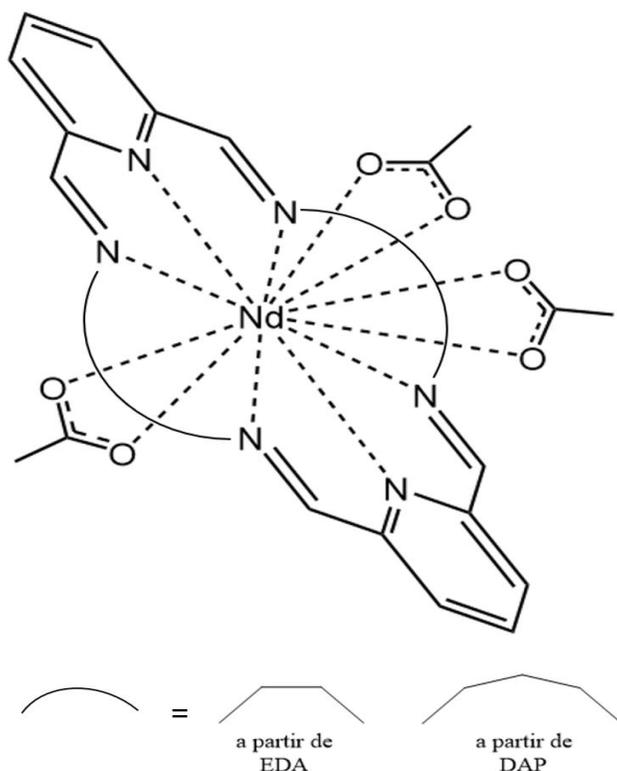


Figura 21: Esquemización de la primera esfera de coordinación propuesta para los compuestos mononucleares M-AE y M-AD.

8.4.4 Espectroscopía de absorción UV-Visible

Mediante la espectroscopía de absorción UV-Visible en estado sólido fue posible observar las señales asociadas a las transiciones desde el estado fundamental ($^4I_{9/2}$) a distintos niveles energéticos del ion Nd^{III} . Estas mediciones en un principio fueron obtenidas en porcentaje de reflectancia (%R) y, para relacionar la reflectancia con la absorción de la muestra, se ha recurrido a la función Kubelka-Munk[62] presentada en la Ecuación 5:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty}) \quad (\text{Ecuación 5})$$

En donde R_{∞} es el cociente de la intensidad reflejada por la muestra y la de un patrón no absorbente, K es el coeficiente de absorción de la muestra y S el coeficiente de dispersión.

A continuación, se presentan los espectros de absorción obtenidos posterior al tratamiento de datos mediante la función descrita anteriormente. En la Figura 22 se presentan los espectros de los seis compuestos mononucleares y en la Figura 23 el espectro de los dos compuestos polinucleares.

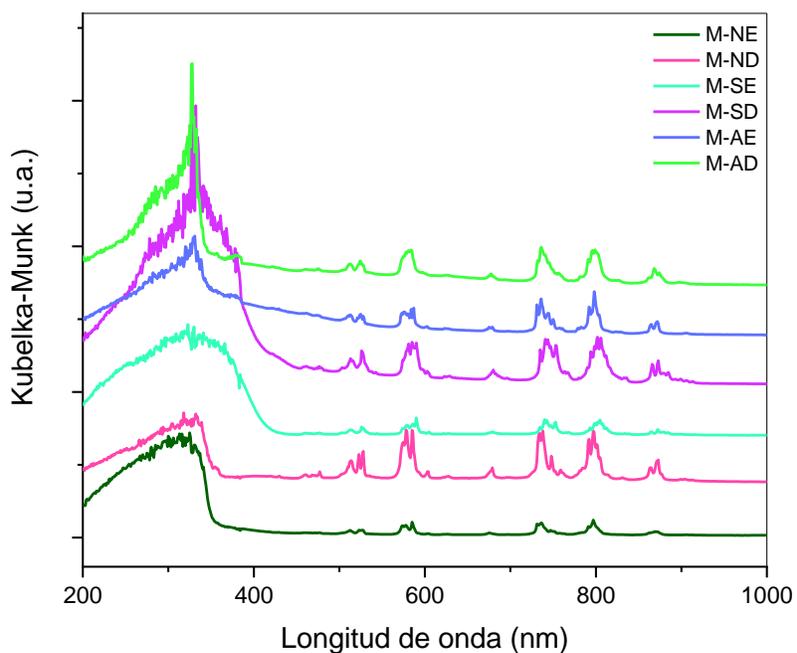


Figura 22: Espectros de absorción UV-Visible en estado sólido de los compuestos de coordinación mononucleares.

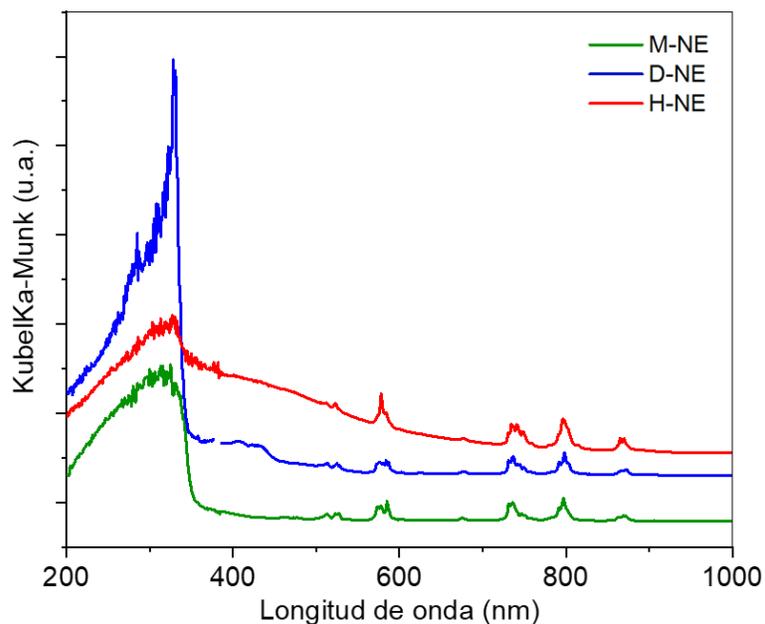


Figura 23: Espectros de absorción UV-Visible en estado sólido de los compuestos polinucleares (D-NE y H-NE) y su precursor (M-NE)

En los espectros de absorción de los ocho compuestos se observan las mismas señales características del ion Nd^{III} , las cuales son detalladas y asociadas a una transición en la Tabla 9, dicha asignación fue realizada en base a información presente en literatura[63]. En esta Tabla no se presenta la asignación de la banda ancha presente bajo los 400 nm, ya que esta se atribuye a la absorción del ligando orgánico macrocíclico y no a una transición del centro metálico. En el análisis específico de los compuestos polinucleares (Figura 23) hay que destacar que en el espectro correspondiente a la molécula D-NE se detecta una segunda banda de absorción ancha a 420 nm, que puede atribuirse al ligando puente BDC. En el caso del espectro de absorción del compuesto H-NE, la segunda banda (asociada al ligando puente BTC) se expande hasta energías más bajas, casi superponiéndose a la banda de absorción débil por encima de 500 nm.

Tabla 9: Asignación de transiciones electrónicas a las señales obtenidas en los espectros de absorción UV-Visible en estado sólido.

Señal (nm)	Transición desde el estado fundamental
460 – 473	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{9/2} + {}^2D_{3/2} + {}^4G_{11/2} + {}^2K_{15/2}$
510 – 523	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{7/2} + {}^4G_{9/2} + {}^2K_{13/2}$
578	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$
623	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$
676	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$
732 – 738	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4S_{3/2} + {}^4F_{7/2}$
795-808	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$
866	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$

Tal como se puede observar, los máximos de absorción corresponden a las transiciones desde el estado fundamental (${}^4I_{9/2}$) a estados de mayor energía dentro de la configuración electrónica del ion Nd^{III} . Es sumamente importante destacar la banda de absorción cercana a 800 nm, es decir, la que involucra la transición ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ (BW I) ya que esta es la utilizada como referencia para utilizar un láser de 804 nm en los estudios de termometría luminiscente.

8.4.5 Estudio de las propiedades termométricas de los compuestos de coordinación sintetizados mediante excitación directa del ion Nd^{III} en 804nm.

Una vez obtenidos los espectros de absorción UV-Vis en estado sólido para todos los compuestos de coordinación sintetizados en este proyecto, se utilizó un láser de 804 nm para excitar directamente el centro metálico. Esto permitió llevar a cabo el estudio de emisión, posibilitando la detección de las bandas correspondientes al ion Nd^{III} en la primera y, principalmente, segunda BW. En la Figura 24 se muestra un espectro de emisión a temperatura ambiente representativo de los compuestos sintetizados y la esquematización de las respectivas transiciones. La vía emisiva implicó la excitación directa desde el estado basal al nivel de energía mixto $^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}$, que en consecuencia pobla el nivel emisor $^4F_{3/2}$ mediante desintegración no radiativa y, por lo tanto, conduce a las emisiones observadas[64].

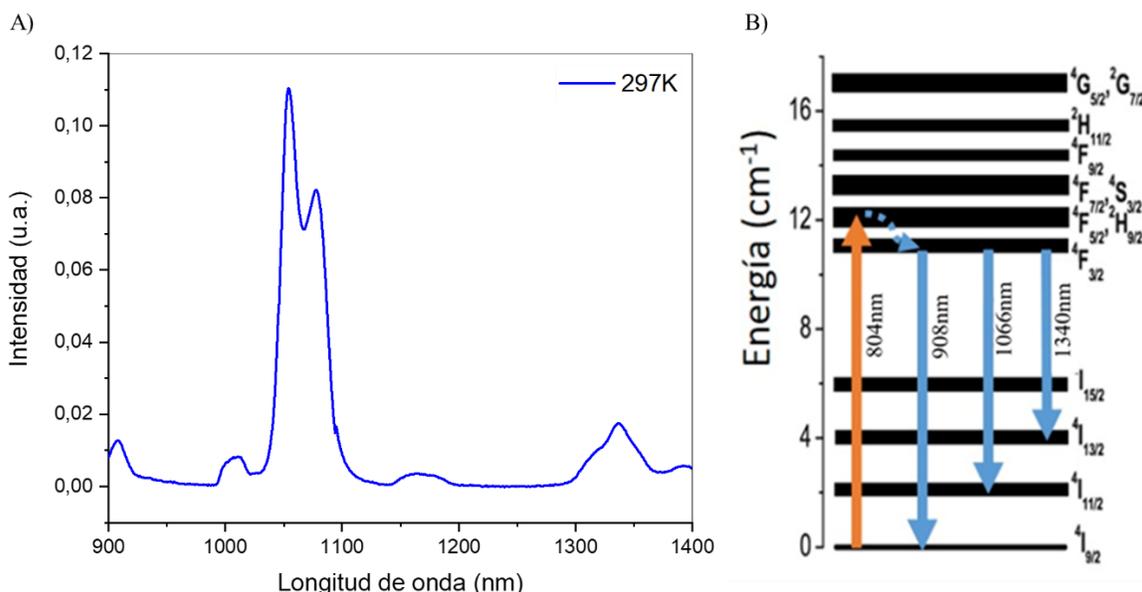


Figura 24: A) Espectro de emisión del compuesto D-NE monitoreado a 297K; B) Esquemática de transiciones observadas en el espectro de emisión.

Tal como fue mencionado en la fundamentación teórica de esta investigación, el estudio de cómo varía la intensidad en un espectro de emisión en función de la temperatura se puede realizar por dos vías, estudiando una sola banda de emisión o LIR entre dos bandas de emisión. Es necesario recordar que en el caso de estudiar LIR entre dos bandas de emisión esta puede ser de dos transiciones desde diferentes niveles energéticos o de los componentes de Stark de un determinado nivel energético. Para los compuestos de coordinación que serán presentados como potenciales sensores de

temperatura, se estudiaron los tres parámetros mencionados y en base a la sensibilidad relativa obtenida en cada caso, se postuló el mejor parámetro de estudio y finalmente el mejor sensor térmico.

Los resultados del estudio de las propiedades termométricas serán presentados en dos secciones. La primera sección se centra en el estudio de las diferentes esferas de coordinación, para lo cual se realiza la comparación de los seis compuestos mononucleares. En la segunda sección se analizan las diferentes nuclearidades, para lo cual, la comparación se realiza entre los sistemas M-NE, D-NE y H-NE.

EFFECTO DE LA ESFERA DE COORDINACIÓN:

En las Figuras 25, 26, 27, 28, 29 y 30 se muestran los espectros de emisión obtenidos a distintas temperaturas para los compuestos de coordinación mononucleares. En cada espectro, se observa una ampliación de la banda más intensa (~1065 nm), la cual corresponde a la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, con el propósito de resaltar la existencia o ausencia de variaciones de intensidad de emisión a distintas temperaturas.

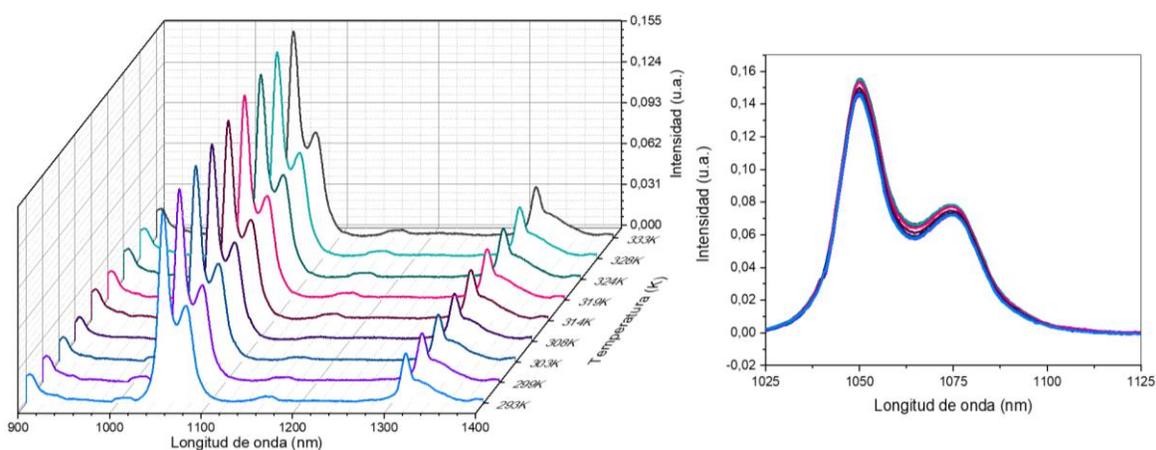


Figura 25: Espectro de emisión del compuesto M-NE a distintas temperaturas (izquierda) y ampliación en 2D de la banda de emisión más intensa (derecha).

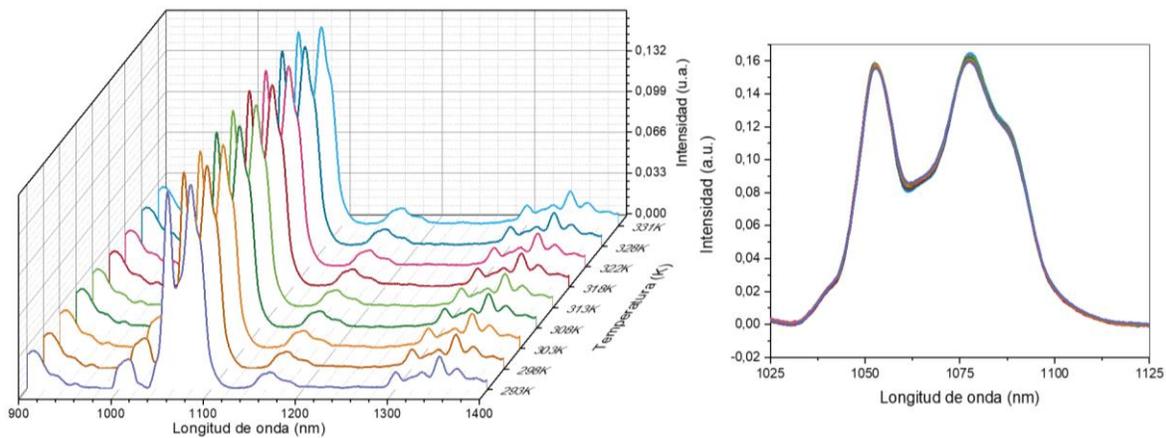


Figura 26: Espectro de emisión del compuesto M-ND a distintas temperaturas (izquierda) y ampliación en 2D de la banda más intensa (derecha).

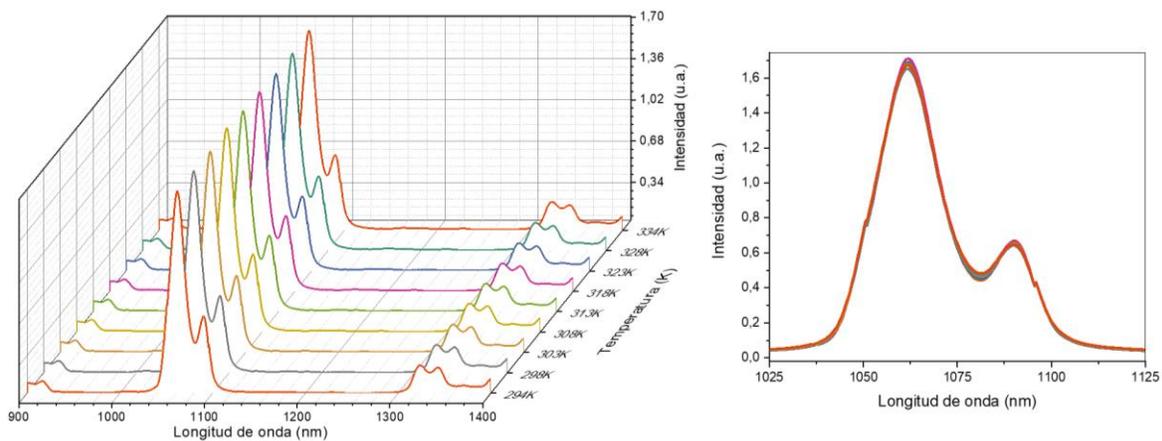


Figura 27: Espectro de emisión del compuesto M-SE a distintas temperaturas (izquierda) y ampliación en 2D de la banda más intensa (derecha).

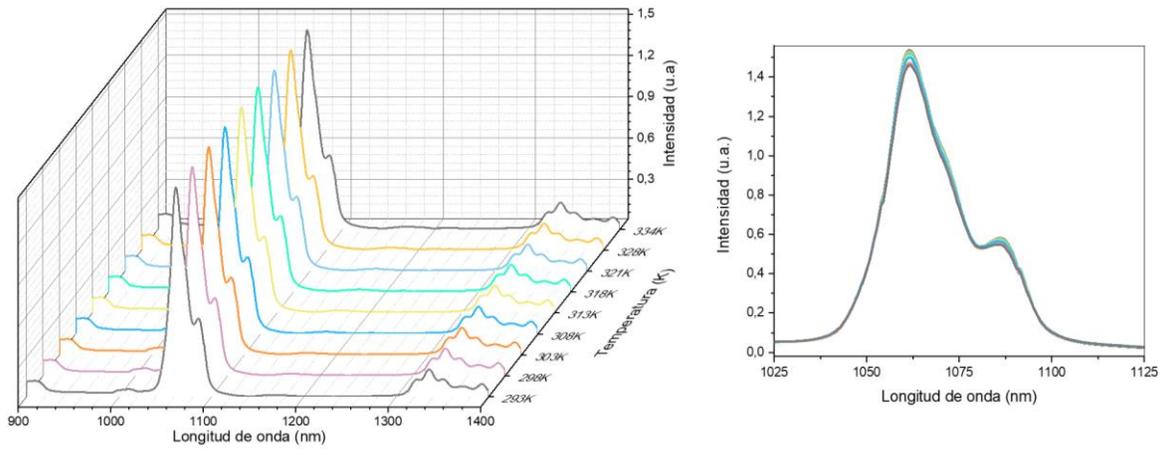


Figura 28: Espectro de emisión del compuesto M-SD a distintas temperaturas (izquierda) y ampliación en 2D de la banda más intensa (derecha).

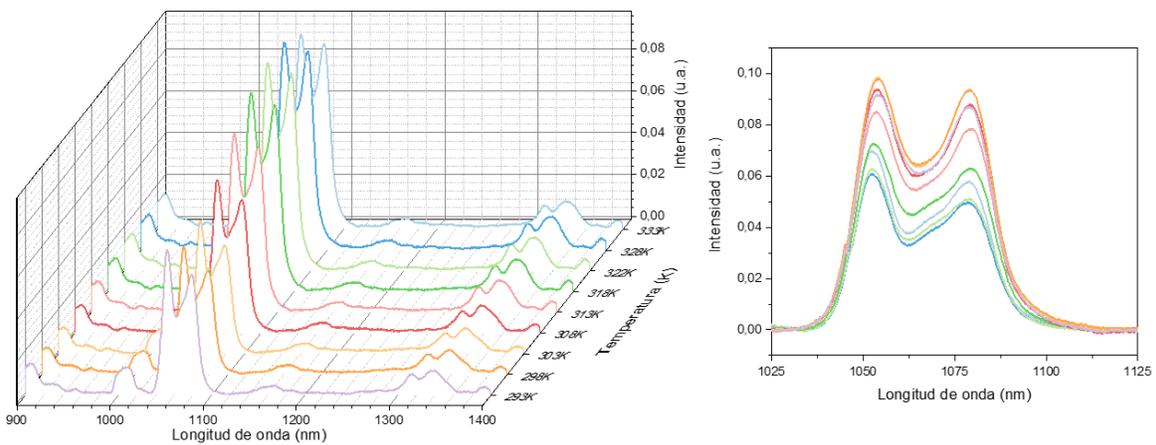


Figura 29: Espectro de emisión del compuesto M-AE a distintas temperaturas (izquierda) y ampliación en 2D de la banda más intensa (derecha).

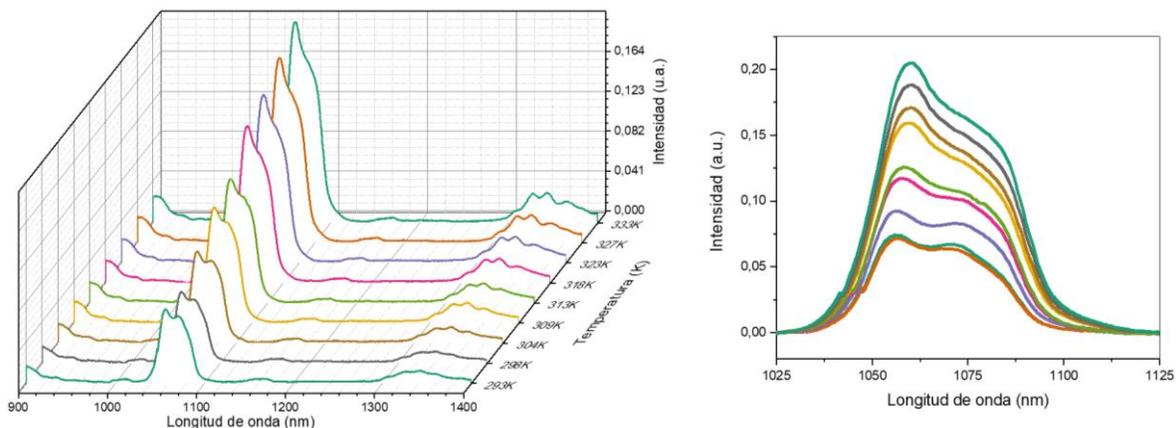


Figura 30: Espectro de emisión del compuesto M-AD a distintas temperaturas (izquierda) y ampliación en 2D de la banda más intensa (derecha).

En todos los espectros se logró identificar las bandas emisión características del ion Nd^{III} que se esquematizan en la Figura 24. Tal como se puede observar, algunos compuestos presentan una variación en la intensidad de emisión de la banda destacada que es claramente observable (por ejemplo, M-AE y M-AD), mientras que en otros no hubo una variación evidente (claro ejemplo es el compuesto M-ND). Para estudiar la forma en que varía la intensidad de emisión, el enfoque se realizará en la banda de emisión asociada a la transición ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, puesto que es la más intensa y la que presenta una variación más notoria. Para esto se realizó la deconvolución de la banda principal utilizando dos componentes, de donde es posible identificar la posición y el área asociada a cada uno de estos. Para estudiar LIR de dos bandas de emisión, además de la banda de emisión mencionada, se utilizó el área a la banda asociada a la transición ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$.

En la banda de emisión más intensa de todos los espectros presentados se observan dos componentes, los cuales, debido a la longitud de onda a la que alcanzan su máximo, se han asociado a transiciones desde los niveles de Stark del nivel emisor ${}^4\text{F}_{3/2}$ [16]. Es por esto que, para comenzar con el estudio del efecto de los distintos entornos de coordinación en los espectros de emisión, en la Tabla 10 se muestra la longitud de onda a la cual se alcanza el máximo de intensidad de la banda asociada a la transición ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, siendo Z_1 el primer componente de Stark y Z_2 el segundo componente de Stark del nivel ${}^4\text{F}_{3/2}$.

Tabla 10: Longitud de onda a la cual se alcanza el máximo de intensidad en las bandas de la segunda BW para los compuestos mononucleares.

Transición	M-NE nm (cm ⁻¹)	M-ND nm (cm ⁻¹)	M-SE nm (cm ⁻¹)	M-SD nm (cm ⁻¹)	M-AE nm (cm ⁻¹)	M-AD nm (cm ⁻¹)
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{11/2}	Z ₁ :1050 (9523,8) Z ₂ :1074,5 (9306,6)	Z ₁ :1052,5 (9501,2) Z ₂ :1078 (9276,4)	Z ₁ :1062 (9416,2) Z ₂ :1090 (9174,3)	Z ₁ :1061 (9425,1) Z ₂ :1086 (9208,1)	Z ₁ :1052,7 (9499,4) Z ₂ :1079 (9267,8)	Z ₁ :1056 (9469,7) Z ₂ :1070,5 (9341,4)
Diferencia nm(cm ⁻¹)	24,5 (217,2)	25,5 (224,8)	28 (241,9)	25 (217)	26,3 (231,6)	14,5 (128,3)

La variación en la longitud de onda a la cual se alcanza el máximo de intensidad de emisión confirma que el entorno químico perturba la estructura electrónica. Si se realiza el análisis en función de los aniones utilizados se puede observar que, para la banda más intensa, los compuestos con ligando aniónico NCS⁻ son los que se encuentran a una longitud de onda mayor, lo que se puede asociar a su forma de coordinación y tamaño. Como fue mencionado en la descripción estructural, a diferencia de los otros aniones en estudio, el ligando NCS⁻ coordina mediante átomos de nitrógeno y de forma monodentada y, además, posee un menor tamaño y su fuerza de coordinación a centros lantánidos es menor que la de los otros aniones[48]. Respecto al caso del NO₃⁻ y CH₃COO⁻, estos poseen similitudes en cuanto a forma de coordinación, tamaño y átomos dadores que se coordinan directamente al centro metálico, esto explicaría similitud de las longitudes de onda a las que se puede observar el máximo de intensidad en cada una de las bandas de emisión.

A partir de los espectros de emisión presentados en las Figuras 25 a 30, se realizaron los estudios de la dependencia de la intensidad de emisión en función de la temperatura, logrando identificar los compuestos de coordinación que exhiben un comportamiento adecuado para llevar a cabo su análisis como sensores térmicos. Los compuestos que presentan un comportamiento termométrico adecuado serán presentados en las siguientes secciones, según el tipo de comportamiento que presenten.

- Estudio de la variación de la intensidad de emisión de una única transición.

Para la realización de este estudio, se graficó el área asociada a la intensidad de emisión de la banda que representa la transición ⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2} en función de la temperatura. Para evaluar el desempeño de

cada sensor térmico se calculó el valor de sensibilidad relativa, a partir de la cual fue posible obtener la sensibilidad máxima (S_m) en cada caso, la cual corresponde a la S_r más alta registrada. En las Figuras 31, 32 y 33 se muestran las relaciones obtenidas para los compuestos M-NE, M-AE y M-AD, respectivamente, los cuales fueron los que presentaron una tendencia clara en este estudio.

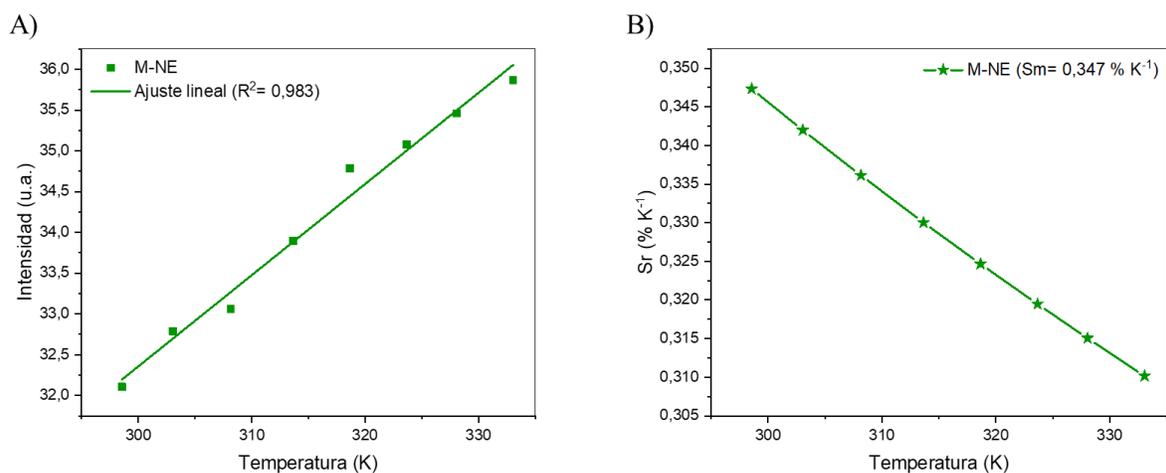


Figura 31: A) Variación de la intensidad de emisión a diferentes temperaturas para el compuesto M-NE; B) Sensibilidad relativa en función de la temperatura para el compuesto M-NE.

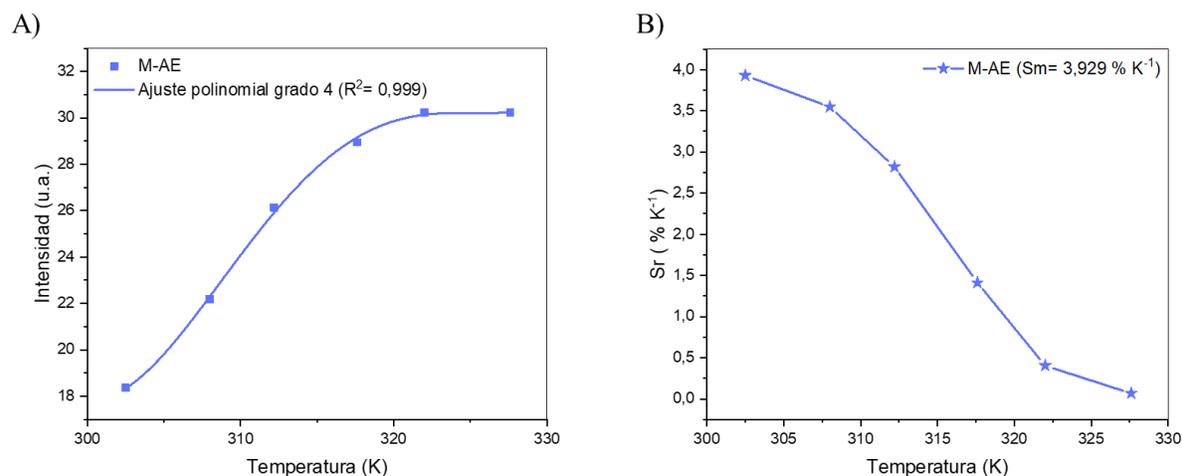


Figura 32: A) Variación de la intensidad de emisión a diferentes temperaturas para el compuesto M-AE; B) Sensibilidad relativa en función de la temperatura para el compuesto M-AE.

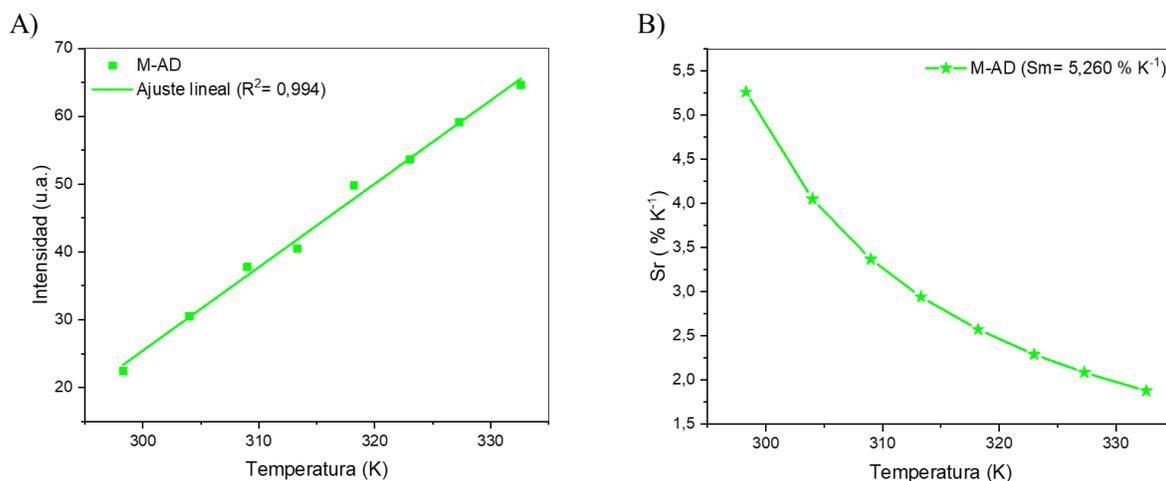


Figura 33: A) Variación de la intensidad de emisión a diferentes temperaturas para el compuesto M-AD; B) Sensibilidad relativa en función de la temperatura para el compuesto M-AD.

Tal como se puede observar, es posible estudiar la variación de la intensidad de emisión de una sola banda en tres de los seis compuestos mononucleares. En dos de ellos, M-NE y M-AD, se realiza un ajuste lineal entre 295 y 335 K, mientras que en el caso de M-AE, se realiza un ajuste polinomial de grado 4 entre 300 y 330K. Por lo que es posible deducir que estos tres compuestos son útiles en el rango de temperatura crítica para el estudio médico, ya que presentan dependencia térmica en este. Respecto a la sensibilidad relativa, es importante destacar que el compuesto que presenta un valor mayor es el compuesto M-AD, con un valor de 5,260 % K⁻¹.

- Estudio de la relación de intensidades de emisión entre componentes de Stark.

Tal como fue mencionado, el estudio de la relación de intensidades de emisión puede ser realizado entre dos componentes de Stark y, debido a que la banda más intensa se observan claramente dos componentes, serán los utilizados en este estudio, asumiendo que la emisión es generada desde los componentes Z₁ y Z₂ del nivel emisivo ⁴F_{3/2}. Los compuestos que presentaron un comportamiento adecuado en este estudio fueron M-SE y M-AE y M-AD, los cuales se presentan en las Figuras 34, 35 y 36, respectivamente.

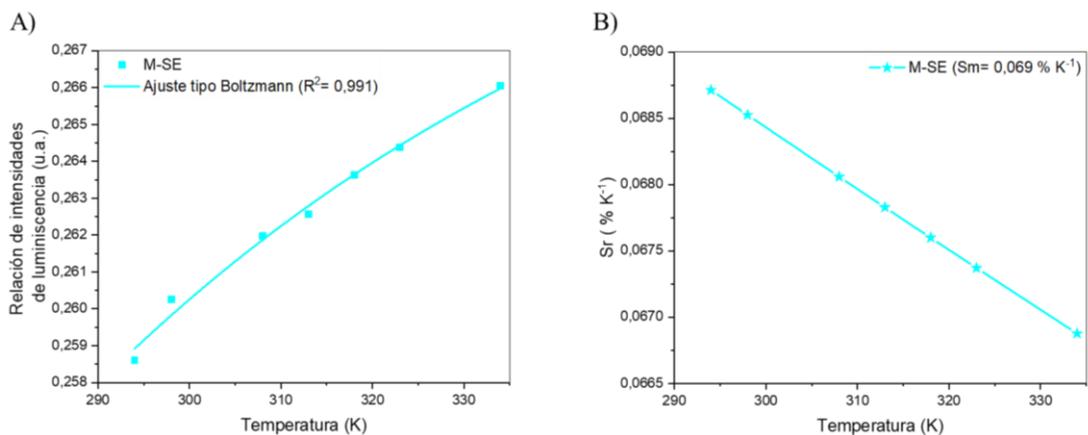


Figura 34: A) Variación de LIR entre componentes de Stark en función de la temperatura para el compuesto M-SE. B) Sensibilidad relativa en función de la temperatura para el compuesto M-SE.

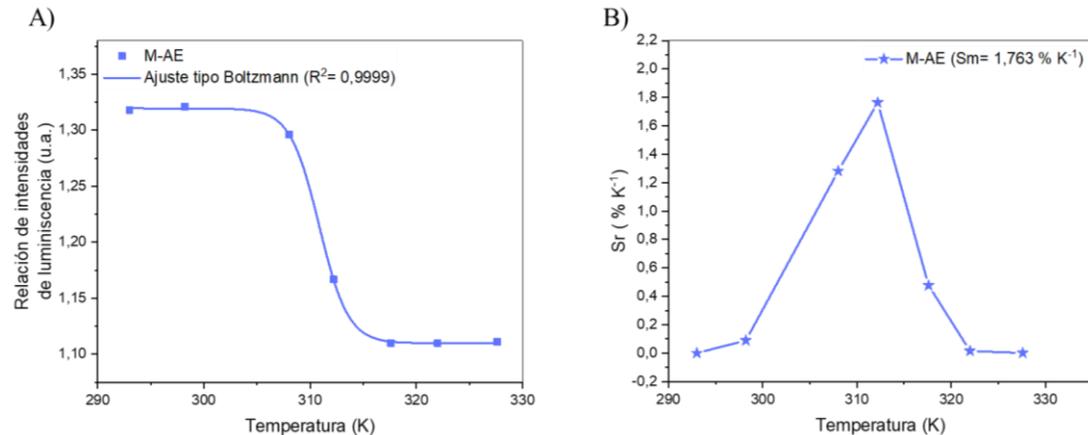


Figura 35: A) Variación de LIR entre componentes de Stark en función de la temperatura para el compuesto M-AE. B) Sensibilidad relativa en función de la temperatura para el compuesto M-AE.

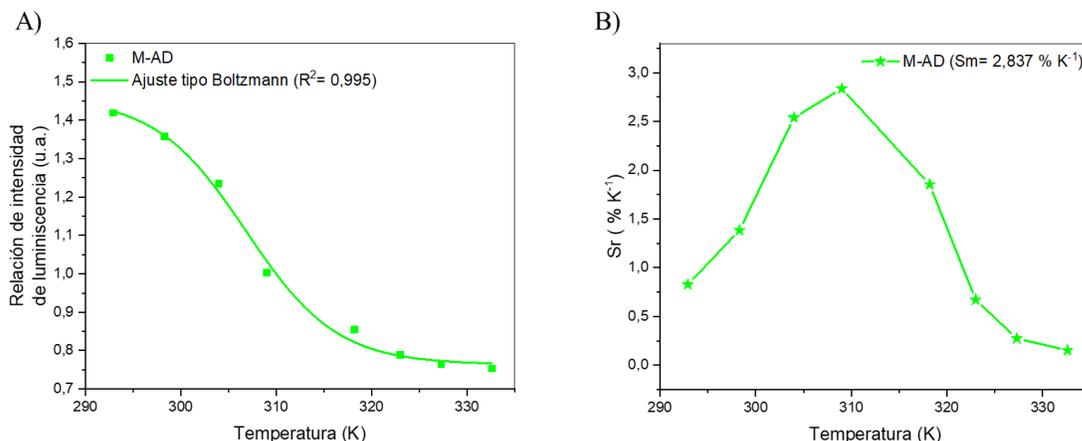


Figura 36: A) Variación de LIR entre componentes de Stark en función de la temperatura para el compuesto M-AD. B) Sensibilidad relativa en función de la temperatura para el compuesto M-AD.

Para los tres compuestos presentados en esta sección, la variación de LIR entre componentes de Stark en función de la temperatura se ajusta a un modelo tipo Boltzmann (este ajuste fue realizado considerando la ecuación de Boltzmann proporcionada por el Software Origin), en donde se obtuvo un coeficiente de determinación superior a 0,99 en los tres casos. A partir de este estudio queda en evidencia que, nuevamente, el mejor sensor térmico es el compuesto M-AD ya que es el que presenta un valor de Sr de $2,837 \% K^{-1}$.

En el compuesto M-SE, la tendencia más clara se puede observar en el rango de 308 a 323 K, en donde los datos presentes en esa zona siguen una tendencia lineal. Si bien, esta zona se considera de gran interés puesto que incorpora la temperatura basal del cuerpo humano, en esta investigación se buscan rangos más amplios de estudio.

Es de suma importancia mencionar que si bien, en termometría luminiscente utilizar la función de Boltzmann otorga información relevante, esta presenta limitaciones inherentes cuando se trata de niveles no acoplados térmicamente (brecha energética inferior a 200 cm^{-1} , como es el caso de los niveles de Stark estudiados que presentan una brecha de aproximadamente 100 cm^{-1} [16]. Es por esta razón que en esta investigación este modelo solo es utilizado para establecer una relación entre los datos.

- Estudio de la relación de intensidades de emisión entre dos bandas de emisión.

Como fue mencionado, además de estudiar LIR entre componentes de Stark, esta se puede estudiar entre dos bandas de emisión distintas. El compuesto que presentó un comportamiento adecuado en

este tipo de estudio es el compuesto M-SE, en el cual se estudió cómo varía LIR (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$)/(${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) en función de la temperatura, tal como se observa en la Figura 37.

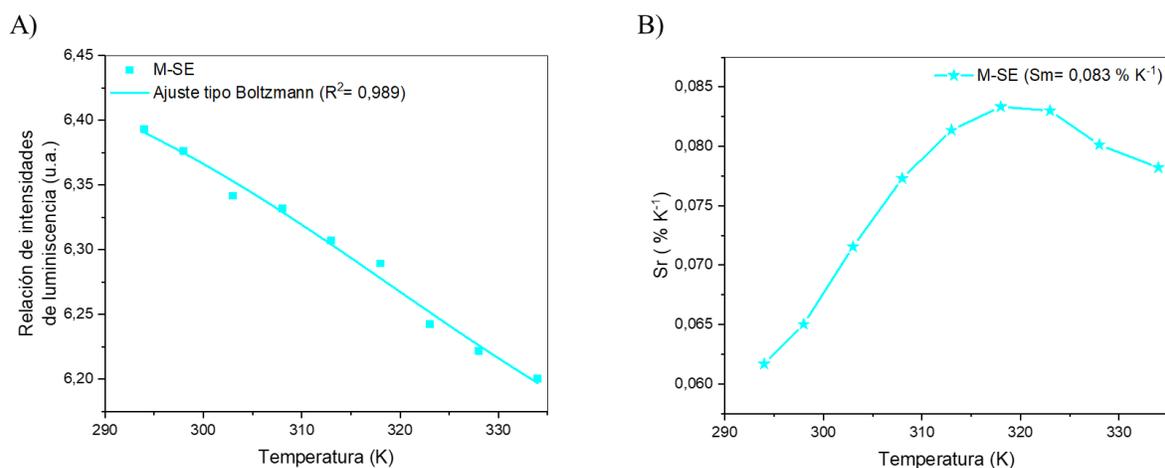


Figura 37: A) Variación de LIR entre las bandas (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$)/(${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) en función de la temperatura para el compuesto M-SE. B) Sensibilidad relativa en función de la temperatura para el compuesto M-SE.

El ajuste realizado arrojó que el compuesto M-SE posee un coeficiente de determinación de 0,989, lo cual indica que los datos presentan un comportamiento favorable para este estudio, obteniéndose una S_m de $0,083 \% K^{-1}$ a los 318K. Al igual que en el estudio de LIR entre componentes de Stark de este compuesto, hay un rango de temperaturas en donde se observa una tendencia lineal mucho más clara. Sin embargo, al igual que el caso anteriormente expuesto, se opta por realizar el estudio en un rango más amplio.

A partir de los resultados anteriormente expuestos, se puede comprobar que la modificación de la esfera de coordinación influye directamente en las propiedades y desempeño termométrico de los compuestos. Tal como ya ha sido mencionado, esto se debe a los distintos entornos químicos que generan las distintas especies, generando mayor o menor desdoblamiento de los niveles energéticos, lo cual queda en evidencia en los estudios espectroscópicos. Respecto al desempeño termométrico, en este análisis de la esfera de coordinación, el valor más alto de S_r fue de $5,260 \% K^{-1}$ a los 298K para el compuesto M-AD, valor obtenido mediante el análisis de la variación de la intensidad de emisión de la banda asociada a la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Sin embargo, es importante mencionar que a pesar de que sea un valor alto comparado con lo reportado en literatura para compuestos de coordinación, el análisis de una sola banda presenta diversas limitaciones, destacando las

fluctuaciones optoelectrónicas de la fuente de excitación y los detectores. Es por esto que se destaca la variación de LIR entre componentes de Stark en función de la temperatura de este mismo compuesto, ya que presenta la segunda Sr más alta ($2,837 \%K^{-1}$, 309K) y, este tipo de estudio resulta de mayor interés en termometría luminiscente.

EFEECTO DE LA NUCLEARIDAD DE LOS SISTEMAS

Con el fin de estudiar cómo afecta la nuclearidad en las propiedades termométricas, a continuación, se realiza la comparación de los sistemas polinucleares D-NE, H-NE y su precursor M-NE. En primer lugar, se presentan los espectros de emisión de los compuestos polinucleares, los cuales se pueden observar en la Figura 38 (D-NE) y 39 (H-NE). En la Figura 40 se presenta una ampliación de la banda más intensa de los tres compuestos de interés en esta sección, la cual corresponde a la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, esto con el fin de realizar una comparación entre ellos.

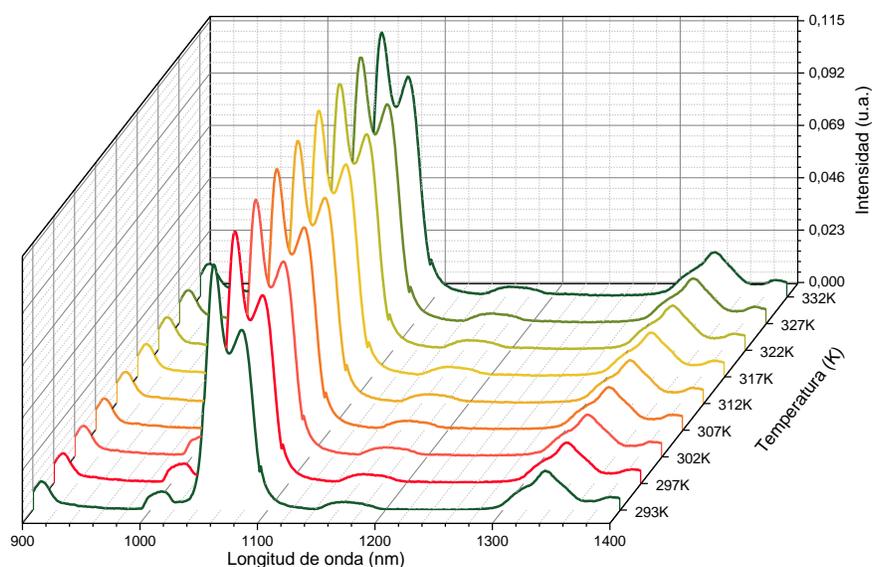


Figura 38: Espectro de emisión del compuesto D-NE a distintas temperaturas.

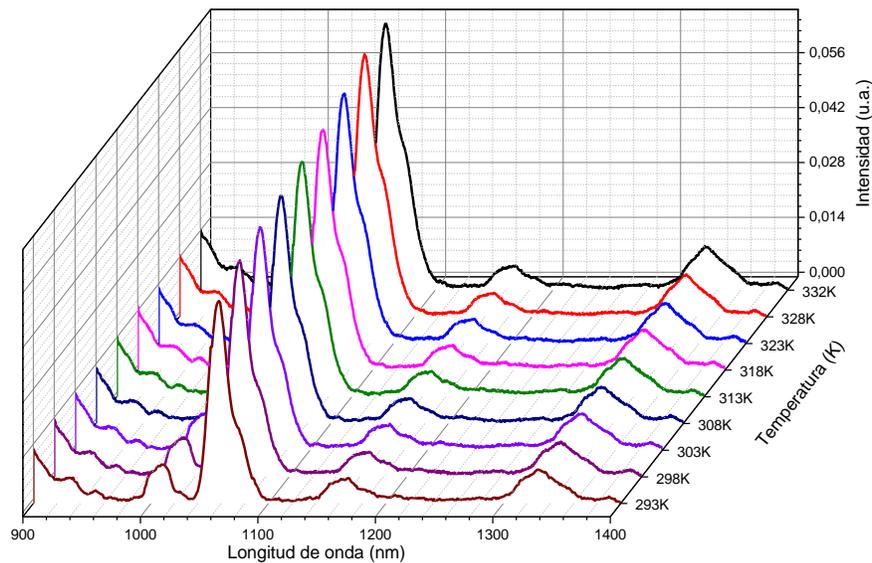


Figura 39: Espectro de emisión del compuesto H-NE a distintas temperaturas.

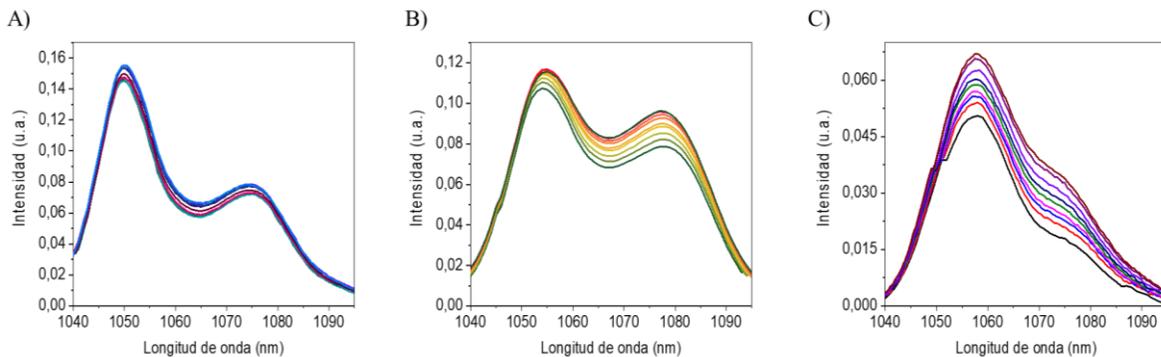


Figura 40: Ampliación de la banda de emisión más intensa para los compuestos: A) M-NE; B) D-NE; C) H-NE.

Al observar la Figura 40, se puede apreciar que la variación de intensidad y el desdoblamiento de la banda de emisión es distinta en los tres casos, es por esto que al igual que en los compuestos mononucleares, se realizará el estudio termométrico. Para comenzar con el estudio del efecto de distintas nuclearidades, en la Tabla 11 se presenta la longitud de onda a la que cada componente de Stark de la banda de emisión más intensa presenta su máximo de intensidad.

Tabla 11: Longitud de onda a la cual se alcanza el máximo de intensidad en las bandas de la segunda BW para compuestos con distintas nuclearidades.

Transición	M-NE nm (cm ⁻¹)	D-NE nm (cm ⁻¹)	H-NE nm (cm ⁻¹)
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{11/2}	Z ₁ : 1050 (9523,8)	Z ₁ : 1055 (9478,7)	Z ₁ : 1058 (9451,8)
	Z ₂ :1074,5 (9306,6)	Z ₂ : 1077 (9285)	Z ₂ : 1076 (9293,7)
Diferencia nm (cm ⁻¹)	24,5 (217,2)	22 (193,7)	18 (158,1)

A partir de estos datos, se puede observar un patrón del desdoblamiento de la banda asociada a la transición ⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2}, separación asociada a la primera esfera de coordinación de los diferentes sistemas. Primero destacar que, en los tres sistemas en análisis, los centros de neodimio presentan el ligando macrocíclico hexadentado coordinado a través de los seis átomos de nitrógeno de la cavidad, por lo tanto la diferencia estaría basada en los ligandos coordinados en posiciones axiales: en el compuesto M-NE, el centro de neodimio se encuentra dodecaordinado con una primera esfera N₆O₆, donde los seis átomos de oxígeno provienen de tres nitratos bidentados. En la muestra D-NE, el intercambio de ligandos da lugar a un centro decacoordinado con una esfera N₆O₄, siendo los oxígenos en este caso provenientes de un ligando nitrato bidentado y un carboxilato bidentado. Por último, en el sistema hexamérico, el ion neodimio también se encuentra decacoordinado con una esfera N₆O₄, pero formada por una molécula de agua, un carboxilato bidentado y uno monodentado. Por lo tanto, se puede inferir que tres nitratos bidentados producen un desdoblamiento mayor al que se produce por un nitrato bidentado y un carboxilato bidentado, y el desdoblamiento menor sería por un carboxilato bidentado y dos ligandos monodentados, como se detalló anteriormente, lo que genera diferencias en el espectro de emisión.

Para estudiar cómo influye la nuclearidad del sistema se realizaron los mismos estudios utilizados anteriormente. En primer lugar, se presenta cómo varía la intensidad de emisión de una sola banda en función de la temperatura, esto se puede observar en la Figura 41.

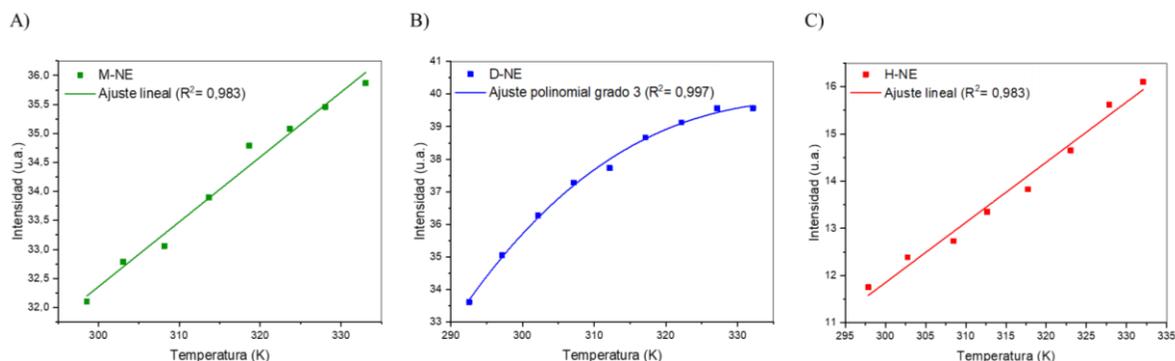


Figura 41: A) Variación de la intensidad de emisión a diferentes temperaturas para los compuestos: A) M-NE; B) D-NE; C) H-NE.

A partir de lo presentado anteriormente es posible observar un aumento general de intensidad al aumentar la temperatura. Este aumento de intensidad con la temperatura puede deberse a dos factores principales: la supresión de vías no radiativas[65] debido a la rigidez de los sistemas o la presencia de intercambio de energía metal-metal.

Para realizar una adecuada comparación de estos tres sistemas se realizó el cálculo de la Sr en función de la temperatura, lo cual se presenta en la Figura 42.

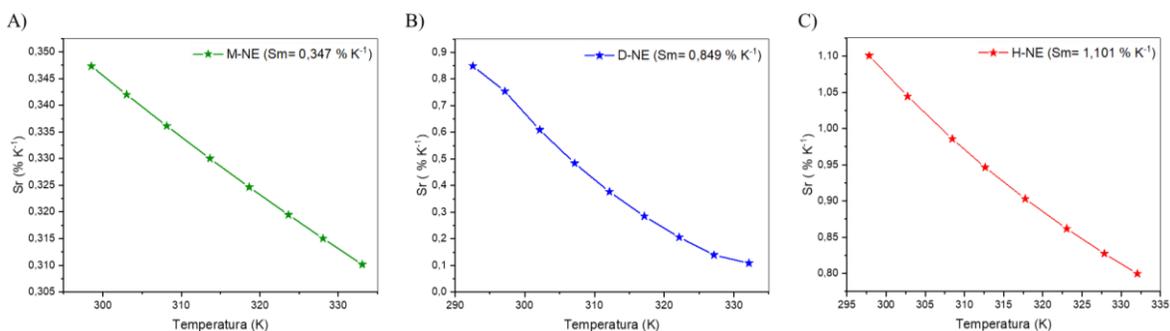


Figura 42: Sensibilidad relativa en función de la temperatura obtenida a partir del estudio de la variación de la intensidad de emisión de una banda para los compuestos: A) M-NE; B) D-NE; C) H-NE.

Tal como se puede observar, en los tres compuestos la variación de intensidad de emisión es dependientes de la temperatura, en donde el compuesto H-NE es el que presenta una mayor Sr (1,101 % K⁻¹).

Para el caso específico del compuesto H-NE (el cual posee la mayor Sr), cada componente de Stark tiene un comportamiento diferente, es por esto que, en la Figura 43 se observa cómo varía LIR entre estos en función de la temperatura y la respectiva Sr obtenida para este estudio.

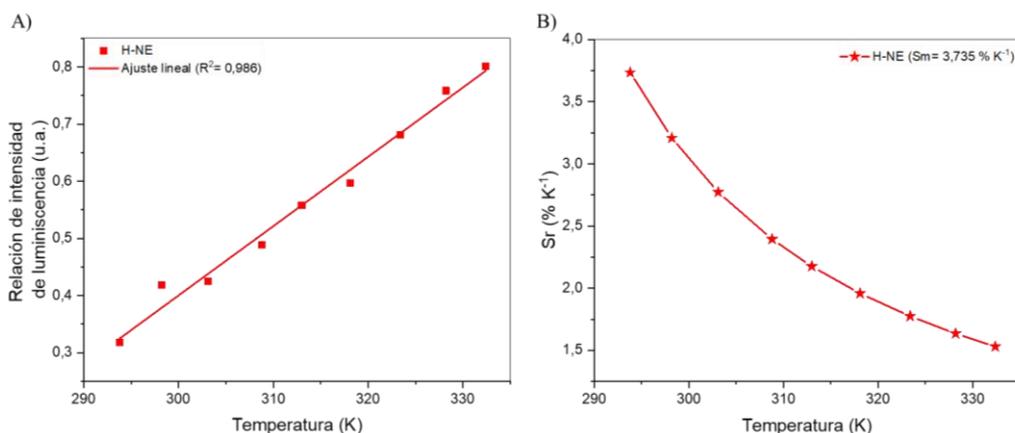


Figura 43: A) Relación de intensidades de luminiscencia entre los dos componentes de la banda más intensa del compuesto H-NE; B) Sensibilidad térmica relativa calculada para la relación de intensidades de emisión de los componentes de Stark del compuesto H-NE.

Para LIR entre los dos componentes del nivel ${}^4F_{3/2}$ de H-NE, es posible observar un comportamiento lineal el cual es deseable para termometría. El estudio de este parámetro logra una sensibilidad térmica de $3,735 \% K^{-1}$ a 293 K, disminuyendo a $1,530 \% K^{-1}$ a 333 K.

LIR también se investigó analizando la relación $({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}) / ({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2})$. Sin embargo, al utilizar este parámetro óptico, sólo el compuesto D-NE presenta una dependencia, con una sensibilidad térmica de $0,203 \% K^{-1}$ lo que, en comparación con lo observado para LIR de los componentes de Stark en el compuesto H-NE, es bajo. En la Figura 44 se observa la dependencia de la relación de intensidades de la temperatura y la sensibilidad relativa de este sistema.

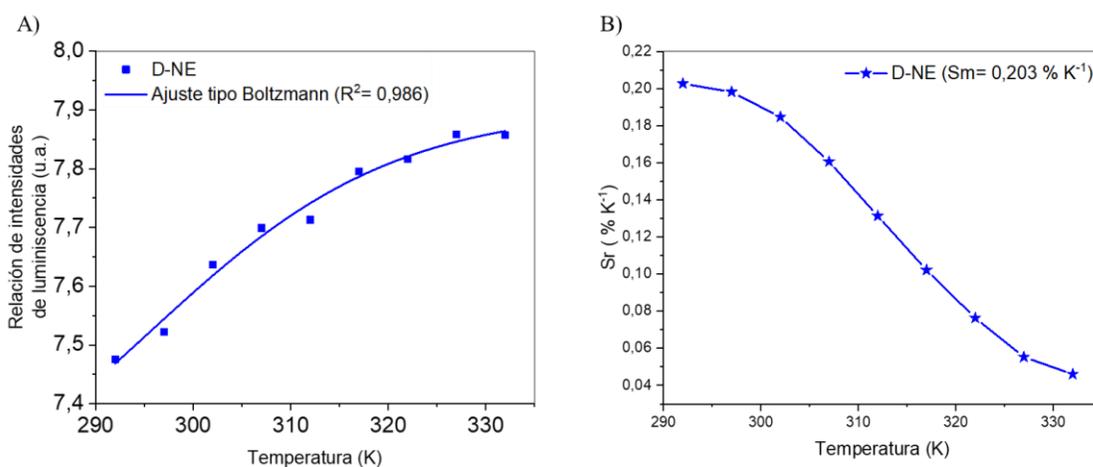


Figura 44: A) Dependencia de la relación de intensidad de emisión de dos transiciones $({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}) / ({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2})$ del compuesto D-NE; B): Dependencia térmica de la Sr del compuesto D-NE.

La comparación de los tres sistemas con distintas nuclearidades permite afirmar que esta sí afecta en el desempeño termométrico de los compuestos. En este caso, el complejo H-NE, el cual es el de mayor nuclearidad, se destaca por sobre los otros mediante el estudio de LIR de los dos componentes de Stark de la banda principal, logrando una Sr de $3.735 \% K^{-1}$ a 293 K.

Los resultados evidencian que al estudiar la variación de intensidad de una sola banda se logra una mayor sensibilidad relativa, sin embargo, es necesario recordar que este tipo de estudio presenta diversas limitaciones. En segundo lugar, se encuentra la Sr asociada al estudio de LIR de los componentes de Stark asociados a las transiciones ${}^4F_{3/2}(Z_1)$ y ${}^4F_{3/2}(Z_2) \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Si bien, en el diseño de sensores de temperatura basados en el ion Nd^{III} , la estructura Stark de las bandas de transición ${}^4F_{3/2}(Z_1)$ y ${}^4F_{3/2}(Z_2) \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (~900 nm) ha sido la mayormente empleada en la detección de temperatura, esto simplemente se debe a que la transición ${}^4F_{3/2}(Z_1)$ y ${}^4F_{3/2}(Z_2) \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ha sido difícil de resolver[15]. Sin embargo, en los sistemas presentados, la resolución de estos componentes no fue un problema, lo que se presenta como una gran ventaja, debido a que la banda de emisión asociada a esta transición es la más intensa, por lo tanto, podría entregar la oportunidad de obtener mayor variación en la relación de intensidades de emisión, resultando en una mayor sensibilidad relativa y por lo tanto un mejor sensor térmico.

Respecto al uso de los componentes de Stark, la temperatura correspondiente del sistema se puede leer con precisión analizando los parámetros ópticos de salida del material luminiscente. Además, la detección de temperatura basada en la relación de intensidades de luminiscencia de subniveles Stark muestra algunas ventajas sobre otras, en particular, puede emplearse para realizar una detección sin contacto, rápida y en tiempo real[16].

Para culminar con el estudio de las propiedades termométricas de los sistemas sintetizados, en la Tabla 12 se presenta a modo de resumen el parámetro óptico que dio lugar a una mayor Sr (Sm) en cada caso.

Tabla 12: Resumen del parámetro óptico que dio lugar a la mayor Sr en cada compuesto.

Compuesto	Parámetro óptico	Sm (%K ⁻¹)
M-NE	Variación en la intensidad de emisión de una sola banda.	0,347
M-ND	No aplica	No aplica
M-SE	Relación de intensidades de emisión entre dos bandas	0,083
M-SD	No aplica	No aplica
M-AE	Variación en la intensidad de emisión de una sola banda.	3,929
M-AD	Variación en la intensidad de emisión de una sola banda.	5,260%
D-NE	Variación en la intensidad de emisión de una sola banda.	0,849%
H-NE	Relación de intensidades de emisión entre componentes de Stark de una misma transición	3,735

En función de la Sr y el análisis de cada tipo de estudio termométrico de los compuestos estudiados como potenciales sensores térmicos, se obtuvo que el mejor parámetro de estudio para estos compuestos fue la variación de la intensidad de emisión de una sola banda, siendo el compuesto M-AD el que presenta mejor desempeño termométrico alcanzando una Sr de 5,260 %K⁻¹. Sin embargo, al tener en consideración las posibles limitaciones de este tipo de estudio, se destaca el compuesto H-NE el cual es el que presenta una mayor Sr (3,735 %K⁻¹) mediante el estudio de la relación de intensidad de emisión de los componentes de Stark $^4F_{3/2} (Z_1 \text{ y } Z_2) \rightarrow ^4I_{11/2}$. Cabe destacar que, considerando la diferencia de energía entre los niveles excitados responsables de la emisión calculadas mediante la deconvolución de la banda más intensa, resultados presentados en las Tablas 10 y 11, los dos sistemas descritos con mayor sensibilidad son los que presentan una menor diferencia de energía entre los niveles de Stark estudiados. De esto se puede inferir que, en el rango de temperatura empleado, estos dos sistemas son los que presentarían un cambio en poblaciones en los niveles excitados, lo que queda en evidencia también, por los perfiles de emisión mostrados en las Figuras 30 y 40. Por otra parte, con una brecha mayor, la temperatura no es suficiente para inducir un cambio en las poblaciones de los estados emisivos.

9 CONCLUSIONES

Se obtuvo una familia formada por seis compuestos de coordinación mononucleares basados en el ion Nd^{III} con diferentes esferas de coordinación, lo cual se logró mediante el uso de diferentes aniones y un ligando macrocíclico derivado de la reacción entre 2,6-piridinadicarbaldehído y etilendiamina o diaminopropano. Además, utilizando uno de los compuestos mononucleares como precursor, se obtuvieron dos compuestos de diferentes nuclearidades, un dímero y un hexámero, mediante el uso de los ligandos puente 1,4-bencenodicarboxilato (BDC) y 1,3,5-bencenotricarboxilato (BTC) respectivamente.

Respecto al estudio termométrico, se excitó directamente el ion Nd^{III} con un láser de 804 nm, lo cual permitió observar bandas de emisión características en la BW I y II, las cuales variaron en forma e intensidad, lo que permite concluir que tanto la esfera de coordinación como la nuclearidad afecta las propiedades ópticas de los sistemas.

Respecto al desempeño termométrico de los compuestos, el que obtuvo una mejor Sr fue el compuesto M-AD mediante el estudio de la variación de intensidad de una sola banda de emisión, alcanzando una Sr de $5,260 \text{ \%K}^{-1}$. Sin embargo, tal como fue mencionado, este tipo de estudio presenta limitaciones considerables en su aplicación, por lo que se destaca el desempeño termométrico del compuesto H-NE, el cual presenta una Sr de $3,735 \text{ \%K}^{-1}$, obtenida mediante el estudio de la relación de intensidades de luminiscencia de los componentes de Stark de la banda más intensa lo cual, según información encontrada en literatura, es una de las formas más estudiadas y con mejores resultados en termometría luminiscente. Estos datos permiten concluir que un control adecuado de la primera esfera de coordinación y la nuclearidad/conectividad de los sistemas emisores debería mejorar el rendimiento termométrico de los complejos moleculares de Nd^{III} .

10 BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. D. Dramicanin, *Luminescence Thermometry: Methods, materials and applications*. 2018, Woodhead Publishing.
- [2] C. D. S. Brites, A. Millán, and L. D. Carlos, “Lanthanides in Luminescent Thermometry,” *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*, vol. 49, pp. 339–427, 2016, doi: 10.1016/bs.hpcr.2016.03.005.
- [3] C. D. S. Brites *et al.*, “Spotlight on Luminescence Thermometry: Basics, Challenges, and Cutting-Edge Applications,” *Adv. Mater.*, vol.35, pp. 2302749(1–45), 2023, doi: 10.1002/adma.202302749.
- [4] K. Okabe and S. Uchiyama, “Intracellular thermometry uncovers spontaneous thermogenesis and associated thermal signaling,” *Commun. Biol.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–7, 2021, doi: 10.1038/s42003-021-02908-2.
- [5] A. Skripka, A. Benayas, R. Marin, P. Canton, E. Hemmer, and F. Vetrone, “Double rare-earth nanothermometer in aqueous media: Opening the third optical transparency window to temperature sensing,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 9, pp. 3079–3085, 2017, doi: 10.1039/c6nr08472a.
- [6] W. Chen, “Thermometry and interpretation of body temperature,” *Biomed. Eng. Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 3–17, 2019, doi: 10.1007/s13534-019-00102-2.
- [7] C. D. S. Brites, S. Balabhadra, and L. D. Carlos, “Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 7, no. 5, pp. 1–30, 2018, doi: 10.1002/adom.201801239.
- [8] H. Zhou, M. Sharma, O. Berezin, D. Zuckerman, and M. Y. Berezin, “Nanothermometry: From Microscopy to Thermal Treatments,” *ChemPhysChem*, vol. 17, no. 1, pp. 27–36, 2016, doi: 10.1002/cphc.201500753.
- [9] I. E. Kolesnikov *et al.*, “Double-doped YVO₄ nanoparticles as optical dual-center ratiometric thermometers,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 24, no. 25, pp. 15349–15356, 2022, doi: 10.1039/D2CP01543A.
- [10] P. Roriz, S. Silva, O. Frazão, and S. Novais, “Optical fiber temperature sensors and their biomedical applications,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 20, no. 7, 2113(1-20) 2020, doi: 10.3390/s20072113.

- [11] C. D. S. Brites, P. P. Lima, and L. D. Carlos, “Tuning the sensitivity of Ln³⁺-based luminescent molecular thermometers through ligand design,” *J. Lumin.*, vol. 169, pp. 497–502, 2016, doi: 10.1016/j.jlumin.2015.01.025.
- [12] I. E. Kolesnikov *et al.*, “Bifunctional heater-thermometer Nd³⁺-doped nanoparticles with multiple temperature sensing parameters,” *Nanotechnology*, vol. 30, no. 14, 145501(1-11) 2019, doi: 10.1088/1361-6528/aafcb8.
- [13] V. Khudoleeva *et al.*, “Terbium-europium fluorides surface modified with benzoate and terephthalate anions for temperature sensing: Does sensitivity depend on the ligand?,” *J. Lumin.*, vol. 201, pp. 500–508, 2018, doi: 10.1016/j.jlumin.2018.05.002.
- [14] M. Suta, Ž. Antić, V. Đorđević, S. Kuzman, M. D. Dramićanin, and A. Meijerink, “Making Nd³⁺ a sensitive luminescent thermometer for physiological temperatures—an account of pitfalls in boltzmann thermometry,” *Nanomaterials*, vol. 10(3), pp. 533(1-20), 2020, doi: 10.3390/nano10030543.
- [15] A. Skripka, A. Morinvil, M. Matulionyte, T. Cheng, and F. Vetrone, “Advancing neodymium single-band nanothermometry,” *Nanoscale*, vol. 11, no. 23, pp. 11322–11330, 2019, doi: 10.1039/c9nr02801c.
- [16] X. Zhou *et al.*, “Nd³⁺ and Nd³⁺/Yb³⁺-incorporated complexes as optical thermometer working in the second biological window,” *Sens. Bio-Sensing Res.*, vol. 29, no., 100345(1-9), 2020, doi: 10.1016/j.sbsr.2020.100345.
- [17] M. H. V Werts, “Making sense of lanthanide luminescence,” *Science Progress*, vol. 88(2), pp. 101–131, 2005, <https://doi.org/10.3184/003685005783238435>.
- [18] Y. Zhang *et al.*, “Silver-Infused Porphyrinic Metal–Organic Framework: Surface-Adaptive, On-Demand NanoplatforM for Synergistic Bacteria Killing and Wound Disinfection,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, no. 11, pp. 1–9, 2019, doi: 10.1002/adfm.201808594.
- [19] X. Zeng *et al.*, “Near-Infrared II Dye-Protein Complex for Biomedical Imaging and Imaging-Guided Photothermal Therapy,” *Adv. Healthc. Mater.*, vol. 7, no. 18, pp. 1–11, 2018, doi: 10.1002/adhm.201800589.
- [20] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*. 2006, Wiley Online Library.
- [21] A. V. Egranov, T. Y. Sizova, R. Y. Shendrik, and N. A. Smirnova, “Instability of some divalent rare earth ions and photochromic effect,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 90, pp. 7–15,

2016, doi: 10.1016/j.jpccs.2015.11.007.

- [22] R. Ariana, *Rare Earth Elements A New Approach to the Nexus of Supply, Demand and Use: Exemplified along the Use of Neodymium in Permanent Magnets*. 2016, Springer.
- [23] T. P. van Swieten, “The design and application of luminescent thermometers A closer look at biases and uncertainties.” Tesis de Doctorado de la Utrecht University.
- [24] L. Francés-Soriano, N. Hildebrandt, and L. J. Charbonnière, “Lanthanides as luminescence imaging reagents,” *Compr. Inorg. Chem. III, Third Ed.*, vol. 1–10, pp. 486–510, 2023, doi: 10.1016/B978-0-12-823144-9.00095-9.
- [25] O. Savchuk, J. J. Carvajal, L. G. De La Cruz, P. Haro-González, M. Aguiló, and F. Díaz, “Luminescence thermometry and imaging in the second biological window at high penetration depth with Nd:KGd(WO₄)₂ nanoparticles,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 31, pp. 7397–7405, 2016, doi: 10.1039/c6tc01671e.
- [26] S. Balabhadra *et al.*, “Boosting the sensitivity of Nd³⁺-based luminescent nanothermometers,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 41, pp. 17261–17267, 2015, doi: 10.1039/c5nr05631d.
- [27] D. Jaque and F. Vetrone, “Luminescence nanothermometry,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 15, pp. 4301–4326, 2012, doi: 10.1039/c2nr30764b.
- [28] J. S. Garcia’, Bausia’, LE, and D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, 2005, Wiley
- [29] M. D. Dramićanin, “Trends in luminescence thermometry,” *J. Appl. Phys.*, vol. 128, no. 4, 2020, pp. 040902(1-19)doi: 10.1063/5.0014825.
- [30] M. D. Dramićanin, “Sensing temperature via downshifting emissions of lanthanide-doped metal oxides and salts. A review,” *Methods Appl. Fluoresc.*, vol. 4, no. 4, 2016, 042001 doi: 10.1088/2050-6120/4/4/042001.
- [31] I. E. Kolesnikov *et al.*, “YVO₄:Nd³⁺ nanophosphors as NIR-to-NIR thermal sensors in wide temperature range,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-18295-w.
- [32] C. Wang, Y. Jin, R. Zhang, Q. Yao, and Y. Hu, “A review and outlook of ratiometric optical thermometer based on thermally coupled levels and non-thermally coupled levels,” *J. Alloys*

Compd., vol. 894, p. 162494, 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.162494.

- [33] R. G. Geitenbeek, “Luminescence Thermometry: Fundamentals and Applications.” Tesis Doctoral de Utrecht University, 2018.
- [34] P. R. Nawrocki and T. J. Sørensen, “Optical spectroscopy as a tool for studying the solution chemistry of neodymium(III),” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 25, no. 29, pp. 19300–19336, 2023, doi: 10.1039/d3cp02033a.
- [35] M. Back, J. Xu, J. Ueda, and S. Tanabe, “Neodymium(III)-doped Y₃Al₂Ga₃O₁₂ garnet for multipurpose ratiometric thermometry: From cryogenic to high temperature sensing,” *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 131, no. 4, pp. 57–61, 2023, doi: 10.2109/jcersj2.22167.
- [36] W. Xu, H. Zhao, Z. Zhang, and W. Cao, “Highly sensitive optical thermometry through thermally enhanced near infrared emissions from Nd³⁺/Yb³⁺ codoped oxyfluoride glass ceramic,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 178, pp. 520–524, 2013, doi: 10.1016/j.snb.2012.12.050.
- [37] D. Wawrzynczyk, A. Bednarkiewicz, M. Nyk, W. Strek, and M. Samoc, “Neodymium(iii) doped fluoride nanoparticles as non-contact optical temperature sensors,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 22, pp. 6959–6961, 2012, doi: 10.1039/c2nr32203j.
- [38] M. A. Hernández-Rodríguez, A. D. Lozano-Gorrín, I. R. Martín, U. R. Rodríguez-Mendoza, and V. Lavín, “Comparison of the sensitivity as optical temperature sensor of nano-perovskite doped with Nd³⁺ ions in the first and second biological windows,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 255, pp. 970–976, 2018, doi: 10.1016/j.snb.2017.08.140.
- [39] A. Benayas *et al.*, “Nd:YAG Near-Infrared Luminescent Nanothermometers,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 3, no. 5, pp. 687–694, 2015, doi: 10.1002/adom.201400484.
- [40] D. Zhao, X. Han, S. Wang, J. Liu, Y. Lu, and C. Li, “808 nm-Light-Excited Near-Infrared Luminescent Lanthanide Metal–Organic Frameworks for Highly Sensitive Physiological Temperature Sensing,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 26, no. 14, pp. 3145–3151, 2020, doi: 10.1002/chem.201905216.
- [41] D. Zhao *et al.*, “A highly sensitive near-infrared luminescent metal-organic framework thermometer in the physiological range,” *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 53, pp. 8259–8262, 2016, doi: 10.1039/c6cc02471h.
- [42] X. Lian, D. Zhao, Y. Cui, Y. Yang, and G. Qian, “A near infrared luminescent metal-organic

- framework for temperature sensing in the physiological range,” *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 100, pp. 17676–17679, 2015, doi: 10.1039/c5cc07532g.
- [43] L. A. O. Nunes, A. S. Souza, L. D. Carlos, and O. L. Malta, “Neodymium doped fluorindogallate glasses as highly-sensitive luminescent non-contact thermometers,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 63, pp. 42–45, 2017, doi: 10.1016/j.optmat.2016.08.038.
- [44] C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, *Inorganic chemistry*. 2012, Pearson, Harlow.
- [45] P. A. Vigato and S. Tamburini, “The challenge of cyclic and acyclic schiff bases and related derivatives,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 248, no. 17-20, pp. 1717–2128, 2004, doi: 10.1016/j.cct.2003.09.003.
- [46] S. Kaushik, S. K. Paliwal, M. R. Iyer, and V. M. Patil, “Promising Schiff bases in antiviral drug design and discovery,” *Med. Chem. Res.*, vol. 32, no. 6, pp. 1063–1076, 2023, doi: 10.1007/s00044-023-03068-0.
- [47] E. Raczuk, B. Dmochowska, J. Samaszko-Fiartek, and J. Madaj, “Different Schiff Bases—Structure, Importance and Classification,” *Molecules*, vol. 27, no. 3, pp. 787(1-24) 2022, doi: 10.3390/molecules27030787.
- [48] S. Alvarez, “Coordinating Ability of Anions, Solvents, Amino Acids, and Gases towards Alkaline and Alkaline-Earth Elements, Transition Metals, and Lanthanides,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 26, no. 19, pp. 4350–4377, 2020, doi: 10.1002/chem.201905453.
- [49] E. P. Papadopoulos, A. Jarrar, and C. H. Issidorides, “Oxidations with Manganese Dioxide,” *J. Org. Chem.*, vol. 31, no. 2, pp. 615–616, 1966, doi: 10.1021/jo01340a520.
- [50] P. Fuentealba *et al.*, “Thermal Dependence of the Luminescent Properties of Mononuclear TbIII Macrocyclic Complexes,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2021, no. 44, pp. 4543–4551, 2021, doi: 10.1002/ejic.202100612.
- [51] L. J. Ru, L. Gao, W. T. Guo, J. C. Ma, and W. K. Dong, “A self-assembled ZnII-NdIII heterohexanuclear dimer based on a hexadentate N2O4-type ligand and terephthalic acid: Synthesis, structure, and fluorescence properties,” *Molecules*, vol. 23, no. 7, pp. 1609(1-8), 2018, doi: 10.3390/molecules23071609.
- [52] R. Silverstein, F. Webster, and D. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed. John Wiley and Sons, Inc., 2005.

- [53] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, 1956, Pearson.
- [54] T. S. Ababneh, A. K. Hijazi, Z. A. Taha, A. M. Ajlouni, S. Ebwany, and Q. A. Salem, "Synthesis, density functional theory calculations and luminescence of lanthanide complexes with 2,6-bis Schiff base ligand," vol. 33, pp. 79–88, 2018, doi: 10.1002/bio.3375.
- [55] E. V. Filho, P. C. de Sousa Filho, O. A. Serra, I. T. Weber, M. A. M. Lucena, and P. P. Luz, "New luminescent lanthanide-based coordination compounds: Synthesis, studies of optical properties and application as marker for gunshot residues," *J. Lumin.*, vol. 202, pp. 89–96, 2018, doi: 10.1016/j.jlumin.2018.05.012.
- [56] M. I. Saleh, A. Salhin, B. Saad, and H. K. Fun, "Structure and conformation of (dibenzylidiazacrown-6)-Nd(III) and Eu(III) thiocyanates: Infrared spectroscopic and X-ray crystallographic studies," *J. Mol. Struct.*, vol. 475, no. 1, pp. 93–103, 1999, doi: 10.1016/S0022-2860(98)00489-X.
- [57] P. S. Koroteev, A. B. Ilyukhin, N. N. Efimov, E. V. Belova, A. V. Gavrikov, and V. M. Novotortsev, "Mononuclear and binuclear lanthanide acetates with chelating and bridging triethanolamine ligands," *Polyhedron*, vol. 154, pp. 54–64, 2018, doi: 10.1016/j.poly.2018.07.027.
- [58] X. Lou *et al.*, "Capacity control of ferric coordination polymers by zinc nitrate for lithium-ion batteries," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 89, pp. 86126–86130, 2016, doi: 10.1039/c6ra17608a.
- [59] T. Alammar, I. Z. Hlova, S. Gupta, V. Balema, V. K. Pecharsky, and A. V. Mudring, "Luminescence properties of mechanochemically synthesized lanthanide containing MIL-78 MOFs," *Dalt. Trans.*, vol. 47, no. 22, pp. 7594–7601, 2018, doi: 10.1039/c7dt04771a.
- [60] G. A. M. Hussein, W. J. Kroenke, B. Goda, and K. Miyaji, "Formation of dysprosium oxide from the thermal decomposition of hydrated dysprosium acetate and oxalate: Thermoanalytical and microscopic studies," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 125, no. 1, pp. 63–71, 1997, doi: 10.1016/S0927-7757(97)00013-7.
- [61] B. A. A. Balboul and M. I. Zaki, "Thermal decomposition course of $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and the reactivity at the gas/solid interface thus established," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 92, no. 1, pp. 137–142, 2011, doi: 10.1016/j.jaap.2011.05.004.
- [62] A. E. Morales, E. S. Mora, and U. Paul, "Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures," vol. 53, pp. 18–22, 2007.

- [63] F. Ramos-Lara, C. A. Lira, M. O. Ramírez, M. Flores, R. Arroyo, and U. Caldiño, “Optical spectroscopy of Nd³⁺ ions in poly(acrylic acid),” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, no. 34, pp. 7951–7959, 2006, doi: 10.1088/0953-8984/18/34/008.
- [64] K. Trejgis, K. Ledwa, K. Maciejewska, L. Li, and L. Marciniak, “Modulation of thermometric performance of single-band-ratiometric luminescent thermometers based on luminescence of Nd³⁺ activated tetrafluorides by size modification,” *Sci. Rep.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–14, 2022, doi: 10.1038/s41598-022-09912-4.
- [65] K. Kumar *et al.*, “Neodymium β -diketonate showing slow magnetic relaxation and acting as a ratiometric thermometer based on near-infrared emission,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 41, pp. 23444–23449, 2019, doi: 10.1039/c9ra03276b.

11 ANEXO

Tabla A1. Datos cristalográficos y detalles del refinamiento para las muestras M-NE, D-NE y H-NE

	M-NE	D-NE	H-NE	M-SE
FW/uma	648,65	1213,38 [+anions +solvent]	4126,53 [+ solvent]	636,86
Formula	C ₁₈ H ₁₈ N ₉ NdO ₉	C ₄₄ H ₄₀ N ₁₄ Nd ₂ O ₁₀ [+ani ons +solvent]	C ₁₆₂ H ₁₃₈ N ₃₆ Nd ₆ O ₄₂ [+sol vent]	C ₂₁ H ₁₈ N ₉ NdS ₃
T / K	296			
Sistema Cristalino	Monoclinic	Orthorhombic	Trigonal	Triclinic
Grupo espacial	<i>C2/c</i>	<i>Fddd</i>	<i>R$\bar{3}$:H</i>	<i>P$\bar{1}$</i>
a (Å)	13,0256(4)	13,9439(6)	31,8437(6)	7,9319 (4)
b (Å)	9,8574(4)	30,2750(15)	31,8437(6)	12,9305 (7)
c (Å)	18,6057(8)	31,0542(15)	19,8704(9)	13,0436 (7)
□□□□□	90			100,991 (1)
□□□□□	109,180(2)	90		98,039 (1)
□□□□□	90		120	103,863 (1)
V (Å³)	2256,34(15)	13109,6 (11)	17449,5(10)	1250,61(11)
Z	4	8	3	2
□ (mm ⁻¹)	2,37	1,62	1,38	2,36
F(000)	1284	4816	6174	630
□□□rango)	2,3° - 26,0°	1,9° - 26,0°	1,3° - 26,0°	2,7-30,1°
hkl range	-16 ≤ h ≤ 16	-17 ≤ h ≤ 17	-39 ≤ h ≤ 19	-9 ≤ h ≤ 9
	-12 ≤ k ≤ 12	-37 ≤ k ≤ 37	-38 ≤ k ≤ 39	-15 ≤ k ≤ 15
	-22 ≤ l ≤ 22	-38 ≤ l ≤ 38	-24 ≤ l ≤ 24	-16 ≤ l ≤ 16
N_{tot}, N_{uniq} (R_{int}), N_{obs}	8392, 2206(0,026), 2081	24530, 3205(0,104), 1868	20702, 5911(0,029), 4852	9800, 4900(0,010), 4634
Ref, Parameters	169	161	378	307
GOF	1,10	1,15	1,09	1,03
R1, wR2 (obs)	0,021, 0,049	0,099, 0,325	0,039, 0,111	0,018, 0,043
Max, and min □□ e Å⁻³	0,93, -0,73	1,52, -0,84	0,61, -0,75	0,62, -0,47

Tabla A2. Distancias de enlace y ángulos de enlace para las muestras M-NE, D-NE y H-NE

M-NE			
Nd1—O4 ⁱ	2,622(2)	Nd1—N1 ⁱ	2,691(2)
Nd1—O4	2,622(2)	Nd1—N1	2,691(2)
Nd1—N2 ⁱ	2,659(2)	Nd1—O2 ⁱ	2,694(2)
Nd1—N2	2,659(2)	Nd1—O2	2,694(2)
Nd1—O1	2,660(2)	Nd1—N3	2,712(2)
Nd1—O1 ⁱ	2,660(2)	Nd1—N3 ⁱ	2,712(2)
O4 ⁱ —Nd1—O4	48,42(8)	O1 ⁱ —Nd1—O2 ⁱ	47,15(6)

O4 ⁱ —Nd1—N2 ⁱ	66,17(6)	N1 ⁱ —Nd1—O2 ⁱ	117,74(7)
O4—Nd1—N2 ⁱ	110,33(6)	N1—Nd1—O2 ⁱ	71,29(7)
O4 ⁱ —Nd1—N2	110,33(6)	O4 ⁱ —Nd1—O2	128,76(7)
O4—Nd1—N2	66,17(6)	O4—Nd1—O2	125,10(6)
N2 ⁱ —Nd1—N2	176,44(9)	N2 ⁱ —Nd1—O2	112,16(7)
O4 ⁱ —Nd1—O1	123,90(6)	N2—Nd1—O2	70,35(6)
O4—Nd1—O1	165,98(6)	O1—Nd1—O2	47,15(6)
N2 ⁱ —Nd1—O1	69,54(6)	O1 ⁱ —Nd1—O2	64,98(7)
N2—Nd1—O1	113,68(6)	N1 ⁱ —Nd1—O2	71,29(7)
O4 ⁱ —Nd1—O1 ⁱ	165,98(6)	N1—Nd1—O2	117,74(7)
O4—Nd1—O1 ⁱ	123,90(6)	O2 ⁱ —Nd1—O2	97,64(9)
N2 ⁱ —Nd1—O1 ⁱ	113,68(6)	O4 ⁱ —Nd1—N3	68,82(7)
N2—Nd1—O1 ⁱ	69,54(6)	O4—Nd1—N3	73,85(7)
O1—Nd1—O1 ⁱ	66,21(9)	N2 ⁱ —Nd1—N3	61,60(7)
O4 ⁱ —Nd1—N1 ⁱ	64,66(6)	N2—Nd1—N3	116,99(7)
O4—Nd1—N1 ⁱ	103,16(6)	O1—Nd1—N3	116,18(6)
N2 ⁱ —Nd1—N1 ⁱ	60,00(7)	O1 ⁱ —Nd1—N3	98,41(6)
N2—Nd1—N1 ⁱ	119,55(7)	N1 ⁱ —Nd1—N3	115,48(7)
O1—Nd1—N1 ⁱ	64,15(7)	N1—Nd1—N3	59,52(7)
O1 ⁱ —Nd1—N1 ⁱ	128,31(7)	O2 ⁱ —Nd1—N3	61,72(7)
O4 ⁱ —Nd1—N1	103,16(7)	O2—Nd1—N3	159,31(7)
O4—Nd1—N1	64,66(7)	O4 ⁱ —Nd1—N3 ⁱ	73,85(7)
N2 ⁱ —Nd1—N1	119,55(7)	O4—Nd1—N3 ⁱ	68,82(7)
N2—Nd1—N1	60,00(7)	N2 ⁱ —Nd1—N3 ⁱ	116,99(7)
O1—Nd1—N1	128,31(7)	N2—Nd1—N3 ⁱ	61,60(7)
O1 ⁱ —Nd1—N1	64,15(7)	O1—Nd1—N3 ⁱ	98,41(6)
N1 ⁱ —Nd1—N1	167,39(9)	O1 ⁱ —Nd1—N3 ⁱ	116,18(6)
O4 ⁱ —Nd1—O2 ⁱ	125,10(6)	N1 ⁱ —Nd1—N3 ⁱ	59,52(7)
O4—Nd1—O2 ⁱ	128,76(7)	N1—Nd1—N3 ⁱ	115,48(7)
N2 ⁱ —Nd1—O2 ⁱ	70,35(6)	O2 ⁱ —Nd1—N3 ⁱ	159,31(7)
N2—Nd1—O2 ⁱ	112,16(7)	O2—Nd1—N3 ⁱ	61,72(7)
O1—Nd1—O2 ⁱ	64,98(7)	N3—Nd1—N3 ⁱ	138,95(10)
Código de simetría: $i: -x+1, y, -z+3/2,$			
D-NE			
Nd1—O2	2,328(6)	Nd1—N1 ⁱⁱ	2,583(7)
Nd1—O2 ⁱⁱ	2,328(6)	Nd1—N2	2,598(7)
Nd1—O1	2,444(5)	Nd1—N2 ⁱⁱ	2,598(7)
Nd1—O1 ⁱⁱ	2,444(5)	Nd1—N3 ⁱⁱ	2,652(7)
Nd1—N1	2,583(7)	Nd1—N3	2,652(7)
O2—Nd1—O2 ⁱⁱ	55,3(4)	O1—Nd1—N2 ⁱⁱ	121,6(2)
O2—Nd1—O1	143,4(2)	O1 ⁱⁱ —Nd1—N2 ⁱⁱ	73,1(2)
O2 ⁱⁱ —Nd1—O1	141,6(2)	N1—Nd1—N2 ⁱⁱ	121,7(2)
O2—Nd1—O1 ⁱⁱ	141,6(2)	N1 ⁱⁱ —Nd1—N2 ⁱⁱ	62,0(2)
O2 ⁱⁱ —Nd1—O1 ⁱⁱ	143,4(2)	N2—Nd1—N2 ⁱⁱ	165,0(3)
O1—Nd1—O1 ⁱⁱ	52,9(3)	O2—Nd1—N3 ⁱⁱ	71,5(2)
O2—Nd1—N1	75,4(2)	O2 ⁱⁱ —Nd1—N3 ⁱⁱ	106,7(2)
O2 ⁱⁱ —Nd1—N1	129,7(2)	O1—Nd1—N3 ⁱⁱ	111,43(19)

O1—Nd1—N1	75,1(2)	O1 ⁱⁱ —Nd1—N3 ⁱⁱ	70,35(18)
O1 ⁱⁱ —Nd1—N1	82,3(2)	N1—Nd1—N3 ⁱⁱ	61,2(2)
O2—Nd1—N1 ⁱⁱ	129,7(2)	N1 ⁱⁱ —Nd1—N3 ⁱⁱ	119,3(2)
O2 ⁱⁱ —Nd1—N1 ⁱⁱ	75,5(2)	N2—Nd1—N3 ⁱⁱ	118,8(2)
O1—Nd1—N1 ⁱⁱ	82,3(2)	N2 ⁱⁱ —Nd1—N3 ⁱⁱ	60,9(2)
O1 ⁱⁱ —Nd1—N1 ⁱⁱ	75,1(2)	O2—Nd1—N3	106,7(2)
N1—Nd1—N1 ⁱⁱ	154,7(3)	O2 ⁱⁱ —Nd1—N3	71,5(2)
O2—Nd1—N2	74,1(2)	O1—Nd1—N3	70,35(18)
O2 ⁱⁱ —Nd1—N2	92,4(2)	O1 ⁱⁱ —Nd1—N3	111,43(19)
O1—Nd1—N2	73,1(2)	N1—Nd1—N3	119,3(2)
O1 ⁱⁱ —Nd1—N2	121,6(2)	N1 ⁱⁱ —Nd1—N3	61,2(2)
N1—Nd1—N2	62,0(2)	N2—Nd1—N3	60,9(2)
N1 ⁱⁱ —Nd1—N2	121,7(2)	N2 ⁱⁱ —Nd1—N3	118,8(2)
O2—Nd1—N2 ⁱⁱ	92,4(2)	N3 ⁱⁱ —Nd1—N3	178,1(2)
O2 ⁱⁱ —Nd1—N2 ⁱⁱ	74,1(2)		
Código de simetría: <i>ii</i> : -x-1/4, -y+3/4, z,			
H-NE			
Nd1—O6 ⁱ	2,369(3)	Nd1—N5	2,650(5)
Nd1—O7	2,522(4)	Nd1—N3	2,658(5)
Nd1—O1	2,558(3)	Nd1—N1	2,665(6)
Nd1—O2	2,592(4)	Nd1—N6	2,673(5)
Nd1—N2	2,617(5)	Nd1—N4	2,697(5)
O6 ⁱ —Nd1—O7	66,93(12)	O1—Nd1—N1	99,68(15)
O6 ⁱ —Nd1—O1	140,74(13)	O2—Nd1—N1	69,97(15)
O7—Nd1—O1	138,46(14)	N2—Nd1—N1	61,0(2)
O6 ⁱ —Nd1—O2	138,65(13)	N5—Nd1—N1	120,33(19)
O7—Nd1—O2	138,13(15)	N3—Nd1—N1	118,0(2)
O1—Nd1—O2	50,40(12)	O6 ⁱ —Nd1—N6	130,09(14)
O6 ⁱ —Nd1—N2	81,01(15)	O7—Nd1—N6	68,66(14)
O7—Nd1—N2	90,51(17)	O1—Nd1—N6	71,01(15)
O1—Nd1—N2	119,06(14)	O2—Nd1—N6	90,49(16)
O2—Nd1—N2	69,11(14)	N2—Nd1—N6	121,1(2)
O6 ⁱ —Nd1—N5	88,25(13)	N5—Nd1—N6	61,94(18)
O7—Nd1—N5	79,25(16)	N3—Nd1—N6	155,93(15)
O1—Nd1—N5	73,44(13)	N1—Nd1—N6	60,1(2)
O2—Nd1—N5	123,43(13)	O6 ⁱ —Nd1—N4	68,92(13)
N2—Nd1—N5	167,46(15)	O7—Nd1—N4	119,32(15)
O6 ⁱ —Nd1—N3	73,15(13)	O1—Nd1—N4	71,86(14)
O7—Nd1—N3	134,80(14)	O2—Nd1—N4	102,42(14)
O1—Nd1—N3	86,48(14)	N2—Nd1—N4	121,00(18)
O2—Nd1—N3	67,99(16)	N5—Nd1—N4	59,84(16)
N2—Nd1—N3	62,51(19)	N3—Nd1—N4	60,68(17)
N5—Nd1—N3	120,47(18)	N1—Nd1—N4	171,34(14)
O6 ⁱ —Nd1—N1	119,45(14)	N6—Nd1—N4	117,16(17)
O7—Nd1—N1	68,17(15)		

Código de simetría: $i: y+1/3, -x+y+2/3, -z+5/3,$			
M-SE			
Nd1—N7	2.472 (2)	C3—C4	1.512 (4)
Nd1—N9	2.499 (2)	C3—H3A	0.9700
Nd1—N8	2.517 (2)	C3—H3B	0.9700
Nd1—N5	2.6125 (19)	C4—H4A	0.9700
Nd1—N2	2.6140 (18)	C4—H4B	0.9700
Nd1—N6	2.6600 (19)	C5—C6	1.467 (3)
Nd1—N1	2.6610 (18)	C5—H5	0.9300
Nd1—N3	2.6766 (18)	C6—C7	1.392 (3)
Nd1—N4	2.6785 (18)	C7—C8	1.370 (4)
S1—C19	1.624 (3)	C7—H7	0.9300
S2—C20	1.618 (3)	C8—C9	1.373 (4)
S3—C21	1.609 (3)	C8—H8	0.9300
N1—C15	1.338 (3)	C9—C10	1.391 (4)
N1—C1	1.336 (3)	C9—H9	0.9300
N2—C2	1.267 (3)	C10—C11	1.465 (4)
N2—C3	1.462 (3)	C11—H11	0.9300
N3—C5	1.262 (3)	C12—C13	1.505 (4)
N3—C4	1.464 (3)	C12—H12A	0.9700
N4—C6	1.337 (3)	C12—H12B	0.9700
N4—C10	1.340 (3)	C13—H13A	0.9700
N5—C11	1.265 (3)	C13—H13B	0.9700
N5—C12	1.461 (3)	C14—C15	1.462 (4)
N6—C14	1.259 (3)	C14—H14	0.9300
N6—C13	1.469 (3)	C15—C16	1.392 (4)
N7—C19	1.148 (3)	C16—C17	1.364 (5)
N8—C20	1.153 (3)	C16—H16	0.9300
N9—C21	1.143 (3)	C17—C18	1.371 (4)
C1—C18	1.393 (4)	C17—H17	0.9300
C1—C2	1.468 (4)	C18—H18	0.9300
C2—H2	0.9300		
N7—Nd1—N9	145.30 (8)	N2—C3—C4	106.0 (2)
N7—Nd1—N8	139.10 (7)	N2—C3—H3A	110.5
N9—Nd1—N8	74.96 (8)	C4—C3—H3A	110.5
N7—Nd1—N5	99.11 (7)	N2—C3—H3B	110.5
N9—Nd1—N5	87.55 (8)	C4—C3—H3B	110.5
N8—Nd1—N5	86.32 (7)	H3A—C3—H3B	108.7
N7—Nd1—N2	91.04 (7)	N3—C4—C3	108.4 (2)
N9—Nd1—N2	84.39 (8)	N3—C4—H4A	110.0
N8—Nd1—N2	85.61 (7)	C3—C4—H4A	110.0
N5—Nd1—N2	169.83 (6)	N3—C4—H4B	110.0
N7—Nd1—N6	77.86 (7)	C3—C4—H4B	110.0
N9—Nd1—N6	75.48 (7)	H4A—C4—H4B	108.4
N8—Nd1—N6	137.02 (7)	N3—C5—C6	119.8 (2)
N5—Nd1—N6	61.91 (7)	N3—C5—H5	120.1

N2—Nd1—N6	121.51 (6)	C6—C5—H5	120.1
N7—Nd1—N1	77.03 (7)	N4—C6—C7	122.6 (2)
N9—Nd1—N1	70.73 (7)	N4—C6—C5	116.3 (2)
N8—Nd1—N1	133.40 (6)	C7—C6—C5	121.1 (2)
N5—Nd1—N1	121.96 (6)	C8—C7—C6	118.6 (3)
N2—Nd1—N1	60.82 (6)	C8—C7—H7	120.7
N6—Nd1—N1	60.72 (6)	C6—C7—H7	120.7
N7—Nd1—N3	71.56 (7)	C7—C8—C9	119.6 (2)
N9—Nd1—N3	132.93 (7)	C7—C8—H8	120.2
N8—Nd1—N3	71.07 (7)	C9—C8—H8	120.2
N5—Nd1—N3	121.07 (6)	C8—C9—C10	118.8 (3)
N2—Nd1—N3	61.69 (6)	C8—C9—H9	120.6
N6—Nd1—N3	149.38 (6)	C10—C9—H9	120.6
N1—Nd1—N3	112.42 (6)	N4—C10—C9	122.2 (2)
N7—Nd1—N4	78.87 (7)	N4—C10—C11	115.7 (2)
N9—Nd1—N4	132.16 (7)	C9—C10—C11	122.0 (2)
N8—Nd1—N4	68.58 (6)	N5—C11—C10	119.6 (2)
N5—Nd1—N4	60.78 (6)	N5—C11—H11	120.2
N2—Nd1—N4	121.37 (6)	C10—C11—H11	120.2
N6—Nd1—N4	112.46 (6)	N5—C12—C13	106.9 (2)
N1—Nd1—N4	155.85 (6)	N5—C12—H12A	110.3
N3—Nd1—N4	60.33 (6)	C13—C12—H12A	110.3
C15—N1—C1	117.8 (2)	N5—C12—H12B	110.3
C15—N1—Nd1	121.14 (16)	C13—C12—H12B	110.3
C1—N1—Nd1	120.99 (15)	H12A—C12—H12B	108.6
C2—N2—C3	119.0 (2)	N6—C13—C12	108.3 (2)
C2—N2—Nd1	123.04 (16)	N6—C13—H13A	110.0
C3—N2—Nd1	117.39 (14)	C12—C13—H13A	110.0
C5—N3—C4	119.3 (2)	N6—C13—H13B	110.0
C5—N3—Nd1	122.18 (16)	C12—C13—H13B	110.0
C4—N3—Nd1	118.56 (15)	H13A—C13—H13B	108.4
C6—N4—C10	118.2 (2)	N6—C14—C15	120.6 (2)
C6—N4—Nd1	121.23 (14)	N6—C14—H14	119.7
C10—N4—Nd1	120.05 (15)	C15—C14—H14	119.7
C11—N5—C12	119.5 (2)	N1—C15—C16	122.0 (3)
C11—N5—Nd1	123.36 (17)	N1—C15—C14	115.9 (2)
C12—N5—Nd1	116.65 (16)	C16—C15—C14	122.1 (2)
C14—N6—C13	119.1 (2)	C17—C16—C15	119.4 (3)
C14—N6—Nd1	121.59 (17)	C17—C16—H16	120.3
C13—N6—Nd1	119.25 (17)	C15—C16—H16	120.3
C19—N7—Nd1	157.98 (19)	C18—C17—C16	119.3 (3)
C20—N8—Nd1	144.89 (19)	C18—C17—H17	120.4
C21—N9—Nd1	141.4 (2)	C16—C17—H17	120.4
N1—C1—C18	122.9 (3)	C17—C18—C1	118.4 (3)
N1—C1—C2	115.4 (2)	C17—C18—H18	120.8
C18—C1—C2	121.6 (2)	C1—C18—H18	120.8
N2—C2—C1	119.7 (2)	N7—C19—S1	178.0 (2)
N2—C2—H2	120.2	N8—C20—S2	179.2 (2)

C1—C2—H2	120.2	N9—C21—S3	179.2 (3)
Códigos de simetría: (i) $-x+1, -y+1, -z+2$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iv) $-x+2, -y+2, -z+1$; (v) $-x+2, -y+2, -z+2$.			