

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS



DESARROLLO DE MATERIALES ELASTOMÉRICOS EN BASE DE POLIURETANO E IONES LANTÁNIDOS: ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES ÓPTICAS, DIELECTRICAS Y DINAMOMECÁNICAS

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

DANAE CAROLINA VILLAGRA LABBÉ

Director de Tesis: Dra. Evgenia Spodine Spiridonova
Dr. Pablo Fuentealba Castro
Dr. Héctor Aguilar Bolados

Firma manuscrita de Dra. Evgenia Spodine Spiridonova.

Dra. Evgenia Spodine

Firma manuscrita de Pablo Fuentealba.

Pablo Fuentealba

Firma manuscrita de Héctor Aguilar Bolados.

Héctor Aguilar Bolados

Santiago-CHILE

Diciembre 2020

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

INFORME DE APROBACIÓN DE TESIS DE MAGISTER

Se informa a la Dirección de la Escuela de Graduados de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis de Magíster presentada por el candidato

DANAE CAROLINA VILLAGRA LABBÉ

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

Director de Tesis:

Dra. Evgenia Spodine Spiridonova _____

Dr. Pablo Fuentealba Castro _____

Dr. Héctor Aguilar Bolados _____

Comisión Evaluadora de Tesis:

Dr. Pedro Aguirre Álvarez _____

Dra. Carolina Aliaga Vidal _____

Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram _____

Todo lo puedo en Cristo que me fortalece.

(Filipenses 4:13)

AGRACEDIMIENTOS

Primero, agradecer a Dios por ayudarme en todo el proceso de tesis.

Agradezco el apoyo de mis profesores tutores, Profesora Evgenia, Pablo y Héctor, quienes me han enseñado con paciencia y dedicación. También agradezco al Profesor Jorge Manzur por su colaboración en el desarrollo de este trabajo de tesis.

Agradezco a mi familia, en especial a mis padres y a mi hermano, por siempre darme ánimo y apoyo durante esta etapa de mi vida. También a Antonio por acompañarme en todo este proceso con mucho cariño.

Agradezco también a todos mis compañeros del laboratorio de Físicoquímica inorgánica y de Polímeros, por su enorme cariño.

COLABORACIONES

Agradezco al Prof. Ricardo Costa de Santana (Universidad Federal de Goiás, Brasil) por su colaboración en la obtención de los datos de propiedades ópticas.

A la Dra. Raquel Verdejo (Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, España) por permitir el uso de la infraestructura de su laboratorio para la obtención de los datos, que permitieron el estudio de las propiedades dieléctricas y dinamo-mecánicas.

Al Prof. Andrés Vega (Universidad Andrés Bello, Santiago de Chile), por realizar la difracción de rayos-X de monocristal del complejo sintetizado y utilizado en la preparación de las películas dopadas de TPU.

FINANCIAMIENTO

Esta tesis ha sido financiada por el Proyecto FONDECYT Regular N°1160106, Proyecto FONDECYT Regular N°1200033 y Financiamiento Basal AFB180001 (CEDENNA).

EXPOSICIÓN DE RESULTADOS

Los resultados de esta tesis han sido expuestos en:

XXXIII Jornadas Chilenas de Química

Puerto Varas, Chile, 7-10 de enero de 2020.

“Caracterización y estudio de propiedades ópticas de nuevos materiales basados en poliuretano termoplástico (TPU) y Tb^{III}” (**Presentación oral**)

D. Villagra, P. Fuentealba, H. Aguilar-Bolados, R. Verdejo, J. Manzur, E. Spodine.

Manuscritos a ser sometido:

-Effect of terbium(III) species on the structure and physical properties of polyurethane (TPU)

Danae Villagra-Labbé, Evgenia Spodine, Andrés Vega, Pablo Fuentealba, Raquel Verdejo, Miguel A. Lopez-Manchado, Héctor Aguilar-Bolados.

-Thermal dependence of the luminescent properties of mononuclear Tb(III) complexes.

Pablo A. Fuentealba, Danae Villagra, Yolimar Gil, Héctor Aguilar-Bolados, Ricardo Costa de Santana, Gisane Gasparotto, Andrés Vega, Jorge Manzur y Evgenia Spodine.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN	1
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. LOS LANTÁNIDOS.....	3
2.1.1. Características generales de los lantánidos	3
2.1.2. Propiedades ópticas de los lantánidos	6
2.1.3. Terbio(III) y su luminiscencia	10
2.2. MATERIALES LUMINISCENTES EN BASE DE IONES LANTÁNIDOS Y POLÍMEROS	14
2.2.1. Primeros materiales basados en iones lantánidos y polímeros.....	14
2.2.2. Propiedades ópticas de materiales basados en polímeros y iones Ln^{III}	15
2.3. POLIURETANO TERMOPLÁSTICO Y SUS PROPIEDADES	18
2.3.1. Poliuretano termoplástico (TPU)	18
2.3.2. Propiedades del poliuretano.....	21
2.3.3. Métodos de preparación de materiales basados en TPU.....	25
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	27
3.1. Hipótesis.....	27
3.2. Objetivo general.....	27
3.3. Objetivos específicos.....	27
4. MATERIALES Y EQUIPOS	29
4.1. Reactivos	29
4.2. Solventes	30
4.3. Equipos.....	30
5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	31

5.1. Síntesis del complejo macrocíclico hexaaza de Tb ^{III}	31
5.2. Elaboración de materiales elastoméricos TPU/Tb ^{III}	31
5.3. Caracterización del complejo [TbL(NO ₃) ₂](NO ₃)(H ₂ O) mediante difracción de Rayos X de monocristal	34
5.4. Caracterización de las películas elaboradas.....	35
5.5. Estudio de las propiedades dieléctricas mediante análisis térmico dieléctrico (DETA).....	37
5.6. Estudio de las propiedades dinamo-mecánicas mediante análisis térmico dinamo-mecánico (tDMA)	39
5.7. Estudio de las propiedades ópticas mediante espectroscopia de emisión	40
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
6.1. Difracción de Rayos X de monocristal	43
6.2. Microscopía electrónica de barrido	46
6.3. Espectroscopia infrarroja	50
6.4. Espectroscopia Raman.....	55
6.5. Análisis termogravimétrico.....	57
6.6. Calorimetría diferencial de barrido.....	64
6.7. Estudio de las propiedades dieléctricas mediante análisis térmico dieléctrico (DETA).....	69
6.8. Estudio de las propiedades dinamo-mecánicas mediante análisis térmico dinamo-mecánico (tDMA)	76
6.9. Estudio de las propiedades ópticas mediante espectroscopia de emisión	79
7. CONCLUSIONES	90
8. BIBLIOGRAFÍA	93
APÉNDICE	101

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Aplicaciones de la luminiscencia de los lantánidos [1].....	1
Figura 2. Densidad de probabilidad del radio de orbitales de los lantánidos [9].....	5
Figura 3. Diagrama de Jablonski del sistema Ligando-LnIII y esquema del efecto antena [14].....	8
Figura 4. Espectro de emisión de lantánidos en la región visible [20].....	9
Figura 5. Espectro de emisión simulado del ion Tb ^{III} (J=3,4,5,6).....	12
Figura 6. (A) Esquema del poliuretano; (B) Segmentos del poliuretano termoplástico.....	18
Figura 7. Esquema de la estructura del TPU Elastollan [51].....	19
Figura 8. Posible coordinación de iones Tb ^{III} con cada grupo uretano.....	20
Figura 9. (A) comportamiento elástico descrito por muelle o resorte.....	21
Figura 10. Representación de TPU sometido a un estrés mecánico.....	22
Figura 11. Esquema de la interacción por puentes de hidrógeno entre las cadenas de poliuretano [59].....	24
Figura 12. Esquema de (A) TPU; (B) Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O; (C) Complejo [TbL(NO ₃) ₂](NO ₃)(H ₂ O).....	29
Figura 13. Ejemplo de espectro de excitación y emisión de terbio(III) (J=3,4,5,6) [71].....	40
Figura 14. Estructura de [TbL(NO ₃) ₂](NO ₃)(H ₂ O).....	43
Figura 15. (A) Imágenes SEM de películas TPU/Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O; (B) “Mapping” de terbio(III).....	46

Figura 16. (A) Imágenes SEM de películas TPU/[TbL(NO ₃) ₂](NO ₃)H ₂ O; (B) “Mapping” de terbio(III).....	47
Figura 17. (A) Imágenes SEM de películas TPU/TbCl ₃ ·6H ₂ O; (B) “Mapping” de terbio(III).....	48
Figura 18. Análisis elemental puntual por EDXS de película TPU/TbCl ₃ ·6H ₂ O.....	48
Figura 19. Espectro infrarrojo de TPU.....	50
Figura 20. Espectro infrarrojo de película TPU (negro), película N-1 (azul), película N-5 (rojo), película N-10 (verde) y Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (línea segmentada).....	51
Figura 21. Espectro infrarrojo de película TPU (negro), película CN6-1 (azul), película CN6-5 (rojo), película CN6-10 (verde) y [TbL(NO ₃) ₂](NO ₃)(H ₂ O) (línea segmentada).....	53
Figura 22. Esquema de la esfera de coordinación de (A) Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O.....	54
Figura 23. Espectro Raman de película TPU (negro), película N-5 (rojo) y Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (azul).....	55
Figura 24. Espectro Raman de película TPU (negro), película CN6-5 (rojo) y [TbL(NO ₃) ₂](NO ₃)(H ₂ O) (azul).....	56
Figura 25. Curva termogravimétrica (línea sólida) y primera derivada DTG (línea segmentada) de (A) TPU; (B) Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O; (C) [TbL(NO ₃) ₂](NO ₃)(H ₂ O).....	58
Figura 26. Análisis termogravimétrico de TPU (negro), N-1 (azul), N-10 (verde) y Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (línea segmentada); DTG en zona ampliada.....	60
Figura 27. Formación de isocianurato a partir de poliuretano [86].....	62
Figura 28. Análisis termogravimétrico de TPU (negro), CN6-1 (azul), CN6-10 (verde) y [TbL(NO ₃) ₂](NO ₃)(H ₂ O) (línea segmentada); DTG en zona ampliada...62	62

Figura 29. Curva DSC del TPU (Inserto: Primera derivada de la curva de calentamiento).....	65
Figura 30. (A) Curvas DSC de TPU (negro), película N-5 (rojo) y película CN6-5 (azul); (B) Primera derivada de la curva de calentamiento entre -90 y -10°C....	67
Figura 31. Módulo de pérdida dieléctrica en función de la temperatura de (A) TPU, (B) N-5 y (C) CN6-5, a distintas frecuencias.....	70
Figura 32. Módulo de pérdida normalizado ($M''/M''_{\text{máx}}$) en función de la frecuencia, de (A) TPU, (B) N-5 y (C) CN6-5, a distintas temperaturas.....	72
Figura 33. Módulo normalizado a 30°C de TPU (negro), N-5 (rojo) y CN6-5 (azul).....	74
Figura 34. Esquema de relajación α y β en película N-5.....	74
Figura 35. (A) E' y (B) E'' de TPU (negro), N-5 (rojo) y CN6-5 (azul).....	76
Figura 36. Espectro de excitación de N-1 (azul), N-5 (rojo) y N-10 (verde) ($\lambda_{\text{em}} = 542 \text{ nm}$).....	79
Figura 37. (A) Espectro de emisión de TPU; (B) Espectro de emisión de película N-1 (azul), N-5 (rojo) y N-10 (verde). ($\lambda_{\text{exc}}=320 \text{ nm}$).....	81
Figura 38. Espectro de excitación de CN6-1 (azul), CN6-5 (rojo) y CN6-10 (verde) ($\lambda_{\text{em}} = 542 \text{ nm}$).....	82
Figura 39. (A) Espectro de emisión de TPU; (B) Espectro de emisión de película CN6-1 (azul), CN6-5 (rojo) y CN6-10 (verde) ($\lambda_{\text{exc}}=320 \text{ nm}$).....	82
Figura 40. Curvas de decaimiento de (A) N-1 (azul), N-5 (rojo), N-10 (verde); (B) CN6-1 (azul), CN6-5 (rojo), CN6-10 (verde); ajuste exponencial en negro.....	87
Figura 41. Estructura de $[\text{TbL}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$	103

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Estructura electrónica de los iones Ln^{III} [8].....	4
Tabla 2. Transiciones emisivas del ion Tb^{III} y niveles de energía [26].....	11
Tabla 3. Compuestos de terbio(III) para la elaboración de los materiales.....	31
Tabla 4. Parámetros termodinámicos de solubilidad (δ).....	32
Tabla 5. Información de los compuestos de Tb^{III} para la preparación de las soluciones madre.....	33
Tabla 6. Porcentaje de Tb^{III} en las películas y la respectiva alícuota de solución madre.....	34
Tabla 7. Rango de integración de la banda azul y verde.....	41
Tabla 8. Composición de las películas TPU/ Tb^{III}	45
Tabla 9. Bandas características FTIR de TPU.....	50
Tabla 10. Temperatura de transiciones de fase en películas basadas en TPU y Tb^{III}	67
Tabla 11. Resumen de parámetros del análisis tDMA.....	78
Tabla 12. Transiciones 4f-4f del espectro de excitación de las películas dopadas.....	80
Tabla 13. Intensidad de las bandas azul y verde de los materiales elaborados...84	
Tabla 14. Rendimiento cuántico de las películas basadas en TPU y iones Tb^{III} ..85	
Tabla 15. Razón G/B de películas basadas en TPU y Tb^{III}	86
Tabla 16. Tiempo de decaimiento de luminiscencia de las películas dopadas..87	
Tabla 17. Información de refinamiento de estructura de $[\text{TbL}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$	102
Tabla 18. Parámetros de geometría (distancias y ángulos) de $[\text{TbL}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$	103
Tabla 19. Geometría de puentes de hidrógeno en $[\text{TbL}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$	104

RESUMEN

En este trabajo se prepararon nuevos materiales elastoméricos en base de poliuretano termoplástico (TPU) y especies de terbio(III) para estudiar sus propiedades ópticas, dieléctricas y dinamo-mecánicas. Se utilizaron dos compuestos de terbio(III), una sal de nitrato comercial, y se sintetizó y caracterizó un compuesto de coordinación de fórmula $[\text{TbL}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$, donde L corresponde a un ligando macrocíclico hexaaza derivado de 2,6-piridindicarboxialdehído y etilendiamina. Los materiales poliméricos dopados fueron elaborados mediante el método en solución obteniendo películas, cuya homogeneidad se verificó mediante SEM-EDX. La espectroscopia FT-IR y DSC evidenciaron la existencia de interacciones entre el nitrato de terbio(III) y los grupos uretano del TPU, produciéndose un entrecruzamiento parcial del polímero. Además, esto se corroboró mediante análisis térmico dieléctrico debido a los cambios en las transiciones α y la aparición de transiciones β . El ensayo dinamomecánico de las películas conteniendo nitrato de terbio(III) arrojó un cambio percibido como un desplazamiento en la transición vítrea de -61 hasta -55 °C. No obstante, las películas dopadas con $[\text{TbL}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ no mostraron cambios significativos en las propiedades del TPU. Por otra parte, el rendimiento cuántico de los compuestos de terbio(III) no se vio afectado significativamente por la matriz. Finalmente, se pudo establecer que las películas basadas en nitrato de terbio(III) presentan un mayor tiempo de vida de luminiscencia en comparación con las películas derivadas del complejo sintetizado.

ABSTRACT

In this thesis, new elastomeric materials have been developed based on thermoplastic polyurethane (TPU) and terbium(III) species, with the aim to analyze their optical, dielectric and dynamic mechanical properties. Two terbium(III) species were used, commercially available nitrate salt, and also a coordination compound was synthesized, of formula $[\text{TbL}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$, being L an hexadentate macrocyclic ligand derived from 2,6-pyridinedicarboxialdehyde and ethylenediamine. The doped-polymeric materials were prepared from solutions obtaining homogenous films, as evidenced by SEM-EDXS. FTIR spectroscopy and DSC proved the presence of terbium(III)-TPU interactions through the urethane groups, producing a partial crosslinking of the polymer. Furthermore, this was corroborated by dielectric thermal analysis, due to the modifications of the α transitions and the presence of β transitions. Dynamic mechanical analysis of the films with terbium(III) nitrate, shows a shift in the vitreous transition from -61 to -55 °C. However, the films doped with $[\text{TbL}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ did not show significant changes from the TPU properties. On the other hand, the quantum yields of the terbium(III) compounds were not affected by the matrix. Finally, the films doped with terbium(III) nitrate shows higher luminescent lifetime in comparison with the ones doped with the synthesized complex.

1. INTRODUCCIÓN

Debido al rápido avance tecnológico, en ciencia de los materiales existe un desafío por desarrollar nuevos materiales luminiscentes que sirvan de componentes o piezas en dispositivos electrónicos, como pantallas y LEDs. En esta área de nuevos materiales, los lantánidos destacan, ya que tienen propiedades ópticas particulares; éstos emiten en longitudes de onda específicas, y algunos lantánidos emiten en el rango visible, lo que vuelve aún más atractivo su uso (Figura 1 [1]).

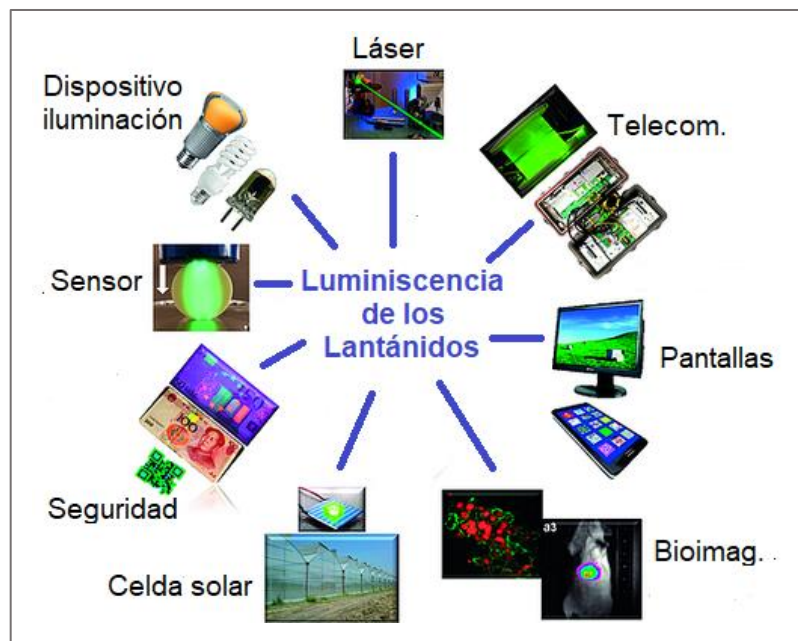


Figura 1. Aplicaciones de la luminiscencia de los lantánidos [1].

En los últimos años ha habido un aumento en las publicaciones científicas acerca del estudio de las propiedades luminiscentes de materiales basados en lantánidos, enfatizando los estudios sobre cómo se puede incrementar la intensidad de la emisión de estos iones [2–4]. Dentro de las características finales, se busca elaborar materiales que sean flexibles y ligeros, de acuerdo con las demandas actuales, y además presenten luminiscencia. Una alternativa es el uso de polímeros, en especial el uso de elastómeros termoplásticos dopados con especies de iones lantánidos, ya que cumplen las características mencionadas y son fáciles de procesar.

En este trabajo de tesis se estudiaron las propiedades de nuevos materiales, basados en un elastómero termoplástico (TPU) e iones terbio(III); tanto las propiedades ópticas de los iones terbio(III) como las propiedades intrínsecas de la matriz polimérica.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. LOS LANTÁNIDOS

Los lantánidos o lantanoides (Ln) son 14 elementos de origen natural, que pertenecen a la primera serie de transición interna y corresponden a los elementos desde el cerio Ce ($Z=58$) hasta el lutecio Lu ($Z=71$). Estos elementos pertenecen al grupo de tierras raras, junto con el lantano, escandio e itrio, lo cual los posiciona en el grupo IIIB de la tabla periódica.

2.1.1. Características generales de los lantánidos

Los lantánidos comúnmente se encuentran como especies trivalentes (Ln^{III}), aunque existen también divalentes (Ln^{II}) y tetravalentes (Ln^{IV}), pero éstos son menos estables [5,6]. Los iones trivalentes actúan como ácidos duros según la Teoría ADBD de Pearson, teniendo gran afinidad por átomos electronegativos como oxígeno y nitrógeno. Además, los lantánidos trivalentes poseen elevados números de coordinación; sus compuestos frecuentemente presentan sobre seis átomos dadores en la primera esfera de coordinación [7].

En la siguiente tabla se presenta la configuración electrónica y el estado fundamental de los iones Ln^{III}:

Tabla 1. Estructura electrónica de los iones Ln^{III} [8].

Elemento	Ln _Z	Configuración electrónica Ln ^{III}	Estado fundamental Ln ^{III}
Cerio	Ce ₅₈	[Xe]4f ¹	² F _{5/2}
Praseodimio	Pr ₅₉	[Xe]4f ²	³ H ₄
Neodimio	Nd ₆₀	[Xe]4f ³	⁴ I _{9/2}
Prometio	Pm ₆₁	[Xe]4f ⁴	⁵ I ₄
Samario	Sm ₆₂	[Xe]4f ⁵	⁶ H _{5/2}
Europio	Eu ₆₃	[Xe]4f ⁶	⁷ F ₀
Gadolinio	Gd ₆₄	[Xe]4f ⁷	⁸ S _{7/2}
Terbio	Tb ₆₅	[Xe]4f ⁸	⁷ F ₆
Disprosio	Dy ₆₆	[Xe]4f ⁹	⁶ H _{15/2}
Holmio	Ho ₆₇	[Xe]4f ¹⁰	⁵ I ₈
Erbio	Er ₆₈	[Xe]4f ¹¹	⁴ I _{15/2}
Tulio	Tm ₆₉	[Xe]4f ¹²	³ H ₆
Iterbio	Yb ₇₀	[Xe]4f ¹³	² F _{7/2}
Lutecio	Lu ₇₁	[Xe]4f ¹⁴	¹ S ₀

Como se puede ver en la Tabla 1, los cationes lantánidos trivalentes tienen configuración electrónica 4f¹⁻¹⁴. Es importante destacar que los electrones de valencia de los cationes Ln^{III} no participan en la formación de enlaces, ya que los orbitales 4f se encuentran próximos al núcleo atómico en comparación con los

orbitales 5s, 5p y 6s (ver Figura 2 [9]). Asimismo, aunque poseen distinto número de electrones en la capa 4f (1-14), presentan reactividad química similar.

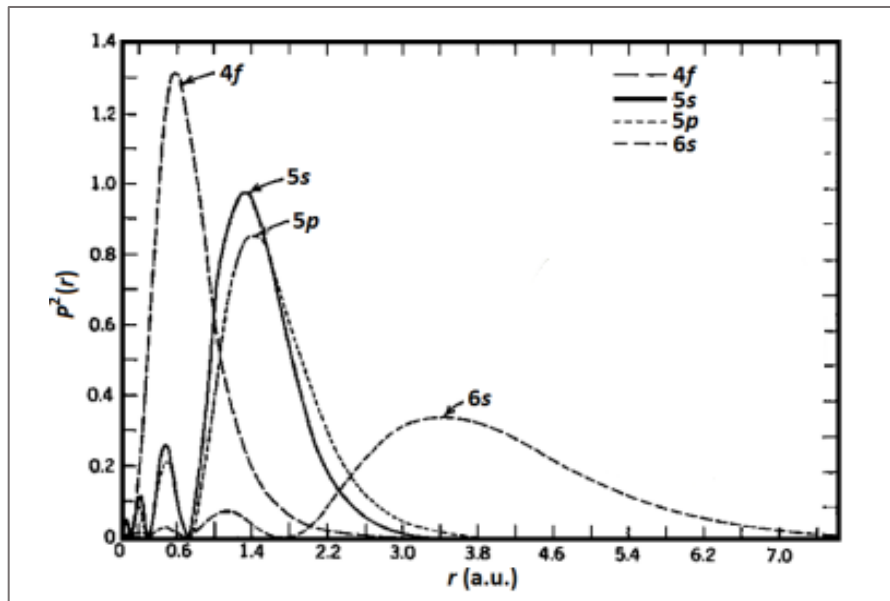


Figura 2. Densidad de probabilidad del radio de orbitales de los lantánidos [9].

Dentro de sus propiedades, la luminiscencia es una de las más atractivas, ya que sus espectros de emisión son característicos para cada elemento. Además, los espectros no se ven influenciados en gran manera por el entorno químico, debido al carácter interno de la capa 4f. Su luminiscencia los ha posicionado como elementos indispensables en pantallas, tintas de seguridad, sensores y dispositivos LED [10].

Para comprender su potencial uso es imprescindible conocer la foto-física detrás de las propiedades ópticas de los lantánidos, y cómo se origina su luminiscencia.

2.1.2. Propiedades ópticas de los lantánidos

Los electrones 4f de los iones lantánidos pueden interactuar con la radiación electromagnética y ser excitados desde el estado fundamental hasta los estados excitados emisivos.

Existen tres mecanismos para que una transición entre dos estados electrónicos se lleve a cabo: dipolo eléctrico (DE), dipolo magnético (DM) y cuadrupolo eléctrico (CE). La regla de selección de Laporte implica que no puede ocurrir una transición DE entre dos estados electrónicos de igual paridad espacial, por lo tanto, las transiciones 4f-4f se encuentran prohibidas para un mecanismo DE. Sin embargo, cuando el ion lantánido es afectado por el campo de un ligando, se generan interacciones no-centrosimétricas que provocan la mezcla de estados electrónicos de distinta paridad. De esta forma, las transiciones DE se vuelven parcialmente permitidas, siendo inducidas por la presencia del ligando. Por otra parte, las transiciones DM son permitidas por la regla de selección de Laporte y no son influenciadas por el campo del ligando.

Por último, las transiciones CE son permitidas por paridad, sin embargo, son muy débiles [11].

Dado que las transiciones DE son parcialmente permitidas, y las transiciones DM y CE son relativamente poco intensas, el valor del coeficiente de absortividad molar de un ion lantánido(III) suele estar en el orden de 1 a 10 $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [12]. Debido a la baja absorción, los iones lantánidos presentan baja emisión, en comparación con compuestos orgánicos fluorescentes.

Para contrarrestar la baja absorción de los iones Ln^{III} , existe un mecanismo de sensibilización de la luminiscencia denominado “efecto antena”, en el cual la intensidad de la emisión se ve incrementada por la absorción de un ligando con elevado coeficiente de absorción molar (“antena”), y la posterior transferencia de energía al centro metálico [13]. Este fenómeno se explica mediante el diagrama de Jablonski, mostrado en el esquema en la Figura 3 [14]). En primer lugar, el ligando es excitado, poblando los estados singletes de mayor energía ($S_0 \rightarrow S_n$). Dentro de los procesos descritos, un proceso no radiativo de interés es el cruce entre sistemas (ISC, del inglés *intersystem crossing*), donde el primer estado singlete excitado cambia de multiplicidad al estado triplete excitado T_1 . Desde este estado puede ocurrir la transferencia de energía (ET, del inglés *energy transfer*) para poblar los niveles excitados emisivos del centro lantánido y, finalmente, producir la luminiscencia por decaimiento a los estados

fundamentales del ion. Se ha informado en la literatura que ligandos con grupos dadores de electrones y grupos cromóforos (sistemas conjugados, anillos y/o insaturaciones) actúan como buenos “antenas” [15–17].

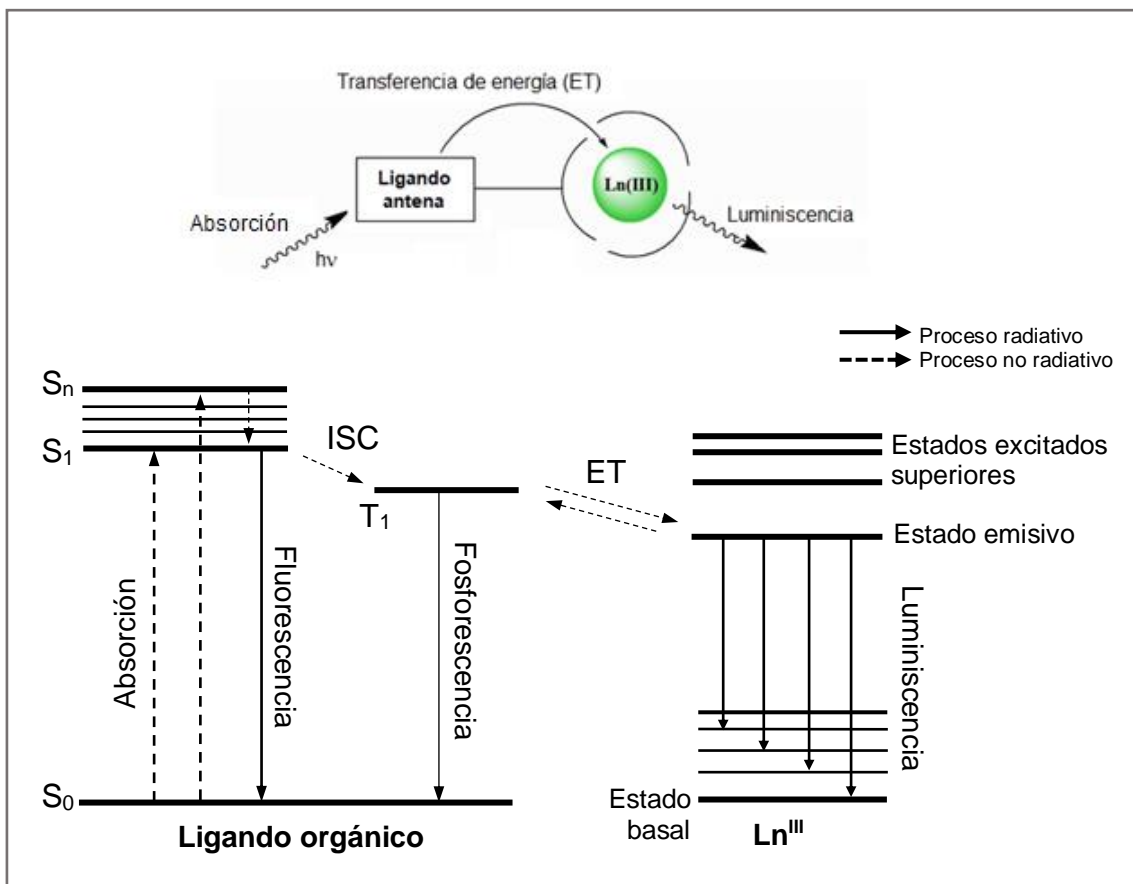


Figura 3. Diagrama de Jablonski del sistema Ligando-Ln^{III} y esquema del efecto antena [14].

Respecto a la luminiscencia, los iones lantánidos presentan espectros de emisión característicos, donde cada banda se asigna a una transición electrónica DM, DE, CE o bien, una mezcla de mecanismos [18]. En general, las bandas de emisión son estrechas, y se debe a que el reordenamiento interno no tiene incidencia significativa en el enlace Ln^{III}-ligando, ya que los electrones 4f no

participan en la formación de enlaces. La diferencia de las bandas de emisión de los iones lantánidos con los de una molécula orgánica está en que la excitación del sistema orgánico usualmente alarga los enlaces covalentes y, además, provoca un acoplamiento del nivel excitado con los niveles de vibración, generando bandas de fluorescencia mucho más anchas [19].

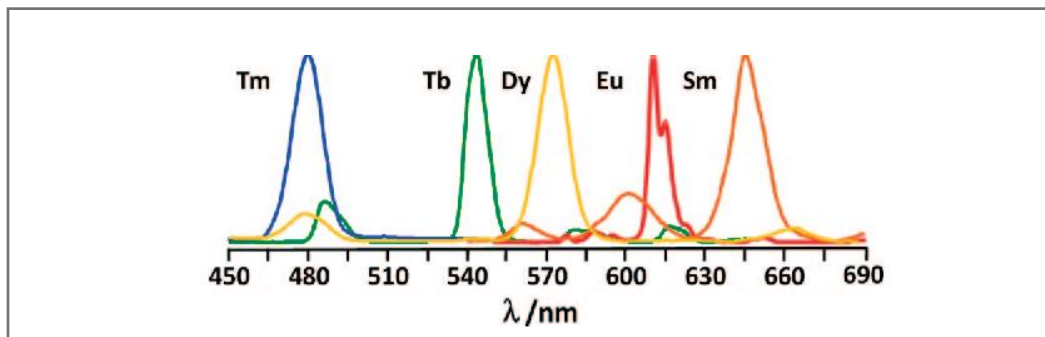


Figura 4. Espectro de emisión de lantánidos en la región visible [20].

Dentro de los iones lantánidos se encuentra un grupo que emite en el rango visible (ver Figura 4 [20]). De éstos, uno de los más renombrados es el terbio(III) (Tb^{III}), ya que su emisión se compone principalmente de una banda intensa en el color verde, y otra banda menos intensa en el color azul. Las propiedades ópticas de compuestos de terbio(III) resultan apropiadas para, por ejemplo, componer luz verde y azul en nuevos dispositivos LED, ya que los actuales están basados en semiconductores, y requieren de una brecha energética muy grande para emitir radiación cercana al azul [21]. Otras aplicaciones se describirán luego.

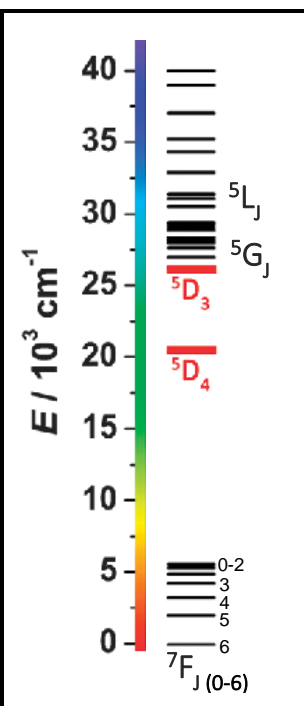
2.1.3. Terbio(III) y su luminiscencia

El elemento Terbio fue descubierto por C. G. Mosander en 1842, luego de caracterizar muestras de óxidos encontradas en una localidad minera de Itterby, Suecia [22]. Fue el tercer elemento lantánido en ser identificado, después de erbio y cerio. Como catión trivalente (Tb^{III}) forma compuestos de elevado número de coordinación (usualmente mayor a 6 y hasta 12 átomos en su primera esfera de coordinación).

En los años '80, se estudiaba principalmente el uso de compuestos de terbio(III) para identificar sitios de unión de proteínas a través de su luminiscencia [23]. Durante las siguientes décadas, el terbio(III) y sus compuestos han estado presentes en la cadena productiva de componentes electrónicos, ya que se ha empleado en el dopaje de materiales en dispositivos de estado sólido, como el fluoruro de calcio, tungstato de calcio y molibdato de estroncio, y también en el dopaje de otros materiales para elaborar dispositivos luminiscentes. Por ejemplo, el óxido de terbio (Tb_2O_3) se ha utilizado en los tubos luminiscentes verdes de los televisores a color, y el borato de sodio dopado con terbio(III) se ha empleado como láser verde [24]. Respecto a sus propiedades ópticas, en la Tabla 2 se muestran las transiciones electrónicas emisivas y sus respectivas energías [25]:

Tabla 2. Transiciones emisivas del ion Tb^{III} y niveles de energía [26].

Transición	Longitud de onda (nm)	Frecuencia (cm ⁻¹)
⁵ D ₄ → ⁷ F ₆	485-500	20628-20000
⁵ D ₄ → ⁷ F ₅	540-555	18518-18018
⁵ D ₄ → ⁷ F ₄	580-595	17241-16806
⁵ D ₄ → ⁷ F ₃	615-625	16260-16000
⁵ D ₄ → ⁷ F ₂	645-655	15503-15267
⁵ D ₄ → ⁷ F ₁	665-670	15037-14925
⁵ D ₄ → ⁷ F ₀	675-680	14814-14705
⁵ D ₃ → ⁷ F ₅	410-415	24390-24096
⁵ D ₃ → ⁷ F ₄	430-440	23255-22727
⁵ D ₃ → ⁷ F ₃	455-465	21978-21505



The figure shows an energy level diagram for Tb^{III}. The vertical axis represents energy in units of 10³ cm⁻¹, ranging from 0 to 40. The ground state is ⁷F_{J(0-6)}. Excited states include ⁵D₄ (at ~18-20), ⁵D₃ (at ~22-24), ⁵G_J (at ~28-30), and ⁵L_J (at ~35-40). The transitions listed in the table correspond to the energy differences between these levels.

La transición que opera por el mecanismo DE es ⁵D₄ → ⁷F₆, siendo denominada “banda azul” en la literatura, por emitir en ese rango de color. Esta es la banda que más varía en intensidad entre los compuestos de Tb^{III}, ya que es sensible al campo del ligando. En cambio, la transición ⁵D₄ → ⁷F₅, que da origen a la denominada “banda verde”, opera por el mecanismo DM, y la intensidad de dicha banda no se ve influenciada por el campo cristalino del ligando [27], como se mencionó anteriormente.

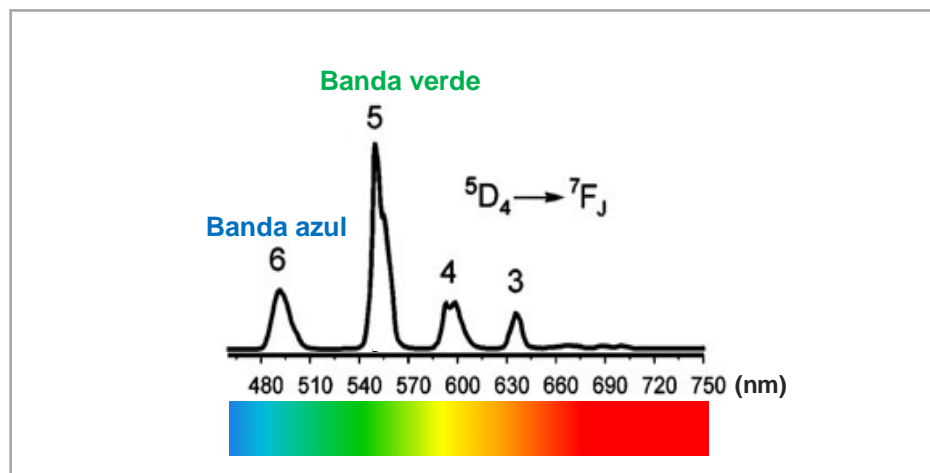


Figura 5. Espectro de emisión simulado del ion Tb^{III} (J=3,4,5,6).

En la Figura 5 se presenta la simulación de un espectro de emisión de terbio(III) con las cuatro bandas usualmente más intensas, destacando la “banda azul” y la “banda verde”. Al integrar ambas bandas se puede determinar la razón de intensidades G/B (del inglés, *Green/Blue*), la cual describe la simetría local del ion terbio(III), y también la naturaleza covalente/iónica de los enlaces entre el catión Tb^{III} y los ligandos [28]. Este parámetro es útil para comparar la emisión entre compuestos de terbio(III) de estructuras similares, o bien, para estudiar la luminiscencia de un mismo compuesto bajo diferentes condiciones. Se ha informado que el incremento del valor de I_G/I_B (G/B) indica un aumento de la simetría local del terbio(III), y también que las interacciones Tb^{III}-L tienen un carácter más covalente [29].

Es importante destacar que todas las transiciones que se encuentran en la Tabla 2 están dentro del rango del espectro visible. Por esta característica, el Tb^{III} es empleado en el desarrollo de láseres de luz verde [30], como también un componente para constituir la luz blanca en dispositivos de iluminación [31, 32], y como amplificador de la señal en fibra óptica [33].

Una forma de aprovechar y/o potenciar las propiedades luminiscentes de sales o compuestos de coordinación de iones lantánidos(III), es la adición de éstos en un sistema sólido, para generar un nuevo material con propiedades ópticas [34, 35]. Esto se vuelve necesario desde una perspectiva tecnológica, ya que los compuestos de lantánidos suelen ser sensibles a las condiciones ambientales, y la inserción dentro de una matriz sólida puede mejorar la resistencia a dichos factores, y también permitiría abarcar una mayor dimensión, en comparación con el compuesto puro en forma de cristales o polvo.

2.2. MATERIALES LUMINISCENTES EN BASE DE IONES LANTÁNIDOS(III) Y POLÍMEROS

2.2.1. Primeros materiales basados en iones lantánidos(III) y polímeros

La elaboración de materiales basados en polímeros y iones lantánidos(III) se remonta a la década de los '60. Los primeros materiales en ser investigados fueron elaborados en base de poli(metilmetacrilato) (PMMA) y complejos de Tb^{III} o Eu^{III}, y en dicha época el estudio de su luminiscencia estaba enfocado en su aplicación como láser verde o rojo, respectivamente [36]. Durante las siguientes décadas se publicaron patentes de elaboración de materiales también basados en polímeros y iones lantánidos(III) como, por ejemplo, materiales basados en PMMA y Nd^{III} aplicado como láser [37], o también amplificadores de señal de fibra óptica basados en PMMA y iones trivalentes de iterbio, neodimio, europio, terbio, gadolinio, y principalmente erbio [38–41].

Debido al gran avance tecnológico de los últimos años, actualmente la elaboración de esta clase de materiales se ha enfocado en el ámbito de los dispositivos LEDs y amplificadores ópticos para mejorar la eficiencia de las telecomunicaciones. Además, hoy en día hay una amplia gama de polímeros sintéticos de tipo comercial, destacando aquellos polímeros que contienen

átomos de oxígeno y nitrógeno en su estructura, ya que podrían coordinar iones Ln^{III} y afectar las propiedades ópticas del material final.

2.2.2. Propiedades ópticas de materiales basados en polímeros y iones Ln^{III}

Considerando que la mayoría de las publicaciones relacionadas con materiales basados en polímeros y iones Tb^{III} es de materiales basados en PMMA, Bünzli describe una serie de factores que afectan las propiedades ópticas de iones lantánidos(III) en esta matriz polimérica [19]:

- A menor concentración de los centros Ln^{III} en la matriz polimérica, mayor es la intensidad de la emisión.
- Las interacciones con la matriz polimérica pueden afectar la simetría del entorno de coordinación del ion lantánido(III) y aumentar la intensidad de luminiscencia.
- En algunos casos, el polímero actúa como antena, aumentando la intensidad de la emisión del ion lantánido(III).

Estos efectos se evidencian en otras investigaciones. Por ejemplo, en el trabajo de De la Cruz y colaboradores [42] se ha informado un material de matriz híbrida PMMA/SiO₂ y terbio(III), en el cual la intensidad de la emisión aumenta al incrementar la concentración de terbio(III) en la matriz. No obstante, existe una concentración crítica sobre la cual disminuye la intensidad, esto debido a que las

interacciones del tipo Tb^{III} - Tb^{III} generan el apagamiento de la emisión (“*quenching*”). De igual forma, en el trabajo de Zhang y colaboradores [43] se da cuenta del mismo efecto de la concentración en la intensidad de emisión hasta un valor crítico. En este último trabajo los autores también informan que, al adicionar el compuesto de terbio(III) a la matriz de PMMA, la emisión de los centros de Tb^{III} se ve incrementada en comparación con la emisión del compuesto puro.

Si bien en la literatura existe una vasta investigación sobre materiales basados en PMMA con contenido de terbio(III), debido a las buenas propiedades ópticas y transparencia de dicho polímero, las demandas actuales requieren materiales que aporten flexibilidad a los aparatos electrónicos.

Entre las alternativas de preparación de materiales con contenido de Ln^{III} que toman relevancia tecnológica son aquellos basados en el uso de polímeros sintéticos elastoméricos [44, 45]. Esto se debe a que los materiales obtenidos no solo podrían presentar propiedades luminiscentes, sino también modificar y/o potenciar las propiedades del polímero. Además, su baja densidad favorecería obtener materiales ligeros y flexibles, en comparación con materiales basados en vidrios, aleaciones y otros polímeros sintéticos. Dentro de los polímeros elastoméricos también se encuentran los termoplásticos (TPEs), los cuales

pueden ser reciclados y procesados al someterse a altas temperaturas, y cuyo control de calidad de los productos terminados es fácil y económico [46].

Un TPE ampliamente utilizado es el poliuretano, el cual que no ha sido estudiado como matriz para generar materiales luminiscentes con compuestos de terbio(III). Dadas sus características, es una alternativa apropiada para el desarrollo de nuevos materiales luminiscentes y flexibles. En el siguiente capítulo se describe el poliuretano, su estructura y propiedades.

2.3. POLIURETANO TERMOPLÁSTICO Y SUS PROPIEDADES

2.3.1. Poliuretano termoplástico (TPU)

El poliuretano termoplástico es un polímero lineal que se sintetiza a partir de dos monómeros bifuncionales: un diol y un diisocianato, mediante una reacción de polimerización en etapas, sin eliminación de moléculas pequeñas [47]. Fue sintetizado por primera vez en 1937, y hoy en día se investiga el uso de poliuretanos termoplásticos en adhesivos y revestimientos [48, 49], y como material radiopaco en instrumentos biomédicos [50].

Su estructura base se muestra en la Figura 6A. El poliuretano termoplástico posee segmentos rígidos aportados por los grupos uretano y R_1 , y segmentos flexibles aportados por las cadenas lineales tipo poliéter (R_2).

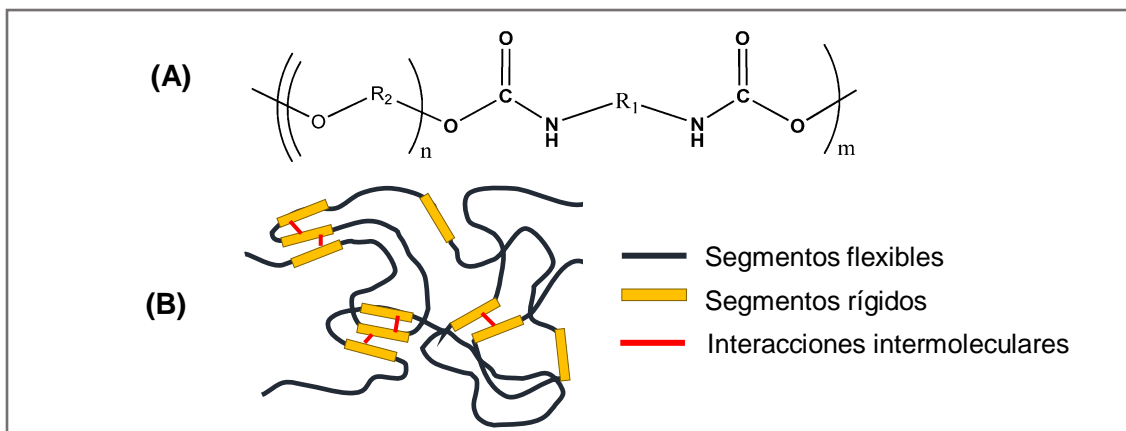


Figura 6. (A) Esquema del poliuretano; (B) Segmentos del poliuretano termoplástico.

Ambos tipos de segmentos generan un ordenamiento semicristalino (ver Figura 6B). Los segmentos rígidos pueden formar dominios cristalinos reticulados por interacciones entre las cadenas (i.e. enlaces de hidrógeno), mientras que los segmentos flexibles constituyen principalmente los dominios amorfos.

Una ventaja de los poliuretanos es su versatilidad y que su estructura puede ser ajustada o diseñada a gusto, como materiales “a la carta” o “*custom made materials*” para un propósito específico. Por ejemplo, BASF produce una serie de poliuretanos lineales llamada “Elastollan” (ver Figura 7 [51]). Son poliuretanos de heterocadena (diol de cadena larga y corta) obtenidos por reacción en etapas. Las propiedades de cada poliuretano dependen de la naturaleza de los monómeros, las condiciones de reacción y la proporción entre los reactivos.

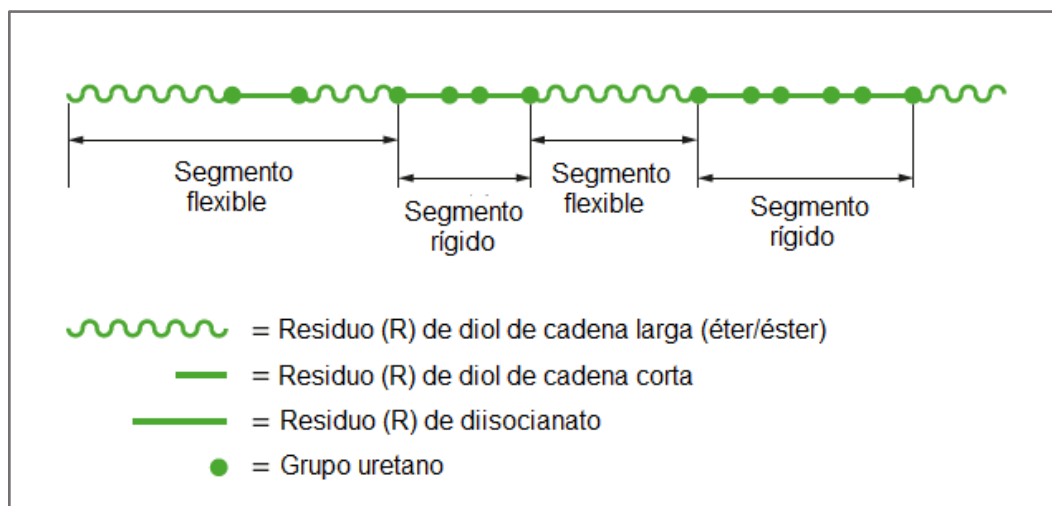


Figura 7. Esquema de la estructura del TPU Elastollan [51].

El principal atractivo de este elastómero termoplástico es su contenido de átomos de oxígeno y nitrógeno, ya que los pares de electrones libres de dichos átomos podrían coordinar los cationes Tb^{III} (Figura 8). Las interacciones presentes y los segmentos involucrados definirán las propiedades finales del material, y estudiarlas permite diseñar y elaborar nuevos materiales luminiscentes con las características deseadas. Para visualizar y estimar dichas interacciones de forma íntegra se pueden aprovechar las propiedades del centro metálico y de la matriz.

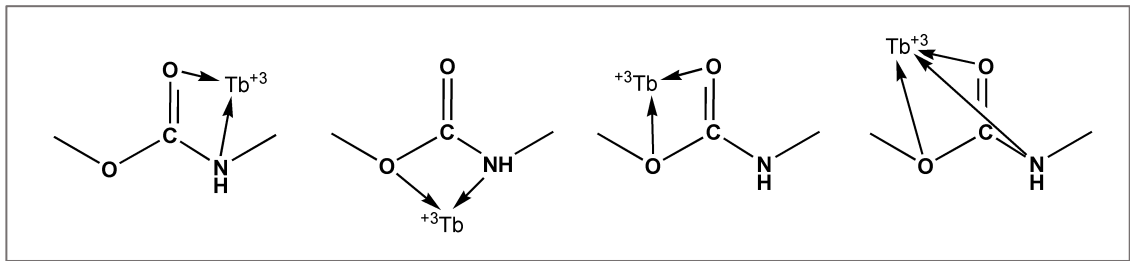


Figura 8. Posible coordinación de iones Tb^{III} con cada grupo uretano.

Respecto a las propiedades del centro metálico, ya se mencionaron algunos de los efectos que podría tener la matriz sobre la luminiscencia del Tb^{III} . Entonces, se vuelve necesario estudiar las propiedades de los elastómeros, y cómo se verían modificadas al adicionar un catión lantánido trivalente como el ion terbio(III).

2.3.2. Propiedades del poliuretano

Los TPUs son polímeros constituidos por cadenas lineales que, debido a interacciones de enlaces de hidrógeno, pueden formar dominios semi-cristalinos. Además, la presencia de segmentos flexibles favorece la formación de dominios amorfos. La presencia ambos dominios en el polímero imparte al material un “entrecruzamiento físico” que favorece que el TPU presente propiedades elastoméricas. Asimismo, a diferencia de los cauchos, los TPUs están conformados por cadenas poliméricas no entrecruzadas entre ellas por enlaces covalentes. Esto permite que los TPUs sean polímeros que pueden ser disueltos en solventes apropiados. Generalmente, los TPUs presentan un comportamiento viscoelástico a temperatura ambiente (25°C), la que es superior a su (T_g) e inferior a su temperatura de fusión (T_m) [52].

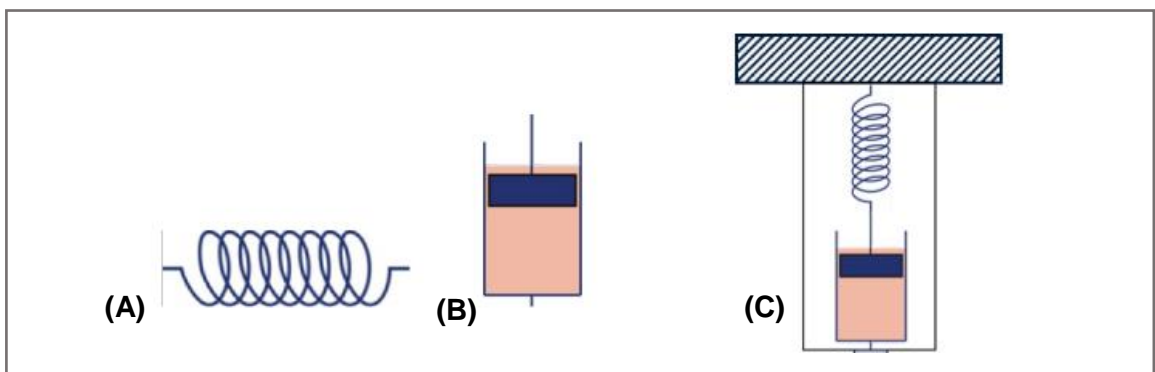


Figura 9. (A) comportamiento elástico descrito por muelle o resorte;
(B) comportamiento líquido viscoso descrito por émbolo o pistón;
(C) comportamiento viscoelástico descrito por Elemento de Maxwell.

El comportamiento viscoelástico implica que, ante una tensión, el polímero presenta comportamiento dual en el tiempo. Es decir, se comporta simultáneamente como un sólido elástico, regido por la ley de Hooke (Figura 9A), y como un líquido viscoso, regido por la Ley de Newton (Figura 9B). El comportamiento viscoelástico se describe mediante el Elemento de Maxwell que combina ambos modelos en serie (Figura 9C) [53].

Las propiedades viscoelásticas de los elastómeros están relacionadas con su estructura molecular y con los movimientos moleculares presentes al someter el material a un estrés. Una técnica utilizada para estudiar dichos movimientos es el análisis térmico dinamo-mecánico (tDMA). Consiste en la aplicación de un esfuerzo mecánico oscilante en función del tiempo (Figura 10) y permite obtener el módulo complejo (E^*), compuesto por el módulo de almacenamiento (E') y el módulo de pérdida (E'') de un elastómero en función de la temperatura. Como consecuencia, las cadenas elongadas son reticuladas reversiblemente mediante enlaces de hidrógeno. Al interrumpir la formación de enlaces de hidrógeno, las propiedades dinamo-mecánicas y el módulo elástico se ven afectados [54].

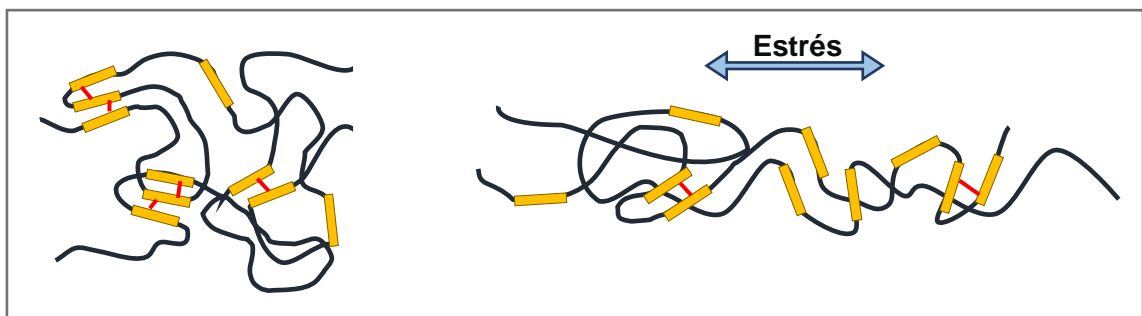


Figura 10. Representación de TPU sometido a un estrés mecánico.

Otra técnica utilizada para estudiar los movimientos de las cadenas elastoméricas es el análisis térmico dieléctrico (también conocido como espectroscopia dieléctrica). Consiste en evaluar la interacción de un campo eléctrico oscilante con el momento dipolar eléctrico del material (permitividad). Producto de esta interacción, existen mecanismos de relajación debido a la reorientación de los dipolos permanentes de los enlaces [55].

Entendiendo que los polímeros son macromoléculas dinámicas, puede haber distintos modos de relajación. Cuando el modo de relajación está relacionado al movimiento segmental de la cadena principal, se denomina relajación alfa (α), y representa la transición vítrea característica del elastómero. En cambio, si un modo de relajación es de carácter local se denomina relajación beta (β) o gama (γ), y se observan cuando hay cambios en los dipolos de los grupos funcionales. Entendiendo las dimensiones y los tiempos de respuesta, se requiere mayor energía térmica para producir una transición vítrea en comparación con la respuesta de un grupo funcional [56]. Al estudiar estas relajaciones en función de la frecuencia y de la temperatura, es posible determinar la naturaleza y tipo de movimiento molecular presente [55].

Respecto a las propiedades dinamo-mecánicas y dieléctricas, los iones terbio(III) podrían tener los siguientes efectos en la matriz de TPU:

- Corrimiento de la T_g , indicando un cambio en las interacciones entre las cadenas del polímero [57].
- Impedimento de la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares [54], [58] (ver Figura 11 [59]).
- Cambio en la velocidad de los procesos de relajación molecular por modificación del entorno químico de los grupos polares [47].

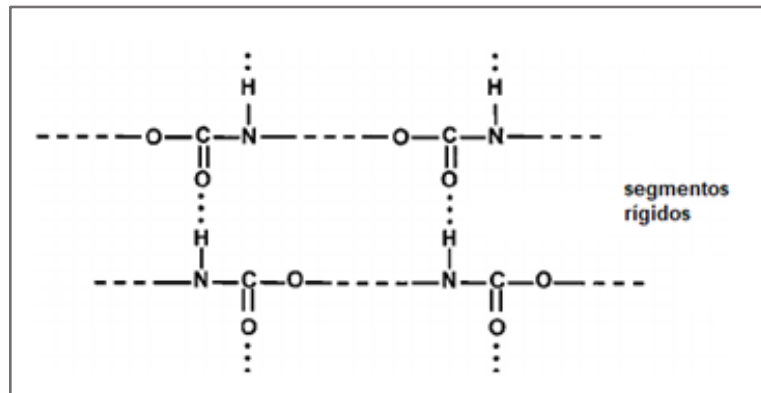


Figura 11. Esquema de la interacción por puentes de hidrógeno entre las cadenas de poliuretano [59].

Se han informado cambios en la estructura y comportamiento viscoelástico del poliuretano, producto de la adición de nanomateriales orgánicos o especies inorgánicas [60–62]. Por ejemplo, se ha informado que la adición de nanotubos de carbono u óxido de grafeno impide la formación de enlaces de hidrógeno, aumentando la movilidad de las cadenas [57, 58]. Esto se evidencia, además, en el desplazamiento de la T_g del polímero. También se ha informado que compuestos de cromo(III) inducen entrecruzamiento físico, por la formación de

enlaces de coordinación entre el catión metálico y los grupos uretano del polímero, afectando la movilidad de las cadenas [63].

2.3.3. Métodos de preparación de materiales basados en TPU

Respecto a la preparación de materiales en base de TPU/complejos de terbio(III), se pueden diferenciar dos métodos principales informados en literatura para materiales elastoméricos [64]:

1) Por mezclado en fundido

Este método implica la dispersión de aditivos o rellenos en el elastómero termoplástico en estado fundido. El mezclado de los componentes se propicia por la aplicación de esfuerzo mecánico. Este proceso se lleva a cabo en equipos tales como extrusoras o mezcladores discontinuos bajo condiciones de velocidad de mezclado y temperatura determinadas por el tipo de termoplásticos.

2) En solución

Consiste en preparar una solución con los componentes y luego evaporar lentamente el solvente. El solvente apropiado se elige a través de los parámetros de solubilidad descritos en literatura [65], siguiendo el principio “similar disuelve similar”.

Si bien el mezclado en fundido es una rápida alternativa para procesar elastómeros, las altas temperaturas pueden afectar las propiedades de los complejos de terbio(III), debido a la descomposición del compuesto. Dado esto, una alternativa apropiada es preparar materiales en base de TPU/complejos de terbio(III) por el método en solución.

En base a lo anterior, es posible realizar un estudio completo de las interacciones entre cationes Tb^{III} y una matriz elastomérica como el TPU, mediante técnicas fundamentales en el análisis de materiales, como el análisis térmico dieléctrico y el análisis térmico dinamo-mecánico, y mediante la luminiscencia del catión lantánido. En otras palabras, se pueden estudiar las interacciones TPU- Tb^{III} a través del conjunto de propiedades de cada componente.

3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1. Hipótesis

Los nuevos materiales basados en poliuretano termoplástico (TPU) y iones terbio(III) presentarán propiedades luminiscentes, modificando, a su vez, las propiedades dieléctricas y dinamo-mecánicas de la matriz polimérica.

3.2. Objetivo general

Elaborar películas poliméricas, basadas en poliuretano termoplástico comercial y un complejo macrocíclico hexaaza, o sal de terbio(III), a distintas concentraciones para estudiar sus propiedades ópticas, dieléctricas y dinamo-mecánicas.

3.3. Objetivos específicos

- a) Sintetizar y caracterizar estructuralmente un compuesto de coordinación macrocíclico hexaaza de Tb^{III}, con buenas propiedades de emisión.
- b) Elaborar películas poliméricas basadas en poliuretano (TPU) y iones Tb^{III} a partir de sales de terbio(III) o un complejo de terbio(III), y una película de polímero puro como referencia (sólo TPU).

- c) Caracterizar las películas elaboradas mediante microscopía electrónica de barrido acoplada a detector EDXS (SEM-EDXS), espectroscopia infrarroja (FTIR), espectroscopia Raman, análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- d) Estudiar las propiedades dinamo-mecánicas y dieléctricas de compuestos poliméricos con contenido de sales o compuesto de coordinación de Tb^{III}.
- e) Estudiar las propiedades ópticas de los materiales.

4. MATERIALES Y EQUIPOS

4.1. Reactivos

- Poliuretano termoplástico alifático Elastollan A 1185 A, BASF.
- Cloruro de terbio(III) hexahidratado $TbCl_3 \cdot 6H_2O$, 99.9%, Sigma Aldrich.
- Nitrato de terbio(III) pentahidratado $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 99.9%, Sigma Aldrich.
- Complejo macrocíclico hexaaza de terbio(III) $[TbL(NO_3)_2](NO_3)(H_2O)$ sintetizado siguiendo un procedimiento descrito en literatura [66], a partir de $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (99.9%, Sigma Aldrich), etilendiamina ($\geq 99\%$, Merck) y 2,6-piridindicarboxaldehído (obtenido por oxidación de 2,6-piridindimetanol 98%, Sigma Aldrich).

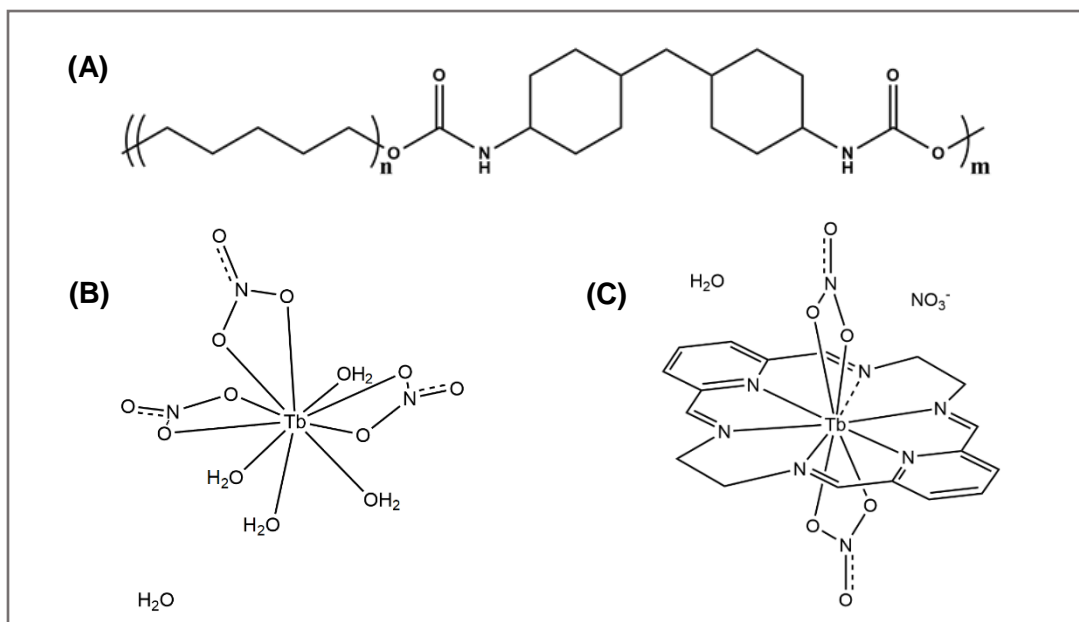


Figura 12. Esquema de (A) TPU; (B) $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$; (C) Complejo $[TbL(NO_3)_2](NO_3)(H_2O)$.

4.2. Solventes

- N,N-dimetilformamida (DMF), 99.8%, Merck.
- Acetonitrilo grado HPLC, J.T. Baker.
- Alcohol etílico anhidro p.a., Merck.

4.3. Equipos

- Difractómetro Bruker D8 discover Smart Apex equipado con un detector bidimensional CCD.
- Microscopio electrónico de barrido Tescan VEGA3, acoplado a detector de energía dispersiva de Rayos X (EDXS) Bruker.
- Espectrómetro Infrarrojo FTIR Thermo Scientific Nicolet IS5 con accesorio de reflectancia total atenuada (ATR).
- Microscopio Raman Renishaw Invia equipado con láser de 785 nm.
- Analizador termogravimétrico Netzsch Iris TG 209 F1.
- Calorímetro DSC Netzsch 214.
- Espectrómetro dieléctrico de banda ancha BDS-40 Novocontrol Technologies GmbH.
- Analizador dinamo-mecánico Q900 DMA.
- Espectrofluorímetro Horiba–Jobin–Yvon Fluorolog-3 (FL3-221) equipado con lámpara de Xe de 450 W y detector Horiba PPD-850.

5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.1. Síntesis del complejo macrocíclico hexaaza de Tb^{III}

La síntesis del complejo $[\text{TbL}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en literatura [66]. Para la obtención de monocristales, la síntesis se realizó en una mezcla de acetonitrilo/etanol (5:3). Los monocristales obtenidos se caracterizaron mediante difracción de Rayos X para determinar la estructura del complejo.

5.2. Elaboración de materiales elastoméricos TPU/Tb^{III}

Dentro de los compuestos de terbio(III) utilizados se escogieron dos sales de terbio(III) hidratadas, como también un compuesto de coordinación $[\text{TbL}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$, con buenas propiedades ópticas [67].

Tabla 3. Compuestos de terbio(III) para la elaboración de los materiales basados en TPU.

Nombre compuesto	Fórmula molecular
Cloruro de terbio(III) hexahidratado	$\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Nitrato de terbio(III) pentahidratado	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Complejo macrocíclico hexaaza de terbio(III)	$[\text{Tb}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6)(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$

Por otro lado, la elección del solvente fue realizado en base al parámetro de solubilidad (δ) del poliuretano y a las siguientes consideraciones:

- Solventes que presentan un valor similar de dicho parámetro,
- Solventes que puedan disolver los compuestos de terbio(III) y, a su vez,
- Solventes que no coordinen el centro metálico.

En la siguiente tabla se presenta una serie de solventes y sus parámetros de solubilidad [68]:

Tabla 4. Parámetros termodinámicos de solubilidad (δ).

δ poliuretano = 20,5	
Solvente	δ
N,N-dimetilformamida	24,8
Acetonitrilo	24,3
1-butanol	23,1

Teniendo en cuenta las consideraciones antes mencionadas, se ha escogido dimetilformamida (DMF) como solvente.

Preparación de las películas TPU/Tb^{III}

En un vaso de precipitados de 100cc se disuelven 500mg de poliuretano comercial en 25 ml de DMF, con agitación mecánica a 50°C en placa calefactora, durante 2 horas. Por otro lado, se prepara la solución madre de 10 mg Tb^{III}/ml, masando la cantidad tabulada de cada compuesto (ver Tabla 5). El sólido masado se transfiere a un matraz volumétrico de 10 ml, aforándolo con DMF.

Tabla 5. Información de los compuestos de Tb^{III} para la preparación de las soluciones madre.

Compuesto de terbio(III)	PM (g mol ⁻¹)	% p/p Tb ^{III}	Masa solución madre (mg)
TbCl ₃ ·6H ₂ O	373,37	42,56	234,98
Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	435,02	36,53	273,77
[Tb(C ₁₈ H ₁₈ N ₆)(NO ₃) ₂](NO ₃)(H ₂ O)	681,32	23,33	417,36

Una vez que los gránulos de polímero están completamente disueltos, se agrega la alícuota de la solución madre de Tb^{III}, y se adiciona DMF hasta completar 30 ml de volumen final de la solución (ver Tabla 6). Esto se mantiene en agitación a temperatura ambiente por 2 horas.

Tabla 6. Porcentaje de Tb^{III} en las películas y la respectiva alícuota de solución madre. (X= N (nitrato); Cl (cloruro); CN6 (complejo hexaaza)).

Código muestra	% p/p Tb ^{III}	mg Tb ^{III} : mg TPU	Alícuota solución madre (ml)	DMF ajuste volumen (ml)
X-1	1	5:500	0,5	4,5
X-5	5	25:500	2,5	2,5
X-10	10	50:500	5,0	0

Luego, la solución resultante se vierte en una placa Petri. Por el método de evaporación lenta, se mantiene la placa en estufa a 40°C por 12 horas. Finalmente, se remueve la película suavemente con pinzas desde los bordes, para evitar su deterioro, y se limpia con etanol p.a.

Además de las películas TPU/Tb^{III}, se elaboró una película de poliuretano de referencia sin terbio(III), siguiendo el procedimiento descrito anteriormente.

5.3. Caracterización del complejo [TbL(NO₃)₂](NO₃)(H₂O) mediante Difracción de Rayos X de monocristal

Se seleccionó un monocristal del complejo y se registraron datos de reflexión. Mediante un algoritmo, se calculó la celda cristalina. Usando la celda identificada, se recalculó la recolección de datos de reflexión completa a temperatura ambiente (298 K), para valores de ángulo de difracción desde 2 hasta 26°. A partir del refinamiento de los datos obtenidos, se determinó la estructura cristalina del complejo.

5.4. Caracterización de las películas elaboradas

a) Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDXS)

Para estudiar la homogeneidad y morfología de los materiales elaborados, se realizó el análisis mediante microscopía electrónica de barrido, acoplada a detector de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDXS). Para esto, se cortaron las películas en pequeñas porciones y fueron recubiertas con una capa conductora Au/Pd. El mapeo de iones Tb^{III} se realizó con una amplificación de 10kx, monitoreando las señales de 6,27 y 1,24 keV en el detector, siendo éstos los rayos-X característicos del terbio(III).

b) Espectroscopia Infrarroja (FTIR-ATR)

Se llevó a cabo el análisis por espectroscopia infrarroja, con accesorio de reflectancia atenuada (ATR). De esta forma, se registró el espectro de los materiales TPU/Tb^{III}, así como del TPU de referencia y de los compuestos de terbio(III). Además de la asignación de las bandas características, esta técnica permitió identificar los grupos funcionales de la matriz que interactúan con los compuestos de terbio(III) y aquellos grupos que se ven afectados por la inserción de los iones.

c) Espectroscopia Raman (RS)

Para complementar la caracterización anterior, la espectroscopia Raman da cuenta de los modos roto-vibracionales existentes en las muestras. Se compararon los espectros registrados de los precursores con las películas dopadas. Se utilizó un láser de 785 nm.

d) Análisis Termogravimétrico (TGA)

Con el fin de estudiar el efecto de los iones Tb^{III} en la estabilidad térmica del TPU, se llevó a cabo el análisis termogravimétrico de los precursores y películas dopadas, entre 25 y 800°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min, en atmósfera inerte (N₂).

e) Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Esta técnica permite estimar la temperatura en la cual ocurren las transiciones de fase de cada material elaborado. Se registró la curva de calentamiento para estimar la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_m). También se registró la curva de enfriamiento para estimar la temperatura de cristalización (T_c). El análisis se realizó en el rango de temperatura entre -100 y 200°C a una velocidad de calentamiento o enfriamiento de 10°C/min.

5.5. Estudio de las propiedades dieléctricas mediante análisis térmico dieléctrico (DETA)

El análisis térmico dieléctrico permite estudiar la respuesta del material a un campo eléctrico (permitividad, ϵ), en función del tiempo de aplicación del campo, es decir, de la frecuencia (ecuación 1). Para estudiar los fenómenos de relajación dieléctrica, existen múltiples formalismos. El módulo eléctrico (M) es una forma de expresar la permitividad al estudiar los procesos de polarización de los materiales, y se relaciona de manera inversa a la permitividad (ecuación 2) [69 , 70]. Trabajar con este parámetro permite despreciar los procesos de polarización entre el electrodo y la muestra, los cuales ocurren a altos tiempos (bajas frecuencias).

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (1)$$

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\epsilon^*(\omega)} = M'(\omega) + iM''(\omega) \quad (2)$$

$$M'(\omega) = \left(\frac{\epsilon'(\omega)}{\epsilon'^2(\omega) + \epsilon''^2(\omega)} \right) \quad (3)$$

$$M''(\omega) = \left(\frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'^2(\omega) + \epsilon''^2(\omega)} \right) \quad (4)$$

ϵ^* : permitividad compleja (parte real: ϵ' ; parte imaginaria: ϵ'')

M^* : módulo eléctrico complejo (parte real: M' ; parte imaginaria: M'')

El módulo de pérdida (M'') (ecuación 4) registra la pérdida dieléctrica como respuesta al movimiento de cargas en el material, y permite distinguir procesos de relajación, los cuales se observan como un máximo en la gráfica M'' vs frecuencia. Con esta técnica también se puede hacer el estudio en función de la temperatura. De este modo, dependiendo de la frecuencia y de la temperatura, se pueden distinguir las relajaciones asociadas al movimiento de los segmentos principales (transición vítrea) o polarización de grupos localizados. A partir de estos parámetros, se estudió la influencia de los iones Tb^{III} en las interacciones de las cadenas poliméricas, comparando el análisis del TPU puro y las relajaciones que se observan en presencia de los compuestos de terbio(III).

Para llevar a cabo este estudio, las películas fueron sometidas a un campo eléctrico oscilante en el rango de frecuencia de 10^{-1} a 10^7 Hz, y también en función de la temperatura ($-80^{\circ}C$ a $80^{\circ}C$).

5.6. Estudio de las propiedades dinamo-mecánicas mediante análisis térmico dinamo-mecánico (tDMA)

Este análisis consiste en someter el material a una deformación oscilante en función del tiempo (frecuencia) y de la temperatura, cuyo comportamiento se describe:

$$E^* = E' + iE'' \quad (5)$$

E^* : módulo complejo (parte real: E' ; parte imaginaria: E'')

El módulo de almacenamiento (E') describe el comportamiento elástico del polímero y está asociado a la energía almacenada, mientras que el módulo de pérdida (E'') describe el comportamiento viscoso del polímero, y está asociado a la dispersión de la energía mecánica. El análisis en función de la temperatura permite obtener la temperatura de transición vítrea (T_g), presentándose como un máximo en la gráfica E'' vs. temperatura.

A partir del análisis tDMA, se estudiaron las interacciones intermoleculares en el poliuretano, y cómo estos parámetros son afectados al añadir diferentes especies de Tb^{III} . Para esto, los materiales elaborados fueron sometidos a un barrido de temperatura desde -100°C hasta 100°C .

5.7. Estudio de propiedades ópticas mediante espectroscopia de emisión

Para evaluar la luminiscencia de las películas elaboradas, se registró el espectro de emisión a temperatura ambiente, con el fin de analizar las bandas características del ion terbio(III) y comparar la intensidad de éstas en los diferentes materiales elaborados. Se registró el espectro de excitación para analizar las bandas absorción, monitoreando la banda de emisión de mayor intensidad ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) (ver ejemplo en Figura 13 [71]).

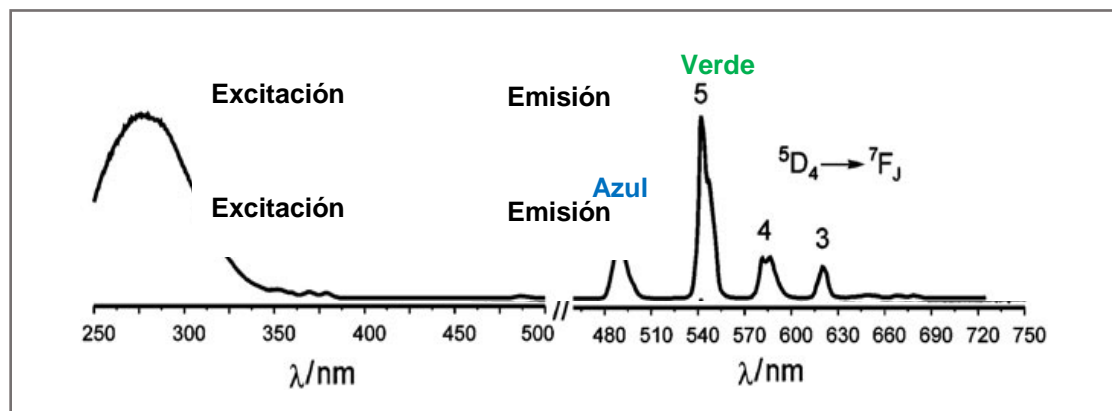


Figura 13. Ejemplo de espectro de excitación y emisión de terbio(III) ($J=3,4,5,6$) [71].

Se estudió la eficiencia de la emisión calculando el rendimiento cuántico interno (Φ_{int} , ecuación 6) y externo (Φ_{ext} , ecuación 7). El rendimiento cuántico interno da cuenta de la eficiencia de emisión respecto de los fotones absorbidos, mientras que el rendimiento cuántico externo da cuenta de la eficiencia de emisión respecto de los fotones totales que inciden en la muestra, como se muestra en las siguientes ecuaciones [72]:

$$\Phi_{int}(\%) = \frac{E_s}{(R_{std} - R_s)} \times 100 \quad (6)$$

$$\Phi_{ext}(\%) = \frac{E_s}{R_{std}} \times 100 \quad (7)$$

E_s : N° de fotones emitidos de la muestra (área integrada del espectro de emisión)

R_{std} : N° de fotones reflejados del estándar (área integrada del haz incidente)

R_s : N° de fotones reflejados por la muestra.

$(R_{std} - R_s)$ corresponde al n° de fotones absorbidos por la muestra (área integrada del espectro de excitación).

También se determinó la razón entre la banda verde y azul (I_G/I_B), para estudiar la interacción entre el catión terbio(III) y los átomos del entorno de coordinación. Para esto, se emplearon los gráficos de emisión en unidades de energía en cm^{-1} y con corrección de línea base, y se estableció un rango fijo de integración de las bandas para todas las muestras.

Tabla 7. Rango de integración de la banda azul y verde.

Banda de emisión	Rango de integración	
	nm	cm^{-1}
${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$	479 – 505	20876 – 19782
${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$	532 – 564	18796 - 17746

Por último, se calculó el tiempo de decaimiento de luminiscencia (τ). Para esto, se hizo un ajuste monoexponencial a los datos de la intensidad normalizada en función del tiempo (ecuación 8). En caso de que los datos experimentales no se ajusten al modelo monoexponencial, se puede utilizar la función biexponencial (ecuación 9). En el caso del ajuste biexponencial, se debe calcular el tiempo de decaimiento promedio (ecuación 10).

$$\frac{I(t)}{I_0} = A_1 e^{\left(\frac{-t}{\tau_1}\right)} \quad (8)$$

$$\frac{I(t)}{I_0} = A_1 e^{\left(\frac{-t}{\tau_1}\right)} + A_2 e^{\left(\frac{-t}{\tau_2}\right)} \quad (9)$$

$$\tau_{promedio} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (10)$$

$I(t)$: Intensidad de luminiscencia en función del tiempo

I_0 : Intensidad de luminiscencia a tiempo $t=0$

t : tiempo del análisis

τ_1 y τ_2 son los tiempos de decaimiento de la luminiscencia

A_1 y A_2 son constantes relacionadas a los distintos tipos de decaimiento

En el siguiente capítulo se expondrán los resultados de la síntesis y caracterización del complejo macrocíclico de terbio(III), la caracterización de las películas elaboradas y los estudios descritos anteriormente.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Difracción de Rayos X de monocristal

Se sintetizó el complejo macrocíclico hexaaza de terbio(III), $[\text{TbL}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$, y los monocristales obtenidos se analizaron mediante difracción de rayos X.

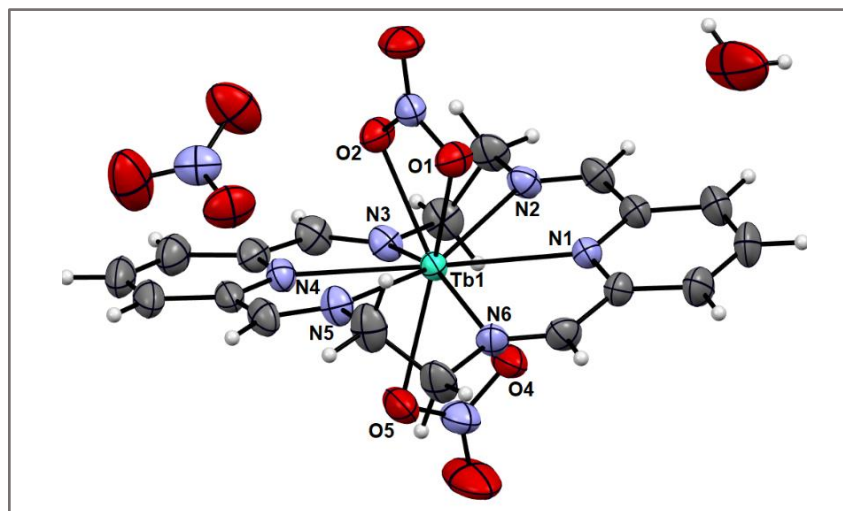


Figura 14. Estructura de $[\text{TbL}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$.

El compuesto cristaliza en un arreglo triclinico $P\bar{1}$ y la estructura obtenida se presenta en la Figura 14. El centro de terbio(III) presenta una esfera de coordinación de 10 átomos, formada por 6 átomos de nitrógeno del ligando macrocíclico hexadentado, y 4 átomos de oxígeno de los dos nitratos bidentados, ubicados de manera axial en posición trans. El tercer nitrato se encuentra como contra-ion libre, junto con una molécula de agua de cristalización.

El ángulo formado entre los anillos de piridina y el centro de Tb^{III} (N4-Tb1-N1) es 178,3°, lo que indica que la estructura del ligando macrocíclico es casi planar, mientras que los planos formados por cada nitrato bidentado se encuentran en ángulo de 81,5°.

Los enlaces Tb1-N1 y Tb1-N4 corresponden a los enlaces de coordinación entre el catión metálico y los anillos de piridina, y sus distancias son 2,646 y 2,634 Å, respectivamente, mientras que los enlaces Tb1-N(imino) presentan distancias ligeramente más cortas (2,574 – 2,628 Å). Estos resultados se encuentran dentro del rango informado en literatura de complejos [Ln^{III}L(NO₃)₂] con ligandos macrocíclicos hexaaza (L) similares [73–75]. Por otro lado, los enlaces Tb1-O formados con los iones nitrato bidentados presentan distancias más cortas (2,410 – 2,466 Å).

Otros detalles del refinamiento y parámetros de geometría se encuentran en el Apéndice.

Utilizando el complejo obtenido, nitrato de terbio comercial y cloruro de terbio comercial, se elaboraron los siguientes materiales basados en TPU y compuestos de terbio(III):

Tabla 8. Composición de las películas TPU/Tb^{III}.

Muestra	Código	% Tb ^{III} (calculado)
TPU (referencia)	TPU	--
TPU/Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	N-1	0,99
	N-5	4,95
	N-10	10,11
TPU/[TbL(NO ₃) ₂](NO ₃)H ₂ O	CN6-1	1,01
	CN6-5	4,99
	CN6-10	9,72
TPU/TbCl ₃ ·6H ₂ O	Cl-1	No calculado
	Cl-5	No calculado
	Cl-10	No calculado

A continuación, se presentan los resultados y discusión de la caracterización de los materiales elaborados.

6.2. Microscopía electrónica de barrido.

En primer lugar, los materiales se caracterizaron mediante microscopía SEM-EXDS. A continuación se presentan las imágenes SEM que corresponden a cada grupo de películas ordenadas en función de la concentración de terbio(III). Además, cada película fue analizada con el detector EDXS para estudiar la dispersión de los compuestos de terbio(III) en la matriz.

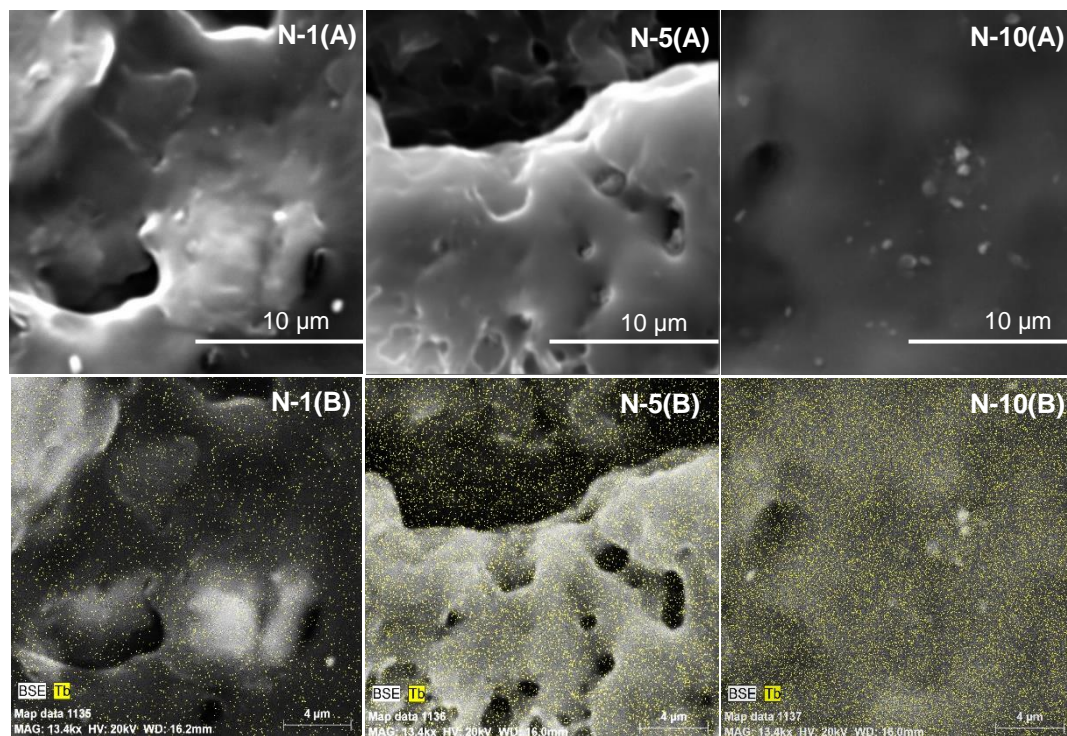


Figura 15. (A) Imágenes SEM de películas TPU/Tb(NO₃)₃·5H₂O; (B) “Mapping” de terbio(III).

En la Figura 15 se encuentran las imágenes SEM de las películas basadas en TPU y nitrato de terbio(III) pentahidratado. Respecto a la dispersión del terbio(III), las Figuras 15B muestran el terbio(III), detectado como puntos amarillos. Se

deduce que la dispersión es uniforme y homogénea en la matriz, destacando la ausencia de núcleos de cristalización.

Las películas basadas en TPU/complejo N6 (Figura 16) exhiben morfología comparable a las películas basadas en $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, y también presentan dispersión homogénea de Tb^{III} dentro de la matriz.

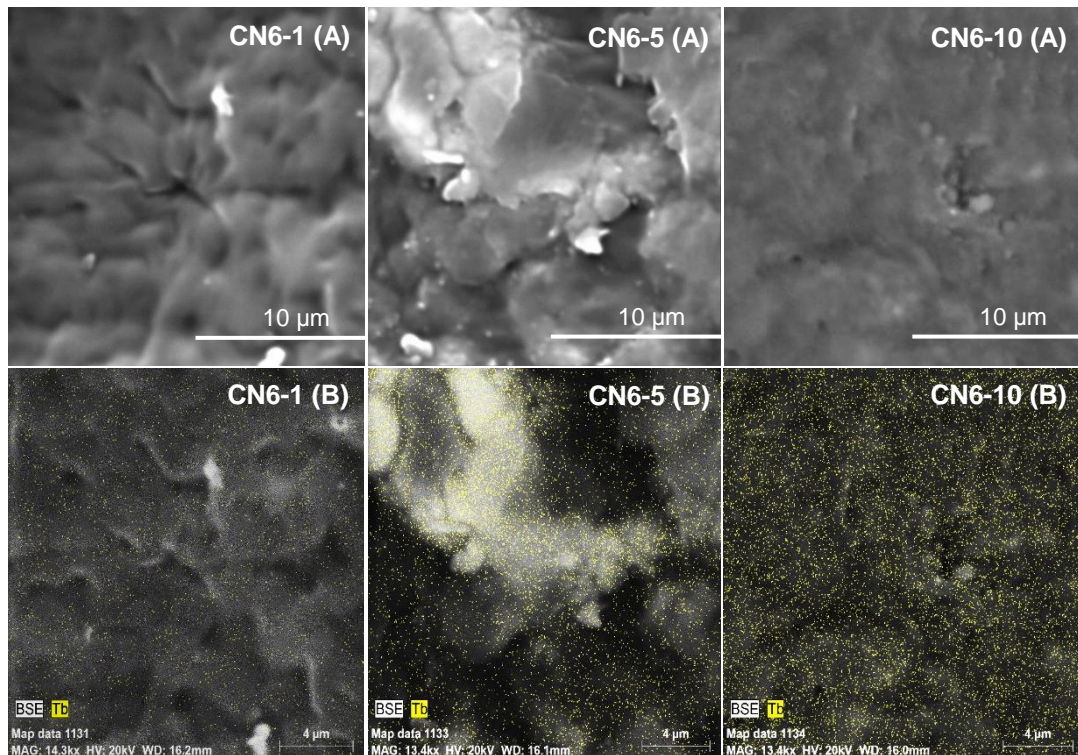


Figura 16. (A) Imágenes SEM de películas TPU/[TbL(NO₃)₂](NO₃)H₂O; (B) “Mapping” de terbio(III).

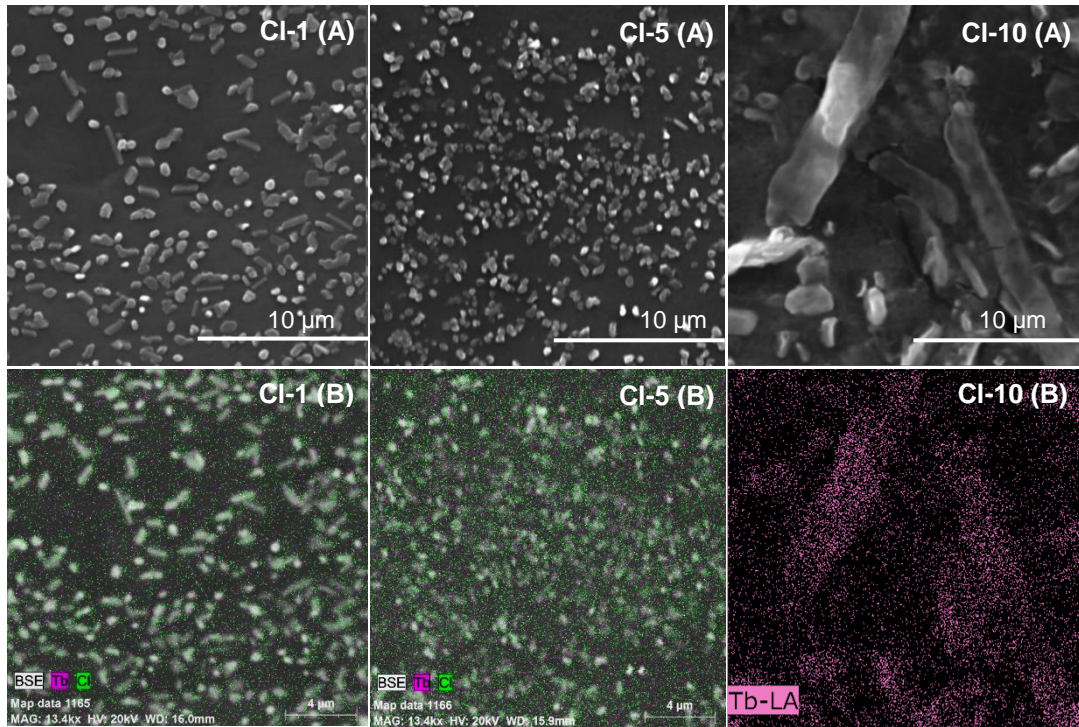


Figura 17. (A) Imágenes SEM de películas TPU/TbCl₃·6H₂O; (B) “Mapping” de terbio(III).

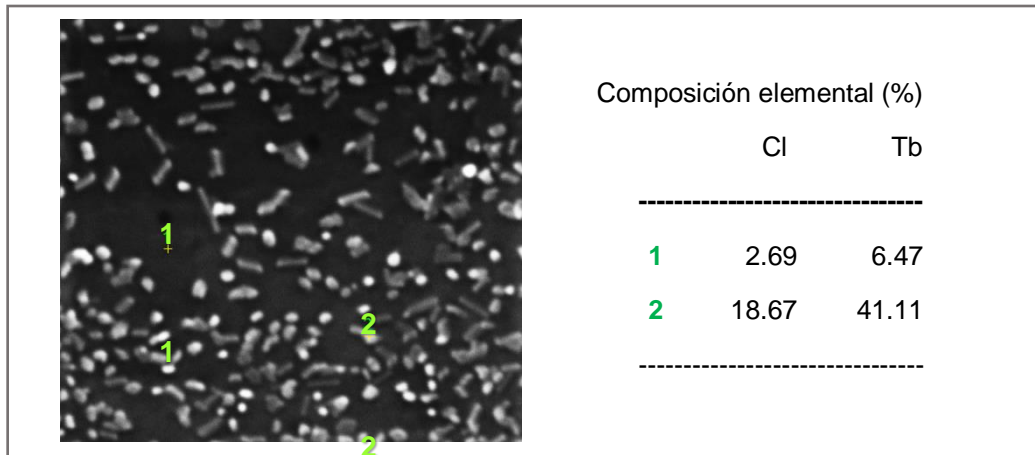


Figura 18. Análisis elemental puntual por EDXS de película TPU/TbCl₃·6H₂O.

Por otro lado, la Figura 17 muestra las imágenes SEM de las películas basadas en TPU y cloruro de terbio(III) hexahidratado. Como se puede observar,

existen centros de cristalización de la sal de terbio(III) sobre la superficie del TPU, lo que se confirma en el monitoreo de Tb y Cl (Figura 17B). Aún más, la película más concentrada presenta un alto contenido de terbio(III) en los cristales.

Por otro lado, se realizó un análisis elemental puntual en dos zonas de la película más diluida (CI-1). Como se observa en la Figura 18, se escogió una zona puntual de la superficie del polímero (punto 1) y una zona puntual sobre un cristal (punto 2). El análisis elemental indica que la superficie de polímero tiene tan solo 6.47% mientras que el cristal contiene 41.11% de Tb^{III}, valor cercano a la composición porcentual de Tb en la sal (42.5%p/p). Por lo tanto, la sal TbCl₃·6H₂O no es dispersada por completo dentro de la matriz, sino que cristaliza y se deposita sobre la superficie. Por este motivo, se determinó descartar los análisis posteriores de estas películas.

6.3. Espectroscopia infrarroja.

Se registró el espectro infrarrojo del TPU y se asignaron las bandas características del polímero de acuerdo con lo informado en la literatura [76–78]. (ver Figura 19 y Tabla 9).

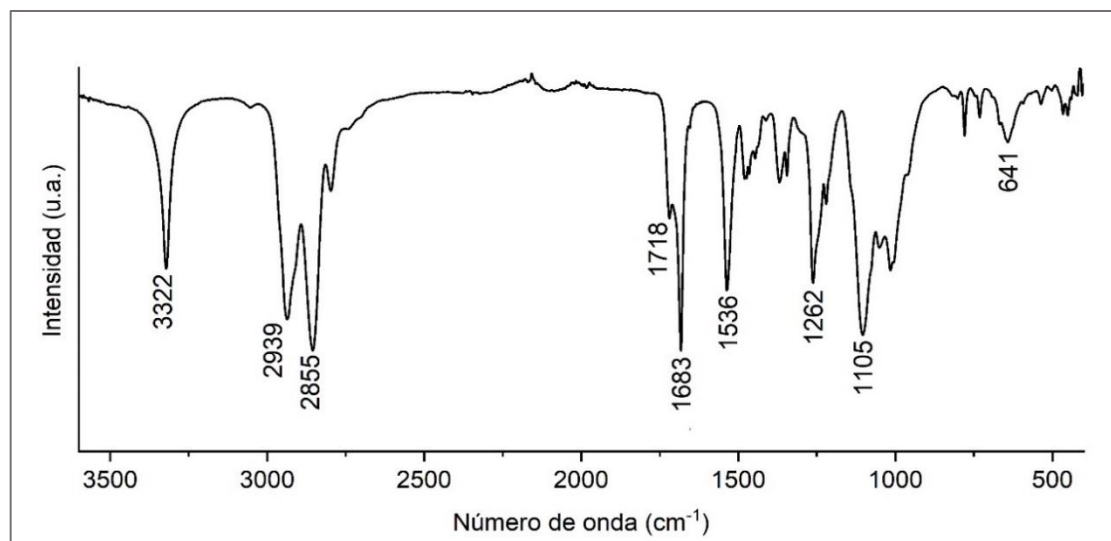


Figura 19. Espectro infrarrojo de TPU.

Tabla 9. Bandas características FTIR de TPU.

Banda	Número de onda (cm ⁻¹)
vN-H	3322
vC-H	2939, 2855
vC=O···H (enlace de hidrógeno)	1718
vC=O (amida I)	1683
δN-H (amida II)	1536
vC-N (amida III)	1262
vC-O-C	1105
δN-H (amida V)	641

Una vez asignadas las bandas del poliuretano, es posible estudiar el efecto de los compuestos de terbio(III) en la matriz. Se ha informado que la banda de vibración del enlace $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-O}$ se encuentra en el límite del infrarrojo lejano, siendo bastante débil y difícil de caracterizar [79]. Por este motivo, las interacciones se pueden estudiar de forma indirecta, a través de cambios en intensidad y posición de las bandas características del polímero, por ejemplo, los enlaces C=O y N-H [43, 80]. A continuación, se presenta el espectro infrarrojo de las películas basadas en TPU y nitrato de terbio(III) pentahidratado (Figura 20).

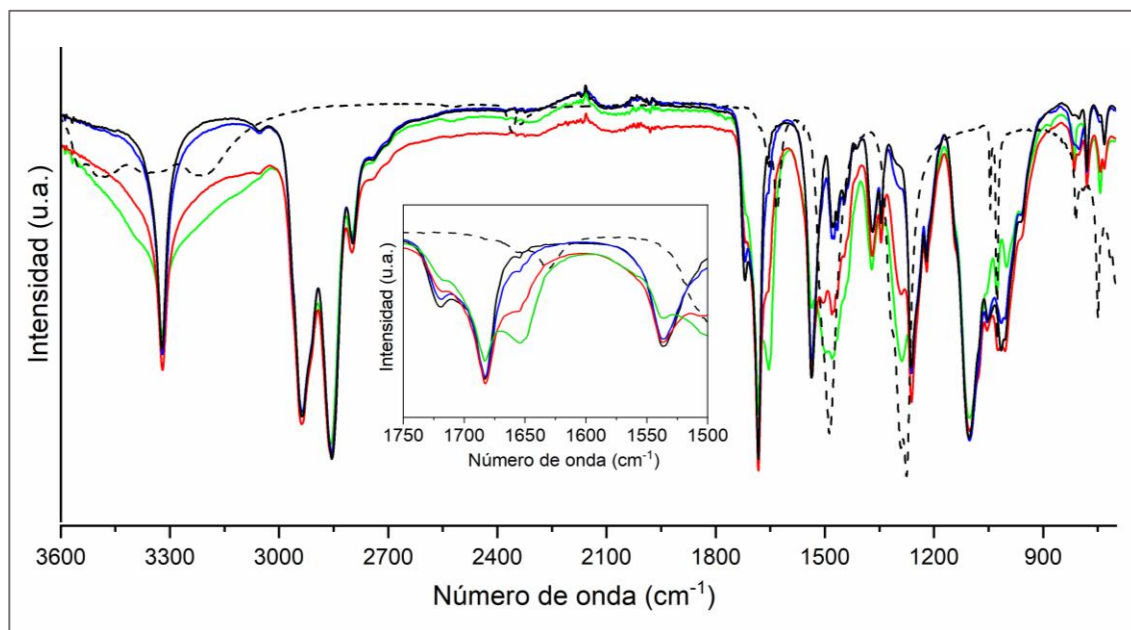


Figura 20. Espectro infrarrojo de película TPU (negro), película N-1 (azul), película N-5 (rojo), película N-10 (verde) y $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (línea segmentada).

Respecto a la sal de terbio(III), su espectro FTIR exhibe dos bandas intensas en 1275 y 1489 cm^{-1} asignadas como $\nu\text{O-N-O}$ de los nitratos coordinados. Se ha informado en literatura que existe una relación entre la diferencia de energía de

dichas bandas y el modo de coordinación a un centro metálico, estableciendo que los iones nitratos coordinan de manera bidentada al observarse una energía es igual a 214 cm^{-1} , lo que permite asignar las bandas al modo de coordinación bidentado, lo cual es corroborado por la difracción de rayos-X de monocristal.

Debido a la dilución del nitrato de terbio(III) pentahidratado en la matriz de TPU, las bandas de los nitratos no fueron detectadas en la película N-1. No obstante, en N-5 y N-10 se observan dos bandas de intensidad media en 1289 y 1480 cm^{-1} ($\Delta = 191\text{ cm}^{-1}$) asignadas como nitratos coordinados en forma bidentada. Respecto a la matriz polimérica, los cambios en intensidad más relevantes se observan en la zona de 1500 a 1750 cm^{-1} , la cual se presenta ampliada dentro de la gráfica. Las dos bandas asignadas como $\nu_{\text{C=O}}$ (1718 cm^{-1} y 1683 cm^{-1}) exhiben una disminución en su intensidad como consecuencia de la adición de $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Se observa la aparición de un hombro ca. 1653 cm^{-1} conforme aumenta la concentración de la sal de terbio(III) en la matriz, debido a la influencia del centro metálico. Producto de esta interacción, se puede inferir que existiría un menor número de grupos carbonilo formando enlaces de hidrógeno.

Por otro lado, en 1536 cm^{-1} se observa una banda intensa asignada como δNH (amida II), cuya intensidad disminuye conforme aumenta la concentración de iones terbio(III) en la matriz. Debido a la interacción entre el centro metálico y

los grupos carbonilo, este cambio en la intensidad podría indicar la disminución del número de grupos amino formando enlaces de hidrógeno.

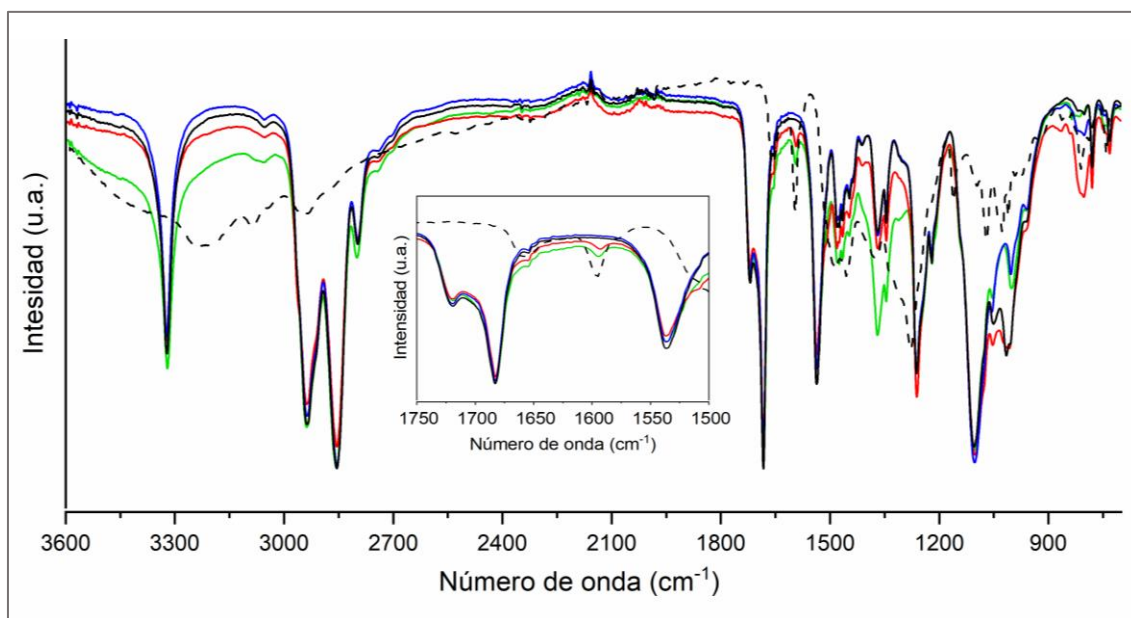


Figura 21. Espectro infrarrojo de película TPU (negro), película CN6-1 (azul), película CN6-5 (rojo), película CN6-10 (verde) y $[TbL(NO_3)_2(NO_3)(H_2O)]$ (línea segmentada).

Por otro lado, el espectro FTIR de los materiales basados en TPU y el complejo macrocíclico hexaaza (CN6) se encuentra en la Figura 21. En este caso, la mayoría de las bandas FTIR del complejo se superponen a las del poliuretano. Sin embargo, la banda de mediana intensidad en 1594 cm^{-1} , asignada a la vibración $\nu_{C=N}$ (py) del ligando hexaaza macrocíclico del complejo [81], sí se observa en el espectro de las películas, y permite corroborar la presencia del ligando macrocíclico. A diferencia de los materiales $TPU/Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, en las películas basadas en TPU y el complejo de terbio(III) no se detectan cambios en intensidad en la zona ampliada de $1500\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$.

El análisis por espectroscopia infrarroja muestra que la formación de enlaces de coordinación C=O-Tb^{III} se ve favorecida al emplear nitrato de terbio(III) pentahidratado, en lugar del complejo macrocíclico, para una misma concentración de Tb^{III}. Por lo tanto, la interacción entre los iones Tb^{III} y los grupos uretano dependerá de la esfera de coordinación del ion terbio(III) en cada compuesto y de la labilidad de los ligandos. Si bien la sal y el complejo presentan un centro de terbio(III) decacoordinado (ver esquemas en Figura 22), el nitrato de terbio(III) pentahidratado posee ligandos lábiles (4 moléculas de agua) y 3 nitratos bidentados, mientras que la esfera de coordinación de Tb^{III} en el complejo está compuesta por 2 nitratos bidentados y el ligando macrocíclico hexadentado que no es lábil. Hay que hacer notar que la labilidad del ligando aquo es mayor que la del nitrato bidentado. Por lo tanto, se podría concluir que compuestos de terbio(III) que presentan ligandos lábiles, como los aquo ligandos presentes en el nitrato de terbio(III), propicien una mayor interacción entre los centros de terbio(III) y las cadenas de poliuretano.

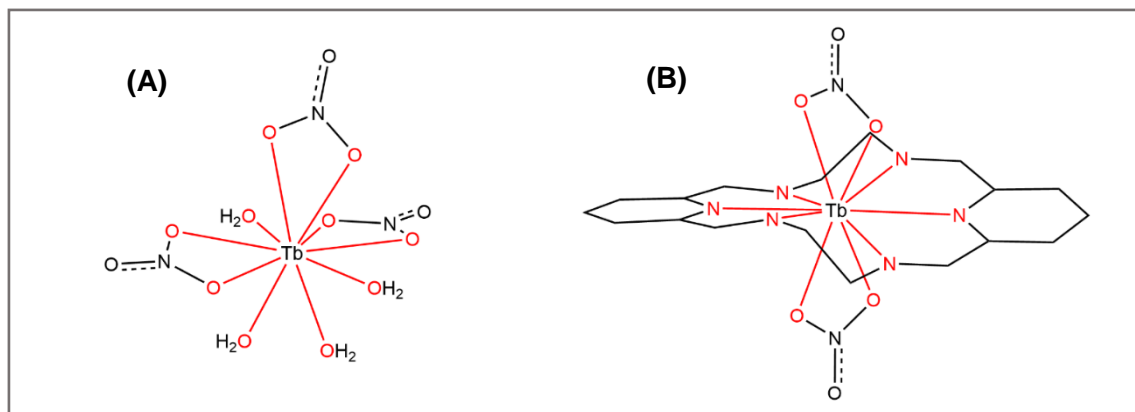


Figura 22. Esquema de la esfera de coordinación de (A) $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; (B) $[\text{TbL}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (átomos que coordinan en rojo).

6.4. Espectroscopia Raman

Para estudiar otros modos vibracionales se llevó a cabo el análisis de espectroscopia Raman de los precursores, y de las películas dopadas N-5 y CN6-5, cuyos espectros se encuentran en la Figura 23 y 24, respectivamente. El espectro Raman de ambas películas, con el mismo contenido de terbio(III), no presenta cambios en posición o intensidad de las bandas del poliuretano. Sin embargo, los cambios significativos se detectan al comparar los espectros de las películas y los compuestos precursores de terbio(III) respectivos.

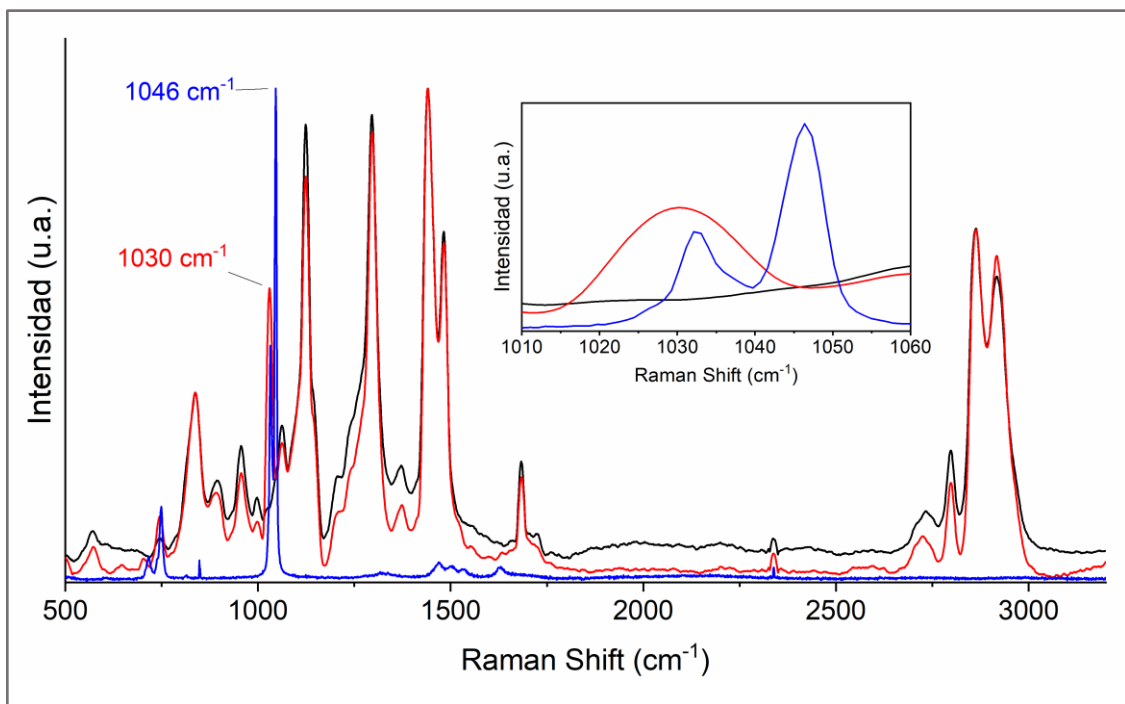


Figura 23. Espectro Raman de película TPU (negro), película N-5 (rojo) y Tb(NO₃)₃·5H₂O (azul).

El espectro del nitrato de terbio(III) exhibe una banda intensa en 1046 cm⁻¹ asignada como la vibración simétrica de los nitratos [82]. Como consecuencia de

la adición de la sal en la matriz, esta banda se desplaza a 1030 cm^{-1} , debido a posibles interacciones entre la matriz y el nitrato de terbio(III).

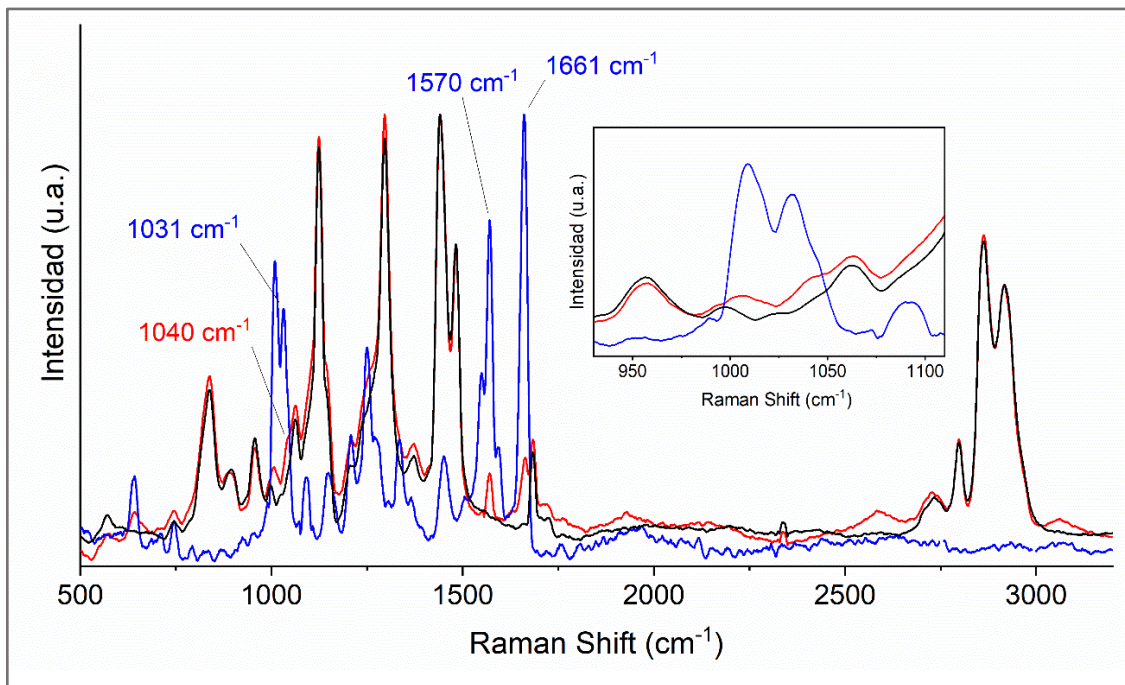


Figura 24. Espectro Raman de película TPU (negro), película CN6-5 (rojo) y $[\text{TbL}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (azul).

En el caso de la película con el complejo de terbio(III), la presencia del complejo en la película se evidencia en dos bandas características del ligando macrocíclico en 1570 y 1661 cm^{-1} , asignadas a $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ y $\nu_{\text{C}=\text{N}(\text{imino})}$, respectivamente [83, 84], cuyas intensidades disminuyen producto de la dilución del complejo en la matriz. A diferencia de la sal, el complejo posee dos nitratos bidentados y un nitrato iónico libre, cuyas bandas aparecen a 1030 y 1010 cm^{-1} , respectivamente. No obstante, el espectro de la película analizada (CN6-5) exhibe bandas asociadas a las contribuciones de los iones nitratos, similares a las observadas en el complejo.

Por una parte, el análisis Raman aporta en el estudio de las interacciones entre el nitrato de terbio(III) y la matriz, mientras que, en el caso de la película que contiene complejo de terbio(III), no es posible concluir que existe un desplazamiento en las bandas Raman, atribuidas a una interacción entre el complejo y la matriz, producto de una interacción del TPU y la especie compleja.

6.5. Análisis termogravimétrico

Como se mencionó anteriormente, el poliuretano termoplástico se compone de segmentos rígidos aportados por los grupos uretano, y segmentos flexibles aportados por las cadenas poliéter. Al someter el polímero a altas temperaturas, la ruptura del enlace uretano provoca la degradación de cada segmento. Para estudiar la influencia de los compuestos de terbio(III) en la descomposición térmica de los segmentos del polímero, se realizó el análisis termogravimétrico de cada precursor y se comparó con los perfiles de degradación de las películas dopadas. En la Figura 25 se presenta el termograma y la primera derivada de la curva termogravimétrica (DTG) de cada precursor (TPU, $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ y $[TbL(NO_3)_2](NO_3)(H_2O)$).

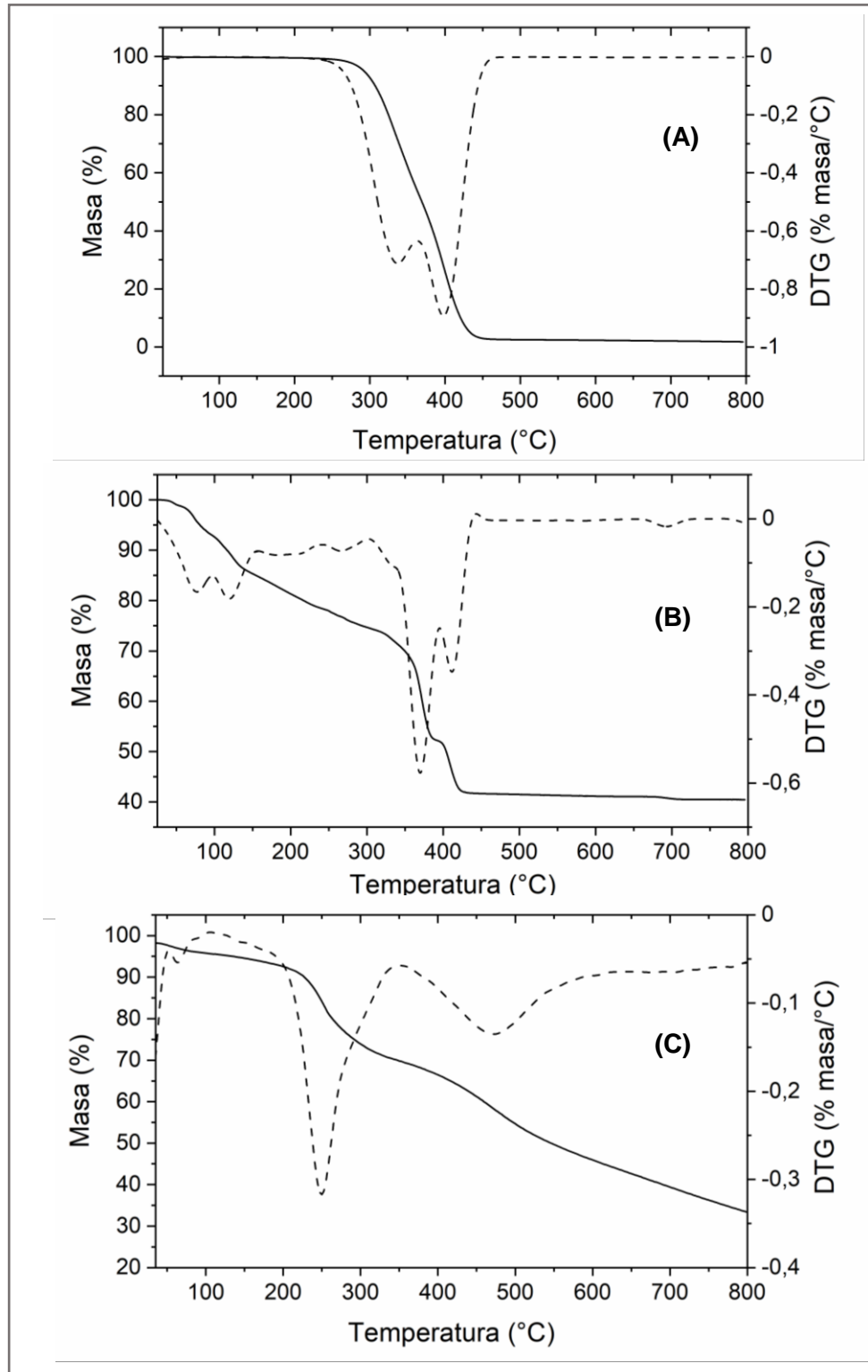


Figura 25. Curva termogravimétrica (línea sólida) y primera derivada DTG (línea segmentada) de (A) TPU; (B) Tb(NO₃)₃·5H₂O; (C) [TbL(NO₃)₂](NO₃)(H₂O).

El poliuretano presenta un perfil de degradación en dos etapas que se inicia con la ruptura del enlace uretano a 230°C, como lo evidencia la curva TG (ver Figura 25A). Se observan en la curva DTG dos mínimos en 336 y 397°C, los cuales corresponden a la degradación de los segmentos poliéter (47.9%) y poliuretanos (47.8%), respectivamente [85]. El 4.3% restante correspondería a residuos de carbono.

Por otro lado, el nitrato de terbio(III) pentahidratado (Figura 25B) presenta varias pérdidas bajo 320°C, atribuibles a pérdidas de agua. Se observan dos pérdidas a 370 y 412°C las cuales se atribuyen a la descomposición de los iones nitratos. El porcentaje remanente correspondería a la formación de un óxido de terbio.

El complejo macrocíclico $[TbL(NO_3)_2](NO_3)(H_2O)$ presenta un perfil de degradación de 2 etapas (Figura 25C). La primera etapa pareciera representar dos procesos de degradación asociados a los iones nitratos presentes en el complejo, evidenciados por las diferentes pendientes. Sobre 400°C se observa una descomposición continua, correspondiente al ligando macrocíclico, el cual a los 800 °C no ha finalizado. Esto se puede inferir debido a que no se obtiene un valor en masa constante.

En la Figura 26 se muestran los perfiles de degradación de las películas basadas en TPU y $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. También se graficó la curva DTG entre 200 y 500°C (zona ampliada dentro de la gráfica). El termograma de la película N-1 exhibe dos procesos asignados a la degradación del TPU, y no se observa la descomposición de los nitratos, producto de la dilución de la sal en la matriz. El primer proceso cercano a 300°C se puede asociar a los segmentos flexibles, mientras que el proceso observado a 415°C se puede asociar a los segmentos rígidos. Estos segmentos se estabilizan debido a la interacción con el nitrato de terbio(III). El termograma de la película N-10 presenta un perfil de degradación en tres etapas. La primera etapa ca. 230°C correspondería a la descomposición de los iones nitratos. Estos resultados indican que los nitratos en la matriz polimérica se descomponen a una menor temperatura en comparación con el

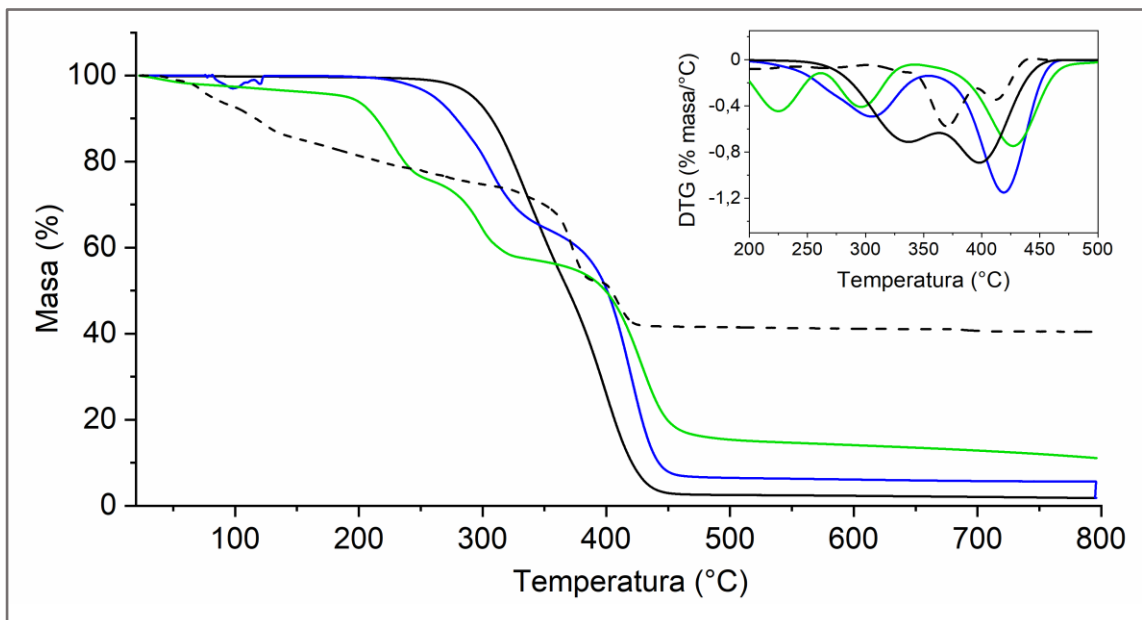


Figura 26. Análisis termogravimétrico de TPU (negro), N-1 (azul), N-10 (verde) y $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (línea segmentada); DTG en zona ampliada.

precursor $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (370°C). Esto evidencia la influencia del TPU sobre los nitratos, como también se pudo deducir de los datos de espectroscopia Raman.

A continuación, se detecta la descomposición asociada al polímero, que se manifiesta como dos mínimos en la curva DTGA en 290 y 420°C . Al comparar estos análisis con el perfil de degradación del TPU, se observa una disminución en la temperatura de descomposición del segmento flexible (336°C), que corresponde a la degradación de los segmentos poliéter. Además, se observa el incremento en la temperatura de degradación del segmento rígido por la presencia de $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, desde 397°C hasta 420°C en las matrices dopadas. A partir de estos resultados se puede inferir que los segmentos rígidos son estabilizados por las interacciones entre los grupos uretano y los centros de terbio(III). Se ha informado en literatura que cationes de metales de transición, como cobre(II) y cromo(III), generan el mismo efecto en la degradación de los segmentos rígidos del poliuretano [86]. Dentro del mecanismo de degradación propuesto, la fracción de grupos uretano puede formar un compuesto cíclico más estable del tipo isocianurato [85] (ver Figura 27). A nuestro entender, el nitrato de terbio(III) aumentaría la estabilidad térmica de los segmentos rígidos del poliuretano, a través de la formación de isocianurato.

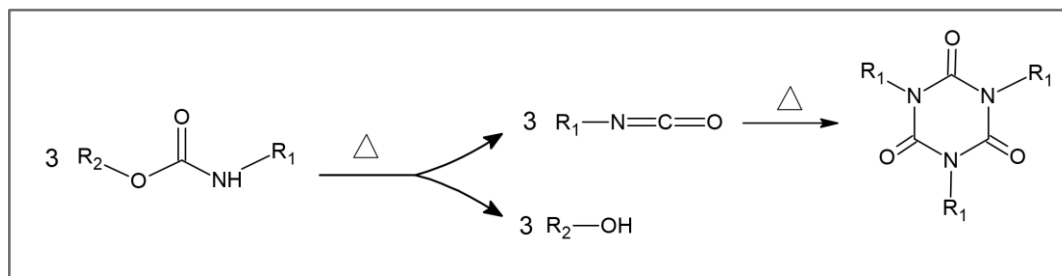


Figura 27. Formación de isocianurato a partir de poliuretano [86].

Por otro lado, los perfiles de degradación de las películas basadas en TPU y complejo macrocíclico hexaaza de terbio(III) se encuentran en la Figura 28 (curvas DTG en la zona ampliada), donde es posible identificar tres etapas de degradación. A diferencia de la matriz sin dopar, las películas dopadas con el complejo muestran dos procesos *ca.* 280°C, correspondientes a la degradación de los nitratos del complejo de terbio(III). Esto se infiere debido a la comparación de los perfiles de degradación de las películas dopadas con el complejo de

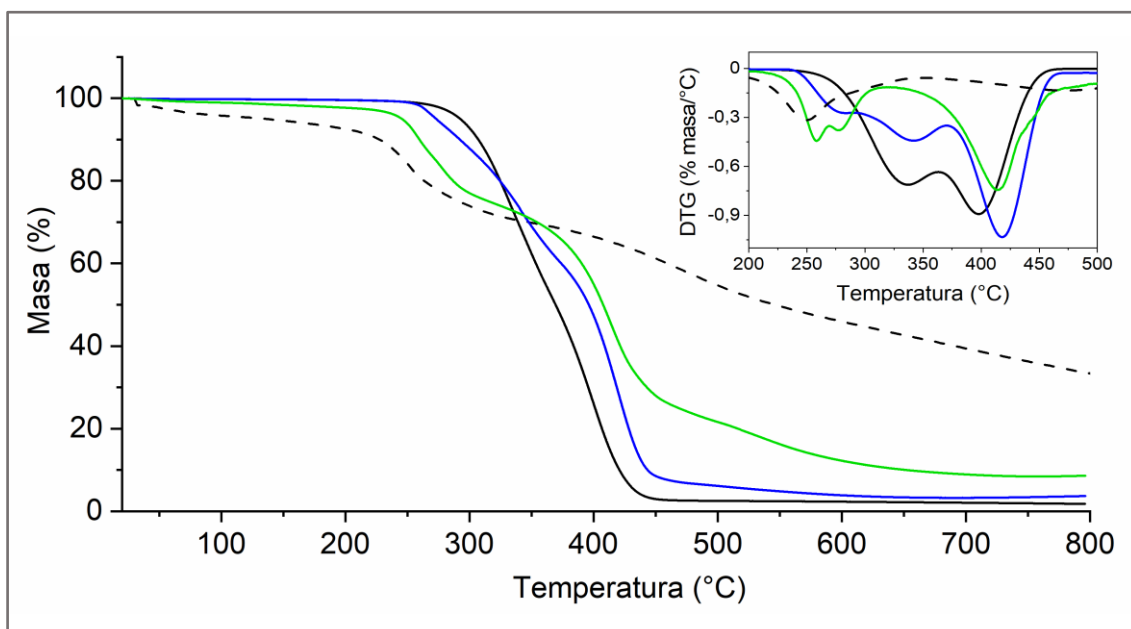


Figura 28. Análisis termogravimétrico de TPU (negro), CN6-1 (azul), CN6-10 (verde) y $[TbL(NO_3)_2](NO_3)(H_2O)$ (línea segmentada); DTG en zona ampliada.

terbio(III) prístino. Respecto al ligando macrocíclico, no es posible identificar dicha pérdida en los termogramas, ya que se degrada en el mismo rango de temperatura que los procesos de degradación del TPU.

La segunda y tercera etapa corresponden a la degradación de los segmentos poliéter y uretano, respectivamente, y ambas se ven afectadas por la presencia del complejo de terbio(III) (ver DTG zona ampliada en Figura 28). Al incrementar la concentración de complejo de terbio(III) se observa la disminución de la temperatura de descomposición de las cadenas poliéter, desde 331°C (TPU) hasta *ca.* 280°C (película CN6-10). Al contrario, la etapa de descomposición de los segmentos rígidos se desplaza a mayor temperatura (*ca.* 415°C), lo que permite suponer la formación de un compuesto estable del tipo isocianurato. Este fenómeno también se observó en las películas basadas en TPU y $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, y podría sugerir que el complejo de terbio(III) influye sobre la estabilidad térmica del poliuretano.

6.6. Calorimetría diferencial de barrido.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica termoanalítica ampliamente utilizada en ciencia de los materiales para identificar y comparar las transiciones de fase en materiales poliméricos. A temperaturas suficientemente bajas los polímeros presentan un comportamiento vítreo, es decir los movimientos segmentales tienden a estar restringidos. A medida que la temperatura aumenta, las interacciones entre las macromoléculas (i.e. enlaces de hidrógeno, interacciones de van der Waals) tienden a debilitarse y, por tanto, los polímeros tienden a presentar un comportamiento gomoso. A la temperatura que tiene lugar este cambio se le conoce como temperatura de transición vítrea (T_g) [47]. La T_g de los polímeros está determinada por varias características de los polímeros i.e. peso molecular, simetría, presencia de grupos laterales y/o rigidez de la cadena. En el caso particular del poliuretano, este contiene segmentos rígidos y flexibles, por lo que es posible observar dos transiciones vítreas correspondientes a cada uno de estos segmentos. Además, el poliuretano termoplástico es un polímero lineal, no ramificado, ni entrecruzado. Es por esto que presenta transiciones de primer orden (fusión (T_m), cristalización (T_c)) o de segundo orden (transición vítrea (T_g)).

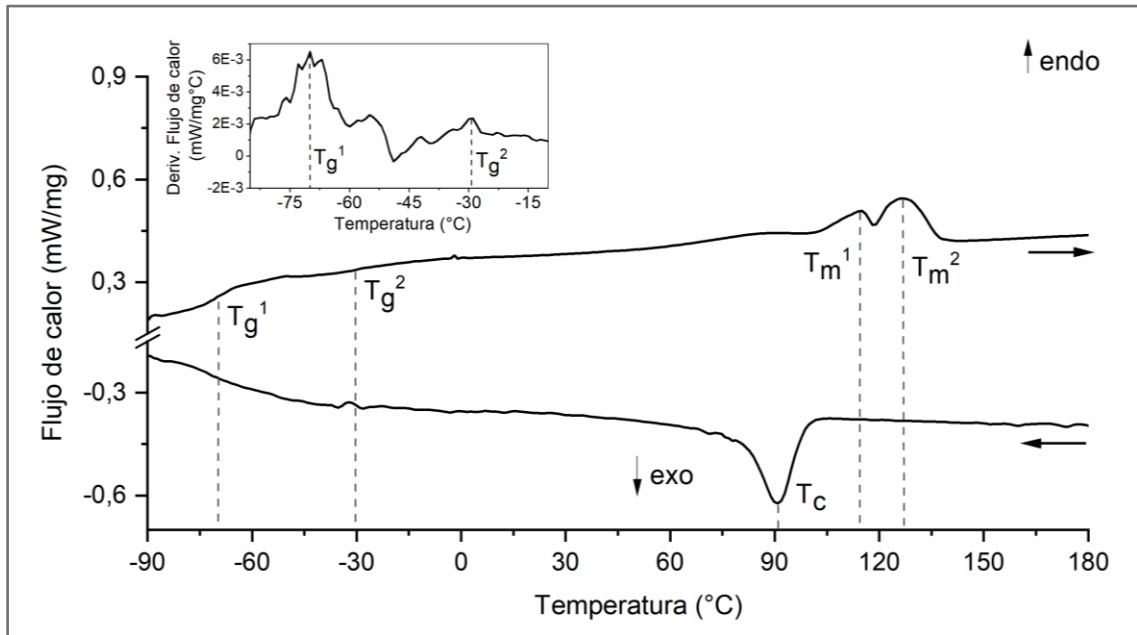


Figura 29. Curva DSC del TPU (Inserto: Primera derivada de la curva de calentamiento).

En la Figura 29 se muestra la curva DSC de la película de TPU puro. El TPU analizado presenta dos temperaturas de transición vítrea, las cuales se identificaron como un cambio en la línea base de la curva DSC, y se asignaron como $T_g^1 = -70^\circ\text{C}$ de los segmentos flexibles y $T_g^2 = -30^\circ\text{C}$ de los segmentos rígidos. Al respecto, se ha informado que los segmentos rígidos presentan valores de $T_g = -32^\circ\text{C}$ en poliuretanos derivados de isocianato de 3,5,5-trimetilciclohexilo [87], similar al TPU empleado en este estudio.

Al incrementar la temperatura, los segmentos del TPU funden, y se ha informado que la temperatura de fusión (T_m) de los poliuretanos alifáticos se encuentra entre 86 y 159°C [88]. En este caso, se distinguen dos procesos en

115°C (T_m^1) y 127°C (T_m^2). El proceso que ocurre a 115°C se puede asociar a la fusión de dominios cristalinos de corto alcance, mientras que el proceso que ocurre a 127°C correspondería a la fusión de los dominios cristalinos de largo alcance [89].

Por otro lado, la cristalización es un proceso que ocurre cuando las cadenas forman dominios ordenados, y en DSC se observa como un *peak* exotérmico entre la transición vítrea y la fusión. Se ha informado que la cristalización de poliuretanos se ve favorecida cuando existen interacciones fuertes entre las cadenas [47]. En este caso, el poliuretano cristaliza ca. 90°C como consecuencia de la formación de enlaces de hidrógeno entre segmentos de las cadenas (ver Figura 11).

En la Figura 30A se presentan las curvas DSC de las películas basadas en TPU y compuestos de terbio(III) (N-5 y CN6-5), mientras que en la Figura 30B se muestra la derivada del flujo de calor respecto a la temperatura para identificar la temperatura de transición vítrea (T_g). Las temperaturas de cada transición se encuentran en la Tabla 10.

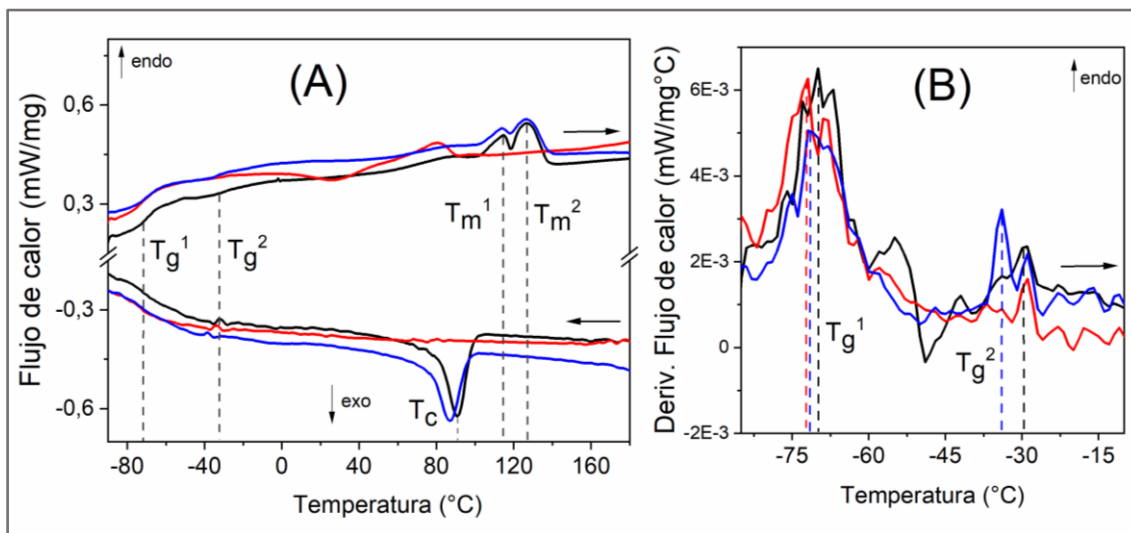


Figura 30. (A) Curvas DSC de TPU (negro), película N-5 (rojo) y película CN6-5 (azul); (B) Primera derivada de la curva de calentamiento entre -90 y -10°C.

Tabla 10. Temperatura de transiciones de fase en películas basadas en TPU y Tb^{III}.

Muestra	T_g^1 (°C)	T_g^2 (°C)	T_m^1 (°C)	T_m^2 (°C)	T_c (°C)
TPU	-70	-30	115	127	90
N-5	-71	--	86		--
CN6-5	-72	-34	114	127	86

Los resultados de la película basada en TPU y complejo de terbio(III) (CN6-5) no muestran cambios significativos en la T_g , T_m y T_c del polímero. No obstante, cambios significativos en los procesos térmicos se observaron en N-5. La siguiente discusión será en base a estos resultados.

En primer lugar, la adición de la sal de terbio(III) no afecta la temperatura de transición vítrea de los segmentos flexibles del poliuretano (T_g^1). Sin embargo, la

T_g^2 atribuida a los segmentos rígidos no se registra. Cambios registrados en la temperatura de transición vítrea podrían relacionarse con procesos de entrecruzamiento y/o disminución de los dominios cristalinos. En la literatura se ha informado que la presencia de compuestos inorgánicos podría permitir el entrecruzamiento de los segmentos e impedir el movimiento de los segmentos de las cadenas [62, 90].

Por otra parte, la presencia de $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ también afecta el proceso de fusión del poliuretano, ya que se observa el desplazamiento de la T_m hasta ca. $80^\circ C$. Se ha informado que una disminución en la T_m también podría estar relacionada al entrecruzamiento de los segmentos del polímero [91], que en este caso es promovido por los iones terbio(III).

En la curva DSC de enfriamiento no se observa el peak exotérmico del proceso de cristalización. En base a los resultados anteriormente descritos, la pérdida de cristalización podría deberse al posible entrecruzamiento producido por las interacciones TPU-Tb^{III}.

La determinación más precisa de T_g^1 y T_g^2 , y el efecto de los compuestos de terbio(III) en otras relajaciones del poliuretano fueron estudiadas mediante análisis térmico dieléctrico y análisis térmico dinamo-mecánico.

6.7. Estudio de las propiedades dieléctricas mediante análisis térmico dieléctrico (DETA)

El módulo de pérdida (M'') es un formalismo empleado para observar procesos de relajación dieléctrica (ecuación 4). El uso de M'' permite atenuar los procesos de polarización (i.e. polarización de muestra/electrodo) registrados a bajas frecuencias. Cuando el modo de relajación está relacionado al movimiento segmental de la cadena principal, se denomina relajación alfa (α), y representa la transición vítrea característica del polímero. Por otro lado, la relajación β corresponde a los movimientos de los grupos laterales.

Para estudiar la influencia de los compuestos de terbio(III) en las relajaciones del poliuretano, se graficó el módulo de pérdida del TPU y de las películas N-5 y CN6-5, en función de la temperatura. El poliuretano (Figura 31A) exhibe dos máximos en la curva a baja frecuencia (10^{-1} Hz) cuyos valores se encuentran ca. -70 y -30°C . Estas relajaciones corresponden al movimiento segmental de los dominios flexibles y rígidos, respectivamente, asignadas como relajaciones α . Estos resultados concuerdan con la T_g^1 y T_g^2 determinados mediante análisis DSC. La relajación a -70°C no muestra dependencia con la frecuencia. Sin embargo, la relajación inicialmente a -30°C se desplaza a mayores temperaturas a medida que aumenta la frecuencia.

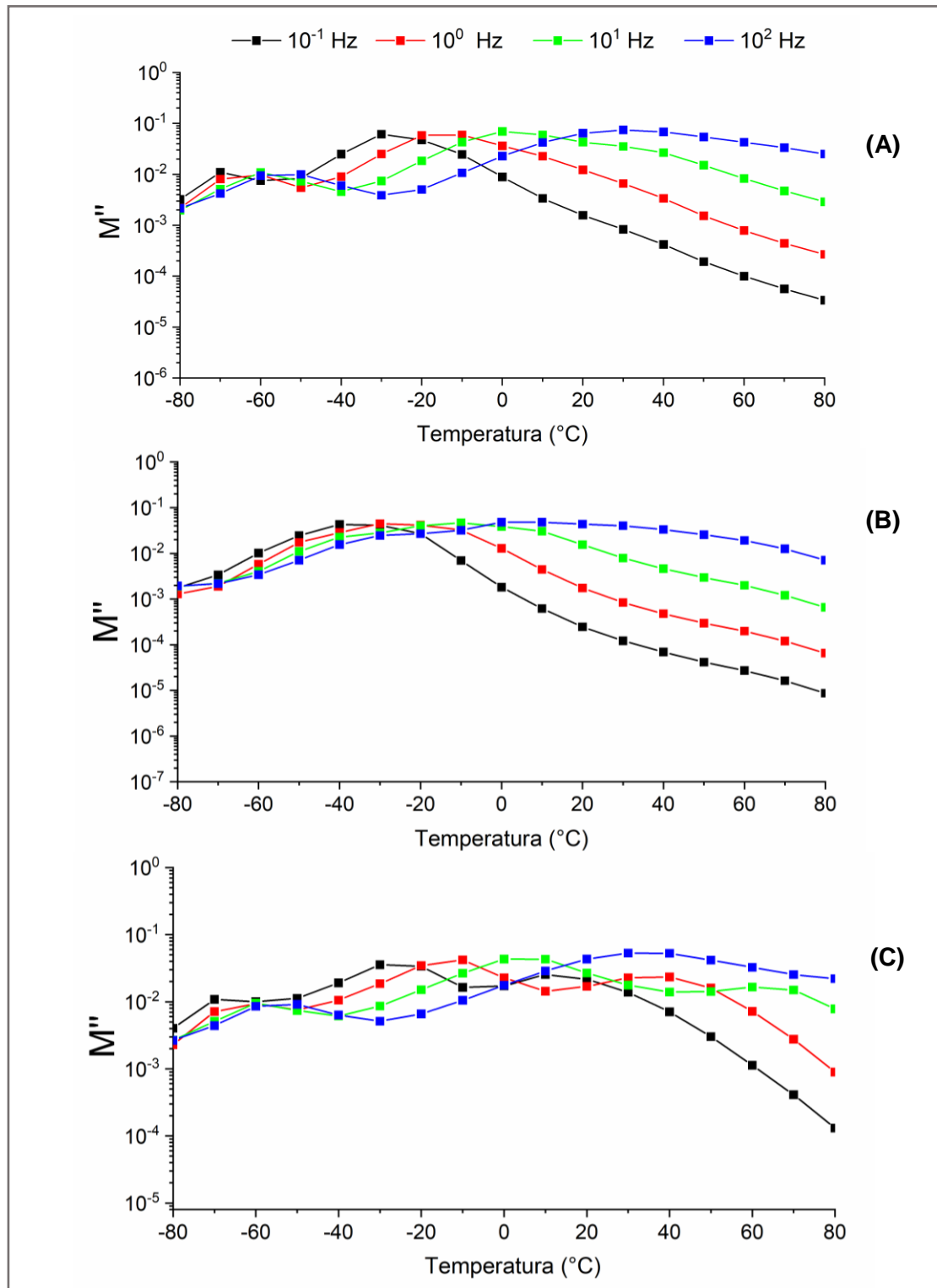


Figura 31. Módulo de pérdida dieléctrica en función de la temperatura de (A) TPU, (B) N-5 y (C) CN6-5, a distintas frecuencias.

La película N-5 (Figura 31B) exhibe una sola relajación a baja frecuencia (10^{-1} Hz) centrada ca. -40°C , la cual se asignó como una relajación α . A medida que aumenta la frecuencia dicho máximo se desplaza a mayores temperaturas.

La Figura 31C muestra el comportamiento de la película CN6-5 a diferentes frecuencias, donde se observan tres procesos de relajación. En la curva representativa de la frecuencia 10^{-1} Hz, se observan dos procesos de relajación asociados a los observados en el TPU prístino, que presentan la misma dependencia con la frecuencia. Sin embargo, se observa una tercera relajación a 10°C , la cual también se desplaza a mayores temperaturas con el aumento de la frecuencia. Para estudiar la naturaleza de las relajaciones, se graficó el módulo normalizado en función de la frecuencia entre -30 y 70°C (Figura 32).

El TPU presenta un proceso de relajación atribuido a los movimientos segmentales (Figura 32A), el cual se desplaza a mayores frecuencias conforme aumenta la temperatura, indicando un aumento en la movilidad de las cadenas. En las curvas bajo 50°C se observa un hombro a menores frecuencias. Esto podría indicar la existencia de dominios cristalinos que afectan los movimientos segmentales del poliuretano [70]. Para la curva a 30°C se registra un máximo a 10^2 Hz, mientras que el hombro se observa ca. 10^1 Hz.

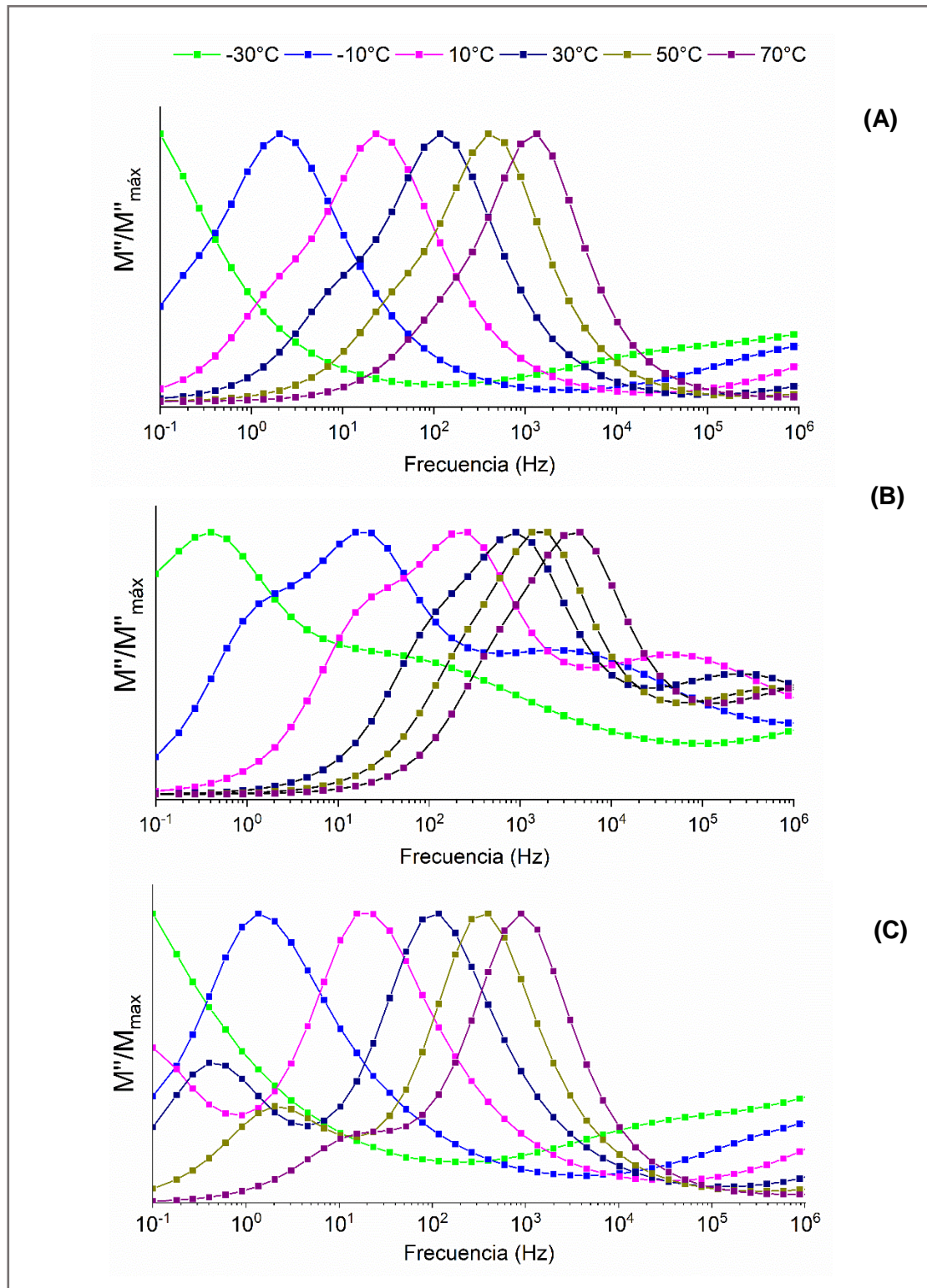


Figura 32. Módulo de pérdida normalizado (M''/M''_{\max}) en función de la frecuencia, de (A) TPU, (B) N-5 y (C) CN6-5, a distintas temperaturas.

En cambio, éste último proceso, en la curva de CN6-5 (Figura 32C) se presenta como un máximo a 10^0 Hz. A nuestro entender, este desplazamiento estaría relacionado con una mayor restricción de los movimientos segmentales del TPU.

Por otra parte, en la Figura 32B se muestra el comportamiento de las curvas correspondientes a la película N-5. Sin embargo, para la curva a 30°C , el máximo inicialmente observado a 10^2 Hz para TPU y CN6-5, se desplaza a 10^3 Hz. Asimismo, el hombro observado a 10^1 Hz para TPU, se desplaza a 10^2 Hz. El desplazamiento registrado de estos dos procesos se podría atribuir al entrecruzamiento observado en este material, así como también a la pérdida de dominios cristalinos. La Figura 32B también muestra un máximo a 30°C ca. 10^4 Hz, siendo atribuible a un proceso de relajación β que tendría lugar debido a los enlaces coordinativos entre el centro metálico y los grupos uretano. Esto es más evidente en la Figura 33, en la que se muestran a modo de comparación las curvas superpuestas, registradas a 30°C para las muestras TPU, N-5 y CN6-5.

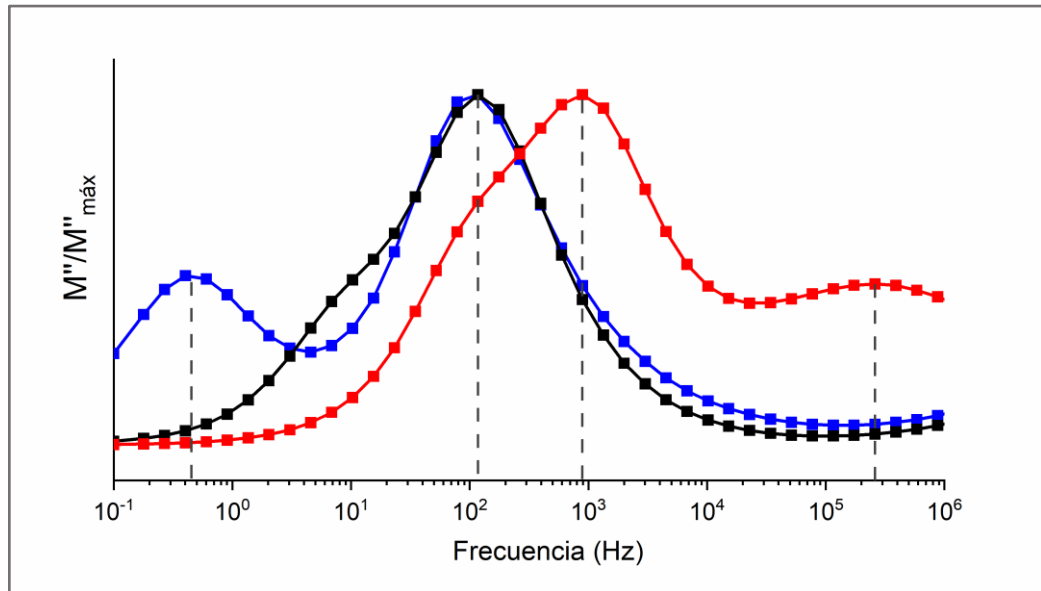


Figura 33. Módulo normalizado a 30°C de TPU (negro), N-5 (rojo) y CN6-5 (azul).

Las relajaciones β tienen su origen en la interacción del campo eléctrico con dipolos localizados en la muestra. Dado que el TPU solo exhibe relajaciones α , la presencia de dipolos localizados se debe únicamente a la interacción entre los centros de terbio(III) y los grupos funcionales del poliuretano (ver esquema en Figura 34).

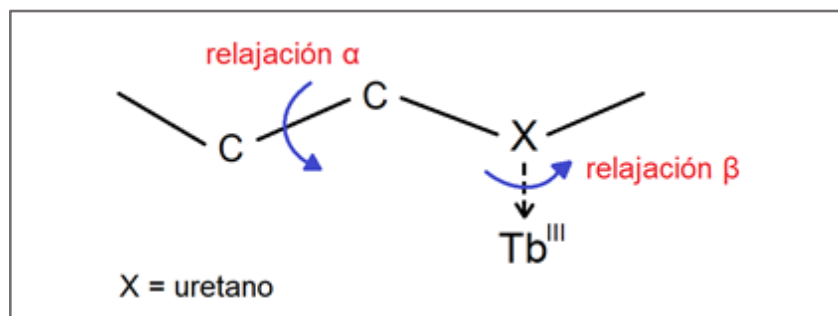


Figura 34. Esquema de relajación α y β en película N-5.

En cambio, la película en base de TPU y complejo macrocíclico de terbio(III) no presenta relajaciones β . Esto es consistente con todos los resultados obtenidos para CN6-5, película en la cual las interacciones TPU-Tb^{III} se ven impedidas por la presencia de ligandos poco lábiles.

6.8. Estudio de las propiedades dinamo-mecánicas mediante análisis térmico dinamo-mecánico (tDMA)

Para estudiar el comportamiento viscoelástico, se registró el módulo de almacenamiento (E') y módulo de pérdida (E'') en función de la temperatura a frecuencia de 10^0 Hz, de TPU, N-5 y CN6-5. Mientras E' se relaciona con la naturaleza elástica del polímero, E'' está relacionado con el comportamiento viscoso. Cada parámetro se encuentra graficado en la Figura 35.

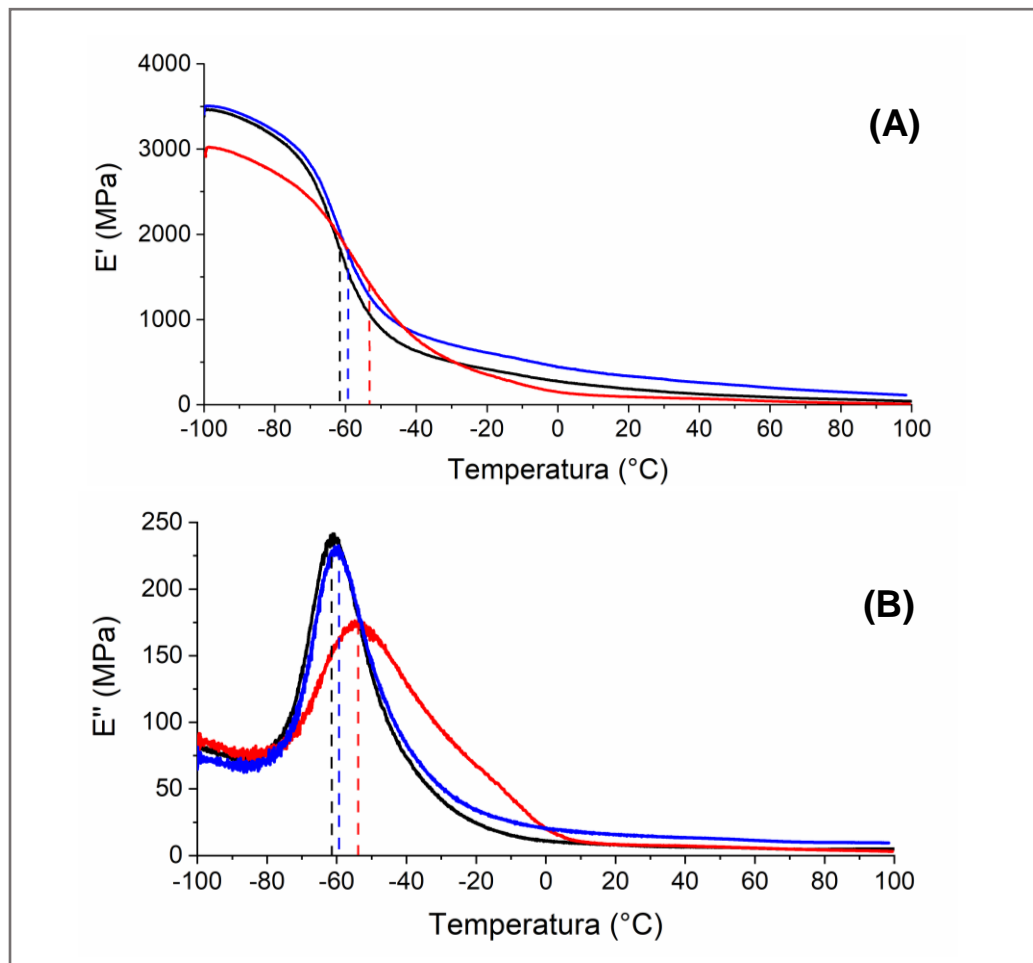


Figura 35. (A) E' y (B) E'' de TPU (negro), N-5 (rojo) y CN6-5 (azul).

Para las muestras TPU y CN6-5, la curva de E' (Figura 35A) presenta una caída abrupta cerca de -60°C , mientras que para N-5 la curva presenta un decrecimiento menos pronunciado; este proceso se registra ca. -55°C . La disminución de E' con el incremento de la temperatura se atribuye a la pérdida de la contribución elástica que presenta el material por debajo de la T_g . El menor valor registrado a -100°C de E' en la muestra N-5 respecto del TPU, corrobora cambios en las propiedades mecánicas de esta película.

Por su parte, las curvas de E'' de TPU y CN6-5 (Figura 35B) presentan un máximo que representa la máxima disipación de energía producto del movimiento segmental. Tanto el punto de inflexión de E' como el máximo en E'' están correlacionados, y corresponden a la transición vítrea. Sin embargo, la curva correspondiente a N-5 no solo muestra un desplazamiento de la temperatura, sino que su forma se hace más asimétrica. Este cambio se manifiesta como un proceso que aparece ca. -20°C , indicando que la presencia de nitrato de terbio(III) afecta la disipación de energía mecánica del polímero.

Los datos obtenidos en este estudio, correspondientes a las tres muestras se resumen en la Tabla 11. Para tener un mayor entendimiento de los procesos involucrados, se requieren datos registrados en función de otras frecuencias (5 y 10 Hz).

Tabla 11. Resumen de parámetros del análisis tDMA.

Muestra	$T_g^{E''}$ (°C)	$E'_{\text{máx}}$ (MPa)	$E''_{\text{máx}}$ (MPa)
TPU	-61	3500	240
N-5	-55	3020	175
CN6-5	-61	3500	240

6.9. Estudio de propiedades ópticas mediante espectroscopia de emisión.

Se estudió la luminiscencia de los materiales elaborados. En este estudio se registró el espectro de excitación, y emisión de las películas elaboradas.

En la Figura 36 se presenta el espectro de excitación de las películas N-1, N-5 y N-10. Entre 290 y 330 nm se encuentra la banda de absorción del poliuretano, mientras que las bandas de menor intensidad se asignaron a las transiciones 4f-4f del terbio(III), acorde a lo informado en la literatura [30]. La energía de cada transición se encuentra en la Tabla 12.

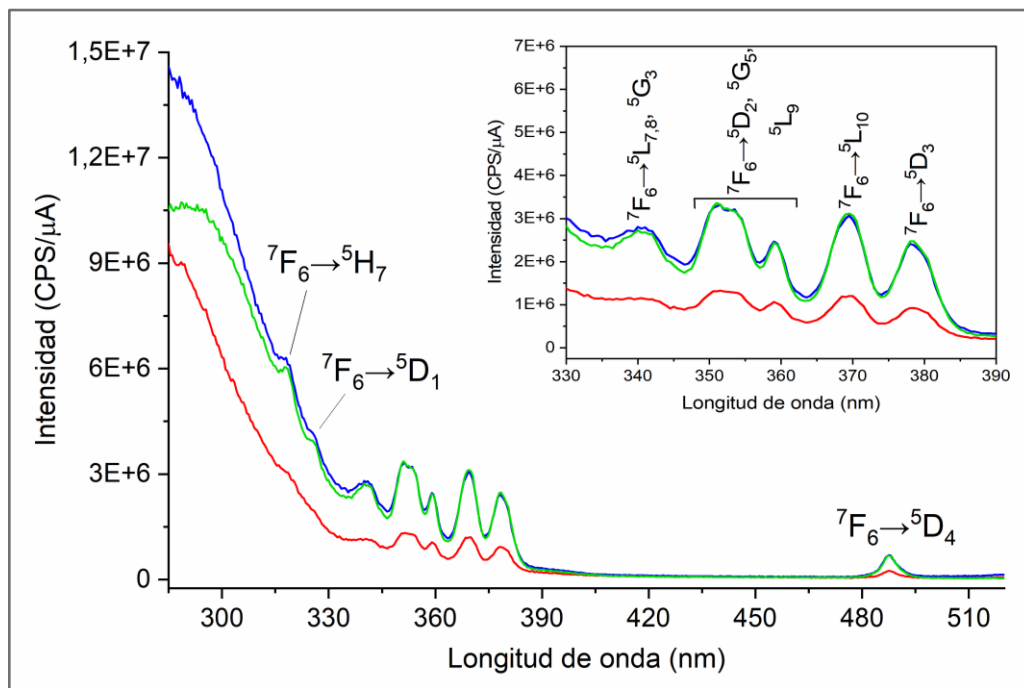


Figura 36. Espectro de excitación de N-1 (azul), N-5 (rojo) y N-10 (verde) ($\lambda_{em} = 542$ nm).

Tabla 12. Transiciones 4f-4f del espectro de excitación de las películas dopadas.

Transición 4f-4f	Longitud de onda (nm)	Energía (cm ⁻¹)
${}^7F_6 \rightarrow {}^5H_7$	318	31447
${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_1$	325	30769
${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{7,8}, {}^5G_3$	340	29412
${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_2, {}^5G_5, {}^5L_9$	351 - 359	28490 - 27855
${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{10}$	369	27100
${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3, {}^5G_6$	378	26455
${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$	488	20492

Al analizar el espectro de excitación, se puede establecer que el ion terbio(III) es excitado directamente desde el estado basal hacia los niveles de energía superiores. La banda ancha bajo 315 nm corresponde a la matriz TPU.

En la Figura 37A se presenta el espectro de emisión de la matriz polimérica, mientras que en la Figura 37B se encuentra el espectro de emisión de las películas N-1, N-5 y N-10.

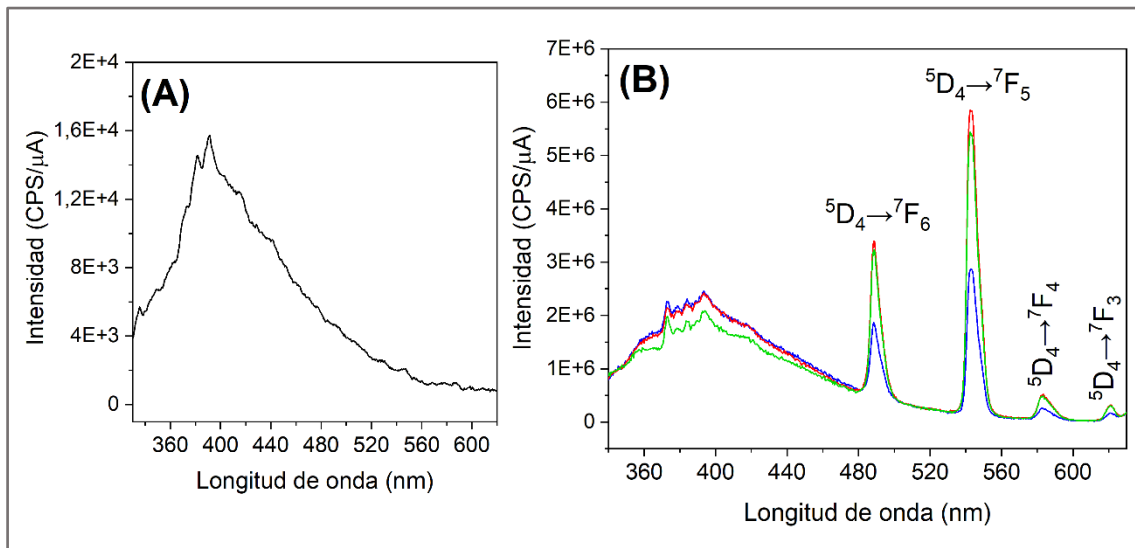


Figura 37. (A) Espectro de emisión de TPU; (B) Espectro de emisión de película N-1 (azul), N-5 (rojo) y N-10 (verde). ($\lambda_{exc}=320$ nm).

En la Figura 37A se observa una banda ancha de intensidad media entre 340 y 480 nm, que se podría atribuir a la emisión del TPU. En la Figura 37B, además de la banda recién descrita, se observan cuatro bandas de emisión entre 480 y 620 nm, que corresponden a las transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6$ (488 nm), 5 (543 nm), 4 (583 nm), 3 (621 nm)) del ion Tb^{III} . Las emisiones desde el nivel 5D_3 no se observan, ya que este nivel decae por procesos no radiativos al nivel 5D_4 .

Por otra parte, los espectros de excitación y emisión de las películas CN6-1, CN6-5 y CN6-10 se encuentran en la Figura 38 y 39, respectivamente.

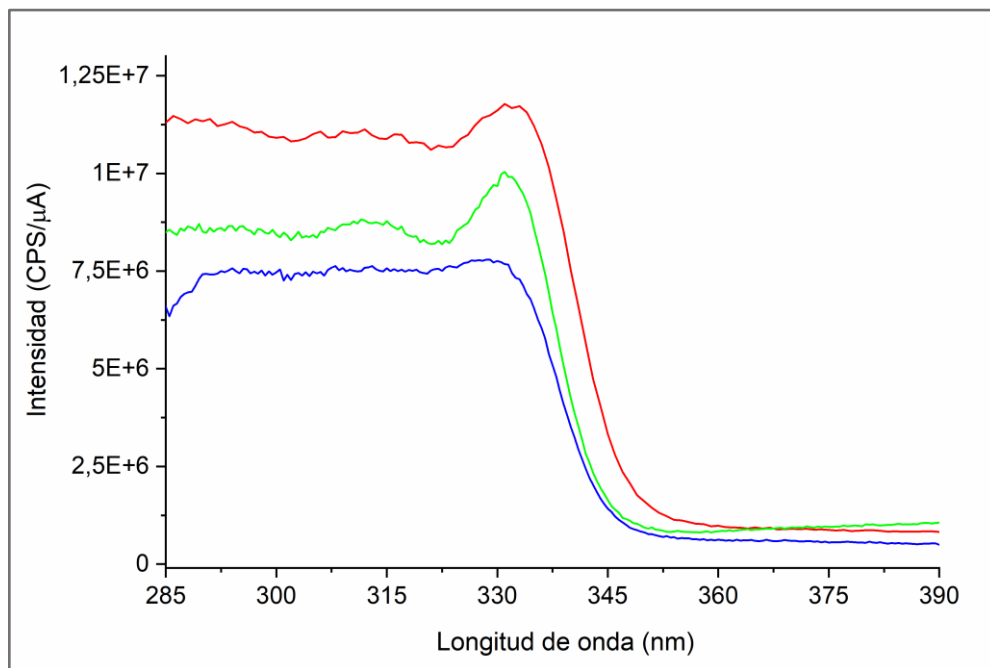


Figura 38. Espectro de excitación de CN6-1 (azul), CN6-5 (rojo) y CN6-10 (verde) ($\lambda_{em} = 542 \text{ nm}$).

Las bandas observadas en el espectro de excitación corresponden a la contribución del TPU y del ligando macrocíclico del complejo de terbio(III) [67].

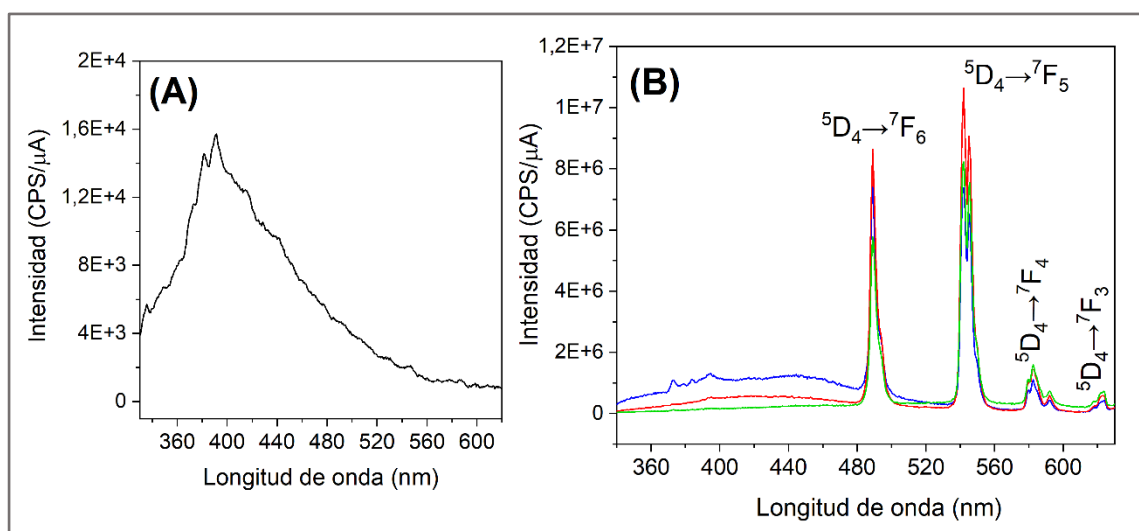


Figura 39. (A) Espectro de emisión de TPU; (B) Espectro de emisión de película CN6-1 (azul), CN6-5 (rojo) y CN6-10 (verde) ($\lambda_{exc}=320 \text{ nm}$).

Los espectros de emisión de las películas CN6-1, CN6-5 y CN6-10, al igual que en las películas descritas anteriormente, se observa la contribución de la matriz y las bandas de emisión del catión Tb^{III} que corresponden a las transiciones ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 6$ (489 nm), 5 (542 y 543 nm), 4 (579, 582 y 592 nm), 3 (618, 622 y 624 nm)). El desdoblamiento observado de los picos se debe al multiplete de los niveles de energía del estado basal, producido por el campo del ligando [92]. En los espectros registrados, las películas CN6-1 y CN6-5 presentan la banda centrada en 390 nm aproximadamente, que se atribuye a la fluorescencia del TPU y una banda en 440 nm aproximadamente, que se podría asignar a la fluorescencia del ligando macrocíclico.

Para comparar cuantitativamente la emisión de cada compuesto de terbio(III) en la matriz, se integraron las áreas de las bandas de emisión azul (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$) y verde (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) de cada muestra, de acuerdo al rango de integración establecido (Tabla 7). Los valores calculados se encuentran en la Tabla 13.

Tabla 13. Intensidad de las bandas azul y verde de los materiales elaborados.

Muestra	Intensidad banda azul ($\cdot 10^{-8}$)	Intensidad banda verde ($\cdot 10^{-8}$)
N-1	4,1	7,3
N-5	8,7	15,0
N-10	8,2	14,1
CN6-1	14,0	17,9
CN6-5	17,9	25,5
CN6-10	12,4	20,7

De manera general, se puede establecer que las películas que contienen nitrato de terbio(III) exhiben una menor intensidad de luminiscencia en todo el rango de concentración estudiado, en comparación con las películas basadas en TPU y complejo macrocíclico de terbio(III). Esto puede deberse a la presencia de un ligando antena en el caso del complejo macrocíclico de terbio(III), el cual incrementa la emisión del centro trivalente de terbio.

Para evaluar la eficiencia de la emisión, se calculó el rendimiento cuántico interno y externo (Φ), según las ecuaciones 6 y 7, respectivamente, a partir de la integración de las áreas de los espectros de emisión. Los valores de Φ_{int} y Φ_{ext} se encuentran en la Tabla 14.

Tabla 14. Rendimiento cuántico de las películas basadas en TPU y iones Tb^{III}.

Muestra	Φ_{int} (%)	Φ_{ext} (%)
Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	1,5	1,0
N-1	2,1	1,3
N-5	2,4	1,4
N-10	2,9	1,6
[TbL(NO ₃) ₂](NO ₃)(H ₂ O)	1,4	1,2
CN6-1	0,8	0,7
CN6-5	0,5	0,4
CN6-10	0,2	0,2

Todas las películas presentan un rendimiento cuántico bajo, siendo del mismo orden de magnitud, como se muestra en la Tabla 14.

El rendimiento cuántico de las películas N-1, N-5 y N-10 se ve levemente incrementado al aumentar la concentración de Tb^{III} ($\Phi_{\text{int}} = 2,1$ a $2,9\%$), mientras que el rendimiento cuántico de las películas CN6-1, CN6-5 y CN6-10 disminuye levemente con el aumento del contenido de complejo. Estos resultados sugieren que la elaboración de películas basadas en TPU y [TbL(NO₃)₂](NO₃)(H₂O) más diluidas que las elaboradas en este trabajo podrían presentar mayor eficiencia de la emisión.

Ya que el entorno de los centros de terbio(III) afecta la emisión, se calculó la razón I_G/I_B para estudiar el efecto de la matriz en la luminiscencia. Los valores calculados para cada película se encuentran tabulados en la Tabla 15.

Tabla 15. Razón G/B de películas basadas en TPU y Tb^{III}.

Muestra	I_G/I_B
N-1	1,8
N-5	1,7
N-10	1,7
Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	1,2
CN6-1	1,3
CN6-5	1,4
CN6-10	1,7
[TbL(NO ₃) ₂](NO ₃)(H ₂ O)	1,4

Las películas N-1, N-5 y N-10 no exhiben una variación significativa en la razón G/B. En cambio, las películas CN6-1, CN6-5 y CN6-10 presentan un leve incremento en la razón G/B, desde 1,3 a 1,7.

Por último, se registraron las curvas de decaimiento de la luminiscencia monitoreando la banda de emisión centrada en 542 nm (Figura 40). Los datos obtenidos para todas las películas pueden ser ajustados utilizando una ecuación monoexponencial (ecuación 8, $R^2 > 0,991$), y los valores obtenidos de τ se presentan en la Tabla 16.

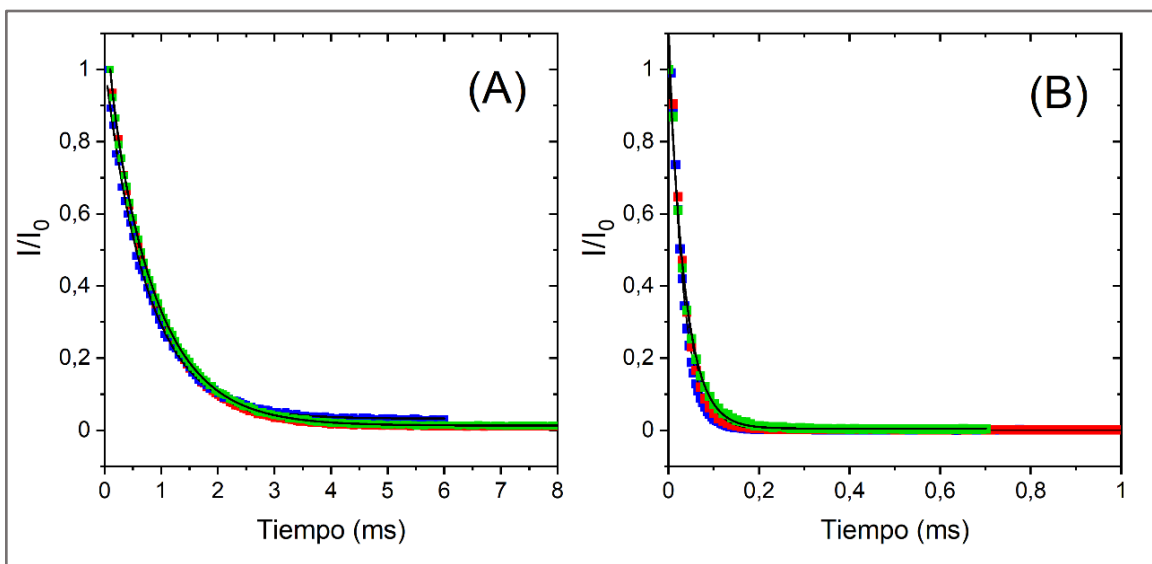


Figura 40. Curvas de decaimiento de (A) N-1 (azul), N-5 (rojo), N-10 (verde); (B) CN6-1 (azul), CN6-5 (rojo), CN6-10 (verde); ajuste exponencial en negro.

Tabla 16. Tiempo de decaimiento de luminiscencia de las películas dopadas.

Muestra	τ (μ s)
N-1	751
N-5	772
N-10	813
CN6-1	30
CN6-5	35
CN6-10	37

Se ha informado en la literatura que un ajuste biexponencial podría implicar que los centros de Tb^{III} experimentan distintos procesos fotofísicos [93] o que el entorno de coordinación no es el mismo para todos los centros emisivos [94]. Por lo tanto, se podría inferir que en nuestros materiales hay un solo proceso radiativo dominante.

En ambos casos, los valores de τ calculados se ven levemente incrementados conforme aumenta el contenido de terbio(III) en la matriz. No obstante, las películas N-1, N-5 y N-10 presentan valores de τ mayores (751 – 813 μ s) que los calculados para las películas CN6-1, CN6-5 y CN6-10 (30 – 37 μ s). Esto significa que la luminiscencia perdura más en el tiempo al emplear nitrato de terbio(III) en lugar del correspondiente complejo.

Para comparar los tiempos de decaimiento obtenidos con los informados en la literatura, a pesar de que no se informan sistemas basados en TPU, es importante mencionar los siguientes sistemas. Zhang y colaboradores determinaron el tiempo de decaimiento de un polímero de coordinación de terbio(III) $\{[\text{Tb}_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4)(\mu_3\text{-OH})_7]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$: N,N'-bis(carboxilato) biimidazol) en una matriz de PMMA, en el rango de concentración de 1,4 a 6,9% Tb^{III} [43]. En ese caso los valores de τ calculados se encuentran entre 818 y 901 μ s, tiempos mucho mayores a los obtenidos para las películas CN6-1, CN6-5,

CN6-10. Por otra parte, Velasco y colaboradores determinaron el tiempo de decaimiento de la luminiscencia de acetilacetonato de terbio(III) en una mezcla de policarbonato y PMMA, a concentraciones de Tb^{III} entre 0,1 y 7%. Los valores de τ se encontraron entre 1108 y 1184 μ s [95]. De la Cruz y colaboradores estudiaron la luminiscencia de materiales basados en nitrato de terbio(III) pentahidratado y una matriz híbrida PMMA/SiO₂ utilizando concentraciones entre 0,25 a 1% Tb^{III}. En dicho rango de concentración, los valores de τ se encuentran entre 610 y 890 μ s [42]. Comparando los valores de τ de las películas al 1% Tb^{III}, 830 μ s para la matriz PMMA/SiO₂ con el valor obtenido en esta tesis de 751 μ s para una misma concentración de terbio trivalente en la matriz TPU, se concluye que exhiben tiempos de decaimiento comparables.

7. CONCLUSIONES

El complejo $[\text{TbL}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$, utilizado en la elaboración de las películas, corresponde a una especie en la cual el centro de terbio(III) es decacoordinado. La coordinación está formada por un ligando macrocíclico hexadentado planar y dos nitratos bidentados en posición axial trans.

Las películas mostraron ser homogéneas para el TPU dopado con nitrato de terbio(III) y para el complejo $[\text{TbL}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$, a diferencia de lo observado para el cloruro de terbio(III).

Se evidenció que el nitrato de terbio(III) interactúa con el TPU mediante enlaces de coordinación TPU-Tb^{III}, generando el entrecruzamiento de los segmentos rígidos del poliuretano. Este hecho se evidenció por espectroscopia infrarroja, el desplazamiento de la temperatura de transición vítrea y la existencia de procesos de relajación dieléctrica tipo β .

El análisis de calorimetría diferencial de barrido evidenció que la adición de nitrato de terbio(III) pentahidratado favorece la pérdida del proceso de

cristalización, lo que sugiere que la presencia de centros de Tb^{III} favorecería un posible entrecruzamiento entre las distintas cadenas poliméricas.

Por otra parte, considerando los mismos análisis para las películas CN6-1, CN6-5 y CN6-10, se puede concluir que éstas no presentan cambios significativos en las propiedades de la matriz.

El nitrato de terbio(III) y el complejo sintetizado afectan la degradación térmica del TPU, promoviendo la formación de isocianurato a altas temperaturas.

Por otro lado, la película N-5 exhibe cambios en el comportamiento viscoelástico respecto al TPU prístino, mientras que la película CN6-5 presenta un comportamiento viscoelástico comparable a la matriz.

Al estudiar las propiedades ópticas, se pudo establecer que las películas N-1, N-5 y N-10 presentan un mayor tiempo de vida de luminiscencia en comparación con las películas CN6-1, CN6-5 y CN6-10.

Por último, se puede concluir que las propiedades del TPU estudiado se ven modificadas ante la presencia de interacciones entre el polímero y los centros de terbio(III). La magnitud del efecto del compuesto de terbio(III) en dichas propiedades depende de la labilidad de los respectivos ligandos, presentes en la primera esfera de coordinación.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J.-C. G. Bünzli, "Rising Stars in Science and Technology: Luminescent Lanthanide Materials," *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, 2017(44), 5058–5063.
- [2] R. L. Ayscue, C. P. Verwiel, J. A. Bertke, K. E. Knope, "Excitation-Dependent Photoluminescence Color Tuning in Lanthanide-Organic Hybrid Materials," *Inorg. Chem.*, 2020, 59(11), 7539–7552.
- [3] S. Wankar, U. J. Pandit, I. Khan, "Hybrid material derived via embedding ternary lanthanide complexes in inorganic/organic matrix," *J. Lumin.*, 2019, 215, 116705-116713.
- [4] F. P. Aguiar, I. F. Costa, J. G. P. Espínola, W. M. Faustino, J. L. Moura, H. F. Brito, T. B. Paolini, M. C. F.C. Felinto, E.E.S. Teotonio,., "Luminescent hybrid materials functionalized with lanthanide ethylenodiaminotetraacetate complexes containing β -diketonate as antenna ligands," *J. Lumin.*, 2016, 170, 538–546.
- [5] A. V. Egranov, T. Y. Sizova, R. Y. Shendrik, N. A. Smirnova, "Instability of some divalent rare earth ions and photochromic effect," *J. Phys. Chem. Solids*, 2016, 90, 7–15.
- [6] V. Zepf, *Rare Earth Elements: A New Approach to the Nexus of Supply, Demand and Use: Exemplified along the Use of Neodymium in Permanent Magnets*, 2013, Springer Theses.
- [7] S. A. Cotton, "Establishing coordination numbers for the lanthanides in simple complexes," *Comptes Rendus Chim.*, 2005, 8(2), 129–145.
- [8] A. G. Ruiz-Crespo, "Síntesis de Sistemas Poliazaheterocíclicos y sus Complejos Luminescentes de Lantanidos en Marcaje de Oligonucleótidos, como Sondas Luminescentes y para la Preparación de Materiales Metalo Orgánicos (MOFs).," Universidad Autónoma de Madrid, 2015.
- [9] V. A. G. Rivera, F. A. Ferri, E. Marega Jr., "Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction With Rare-Earth Ions," in *Plasmonics - Principles and Applications*, 1st ed., InTech, 2012, pp. 283–312.
- [10] J.-C. G. Bünzli, "Lanthanide Photonics: Shaping the Nanoworld," *Trends Chem.*, 2019, 1(8), 751–762.
- [11] J. C. G. Bünzli, Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 2016, 50, pp. 141-176.

- [12] J. C. G. Bünzli, "Benefiting from the unique properties of lanthanide ions," *Acc. Chem. Res.*, 2006, 39(1), 53–61.
- [13] E. Kasprzycka, A. N. C. Neto, V. A. Trush, L. Jerzykiewicz, V. M. Amirkhanov, O. L. Malta, J. Legendziewicz, P. Gawryszewska, "How minor structural changes generate major consequences in photophysical properties of RE coordination compounds; resonance effect, LMCT state," *J. Rare Earths*, 2020, 38(5), 552–563.
- [14] Raymond Group Research, "Luminescent Lanthanide Agents," *An illustration of the "antenna" effect, wherein incident excitation is first absorbed by a chelating organic chromophore and then transferred to the metal.* <http://www.cchem.berkeley.edu/knrgrp/ln.html> (accessed Oct. 14, 2020).
- [15] F. Braun, P. Comba, L. Grimm, D.-P. Herten, B. Pokrandt, H. Wadepohl, "Ligand-sensitized lanthanide(III) luminescence with octadentate bispidines," *Inorganica Chim. Acta*, 2019, 484, 464–468.
- [16] Y.-W. Yip, H. Wen, W.-T. Wong, P. A. Tanner, and K.-L. Wong, "Increased Antenna Effect of the Lanthanide Complexes by Control of a Number of Terdentate N-Donor Pyridine Ligands," *Inorg. Chem.*, 2012, 51(13), 7013–7015.
- [17] C. R. De Silva, J. Li, Z. Zheng, L. R. Corrales, "Correlation of Calculated Excited-state Energies and Experimental Quantum Yields of Luminescent Tb(III) β -diketonates," *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112(20), 4527–4530.
- [18] M. H. V. Werts, "Making sense of lanthanide luminescence," *Sci. Prog.*, 2005, 88(2), 101–131.
- [19] J.-C. G. Bünzli, "Review: Lanthanide coordination chemistry: from old concepts to coordination polymers," *J. Coord. Chem.*, 2014, 67(23–24), 3706–3733.
- [20] J.-C. G. Bünzli, "Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging," *Chem. Rev.*, 2010, 110(5), 2729–2755.
- [21] Y. Liu, J. Cui, K. Du, H. Tian, Z. He, Q. Zhou, Z. Yang, Y. Deng, D. Chen, X. Zuo, Y. Ren, L. Wang, H. Zhu, B. Zhao, D. Di, J. Wang, R. H. Friend, Y. Jin, "Efficient blue light-emitting diodes based on quantum-confined bromide perovskite nanostructures," *Nat. Photonics*, 2019, 13(11), 760–764.
- [22] A. Horvath, *Diccionario de los elementos*. Santiago de Chile: Universidad de Chile, 1981.
- [23] J. De Jersey, P. J. Morley, R. B. Martin, "Lanthanide probes in biological

systems: characterization of luminescence excitation spectra of terbium complexes with proteins," *Biophys. Chem.*, 1981, 13(3), 233–243.

- [24] D. R. Lide, C. R. Hammond, "The Elements," in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 86th ed., 2005, CRC Press.
- [25] F. S. Richardson, "Terbium(III) and europium(III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems," *Chem. Rev.*, 1982, 82(5), 541–552.
- [26] H. Dong, L.-D. Sun, C.-H. Yan, "Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications," *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44(6), 1608–1634.
- [27] S. Hussain, X. Chen, W. T. A. Harrison, S. Ahmad, M. R. J. Elsegood, I. U. Khan, S. Muhammad, "Synthesis, Thermal, Structural Analyses, and Photoluminescent Properties of a New Family of Malonate-Containing Lanthanide(III) Coordination Polymers," *Front. Chem.*, 2019, 7, 260-275.
- [28] K. Linganna, S. Ju, C. Basavapournima, V. Venkatramu, C. K. Jayasankar, "Luminescence and decay characteristics of Tb 3+ -doped fluorophosphate glasses," *J. Asian Ceram. Soc.*, 2018, 6(1), 82–87.
- [29] J. Manzur, C. Poblete, J. Morales, R. Costa de Santana, L. J. Queiroz Maia, A. Vega, P. Fuentealba, E. Spodine, "Enhancement of Terbium(III)-Centered Luminescence by Tuning the Triplet Energy Level of Substituted Pyridylamino-4-R-Phenoxo Tripodal Ligands," *Inorg. Chem.*, 2020, 59(8), 5447–5455.
- [30] D. Y. Medina-Velazquez, U. Caldiño, A. Morales-Ramirez, J. Reyes-Miranda, R.E. Lopez, R. Escudero, R. Ruiz-Guerrero, M.F. Morales Perez, "Synthesis of luminescent terbium-thenoyltrifluoroacetone MOF nanorods for green laser application," *Opt. Mater. (Amst.)*, 2019, 87, 3–10.
- [31] P. P. Lima, F.A.A. Paz, C.D.S. Brites, W.G. Quirino, C. Legnani, M. Costa e Silva, R.A.S. Ferreira, S.A. Júnior, O.L. Malta, M. Cremona, L.D. Carlos, "White OLED based on a temperature sensitive Eu³⁺/Tb³⁺ β-diketonate complex," *Org. Electron.*, 2014, 15(3), 798–808.
- [32] R. Cui, W. Liu, L. Zhou, Y. Li, Y. Jiang, X. Zhao, Y. Cui, Q. Zhu, Y. Zheng, R. Deng, H. Zhang, "Highly efficient green phosphorescent organic electroluminescent devices with a terbium complex as the sensitizer," *Dye. Pigment.*, 2017, 136, 361–367.
- [33] S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, "Rare earths: jewels for functional materials of the future," *New J. Chem.*, 2011, 35(6), 1165-1176.
- [34] E. H. de Faria, E. J. Nassar, K. J. Ciuffi, M. A. Vicente, R. Trujillano, V.

- Rives, and P. S. Calefi, "New Highly Luminescent Hybrid Materials: Terbium Pyridine–Picolinate Covalently Grafted on Kaolinite," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, 3(4), 1311–1318.
- [35] A. Podhorodecki, R. Kudrawiec, M. Nyk, J. Misiewicz, W. Streck, "Surface- and volume-related excitation of Eu-doped nanocrystalline GaN powders," *Opt. Mater. (Amst.)*, 2009, 31(8), 1252–1255.
- [36] K. Binnemans, "Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials," *Chem. Rev.*, 2009, 109(9), 4283–4374.
- [37] L. W. Stephen J. , H. H. Sheldrake, "Dye impregnated plastics for laser applications," US4139342A, 1979.
- [38] F. A. Serafin, Nicolae Filipescu, Nelson McAvoy, Morton R. Kagan, "Plastic laser materials," US4037172A, 1963.
- [39] G.-L. Chen, Charles Leu, "Method for making polymer-based rare earth-doped waveguide," 20030205555, 2002.
- [40] T. F. Hiroshi Mataka, "Organic/inorganic composite," 20080287583, 2012.
- [41] A. F. Garito, Renyuan Gao, "Tunable optical waveguide laser using rare-earth dopants," 20030067945, 2003.
- [42] J. De la Cruz, R. Palomino Merino, P. Trejo-García, J.E. Espinosa, R. Aceves Torres, E. Moreno-Barbosa, J.J. Gervacio-Arciniega, E. Soto, "Luminescent properties of a hybrid SiO₂-PMMA matrix doped with terbium," *Opt. Mater. (Amst.)*, 2019, 87, 42–47.
- [43] H.-J. Zhang, R.-Q. Fan, X.-M. Wang, P. Wang, Y.-L. Wang, Y.-L. Yang, "Preparation, characterization, and properties of PMMA-doped polymer film materials: a study on the effect of terbium ions on luminescence and lifetime enhancement," *Dalt. Trans.*, 2015, 44(6), 2871–2879.
- [44] M. Iacob, A. Airinei, M. Asandulesa, M. Dascalu, N. Tudorachi, L. Hernandez, M. Cazacu, "Silicone elastomers filled with rare earth oxides," *Mater. Res. Express*, 2020, 7(3), 035703-035713.
- [45] F. Jiang, X. Zhang, W. Hwang, R. M. Briber, Y. Fang, H. Wang, "Supramolecular luminescent triblock copolymer thermoplastic elastomer via metal-ligand coordination," *Polym. Test.*, 2019, 78, 105956-105965.
- [46] A. Fazli, D. Rodrigue, "Waste Rubber Recycling: A Review on the Evolution and Properties of Thermoplastic Elastomers," *Materials (Basel)*, 2020, 13(3), 782-813.
- [47] J. M. G. Cowie, *Polymers: Chemistry and Physics of modern materials*, 3rd ed. 2007, CRC Press.

- [48] A. S. de León, A. Domínguez-Calvo, and S. I. Molina, "Materials with enhanced adhesive properties based on acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS)/thermoplastic polyurethane (TPU) blends for fused filament fabrication (FFF)," *Mater. Des.*, 2019, 182, 108044-108054.
- [49] Y. González-García, S. González, R. M. Souto, "Electrochemical and structural properties of a polyurethane coating on steel substrates for corrosion protection," *Corros. Sci.*, 2007, 49(9), 3514–3526.
- [50] S. Kiran, N. R. James, A. Jayakrishnan, R. Joseph, "Polyurethane thermoplastic elastomers with inherent radiopacity for biomedical applications," *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, 2012, 100 A(12), 3472–3479.
- [51] BASF, "Elastollan - Material Properties." <https://documents.basf.com/89e74b7b3ddd0493ab565ac615336101db480e37>.
- [52] R. J. Spontak and N. P. Patel, "Thermoplastic elastomers: fundamentals and applications," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2000, 5(5–6), 333–340.
- [53] V. Fombuena, T. Boronat, L. Sánchez-Nácher, D. García-Sanoguera, R. Balart, "Utilidad de los modelos de viscoelasticidad en el aprendizaje de la ingeniería de materiales poliméricos," *Model. Sci. Educ. Learn.*, 2017, 10(1), 137-148.
- [54] Y. Ti, Q. Wen, and D. Chen, "Characterization of the hydrogen bond in polyurethane/attapulgitite nanocomposites," *J. Appl. Polym. Sci.*, 2016, 133(9), 1–7.
- [55] M. L.-M. M. Hernández, L. Jimenez, M. Gallego, R. Verdejo, "¿Cómo se mueven las cadenas elastoméricas en un nanocompuesto? Bondades de la espectroscopía dieléctrica," *Rev. Plásticos Mod.*, 2013, 105, 306-311.
- [56] I. M. Kalogeras, "Contributions of Dielectric Analysis in the Study of Nanoscale Properties and Phenomena in Polymers," in *Progress in Polymer Nanocomposite Research*, Nova Science, 2008, pp. 253–309.
- [57] H. Xia, M. Song, "Preparation and characterization of polyurethane-carbon nanotube composites," *Soft Matter*, 2005, 1(5), 386–394.
- [58] S. Liu, M. Tian, B. Yan, Y. Yao, L. Zhang, T. Nishi, N. Ning, "High performance dielectric elastomers by partially reduced graphene oxide and disruption of hydrogen bonding of polyurethanes," *Polymer (Guildf.)*, 2015, 56, 375–384.
- [59] B. Mailhot, K. Komvopoulos, B. Ward, Y. Tian, and G. A. Somorjai, "Mechanical and friction properties of thermoplastic polyurethanes determined by scanning force microscopy," *J. Appl. Phys.*, 2001, 89(10),

5712–5719.

- [60] K. Kim, M. Kim, J. Kim, “Enhancement of the thermal and mechanical properties of a surface-modified boron nitride-polyurethane composite,” *Polym. Adv. Technol.*, 2014, 25(8), 791–798.
- [61] U. Tayfun, Y. Kanbur, U. Abaci, H. Y. Guney, E. Bayramli, “Mechanical, flow and electrical properties of thermoplastic polyurethane/fullerene composites: Effect of surface modification of fullerene,” *Compos. Part B Eng.*, 2015, 80, 101–107.
- [62] J. D. van Heumen, J. R. Stevens, “The Role of Lithium Salts in the Conductivity and Phase Morphology of a Thermoplastic Polyurethane,” *Macromolecules*, 1995, 28(12), 4268–4277.
- [63] J. Gahde, H. Goering, R. Gehrke, W. Hiller, “Polyurethane cross-linking by chromium(III) compounds,” *IEEE Trans. Magn.*, 1993, 29(4), 2101–2108.
- [64] H. Aguilar-Bolados, M. Yazdani-Pedram, R. Verdejo, “Thermal, electrical and sensing properties of rubber nanocomposites,” in *High-Performance Elastomeric Materials Reinforced by Nano-Carbons Multifunctional Properties and Industrial Applications*, 2020, pp. 149–175.
- [65] G. H. Brown, “Regular Solutions. By Joel H. Hildebrand and Robert L. Scott,” *Inorg. Chem.*, 1963, 2(2), 431–432.
- [66] P. Starynowicz, J. Lisowski, “Monomeric, dimeric and polymeric lanthanide(III) complexes of a hexaazamacrocyclic imine derived from 2,6-diformylpyridine and ethylenediamine,” *Polyhedron*, 2015, 85, 232–238.
- [67] D. Villagra, “Estudio de propiedades ópticas de nuevos complejos macrocíclicos de Tb(III) e Y(III),” Universidad de Chile, 2019.
- [68] J. Brandup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3rd ed, 1989, John Wiley & Sons, 1989.
- [69] J. Belattar, M. P. F. Graça, L. C. Costa, M. E. Achour, C. Brosseau, “Electric modulus-based analysis of the dielectric relaxation in carbon black loaded polymer composites,” *J. Appl. Phys.*, 2010, 107, 124111-1 –124111-6.
- [70] F. Kremer and A. Schönhal, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, 1st Ed., 2003, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [71] X.-Y. Chen, C. Marchal, Y. Filinchuk, D. Imbert, M. Mazzanti, “A flexible tripodal ligand linking octametallic terbium rings into luminescent polymeric chains,” *Chem. Commun.*, 2008, 29, 3378-3380.
- [72] M. S. Wrighton, D. S. Ginley, D. L. Morse, “A technique for the determination of absolute emission quantum yields of powdered samples,” *J. Phys.*

Chem., 1974, 78(22), 2229–2233.

- [73] A. M. Arif, J. D. J. Backer-Dirks, C. J. Gray, F. A. Hart, M. B. Hursthouse, "Syntheses, X-ray structures, and properties of complexes of macrocyclic hexaimines with lanthanide nitrates," *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1987, 7, 1665-1673.
- [74] J. Lisowski, P. Starynowicz, "Chiral macrocyclic Nd(III) and Tm(III) complexes," *Polyhedron*, 2000, 19(4), 465–469.
- [75] M. D. C. Fernández-Fernández, R. Bastida, A. Macías, P. Pérez-Lourido, L. Valencia, "Synthesis and characterization of lanthanide(III) nitrate complexes of an hexaaza macrocyclic ligand," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 2007, 633(5–6), 747–751.
- [76] C. Zhang, Z. Ren, Z. Yin, H. Qian, D. Ma, "Amide II and Amide III Bands in Polyurethane Model Soft and Hard Segments," *Polym. Bull.*, 2008, 60(1), 97–101.
- [77] F. Lu, B. Song, P. He, Z. Wang, J. Wang, "Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study on the degradation of acrylic polyurethane coatings," *RSC Adv.*, 2017, 7(23), 13742–13748.
- [78] X. Zhao, Y. Qi, K. Li, and Z. Zhang, "Hydrogen bonds and FTIR peaks of polyether polyurethane-urea," *Key Eng. Mater.*, 2019, 815 KEM, 151–156.
- [79] V. M. Naik, N. B. Mallur, "Synthesis and characterization of lanthanide(III) nitrate complexes with Terdentate ONO donor hydrazone derived from 2-benzimidazolyl mercaptoaceto hydrazide and o-hydroxy aromatic aldehyde," *E-Journal Chem.*, 2011, 8(4), 1900–1910.
- [80] X-H. Liu, Y. Zhao, D. Wang, Z. Liu, X-Y. Sun, J-G. Wu, D. Xu, "Interaction of Polyurethane and Terbium Acetylacetonate Composite," *Chem. J. Chinese Univ.*, 2006, 27(10), 1974–1977.
- [81] Z. A. Taha, T. S. Ababneh, A. K. Hijazi, Q. Abu-Salem, A. M. Ajlouni, S. Ebwany, "Synthesis, density functional theory calculations and luminescence of lanthanide complexes with 2,6-bis[(3-methoxybenzylidene)hydrazinocarbonyl] pyridine Schiff base ligand," *Luminescence*, 2018, 33(1), 79–88.
- [82] R. E. Miller, R. R. Getty, K. L. Treuil, G. E. Leroi, "Raman Spectrum of Crystalline Lithium Nitrate," *J. Chem. Phys.*, 1969, 51(4), 1385–1389.
- [83] G. Mei, N. Mamaeva, S. Ganapathy, P. Wang, W. J. DeGrip, K. J. Rothschild, "Raman spectroscopy of a near infrared absorbing proteorhodopsin: Similarities to the bacteriorhodopsin O photointermediate," *PLoS One*, 2018, 13(12), e0209506-0209530.

- [84] M. J. Benecky, R. A. Copeland, T. R. Hays, E. W. Lobenstine, R. P. Rava, R. A. Pascal Jr, T. G. Spiro, "Resonance Raman spectroscopy of pyridoxal Schiff bases," *J. Bio. Chem*, 1985, 260(21), 11663–11670.
- [85] M. A. Boulton, R. K. Gamadia, and D. H. Napier, "Thermal degradation of polyurethane foams," *I. Chem. E. Symposium series*, 1972, 33, 56–63.
- [86] G. Moroi, "Influence of ion species on the thermal degradation of polyurethane interaction products with transition metal ions," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2004, 71(2), 485–500.
- [87] R. R. Aitken, G. M. F. Jeffs, "Thermoplastic polyurethane elastomers based on aliphatic diisocyanates: thermal transitions," *Polymer (Guildf)*, 1977, 18(2), 197–198.
- [88] A. Mishra, V. K. Aswal, P. Maiti, "Nanostructure to microstructure self-assembly of aliphatic polyurethanes: The effect on mechanical properties," *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114(16), 5292–5300.
- [89] A. Frick, A. Rochman, "Characterization of TPU-elastomers by thermal analysis (DSC)," *Polym. Test.*, 2004, 23(4), 413–417.
- [90] E. Ayres, W. L. Vasconcelos, R. L. Oréfice, "Attachment of Inorganic Moieties Onto Aliphatic Polyurethanes," *Mat. Res.*, 2007, 10(2), 119–125.
- [91] J. Hu, Z. Yang, L. Yeung, F. Ji, Y. Liu, "Crosslinked polyurethanes with shape memory properties," *Polym. Int.*, 2005, 54(5), 854–859.
- [92] K. Thomas, D. Alexander, S. Sisira, P. R. Biju, N. V. Unnikrishnan, M. A. Ittyachen, C. Joseph, "NUV/blue LED excitable intense green emitting terbium doped lanthanum molybdate nanophosphors for white LED applications," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2017, 28(23), 17702–17709.
- [93] L. J. Singh, R. K. H. Singh, "Synthesis and photophysical properties of new Ln(III) (Ln = Eu(III), Gd(III), or Tb(III)) complexes of 1-amidino-O-methylurea," *Chem. Pap.*, 2014, 68(2), 223–232.
- [94] U. Noomnarm, R. M. Clegg, "Fluorescence lifetimes: Fundamentals and interpretations," *Photosynth. Res.*, 2009, 101(2–3), 181–194.
- [95] D. S. Velasco, A. P. de Moura, A. N. Medina, M. L. Baesso, A. F. Rubira, M. Cremona, A. C. Bento, "Preparation, characterization, and spectroscopic properties of PC/PMMA doped blends: Study of the effect of rare-earth doping on luminescence, quenching rate, and lifetime enhancement," *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114(17), 5657–5660.

APÉNDICE

Detalles de análisis cristalográfico de $[\text{TbL}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$.

Tabla 17. Información de refinamiento de estructura de $[\text{TbL}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$.

Temperatura / K	296
PM/uma	681.35
Fórmula	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_6\text{Tb}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}\bar{1}$
a (Å)	8.743(3)
b (Å)	9.359(3)
c (Å)	15.389(5)
α (°)	96.233(3)
β (°)	104.038(3)
γ (°)	95.205(3)
V (Å ³)	1205.4(6)
Z	2
d (g cm ⁻³)	1.877
μ (mm ⁻¹)	3.01
F(000)	672
Rango θ	2.42 to 25.99
Rango hkl	-10 ≤ h ≤ 10 -11 ≤ k ≤ 11 -18 ≤ l ≤ 18
N _{tot} , N _{uniq} (R _{int}), N _{obs}	9418, 4715 (0.026), 4193
Parámetros Ref.	351
GOF	1.01
R1, wR2 (obs)	0.022, 0.048
Máx. y mín. $\Delta\rho$ e Å ⁻³	0.54, -0.37

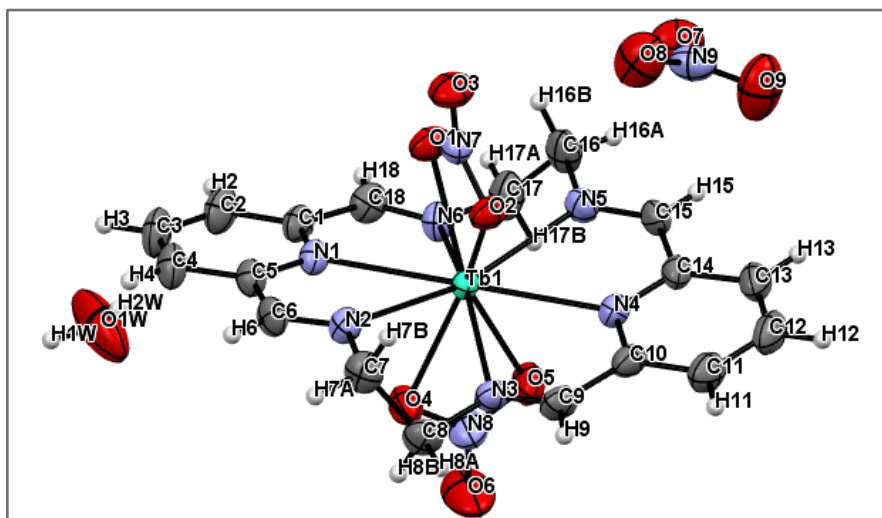


Figura 41. Estructura de $[\text{TbL}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$.

Tabla 18. Parámetros de geometría (distancias y ángulos) de $[\text{TbL}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$.

Tb1—O2	2.410 (2)	Tb1—N6	2.583 (2)
Tb1—O4	2.430 (2)	Tb1—N3	2.599 (2)
Tb1—O1	2.455 (2)	Tb1—N2	2.628 (2)
Tb1—O5	2.466 (2)	Tb1—N4	2.634 (2)
Tb1—N5	2.574 (3)	Tb1—N1	2.646 (2)
O2—Tb1—O4	144.02 (8)	O1—Tb1—N2	86.20 (8)
O2—Tb1—O1	52.27 (7)	O5—Tb1—N2	120.99 (8)
O4—Tb1—O1	140.26 (8)	N5—Tb1—N2	162.51 (8)
O2—Tb1—O5	141.59 (8)	N6—Tb1—N2	121.13 (8)
O4—Tb1—O5	51.53 (8)	N3—Tb1—N2	61.95 (7)
O1—Tb1—O5	150.08 (8)	O2—Tb1—N4	70.42 (7)
O2—Tb1—N5	89.68 (8)	O4—Tb1—N4	111.37 (8)
O4—Tb1—N5	123.51 (8)	O1—Tb1—N4	108.33 (8)
O1—Tb1—N5	78.09 (8)	O5—Tb1—N4	71.50 (8)
O5—Tb1—N5	76.13 (9)	N5—Tb1—N4	60.92 (8)
O2—Tb1—N6	126.98 (8)	N6—Tb1—N4	120.49 (8)
O4—Tb1—N6	84.48 (9)	N3—Tb1—N4	60.78 (8)
O1—Tb1—N6	77.01 (8)	N2—Tb1—N4	118.37 (8)
O5—Tb1—N6	77.88 (8)	O2—Tb1—N1	108.15 (7)
N5—Tb1—N6	62.87 (8)	O4—Tb1—N1	69.18 (8)
O2—Tb1—N3	74.62 (8)	O1—Tb1—N1	71.08 (8)
O4—Tb1—N3	75.82 (9)	O5—Tb1—N1	109.84 (8)
O1—Tb1—N3	124.23 (8)	N5—Tb1—N1	120.26 (8)
O5—Tb1—N3	82.76 (8)	N6—Tb1—N1	61.06 (8)
N5—Tb1—N3	121.58 (8)	N3—Tb1—N1	118.12 (8)
N6—Tb1—N3	158.32 (8)	N2—Tb1—N1	60.10 (7)
O2—Tb1—N2	74.49 (8)	N4—Tb1—N1	178.30 (7)
O4—Tb1—N2	73.75 (8)		

Tabla 19. Geometría de puentes de hidrógeno en [TbL(NO₃)₂](NO₃)(H₂O).

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
O1 <i>W</i> —H2 <i>W</i> ...O8 ⁱ	0.85(1)	2.03(3)	2.845(6)	159(7)
O1 <i>W</i> —H1 <i>W</i> ...O4 ⁱⁱ	0.85(1)	2.10(2)	2.883(5)	152(4)
C18—H18...O9 ⁱⁱⁱ	0.93	2.40	3.320(4)	168
C17—H17 <i>B</i> ...O6 ^{iv}	0.97	2.42	3.288(4)	149
C15—H15...O9 ^v	0.93	2.54	3.392(4)	152
C15—H15...O7 ^v	0.93	2.65	3.439(4)	144
C9—H9...O8 ^{vi}	0.93	2.48	3.275(4)	144
C7—H7 <i>B</i> ...O3 ⁱ	0.97	2.58	3.253(4)	127
C6—H6...O1 <i>W</i>	0.93	2.38	3.232(5)	152
C2—H2...O8 ⁱⁱⁱ	0.93	2.60	3.437(5)	151
C2—H2...O2 ⁱⁱⁱ	0.93	2.53	3.114(4)	121

Códigos de simetría: (i) -x+1, -y+1, -z+1; (ii) -x+2, -y+2, -z+1; (iii) x, y+1, z; (iv) -x+2, -y+2, -z+2; (v) -x+1, -y+1, -z+2; (vi) x+1, y, z.