



Universidad de Chile

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas

Departamento de Inorgánica y Analítica

Laboratorio de Inorgánica

Síntesis de polímeros inorgánicos homonucleares y heteronucleares basados en Lantano (III), Erblio (III) y/o Iterbio (III) para ser utilizados en termometría luminiscente.

Memoria para optar al título de Químico

Thomas Martín Soto Poblete

Director de Tesis: Dr. Pablo Fuentealba Castro

Santiago de Chile, 2023



Pablo Fuentealba

Agradecimientos.

Es imposible no sentirme nostálgico al escribir esto, una etapa de seis años se cierra, una etapa que se acabó en un abrir y cerrar de ojos. Pareciera que fue ayer cuando entré por primera vez a esta facultad con muchísima ilusión por ser estudiante universitario.

Quiero dedicarle esta tesis a mi familia, a mi hermano Maty, a mi mamá, a mi papá y mi a mi prima la Ale, mi hermana de otra madre. Son las personas más importantes en vida y quienes más amo, han sido y son el pilar fundamental para todo lo que he logrado y les estaré eternamente agradecidos por todo, por el apoyo incondicional, por el cariño y siempre estar ahí cuando lo he necesitado.

A mis abuelos que, aunque se fueron de este mundo, sé que están muy orgullosos de mí donde quiera que estén.

Agradecer a mis amigos que quedaron en Molina y Curicó, quienes al pasar los años siguen ahí, a la Carla con quien llevamos años de amistad y que, aunque perdamos el contacto por semanas siempre volvemos a vernos. Al Diego, al Nico y a todo el grupo de discord AKA los Ergofóbicos, Popin, Nacho, Fefa y Verdugo. Agradecer también al Allendes o Dr. Allendes, también conocido como Ardilla o WarRyuuzaki, muchísimos años de amistad, y aunque pasen los años el cariño aún está, también al Ian, al Pipedrilo, Pato, Hector, Brayan, y Maverick, por todas las salidas al río, las juntas a jugar lol o juegos de mesa, por estar a pesar de que siempre haya distancia, no olvido esta salida al río donde estando en el agua nos preguntábamos qué haríamos en el futuro, qué queríamos estudiar, siendo solo adolescentes de 17-18 años, quién nos viera ahora, casi todos con título.

Quiero agradecer a todos los amigos que hice en esta facultad, son definitivamente lo mejor que me pasó aquí, Basto, Cami, Ronald, Matecla, Giuli, Richi, Joaco, Javi, Dona, Vichota y Moralito, me siento orgulloso de poder decir que con todos ustedes alguna vez compartí una conversación profunda con ustedes, una risa, una lágrima, o una simple conversación. Jamás voy a olvidar todos los carretes de cementos, las salidas a comer completos y las risas en las ayudantías de fisicoquímica. Todo eso estará por siempre en mis recuerdos.

También quiero agradecer a la Pala Gang AKA los Alérgicos a la Pala, Pollito, Cote y Pitra, son un gran grupo de trabajo con quienes he compartido muchísimo, agradezco todas las risas, las salidas y las conversaciones profundas. Muchas veces subía solo para conversar con ustedes porque siempre se pasa bien. Espero que la vida nos mantenga juntos por mucho tiempo más.

Dr. Pablo Fuentealba, director de tesis y amigo, a veces me acuerdo lo rara que fue mi llegada a este laboratorio, pero creo que era el lugar donde tenía que llegar. Agradezco la paciencia, por no retarme cuando llegaba tarde con los escritos o porque se me olvidara lo que me decía hace 5 minutos. También por darme la oportunidad de ser ayudante, por todos los consejos de vida que me dio y todas las experiencias compartidas.

Tabla de contenido

Agradecimientos.....	2
Tabla de contenido	4
1. Introducción.....	6
2. Hipótesis	13
3. Objetivos	13
3.1 Objetivo general.	13
3.2 Objetivos específicos.	13
4. Metodología.....	13
4.1 Síntesis de los complejos mononucleares.	14
4.2 Síntesis de los polímeros homonucleares.....	14
4.2.1 Síntesis convencional.	15
4.2.2 Síntesis solvotermal.	16
4.2.3 Síntesis en reactor de microondas.....	16
4.3 Síntesis de los polímeros heteronucleares.	16
5. Técnicas de caracterización.	17
5.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) mediante reflectancia total atenuada (ATR).	17
5.2 Espectroscopía de absorción en la región ultravioleta y visible (UV-Vis) en sólido.	17
6. Resultados y discusiones.	17
6.1 Síntesis de los complejos mononucleares.	17
6.2 Síntesis de los polímeros homonucleares.....	18
6.2.1 Síntesis convencional.	18
6.2.2 Síntesis solvotermal.	18
6.2.3 Síntesis asistida por microondas.	19
6.3 Síntesis de los polímeros heteronucleares.	20
6.4 Caracterización mediante espectroscopía infrarroja.	21
6.4.1 Complejo mononuclear de erbio(III).....	21
6.4.2 Comparativa complejos mononucleares.	23
6.4.3 Polímero homonuclear de erbio(III).....	27
6.4.4 Polímeros homonucleares.	30

6.4.5 Comparativa monómeros-polímeros homonucleares.....	31
6.4.6 Polímeros heteronucleares.....	33
6.4.7 Comparativa polímero homonuclear-heteronucleares.....	35
6.5 Caracterización mediante espectroscopía UV-Visible de reflectancia difusa.....	36
6.5.1 Complejos mononucleares.	36
6.5.2 Polímeros homonucleares.	38
6.5.3 Polímeros heteronucleares.....	40
7. Conclusiones.....	43
Bibliografía.....	45

1. Introducción

Los lantánidos son un grupo conformado por los elementos del periodo 6, desde el lantano hasta el lutecio ($Z=57$ a $Z=71$), que incluyendo al itrio y escandio ^[1] también son denominados tierras raras y forman la primera serie de transición interna. Estos a su vez, están divididos en dos series según su masa molecular: los lantánidos pesados donde está el europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio, y los ligeros como el lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio y el samario. La distribución electrónica de este grupo corresponde a la formula general $[Xe]4f^{0-14}5d^{0-1}6s^2$ y, la disponibilidad de los tres electrones de los subniveles 5d y 6s hace que todos ellos sean estables en el estado trivalente (Ln^{3+}). Las propiedades de los lantánidos, y el motivo del por qué se diferencian de los elementos del bloque d, es debido a que sus electrones de valencia se encuentran en los orbitales 4f los cuales están protegidos por las capas externas $5s^2$ y $5p^6$. Cabe destacar que el lantano, itrio y escandio no cuentan con electrones en la capa f, pero se encuentran constantemente mezclados en los minerales con el resto de los metales lantánidos, además, comparten propiedades similares. El itrio y escandio son metales electropositivos con potenciales de reducción ($E^0 Y^{3+}/Y = -2,37$ V; $E^0 Sc^{3+}/Sc = -2,03$ V) similares comparado a los potenciales del lantano y lutecio ($E^0 La^{3+}/La = -2,37$ V; $E^0 Lu^{3+}/Lu = -2,30$ V). También, el itrio cuenta con un radio iónico ($Y^{3+} = 0,900$ Å) muy similar al del holmio ($Ho^{3+} = 0,901$ Å). Debido a los motivos detallados, ambos elementos son incluidos en el grupo de los lantánidos ^[1,2]. La serie 4f exhibe un fenómeno conocido como contracción lantánida, donde al avanzar en la serie se observa una disminución del radio iónico, manifestando una contracción que puede llegar hasta el 20% a lo largo de la secuencia desde lantano hasta lutecio. ^[1,3].

Este grupo presenta propiedades fotoluminiscentes y son dadas por las transiciones f-f, por lo que ha habido un gran desarrollo en campos como medicina, electrónica y seguridad. Los iones de neodimio(III) son utilizados como centro luminiscente en muchos láseres en estado sólido ^[4], Nd^{3+} y Er^{3+} utilizados para ampliar señales ópticas en las telecomunicaciones ^[5] y sistemas en base a Eu^{3+} son utilizados en la fabricación de billetes, donde dichos sistemas son capaces de proporcionar características visuales

distintivas difíciles de replicar. Esta aplicación se basa en que el Eu^{3+} absorbe en la región del ultravioleta (389 nm) y emite en la región visible (612 nm), por lo que se usa para confirmar la veracidad de estos materiales [5,6]. Los materiales basados en Ln^{3+} son versátiles, estables y emisores de banda estrecha con altos rendimientos cuánticos, propiedades ópticas que suelen ser dependientes de la temperatura. Estas propiedades los convierten en elementos clave en el ámbito de los sensores térmicos [7].

Los sensores térmicos basados en estos metales aprovechan la relación de intensidad de los picos característicos de diferentes centros de lantánidos (ejemplo, MOFs mixtos de Eu/Tb) como parámetro radiométrico con una respuesta rápida, resolución precisa y alta sensibilidad [8], la medición de temperatura mediante este método se llama termometría luminiscente. Además, algunos de estos elementos cuentan con bandas de absorción y emisión en las ventanas biológicas (BW: Biological Windows), estas corresponden al rango de energía electromagnética donde las células no sufren daño, rango que se divide en la primera (BW-I 750-950 nm), segunda (BW-II 1000-1350 nm) y tercera ventana biológica (BW-III 1500-1800 nm) [9], por lo que son importantes en el campo de la medicina [10].

La temperatura se destaca como uno de los parámetros fundamentales que ejercen una influencia significativa en diversos sistemas, desde el nivel microscópico hasta el macroscópico [7]. Su importancia es tan notable que incluso somos capaces de detectar la presencia de una infección en nuestro cuerpo simplemente a través del aumento de la temperatura corporal. De este modo, la temperatura se establece como una variable fundamental en disciplinas como la física, química y biología, y en ramas más especializadas como la aerodinámica, la termodinámica y las ciencias atmosféricas [11].

En el ámbito de medición de temperatura, se emplean distintos enfoques según el grado de invasividad. Los métodos invasivos, como las termocuplas, requieren que el dispositivo o sensor esté en contacto directo con el cuerpo de interés. Por otro lado, existen métodos semi invasivos como las pinturas sensibles a la temperatura, que proporcionan mediciones con una intervención más limitada. Por último, los métodos no invasivos como la termometría infrarroja y luminiscente permiten la medición remota de la temperatura sin interferir o tener contacto directamente con el objeto de estudio. En la actualidad, la

tecnología ha alcanzado un punto en el que el uso de la termometría por contacto no es apta para realizar medidas cuando la resolución requerida es de escala intracelular por lo que los métodos no invasivos son de alto interés [7,12].

Existen diversos métodos para la medición de la temperatura, como la expansión del aire, alcohol o mercurio, la conductividad de distintos metales, o la que es de nuestro interés para el desarrollo de esta memoria de título, la variación de intensidad de luminiscencia, de donde podemos interpretar escalas de temperatura [12]. La luminiscencia es afectada por la temperatura, y los cambios inducidos pueden ser monitoreados midiendo distintos parámetros de centros de emisión como la intensidad de emisión integrada de una o de un par de transiciones, el desplazamiento espectral, forma o ancho de banda de una transición y mediciones de tiempo de vida [7,13].

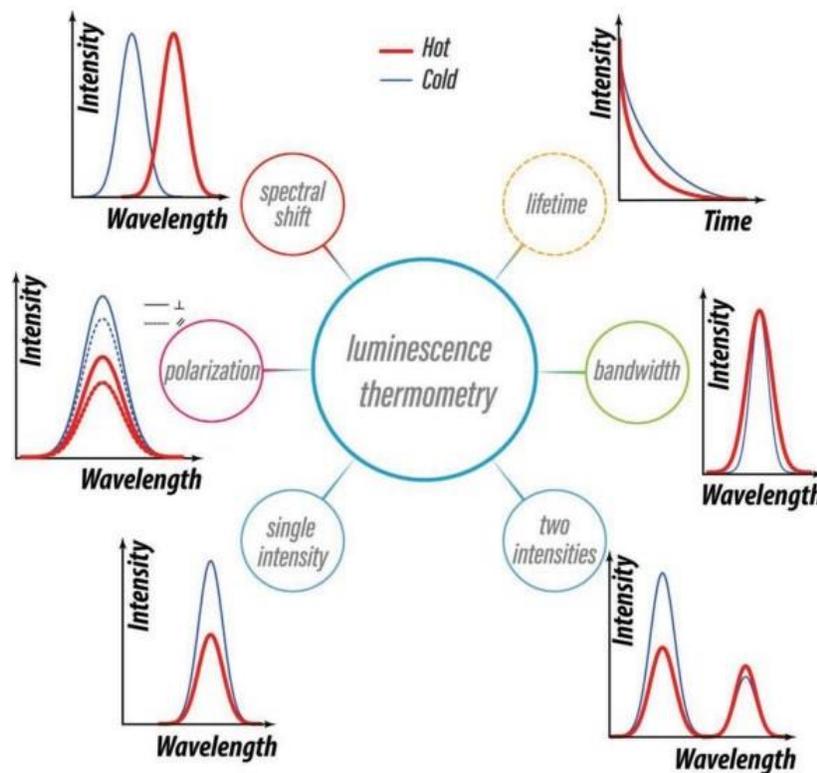


Figura 1. Esquema representativo de los posibles efectos en las bandas de emisión causadas por el aumento de temperatura.

La relación entre las bandas de emisión y la temperatura se realiza mediante un parámetro óptico definido como Δ , y que para el análisis de dos bandas se calcula mediante la siguiente ecuación (1).

$$\Delta = \frac{I_1}{I_2} \quad (1)$$

Donde I_1 y I_2 son las intensidades de dos transiciones.

Este parámetro óptico que muestra dependencia con la temperatura nos permite calcular el rendimiento de un termómetro, este rendimiento se sustenta en las siguientes características:

- Sensibilidad térmica relativa (S_r): indica el cambio relativo de Δ por grado de cambio de temperatura y se calcula según la siguiente ecuación (2).

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{\partial \Delta}{\partial T} \right| \quad (2)$$

Este parámetro se suele expresar en unidades de porcentaje de cambio por Kelvin de temperatura ($\%K^{-1}$).

- Incertidumbre de la temperatura (dT): corresponde a la mínima cantidad de cambio de temperatura que puede ser detectada por el termómetro. Se define en la siguiente ecuación (3).

$$dT = \frac{1}{S_r} \frac{\partial \Delta}{\Delta} \quad (3)$$

- Resolución espacial y temporal (dx y dt): La resolución espacial (dx) se refiere a la distancia mínima entre puntos que presentan una diferencia de temperatura mayor que dT . Se define con la siguiente ecuación (4).

$$dx = \frac{dT}{\left| \frac{dT}{dx} \right|_{max}} \quad (4)$$

Por otro lado, la resolución temporal (dt) es el intervalo de tiempo mínimo entre mediciones que presentan una diferencia de temperatura mayor que dT . Se define con la siguiente ecuación (5) [7,12,14].

$$dt = \frac{dT}{\left| \frac{dT}{dt} \right|_{\max}} \quad (5)$$

- Repetibilidad y reproducibilidad: la repetibilidad se refiere a la variación de mediciones repetidas bajo condiciones idénticas. Un termómetro de alta repetibilidad es capaz de repetir las mediciones bajo las mismas condiciones obteniendo los mismos resultados. Por otro lado, la reproducibilidad se refiere a la realización de mediciones en diferentes métodos o instrumentos en igualdad de condiciones donde no debería experimentar cambios considerables [14].

A continuación, se presenta una tabla con distintos compuestos basados en iones lantánidos utilizados en termometría y sus respectivos rendimientos termométricos.

Tabla 1. Composición de diferentes termómetros donde ΔT corresponde al rango de temperatura de medición, S_r es la sensibilidad térmica relativa y dT a la incertidumbre de la temperatura.

Compuesto	Material	ΔT (K)	S_r (%K ⁻¹)	dT	Parámetro óptico
NaGdF ₄ :Nd ³⁺ /Yb ³⁺ /Er ³⁺ /Ho ³⁺ [9]	NPs	293-323	1,1	0,8	Dos intensidades
YAlO ₃ :Nd ³⁺ [15]	NPs	290-610	1,8	0,9	Ancho de banda
LaF ₃ :Nd ³⁺ [16]	NPs	283-333	0,1	2	Dos intensidades
YAlO ₃ :Nd ³⁺ [15]	NPs	290-370	3,3	0,3	Dos intensidades
Nd _{0.577} Yb _{0.423} BDC-F ₄ [17]	MOF	293-313	0,816	0,029	Dos intensidades
Nd _{0.5} Yb _{0.5} TPTC [18]	MOF	293-328	13,14	0,005	Dos intensidades
[Nd ^{III} (TTA) ₃ (MeOH) ₂]0.5Azo-py [19]	Complejo	75-300	0,054	1,993	Dos intensidades

NPs, "Nanoparticles". MOF, "Metal Organic Framework". BDC-F₄ = 2,3,5,6-tetrafluoro-1,4-benzenodicarboxilato. TPTC = ácido 1,1':4',1''-terfenilo-3,3'',5,5''-tetracarboxílico. TTA = thenoíl(trifluoro)acetona.

Se observa que la mayoría de estos materiales son capaces de medir temperatura dentro del rango biológico (298-323K), siendo el Yb^{3+} uno de los iones más utilizados. Este ion presenta transiciones entre el estado basal $^2F_{7/2}$ y su estado excitado $^2F_{5/2}$ [20]. Como se muestra en la figura 2, ambos niveles pueden ser desdoblados generando en algunos casos tres bandas de absorción y cuatro de emisión que se detallan en el siguiente diagrama de Dieke. La figura 2, además muestra un espectro representativo de absorción y emisión de este catión.

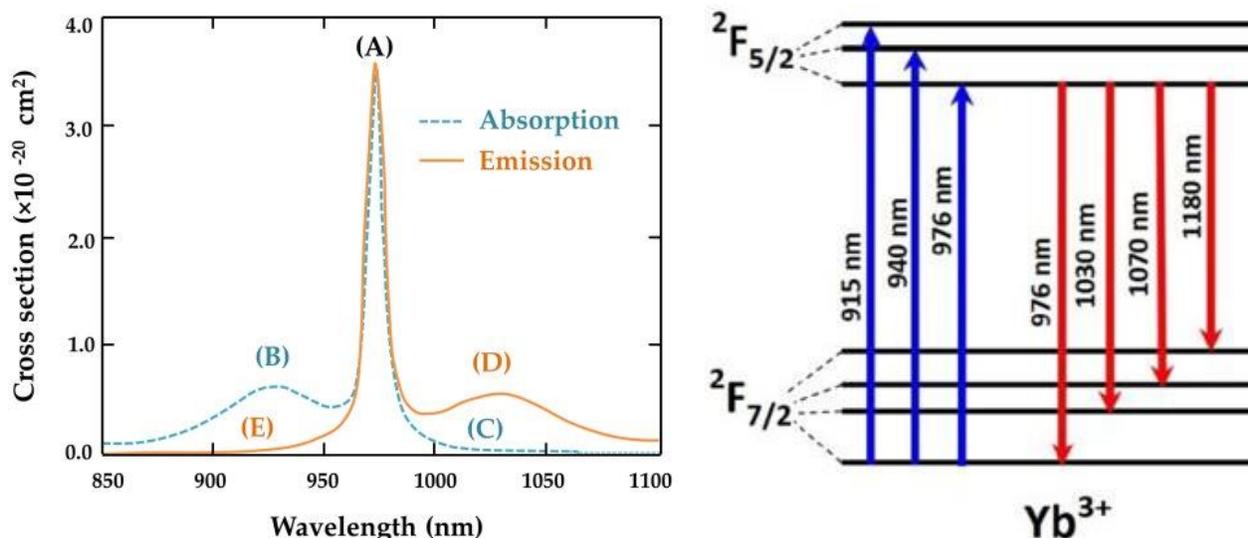


Figura 2. Espectros de absorción y emisión del ion de Yb^{3+} (izquierda) y diagrama de niveles de energía donde las flechas azules corresponden a las longitudes de onda de absorción y las flechas rojas a las longitudes de onda de emisión (derecha) [21].

Debido a las bandas de absorción y emisión que posee el Yb^{3+} es que es posible utilizarlos en el rango de las ventanas biológicas. No obstante, la BW-I tiene interferencias entre la señal del láser de excitación y la banda de emisión de los iones Yb^{3+} , estando ambas en torno a los 976 nm. Esta interferencia genera problemas en la detección de la temperatura, por lo que es necesario formar sistemas dopados con diferentes centros metálicos que tengan emisiones en el infrarrojo cercano de tal manera que no se solapen con el láser de excitación. Los niveles excitados de los iones Er^{3+} e Yb^{3+} están muy cercanos en energía, por lo que el Yb^{3+} es capaz de realizar transferencias de carga metal-metal (figura 3). De esta manera, el sistema heteronuclear el $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ forman un termómetro donde el Er^{3+} posee emisiones en los 680, 800 y 1550 nm correspondiendo las dos primeras a la BW-I y

la última a la BW-III, por lo que los sistemas con ambos iones pueden ser excitados en la BW-II y las emisiones en la BW-I y BW-III pueden ser registradas eliminando la interferencia con el láser de excitación [20,22].

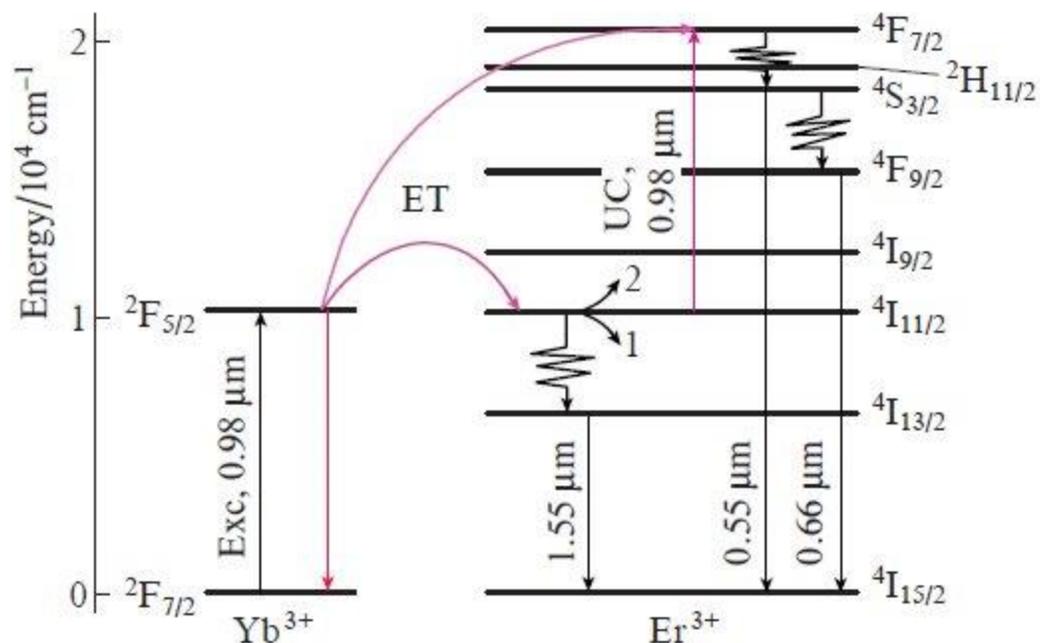


Figura 3. Diagramas de Dieke para los iones Yb^{III} y Er^{III}, donde se describe la excitación con un láser de 976 nm, las transferencias de carga de Yb^{III} a Er^{III} y las emisiones a partir de Er^{III} [23]

Los materiales luminiscentes en base a tierras raras, generalmente son formados a partir de una matriz inorgánica en base a algún ion que no presente luminiscencia, entre los más destacados se encuentra el escandio(III), itrio(III), lantano(III) y gadolinio(III). Al no presentar emisión, son considerados blancos ópticos. Estas matrices inorgánicas no emisoras permiten la incorporación de cationes luminiscentes en diferentes proporciones y así modular las propiedades de emisión, generando materiales útiles para diferentes aplicaciones como las tecnologías de detección y biodetección [24,25]. Además, las matrices no emisoras, ayudan a disminuir los fenómenos de “self-trapping” en muestras con alto contenido de iterbio. Este fenómeno se da en las muestras de iterbio debido a la cercanía en las longitudes de onda de las transiciones de absorción y emisión detalladas anteriormente, dando lugar a la reabsorción de los fotones entre los mismos cationes [26, 27].

En función de lo descrito anteriormente, y con la intención de poder tener ambos cationes presentados en un mismo sistema, la presente investigación apunta a generar polímeros inorgánicos homonucleares y heteronucleares en base a lantano(III), erbio(III) e iterbio(III) para realizar caracterización óptica y estudiar su potencial aplicación en la termometría luminiscente dentro del rango fisiológico.

2. Hipótesis

Se pueden modular las propiedades ópticas de polímeros inorgánicos heteronucleares mediante el ajuste de proporciones de lantano, erbio e iterbio.

3. Objetivos

3.1 Objetivo general.

Sintetizar y caracterizar polímeros homonucleares y heteronucleares a partir de lantano (III), erbio (III) y/o iterbio (III).

3.2 Objetivos específicos.

1. Sintetizar un compuesto mononuclear de lantano(III), erbio(III) e iterbio(III) a partir de 2,6-piridindicarboxaldehído y diaminopropano.
2. Sintetizar polímeros inorgánicos homonucleares y heteronucleares a partir de los complejos mononucleares de lantano(III), erbio(III) e iterbio(III), ácido 2,2'-oxidiacético.
3. Caracterizar los complejos mononucleares, polímeros homonucleares y heteronucleares obtenidos mediante espectroscopia infrarroja.
4. Caracterizar los compuestos obtenidos mediante espectroscopia de absorción UV-Vis en sólido.

4. Metodología.

Todo el material utilizado, exceptuando los viales de microondas al momento de ingresarlos al equipo, fueron recubiertos con papel aluminio para evitar posibles descomposiciones por efecto de la luz.

Todas las soluciones resultantes fueron centrifugadas por 20 minutos a 5000 rpm,

separando el sólido de la solución saturada. Las aguas madres son puestas en un sistema de cristalización por evaporación lenta. El sólido es lavado con 5 cc de etanol, este etanol resultante es descartado y se seca el producto en vacío durante algunos días.

4.1 Síntesis de los complejos mononucleares.

La síntesis de los complejos mononucleares se realizó añadiendo 0,5 mmol del $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Er}$ o Yb ; $n = 6$ para lantano e iterbio, $n = 5$ para erbio), en 5 cc de acetonitrilo, 1 mmol de 2,6-piridindicarboxaldehído (P1) en 10cc del mismo solvente y 1 mmol de diaminopropano similar a la metodología utilizada por Gil et al. 2020 [28]; y Fuentealba et al. 2020 [29] acorde al siguiente esquema de reacción (figura 4). La reacción se llevó a cabo con agitación constante y a temperatura ambiente por tres horas

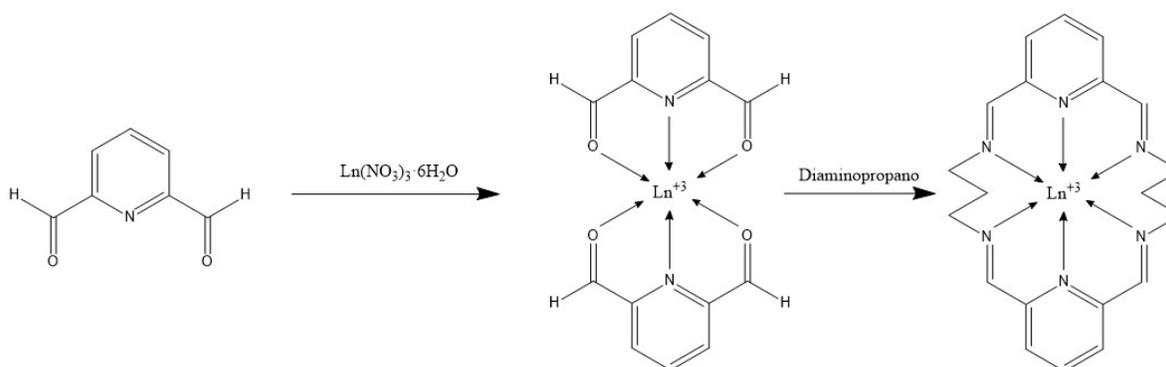


Figura 4. Esquema general de la reacción de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Piridin-2,6-dicarbaldehído y diaminopropano formando el complejo mononuclear de Ln^{III} . Aniones y moléculas de solvente son omitidas para mayor claridad del esquema.

4.2 Síntesis de los polímeros homonucleares.

La síntesis de estos sistemas se realizó mediante método convencional, bombas solvotermales y síntesis asistida por microondas (figura 5).

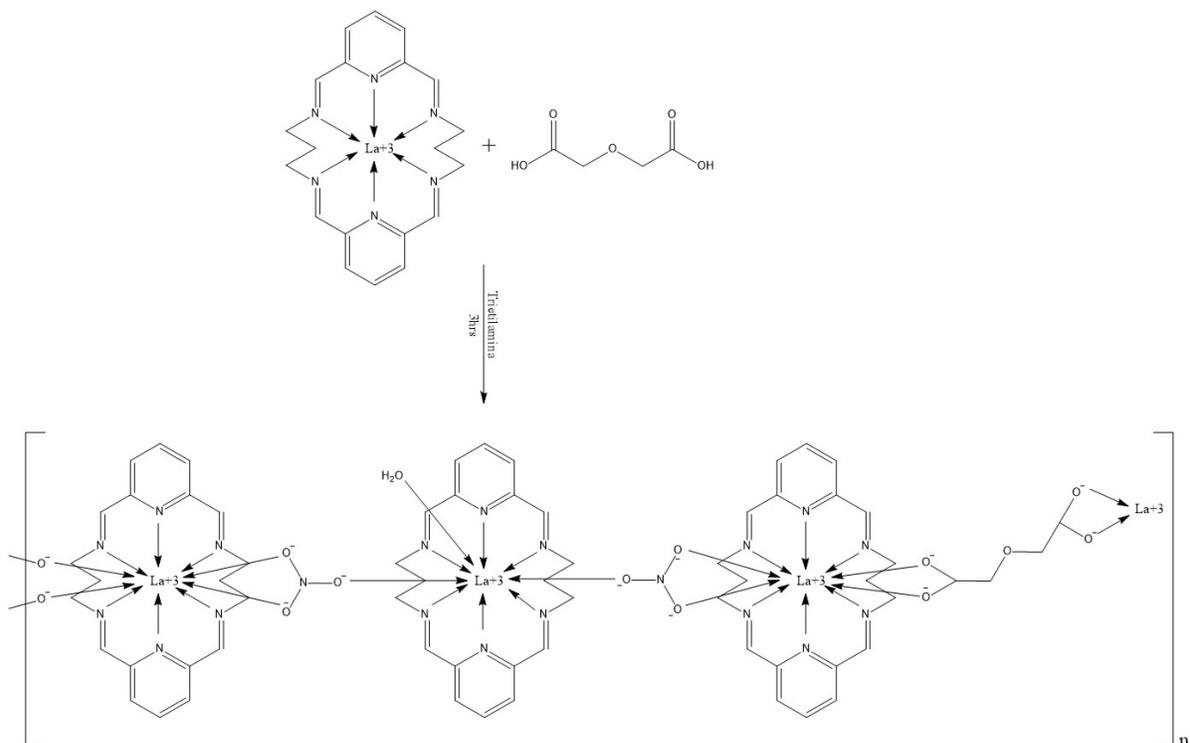


Figura 5. Esquema general de la reacción del complejo mononuclear de Ln (III), ácido 2,2'-oxidiacético y trietilamina formando el polímero homonuclear de Ln (III). Aniones y moléculas de solvente son omitidas para mayor claridad del esquema.

Este esquema se propone en función de resultados obtenidos en el grupo de trabajo, donde se trabajó con un macrociclo derivado de etilendiamina y centros de europio(III).

4.2.1 Síntesis convencional.

La síntesis de los polímeros homonucleares se realizó añadiendo 0,125 mmol del complejo mononuclear de Ln^{III} a una solución previamente realizada de 0,125 mmol de ácido 2,2'-oxidiacético y 0,25 mmol de trietilamina en 15cc de agua nanopura dentro de un balón de reacción de 50cc. Esta solución se somete a agitación por 3 horas a temperatura ambiente.

4.2.2 Síntesis solvotermal.

Esta síntesis se realizó por medio de la técnica solvotermal. Se preparó una solución de 0,125 mmol de ácido 2,2'-oxidiacético y 0,5 mmol de trietilamina en 4cc de dimetilformamida. Paralelamente, se preparó otra solución de 0,125 mmol del complejo de Ln^{III} en 8cc del mismo solvente. Ambas fueron integradas en la bomba y llevadas a una mufla. Se programa la mufla con un aumento de temperatura hasta 130° en un lapso de 2 horas, luego se mantiene a esa temperatura durante 48 horas para finalmente bajar hasta los 30° en un lapso de 48 horas.

4.2.3 Síntesis en reactor de microondas.

La síntesis de los polímeros homonucleares, se realizó añadiendo 9 mmol del complejo mononuclear de Ln (III) a una solución previamente realizada de 9 mmol de ácido 2,2'-oxidiacético y 18 mmol de trietilamina en 6cc de agua nanopura dentro de un vial de microondas de 10cc. El vial se lleva a un reactor Anton Paar Monowave 200. El reactor se programa a una temperatura de 80° por 20 minutos.

4.3 Síntesis de los polímeros heteronucleares.

La síntesis de los polímeros heteronucleares se realizó con la misma metodología utilizada para los polímeros homonucleares (sección 4.2.2) pero utilizando mezclas de complejos según se detalla en la tabla 2.

Tabla 2. Cantidades en porcentaje de los complejos utilizados para la síntesis de polímeros heteronucleares.

Etiqueta	Complejo de Lantano (%)	Complejo de Erblio (%)	Complejo de Iterbio (%)
Er-Yb 1	-	75	25
Er-Yb 2	-	50	50
Er-Yb 3	-	25	75
La-Er-Yb	33	33	33

5. Técnicas de caracterización.

Con el fin de caracterizar las muestras sintetizadas y estudiar las propiedades ópticas de las mismas, se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización.

5.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) mediante reflectancia total atenuada (ATR).

Todos los compuestos sintetizados fueron analizados por espectroscopía infrarroja en un equipo Perkin Elmer FTIR con accesorio de reflectancia total atenuada Iris Pike.

5.2 Espectroscopía de absorción en la región ultravioleta y visible (UV-Vis) en sólido.

Se midió la reflectancia de los complejos mononucleares, polímeros homonucleares y heteronucleares en un equipo Perkin Elmer modelo Lambda 35 acoplado a una esfera de integración RSA-PE-20 de LabSphere. Los datos se registraron desde los 200 a los 1100 nm.

6. Resultados y discusiones.

6.1 Síntesis de los complejos mononucleares.

Los complejos mononucleares fueron sintetizados por el método descrito en la sección 4.1 observando la formación de sólido en el balón de reacción. Este sólido fue recuperado y llevado a los respectivos análisis detallados en la sección 5. Las cantidades de reactivos son detallados en la tabla 3.

Tabla 3. Masa de reactivos, producto y rendimientos para los diferentes complejos mononucleares (n = 6 para lantano e iterbio, n = 5 para erbio) mediante síntesis convencional.

Etiqueta	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (g)	Ligando (g)	Producto (g)	Rendimiento (%)
La-14	1,95	1,19	2,32	74,8
Er-13	2,02	1,19	1,78	55,3
Yb-13	2,04	1,19	2,25	63,8

6.2 Síntesis de los polímeros homonucleares.

Se presentan las tablas con la cantidad de producto y rendimiento de las reacciones para las síntesis de polímeros homonucleares mediante síntesis convencional, síntesis solvotermal y síntesis asistida por microondas.

6.2.1 Síntesis convencional.

Las reacciones realizadas se resumen en la tabla 4.

Tabla 4. Masa de reactivo, producto obtenido y rendimiento de reacción para los diferentes polímeros homonucleares mediante síntesis convencional.

Etiqueta	Complejo de Ln(III) (g)	Producto (g)	Rendimiento (%)
La-12	0,0862	0,010	8,0%
Er-11	0,0895	0,003	2,0%
Yb-11	0,0905	0,019	14,3%

La reacción presentó rendimientos bastante bajos, insuficientes para realizar la caracterización apropiada.

6.2.2 Síntesis solvotermal.

Las síntesis realizadas se resumen en la tabla 5.

Tabla 5. Masa de reactivo, producto obtenido y rendimiento de reacción para los diferentes polímeros homonucleares mediante síntesis solvotermal.

Etiqueta	Complejo de Ln (III) (g)	Producto (g)	Rendimiento (%)
La-13	0,09	0,017	7,0%
Er-12	0,09	0,033	13,2%
Yb-12	0,09	0,011	4,3%

La síntesis presentó rendimientos bajos, insuficientes para realizar la caracterización apropiada.

6.2.3 Síntesis asistida por microondas.

Las reacciones realizadas se detallan en la tabla 6.

Tabla 6. Masa de reactivo, producto obtenido y rendimiento de reacción para los diferentes polímeros homonucleares mediante síntesis en reactor de microondas.

Etiqueta	Complejo de Ln(III) (g)	Producto (g)	Rendimiento (%)
La-15	0,34	0,1853	19,2%
Er-14	0,36	0,1902	18,9%
Yb-14	0,36	0,2201	19,8%

Los rendimientos obtenidos para los tres polímeros homonucleares son superiores en la síntesis asistida por microondas, llegando a tener un rendimiento nueve veces superior en el caso del Er-14. Esto se debe a que en síntesis convencional en mesón y solvotermal implican el calentamiento en placa calefactora u horno. El calor por convección calienta desde las paredes del reactor hasta el seno de la solución. Por otro lado, en la reacción asistida por microondas el calor es generado directamente en el seno de la solución por las ondas microondas. Entre estas dos técnicas, la síntesis convencional toma mucho más tiempo en llegar a la temperatura objetivo, además que el calor es poco homogéneo en la solución haciendo que la síntesis tenga un mejor rendimiento ^[30].

6.3 Síntesis de los polímeros heteronucleares.

Los polímeros heteronucleares fueron sintetizados mediante la metodología detallada en la sección 4.2.3. Las cantidades de reactivo, productos y rendimientos de los polímeros heteronucleares se detallan en la tabla 7.

Tabla 7. Masa de reactivos, producto obtenido y rendimiento de reacción para los diferentes polímeros heteronucleares.

Etiqueta	Complejo de Lantano (g)	Complejo de Erblio (g)	Complejo de Iterbio (g)	Producto (g)	Rendimiento (%)
Er-Yb 1	-	0,27	0,09	0,18	10,0
Er-Yb 2	-	0,18	0,18	0,22	10,9
Er-Yb 3	-	0,09	0,27	0,17	8,5
La-Er-Yb	0,1148	0,12	0,11	0,11	5,8

6.4 Caracterización mediante espectroscopía infrarroja.

Todos los espectros infrarrojos serán detallados en la zona de 1750 cm^{-1} a 400 cm^{-1} debido a que aquí se encuentran las bandas de interés.

6.4.1 Complejo mononuclear de erbio(III).

A continuación se presenta el espectro infrarrojo para el precursor 2,6-piridindicarboxaldehído (P1) y el complejo mononuclear de erbio(III).

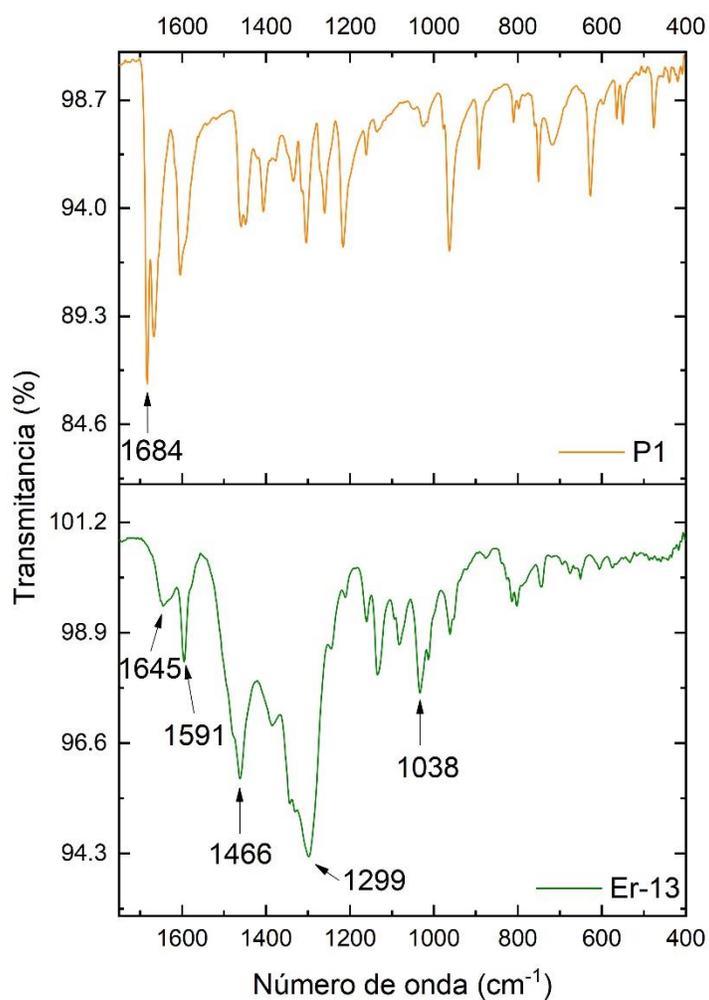


Figura 6. Espectro FTIR comparativo del complejo mononuclear en base a erbio(III) (Er-13) y el ligando precursor (P1) en la zona de los 1750 cm^{-1} y 400 cm^{-1} .

Mediante la comparación entre el espectro del precursor orgánico y el del complejo mononuclear de erbio, confirmamos la formación de dicho complejo debido a la

desaparición de la banda carbonilo, que en el espectro del precursor se encuentra en 1684 cm^{-1} . La desaparición de esta banda es acorde a la reacción propuesta (figura 6), ya que en el espectro del complejo en base a erbio(III), la banda del carbonilo es reemplazada por la banda en 1645 cm^{-1} correspondiente al estiramiento C=N de la imina, lo que nos indica la formación del macrociclo. Junto a la banda asignada, encontramos también el estiramiento C=N del anillo piridin entre los $1586\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ y los estiramientos simétricos y asimétricos de dos nitratos en 1466 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} y 1038 cm^{-1} [20,31,32]. Debido a la similitud de las moléculas con las reportadas por Farias. 2022 [20] (figura 7), los nitratos se encuentran coordinando el centro metálico de manera bidentada. Se detallan las señales asignadas del complejo en la tabla 8.

Tabla 8. Análisis de las señales características de los espectros de la figura 6.

Posición (cm^{-1})	Grupo	Detalle
1651	C=N (Imina)	Estiramiento
1591	C=N (Piridina)	Estiramiento
1466	N=O (Nitrato coordinado bidentado)	Estiramiento
1297-1321	N-O (Nitrato coordinado bidentado)	Estiramiento asimétrico
1038	N-O (Nitrato coordinado bidentado)	Estiramiento simétrico

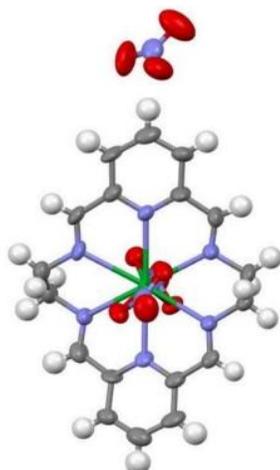


Figura 7. Estructura de complejo mononuclear de iterbio(III) obtenida mediante difracción de rayos X [20]. (Referencia colores de átomos, Blanco: Hidrógeno, Gris: Carbono, Azul: Nitrógeno, Rojo: Oxígeno, Verde: ion iterbio(III)).

6.4.2 Comparativa complejos mononucleares.

A continuación, se presentan los espectros infrarrojos de los tres complejos mononucleares.

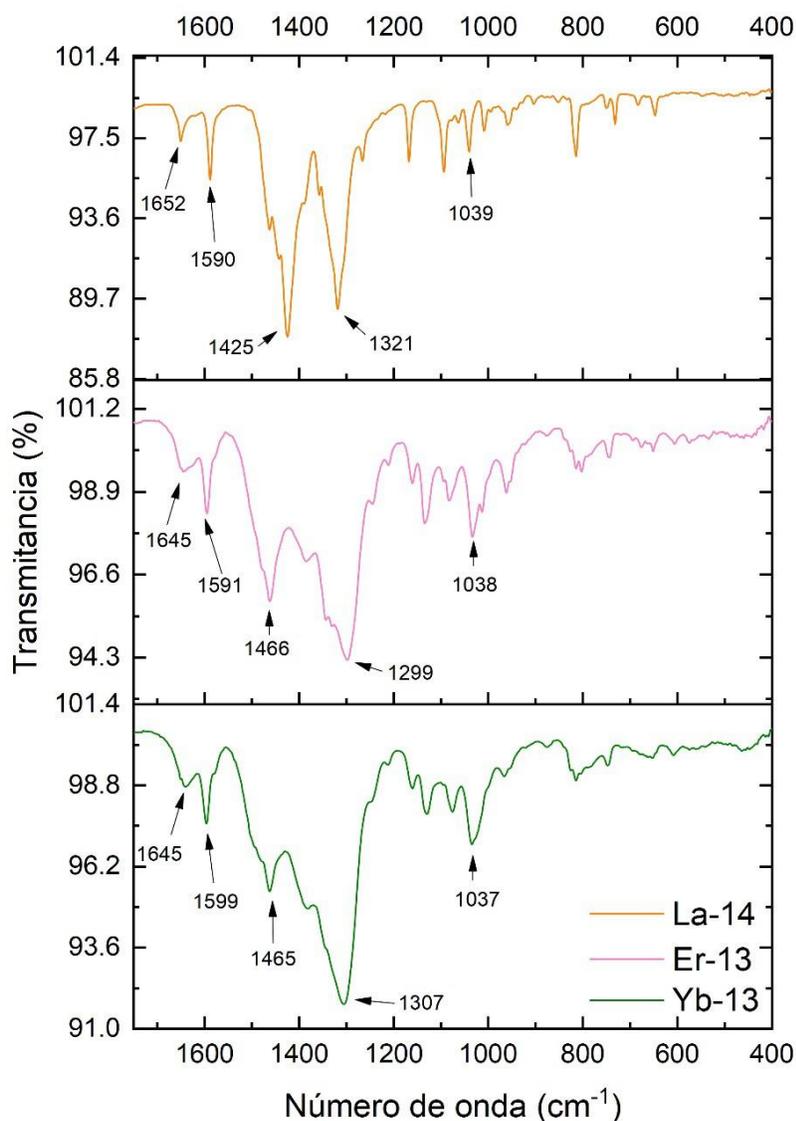


Figura 8. Espectro FTIR comparativo de los complejos mononucleares en base a lantano(III) (La-14), en base a erbio(III) (Er-13) y en base a iterbio(III) (Yb-13) en la zona de los 1750 cm^{-1} y 400 cm^{-1} .

Mediante esta comparativa observamos que la mayor similitud se da entre las muestras en base a erbio(III) e iterbio(III), lo que se atribuye a la similitud entre sus radios iónicos, siendo 0,89 y 0,87 Å respectivamente [2]. El lantano(III) al ser el primer elemento de la serie, es el más voluminoso con un radio de 1,03 Å [2]. El tamaño del catión central impacta en el número de coordinación que tiene cada centro metálico. Además, desplaza

el número de onda en el cual se encuentran las bandas vibracionales del ligando macrocíclico y modifica la intensidad de estas bandas. A continuación, se detallan los espectros infrarrojos de los nitratos de lantano, erbio e iterbio y los complejos mononucleares.

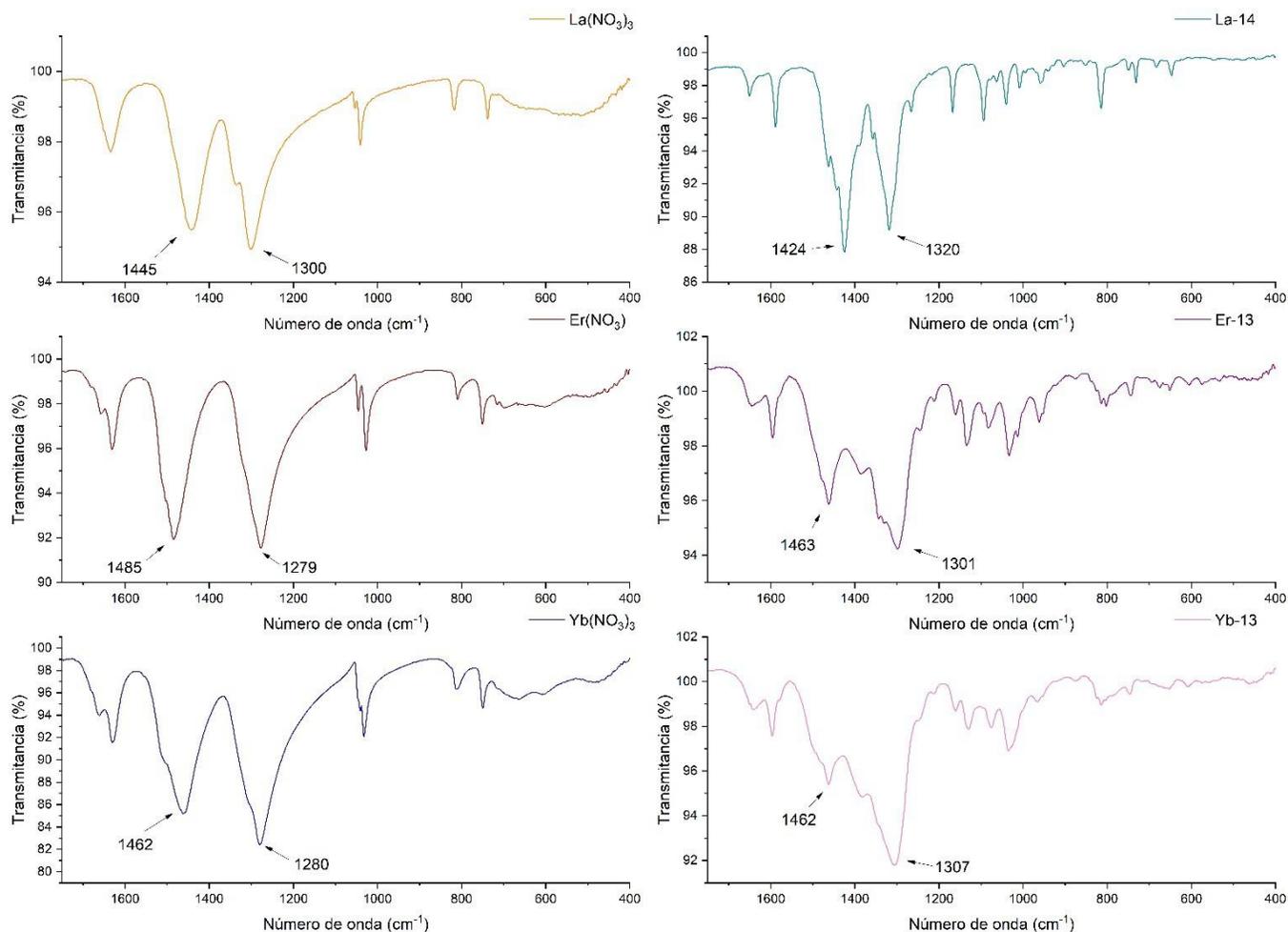


Figura 9. Espectro FTIR comparativo de las respectivas $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ precursoras y de complejos mononucleares en base a lantano(III) (La-14), en base a erbio(III) (Er-13) y en base a iterbio(III) (Yb-13) en la zona de los 1750 cm^{-1} y 400 cm^{-1} .

Las sales de nitrato muestran en la zona de los 1450 cm^{-1} y 1300 cm^{-1} las bandas vibracionales características de los nitratos bidentados. Tanto el nitrato de lantano(III) como el complejo mononuclear de lantano(III) presentan una banda de intensidad fuerte en los 1450 cm^{-1} mientras que en los complejos mononucleares de erbio(III) e iterbio(III) se ve un cambio de intensidad de fuerte a media.

Respecto al complejo mononuclear de lantano(III), esta banda de intensidad fuerte se atribuye a la presencia de tres nitratos bidentados en la primera esfera de coordinación. En la tesis de Magister de María José Maldonado ^[33], donde se trabajó con neodimio(III), el cual tiene un radio iónico de $0,98\text{ \AA}$ ^[2], similar al radio de lantano(III), se presenta que el neodimio(III) presenta un número de coordinación de doce (figura 10), y en su espectro infrarrojo muestra una intensidad fuerte en la banda vibracional de 1450 cm^{-1} , por lo que por su similitud tanto en radio iónico como en ligandos y en su espectro infrarrojo, se postula que el complejo mononuclear de lantano(III) posee un número de coordinación de doce, donde se encuentran seis nitrógenos coordinando a partir del ligando macrocíclico y tres nitratos bidentados, dando lugar a un compuesto de fórmula $[\text{LaL}(\text{NO}_3)_3]$.

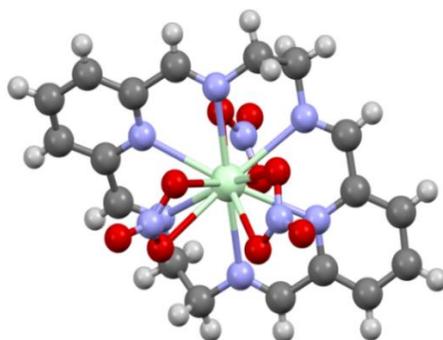


Figura 10. Estructura de complejo mononuclear de neodimio(III) obtenida mediante difracción de rayos X ^[33]. (Referencia colores de átomos, Blanco: Hidrógeno, Gris: Carbono, Lila: Nitrógeno, Rojo: Oxígeno, Verde claro: ion neodimio(III)).

Respecto a los complejos mononucleares de erbio(III) e iterbio(III), esta disminución en la intensidad de la banda en 1450 cm^{-1} , se atribuye a un menor número de coordinación, donde el erbio(III) e iterbio(III) presentan un número de coordinación de diez como fue

presentado en la tesis de Farias. 2022 ^[20]. Por esto, los cationes están coordinados a seis nitrógenos procedentes de ligando macrocíclico y solo dos nitratos bidentados.

Considerando estos aspectos, confirmamos que las especies analizadas presentan el mismo ligando macrocíclico, variando únicamente el átomo central Ln^{III} y el número de coordinación.

6.4.3 Polímero homonuclear de erbio(III).

A continuación, se presenta el espectro del polímero homonuclear de erbio(III).

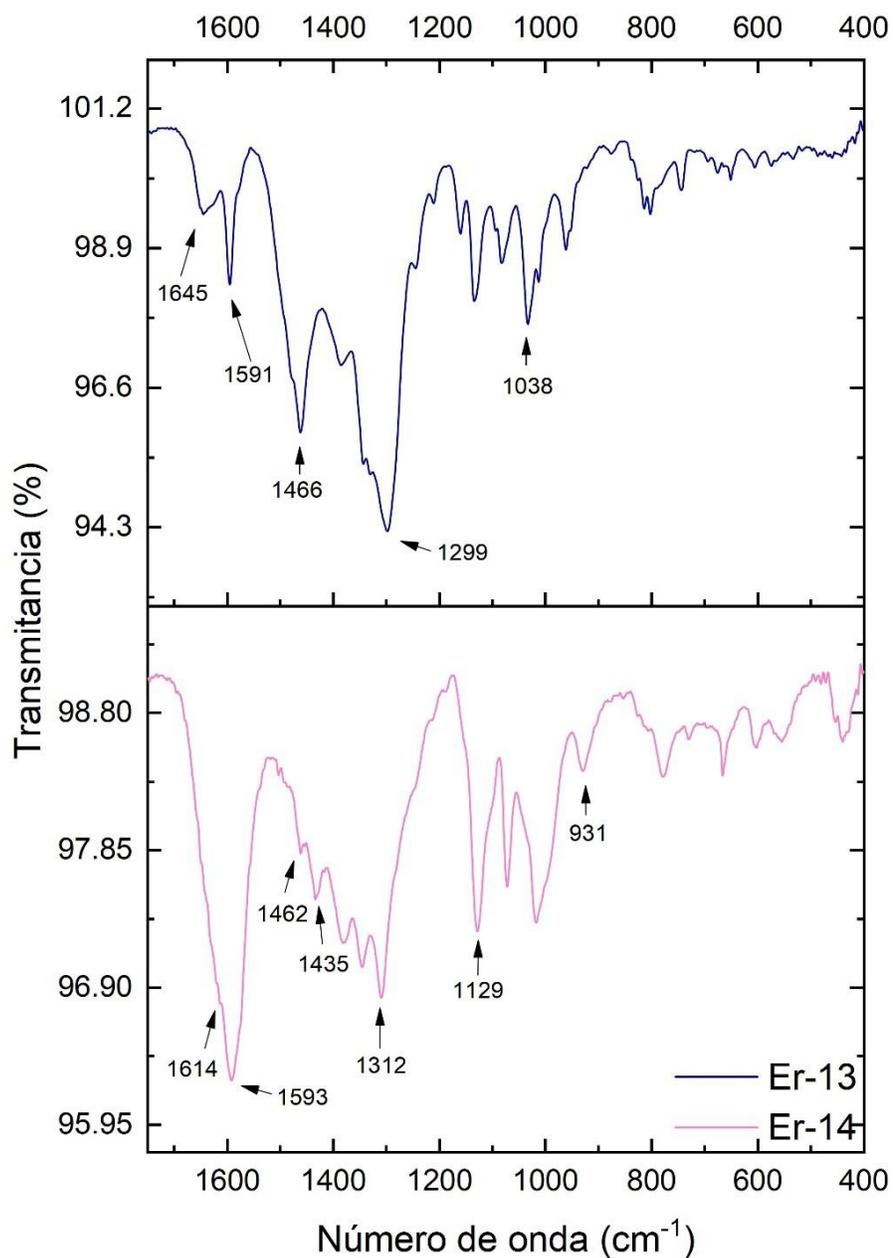


Figura 11. Espectro comparativo FTIR del complejo mononuclear en base a erbio(III) (Er-13) y el polímero homonuclear en base a erbio(III) (Er-14) en la zona de los 1750 cm⁻¹ y 400 cm⁻¹.

Para el polímero homonuclear en base a erbio(III) se observa una señal muy ancha y de intensidad fuerte en la zona de 1604 cm^{-1} a los 1586 cm^{-1} la cual se atribuye a las siguientes señales: grupo imina en los 1645 cm^{-1} , la banda del grupo carboxilato en los 1597 cm^{-1} [34] y la banda de la piridina del ligando macrocíclico en los 1586 cm^{-1} . La banda de 1134 cm^{-1} nos indica que se encuentra un grupo éter en la estructura, que proviene del ion carboxilato siendo un ligando puente del polímero [35]. Aparte de la señal recién mencionada, el ácido presenta bandas vibracionales en los: 932 cm^{-1} , 1314 cm^{-1} , 1437 cm^{-1} y 1464 cm^{-1} como fue reportado en el trabajo de Baggio et al. 1997 [36]. Se atribuye que las bandas de los nitratos coordinantes se encuentren en la misma posición que algunas señales del carboxilato (figura 12), posicionándose en $1464\text{-}1436\text{ cm}^{-1}$, 1307 cm^{-1} y 1022 cm^{-1} al igual que en los complejos mononucleares (figura 11) y sales precursoras (figura 9).

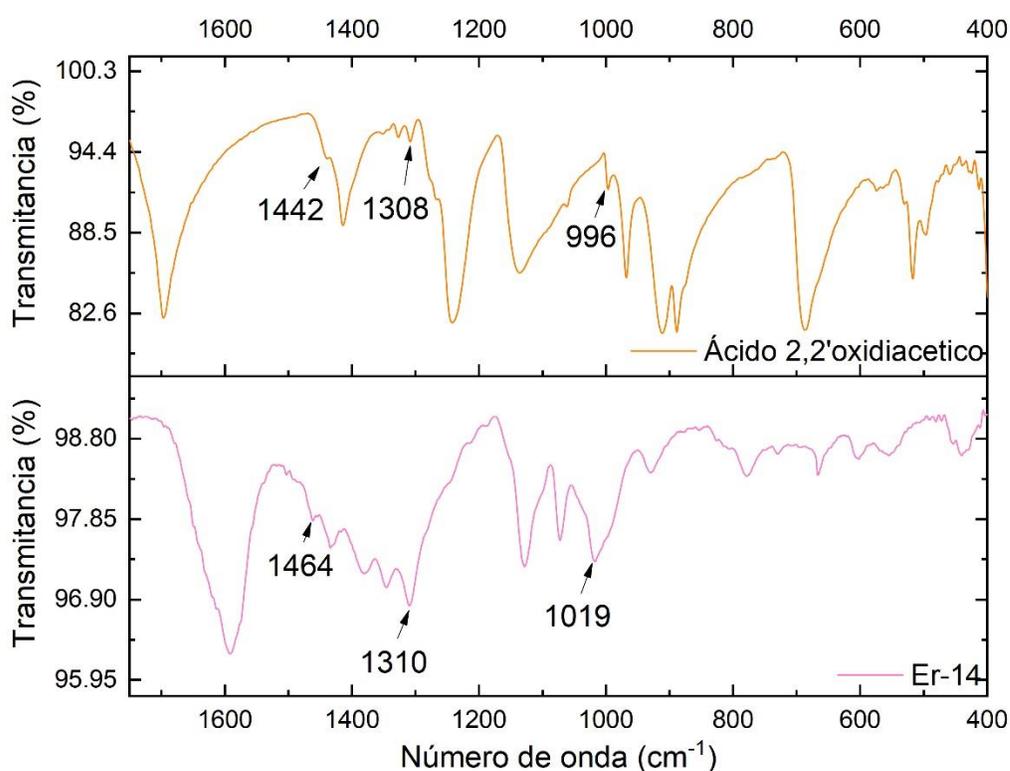


Figura 12. Espectro comparativo FTIR del ácido 2,2'-oxidiacético y el polímero homonuclear en base a erbio(III) (Er-14) en la zona de los 1750 cm^{-1} y 400 cm^{-1} .

Tabla 9. Análisis de las señales características de los espectros de la figura 9.

Posición (cm ⁻¹)	Grupo	Detalle
1645	CN (Imina)	Estiramiento
1597	COO (Carboxilato)	Estiramiento asimétrico
1586	CN (Piridina)	Estiramiento
1134	COC (Éter)	Tensión

Las bandas vibracionales detalladas en la tabla 9 se atribuyen a la siguiente estructura propuesta (figura 13).

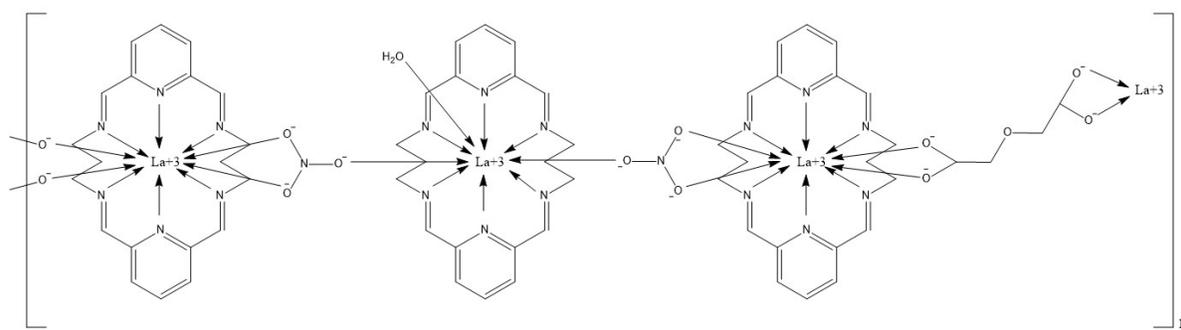


Figura 13. Estructura propuesta para el polímero homonuclear en base a Ln^{III}.

6.4.4 Polímeros homonucleares.

Los espectros obtenidos para los tres polímeros homonucleares se presentan en la figura 14.

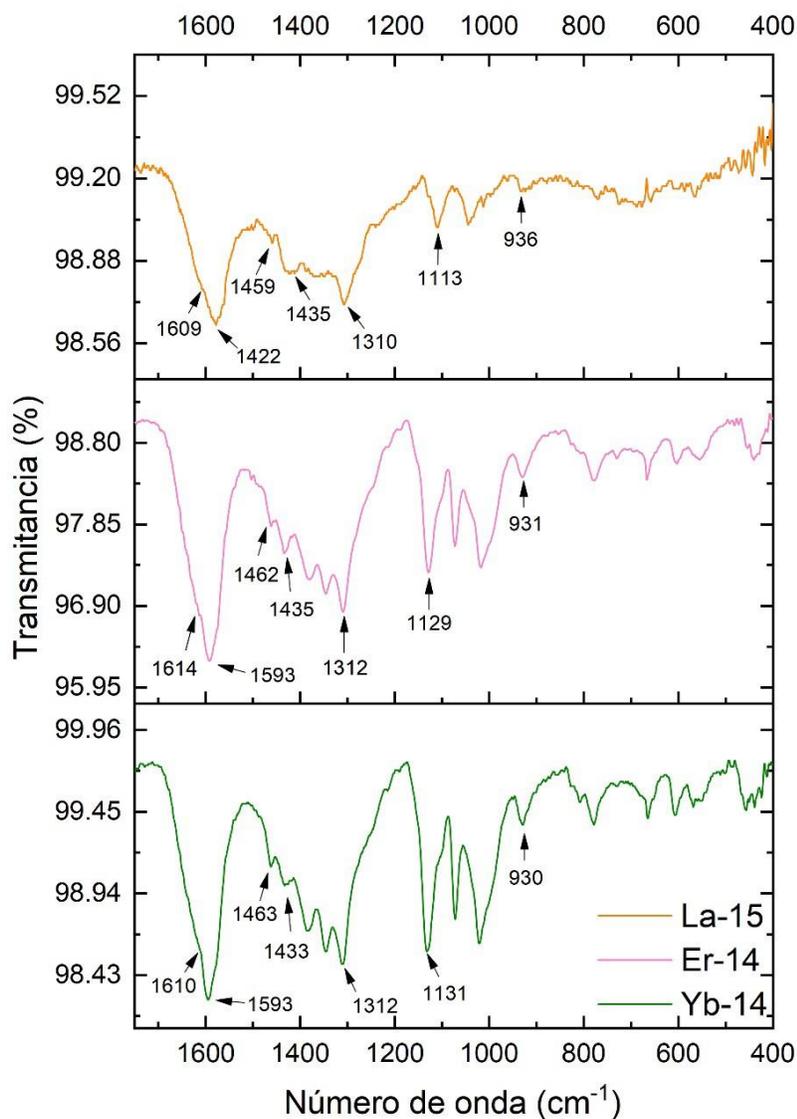


Figura 14. Espectro FTIR comparativo de los polímeros homonucleares en base a lantano(III) (La-15), en base a erbio(III) (Er-14) y en base a iterbio(III) (Yb-14) en la zona de los 1750 cm^{-1} y 400 cm^{-1} .

A partir de los espectros infrarrojos de los polímeros estudiados, podemos observar las bandas atribuibles al ligando macrocíclico y al ligando puente utilizado, lo que nos indica que si ocurrió un intercambio de ligandos entre nitratos y carboxilatos.

6.4.5 Comparativa monómeros-polímeros homonucleares.

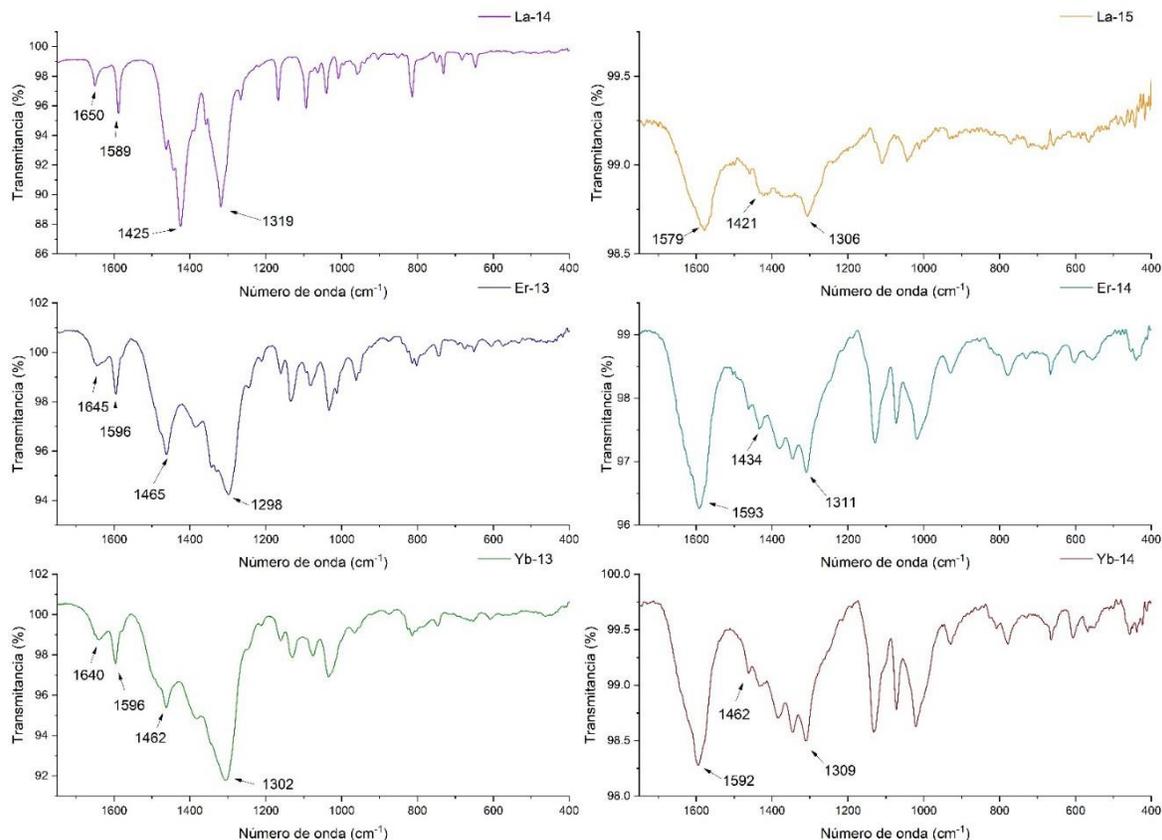


Figura 15. Comparativa de los espectros FTIR de los complejos mononucleares en base a lantano(III) (La-14), en base a erbio(III) (Er-13) y en base a iterbio(III) (Yb-13) y los espectros FTIR de los polímeros homonucleares en base a lantano(III) (La-15), en base a erbio(III) (Er-14) y en base a iterbio(III) (Yb-14) en la zona de los 1750 cm^{-1} y 400 cm^{-1} .

Respecto a las diferencias que encontramos entre los complejos mononucleares y los polímeros homonucleares; en los complejos mononucleares se ve una pronunciada señal debido a los nitratos bidentados coordinando el centro metálico (1450 cm^{-1} y 1300 cm^{-1}), que posteriormente sufre una significativa disminución de intensidad en la zona de los 1450 cm^{-1} y 1300 cm^{-1} para los polímeros homonucleares. Esta disminución se atribuye a que para la formación de los polímeros existe un cambio de ligandos, donde se cambian nitratos bidentados por iones carboxilatos.

Además, donde inicialmente encontrábamos las señales C=N para la imina y piridina (1650

cm^{-1} y 1590 cm^{-1} respectivamente), se observa la aparición de una gran banda en la zona de los 1600 cm^{-1} que asignamos a la presencia de los carboxilatos.

Esto deja en mayor evidencia que dichas bandas vibracionales se encuentran como pequeños hombros casi indistinguibles en los espectros de los polímeros homonucleares y heteronucleares.

Debido a los espectros infrarrojos detallados se postula que las síntesis fueron exitosas y que hubo un intercambio de ligandos.

6.4.6 Polímeros heteronucleares.

Se presentan los espectros infrarrojos de los polímeros heteronucleares en la figura 16.

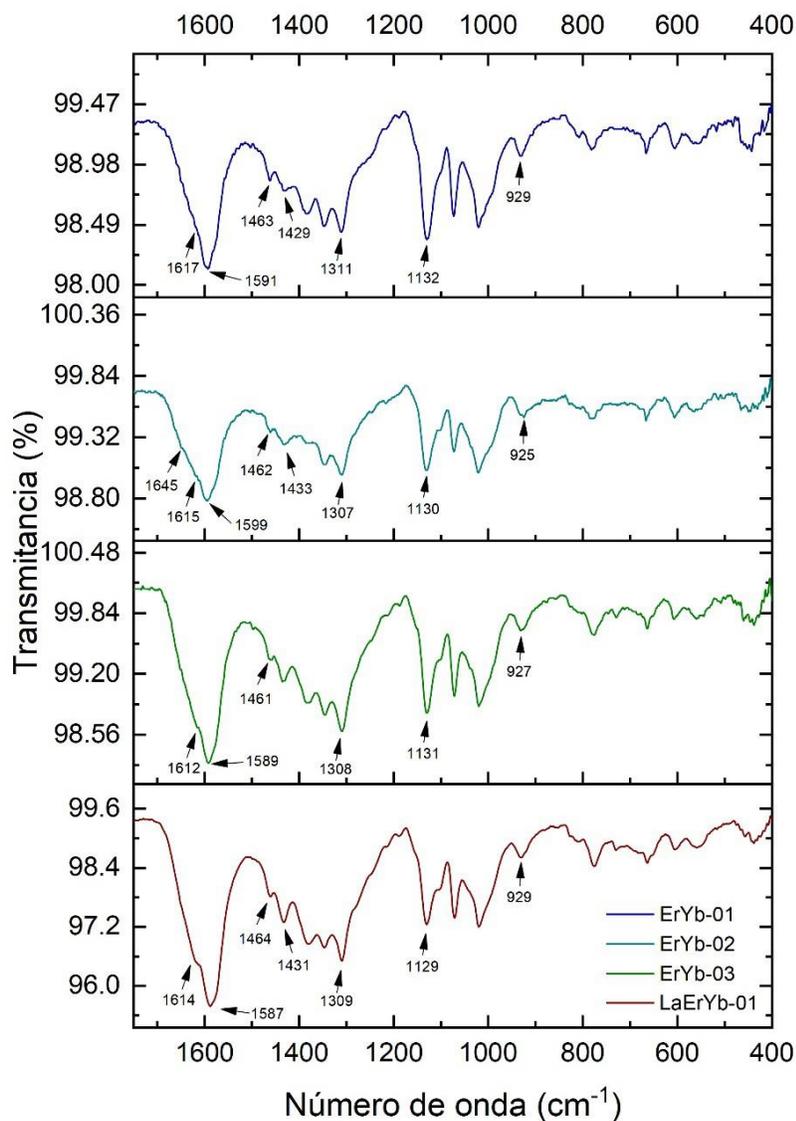


Figura 16. Espectro FTIR comparativo de los polímeros heteronucleares en base a erbio(III)-iterbio(III) (ErYb-01, ErYb-02, ErYb-03) y en base a lantano(III)-erbio(III)-iterbio(III) (LaErYb-01) en la zona de los 1750 cm^{-1} y 400 cm^{-1} .

A partir de los espectros infrarrojos, se observan las mismas bandas presentadas para los polímeros homonucleares (sección 6.4.4). Por lo tanto, podemos inferir de que en presencia de dos complejos mononucleares de diferentes cationes también se produce el intercambio de ligandos previamente descritos.

Cabe destacar que la banda vibracional en los 1645 cm^{-1} se logra evidenciar solo en el

espectro de ErYb-02. Esto es debido a que, tal como se detalló en la sección 6.4.2, debido a la presencia de diferentes centros metálicos, los ligandos presentan bandas vibracionales a un distinto número de onda. Esto, junto a la cercanía que tienen estas bandas en el rango de 1650 cm^{-1} a 1590 cm^{-1} , produce que se las bandas se solapen en la mayoría de los espectros no siendo claramente distinguibles.

Tabla 10. Análisis de las señales características de los espectros de la figura 16.

Posición (cm^{-1})	Grupo	Detalle
1645	CN (Imina)	Estiramiento
1597	COO (Carboxilato)	Estiramiento asimétrico
1586	CN (Piridina)	Estiramiento
1134	COC (Éter)	Tensión

6.4.7 Comparativa polímero homonuclear-heteronucleares.

A continuación, se presentan los espectros del polímero homonuclear de erbio y los polímeros heteronucleares.

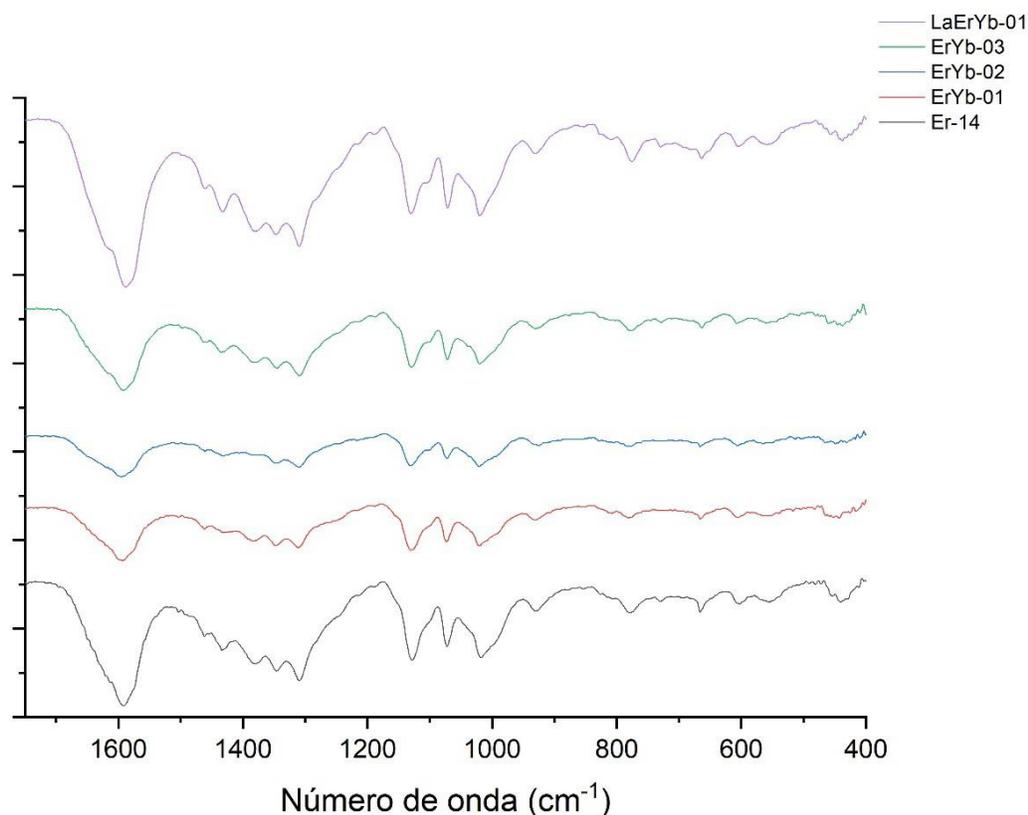


Figura 17. Espectro FTIR comparativo del polímero homonuclear en base a erbio(III) (Er-14) y los polímeros heteronucleares en base a erbio(III)-iterbio(III) (ErYb-01, ErYb-02, ErYb-03) y en base a lantano(III)-erbio(III)-iterbio(III) (LaErYb-01) en la zona de los 1750 cm⁻¹ y 400 cm⁻¹. Eje Y adimensional.

Basándonos en la similitud de los espectros de los compuestos analizados podemos postular la formación exitosa de polímeros heteronucleares, esto debido a que entre el polímero homonuclear de erbio y los polímeros heteronucleares reportados no existen diferencias.

6.5 Caracterización mediante espectroscopía UV-Visible de reflectancia difusa.

Mediante la caracterización se obtuvieron valores de reflectancia, estos valores fueron tratados mediante el modelo de Kubelka-Munk [37] para tener valores de absorbancia.

6.5.1 Complejos mononucleares.

Se realizó la caracterización óptica en fase sólida de los complejos mononucleares a temperatura ambiente. El espectro UV Vis se presenta en la figura 18.

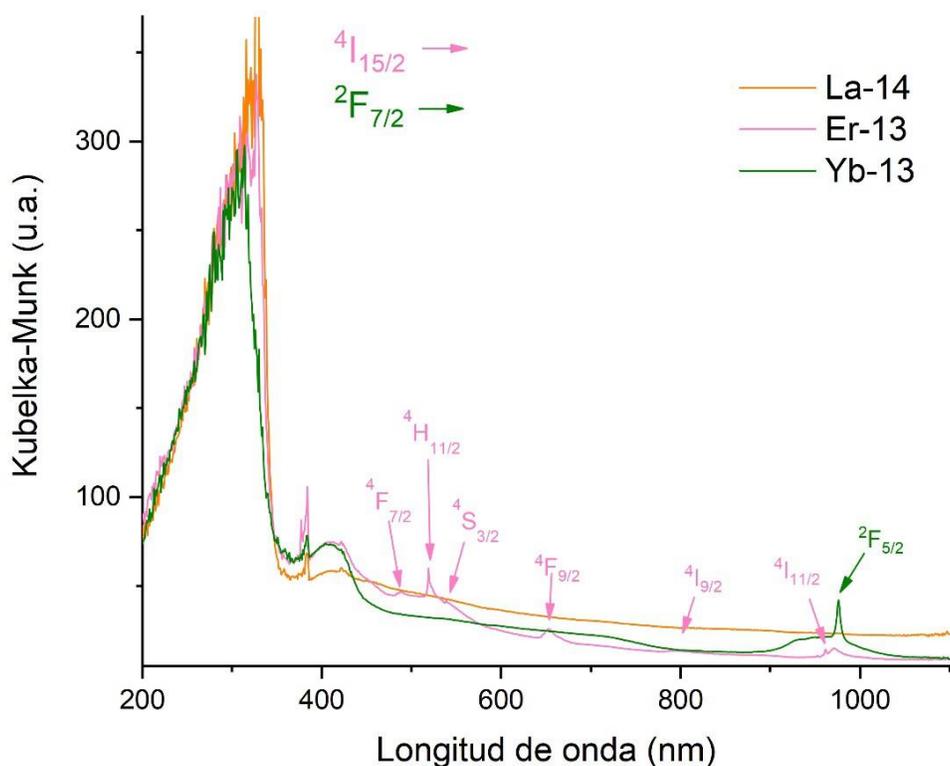


Figura 18. Espectro de absorción UV-Visible en estado sólido de los complejos mononucleares en base a lantano(III) (La-14), en base a erbio(III) (Er-13) y en base a iterbio(III) (Yb-13) en la zona de 200 a 1100 nm.

En los espectros de absorción obtenidos se puede apreciar una banda ancha e intensa presente en los tres compuestos sintetizados en el rango de los 280-310 nm, ésta corresponde al ligando macrocíclico. Al disminuir la energía se observan las bandas desde el estado basal (Erbio: $^4I_{15/2}$; Iterbio: $^2F_{7/2}$) al estado excitado características correspondientes al centro metálico. Erbío(III) $^4F_{7/2}$: 489 nm, $^4H_{11/2}$: 521 nm, $^4S_{3/2}$: 543 nm, $^4F_{9/2}$: 653 nm, $^4I_{9/2}$: 802 nm, $^4I_{11/2}$: 973 nm e Iterbio(III) $^2F_{5/2}$: 974 nm. Por otro lado, el lantano no presenta transiciones intraconfiguracionales f-f, por lo que no se ve ningún máximo aparte de la absorción por parte del ligando orgánico.

6.5.2 Polímeros homonucleares.

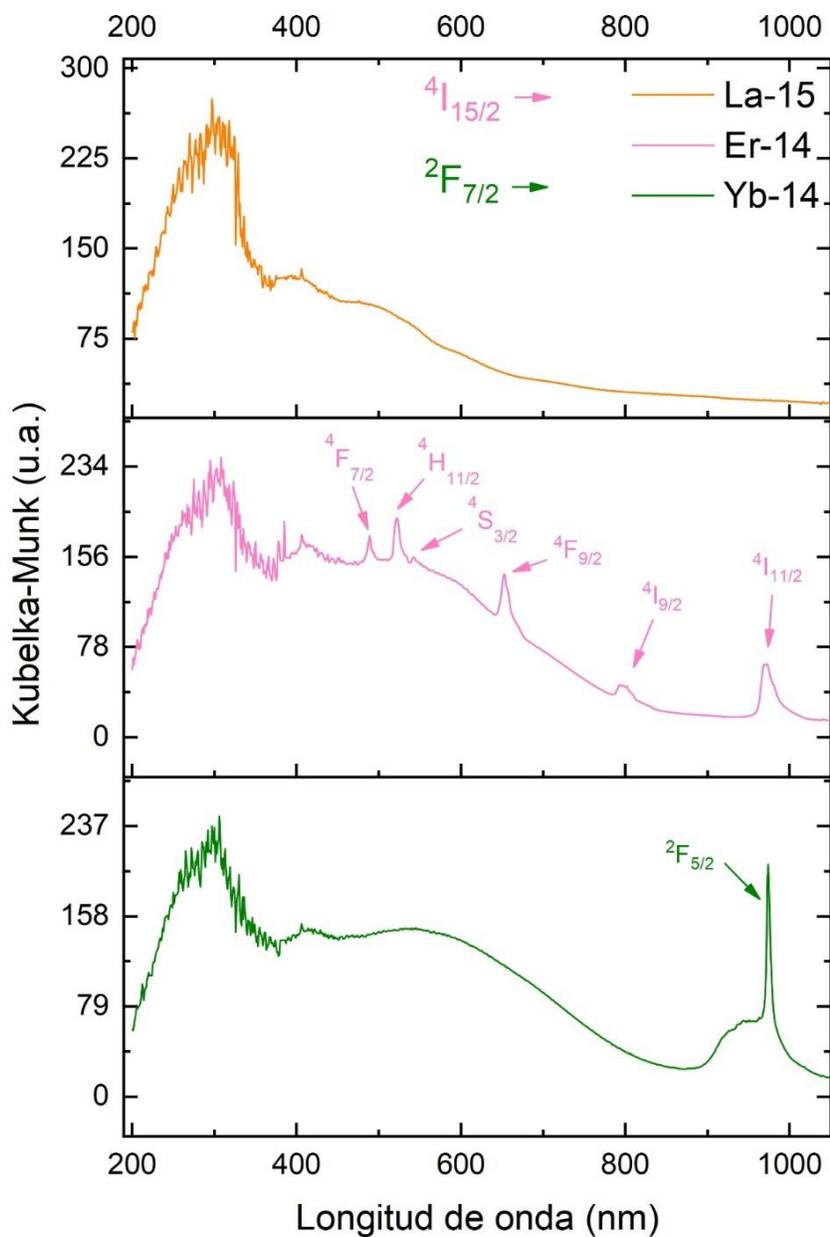


Figura 19. Espectro de absorción UV-Visible en estado sólido de los polímeros homonucleares en base a lantano(III) (La-15), en base a erbio(III) (Er-14) y en base a iterbio(III) (Yb-14) en la zona de 200 a 1100 nm.

En los polímeros homonucleares se observan las mismas bandas de absorción que se encuentran en los monómeros de su metal correspondiente. Una banda significativa en el

rango de 270-310 nm que atribuimos al ligando macrocíclico, las cinco señales de absorción que se observaban en el erbio y la señal de absorción característica del iterbio. No obstante, encontramos una nueva banda en la zona de 450 nm a 670 nm (figura 20), una señal bastante ancha que, como fue reportado por Wyrzykowski et al ^[34], se le atribuye a la absorción del carboxilato presente en la estructura polimérica.

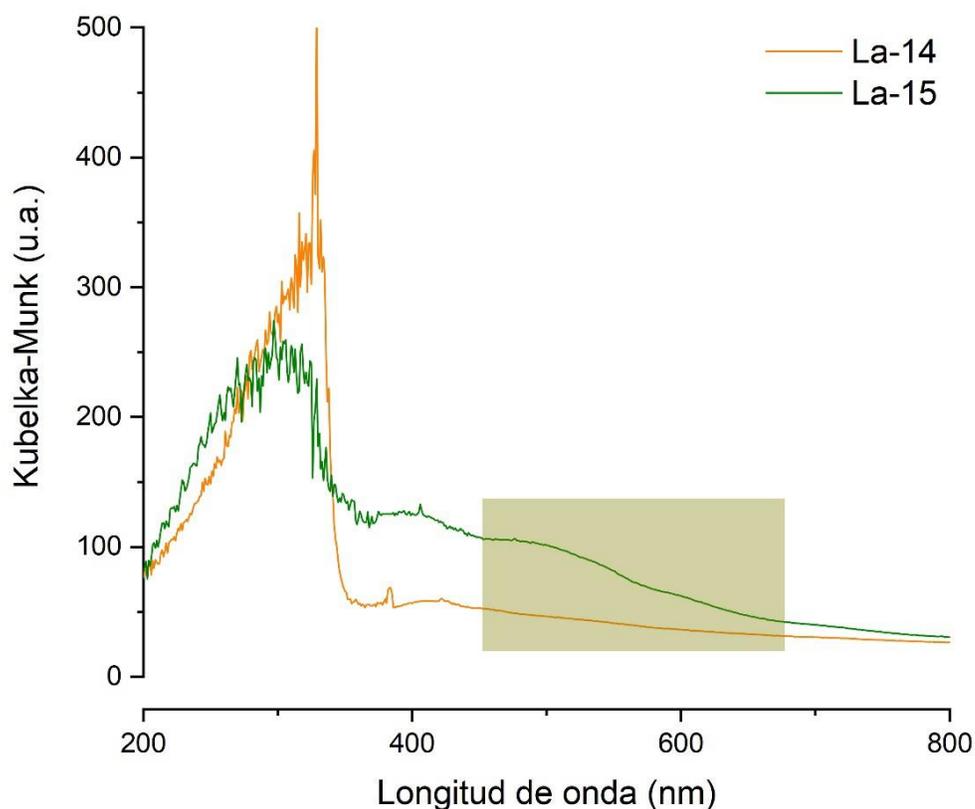


Figura 20. Espectro de absorción UV-Visible en estado sólido del complejo mononuclear en base a lantano(III) (La-14) y el polímero homonuclear en base a lantano(III) (La-15) en la zona de 200 a 1100 nm donde la zona de amarillo corresponde a la banda de absorción del grupo carboxilato presente en la estructura.

Debido a que lantano no posee bandas de absorción en su espectro, al comparar el espectro del polímero homonuclear en base a lantano(III) con el complejo mononuclear en base a lantano(III), se puede confirmar que la nueva banda en el espectro corresponde a la presencia de carboxilatos absorbiendo en la zona de 450 nm a 670 nm.

6.5.3 Polímeros heteronucleares.

En la siguiente gráfica se presentan los espectros de absorción para los cuatro polímeros heteronucleares.

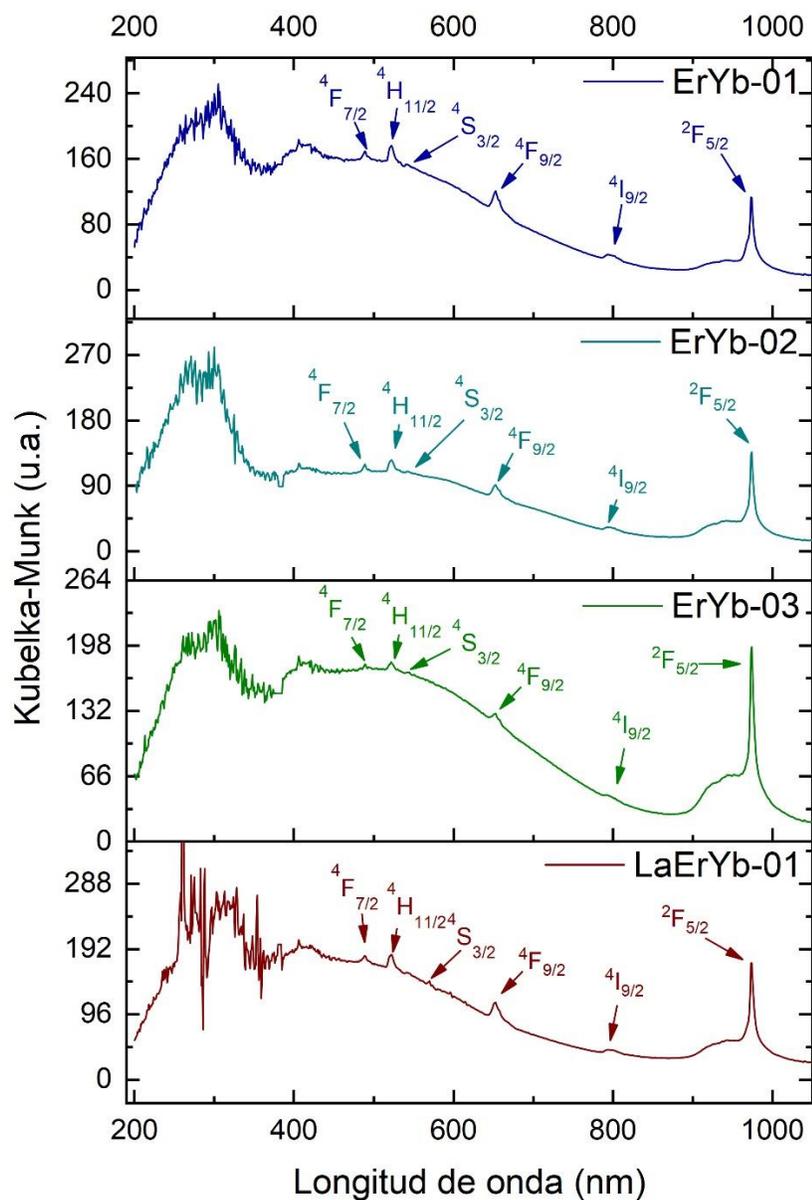


Figura 21. Espectro de absorción UV-Visible en estado sólido de polímeros heteronucleares en base a erbio(III)-iterbio(III) (ErYb-01, ErYb-02, ErYb-03) y en base a lantano(III)-erbio(III)-iterbio(III) (LaErYb-01) en la zona de 200 a 1100 nm.

Al observar los espectros de polímeros heteronucleares de erbio-iterbio, y lantano-erbio-iterbio, se pudo confirmar la presencia de ambos metales en la estructura debido a la que se encuentran presentes tanto las bandas del erbio(III) como las del iterbio(III).

Los polímeros de erbio-iterbio fueron sintetizados con distintas proporciones de cada metal según se detalla en la sección 6.3. A continuación, se presenta un gráfico de comparación que presenta la zona de 850 nm a 1100 nm donde podemos observar la variación de la banda característica del iterbio ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$: 974 nm) y cómo esta varía en función de la concentración del metal presente en la estructura.

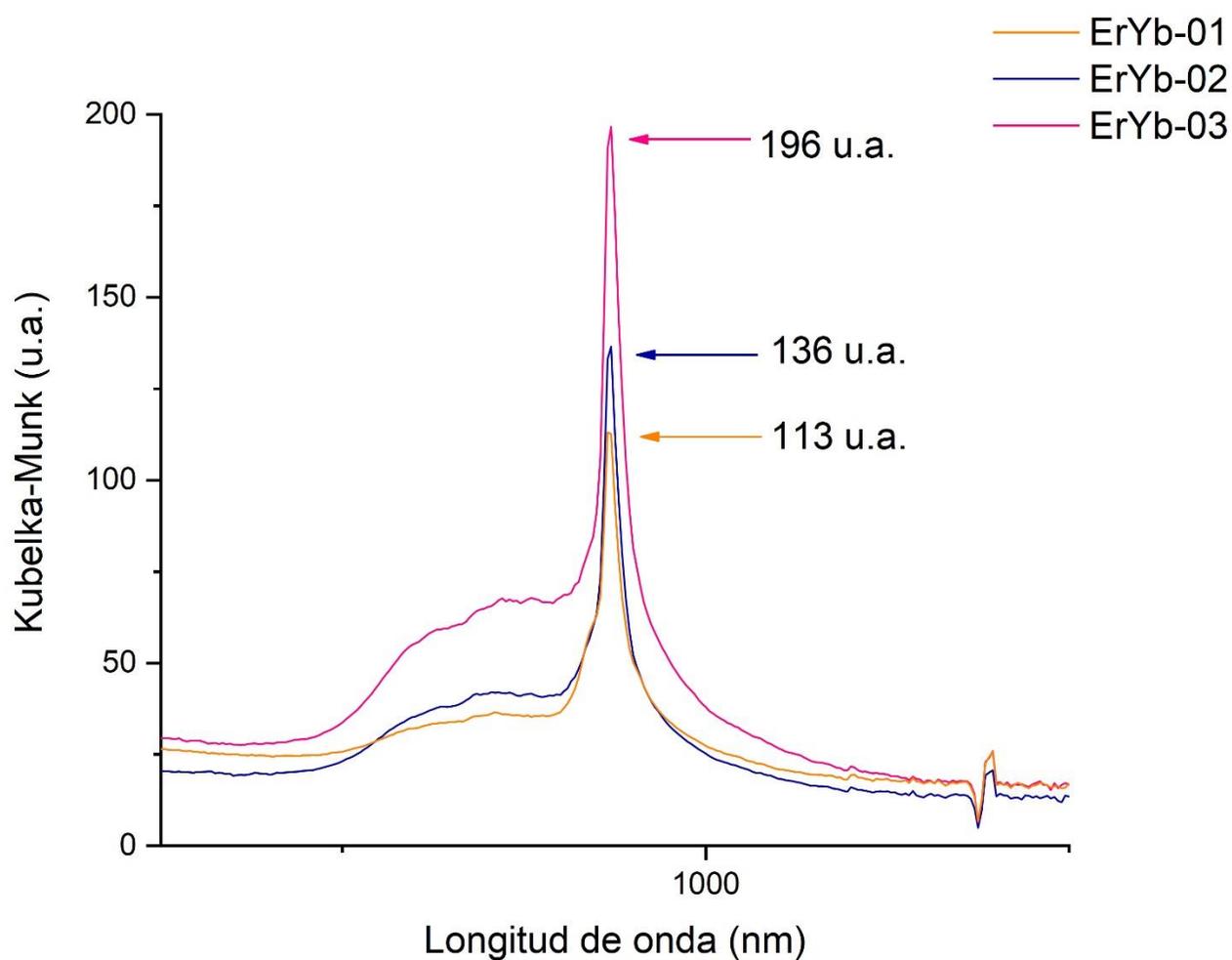


Figura 22. Espectro de absorción UV-Visible en estado sólido de los de los polímeros heteronucleares en base a erbio(III)-iterbio(III) (ErYb-01, ErYb-02, ErYb-03) en la zona de 850 a 1100 nm.

A partir de este gráfico se observa un aumento en la intensidad de la señal a medida que aumenta la concentración de iterbio(III) en el polímero, siendo el pico más alto el correspondiente al polímero con 75% de iterbio (ErYb-03) y el más bajo el del polímero con 25% de iterbio (ErYb-01).

Esto nos permite verificar que ambos metales están presentes en el polímero y que en función de su concentración este presentará bandas más o menos intensas.

7. Conclusiones

Se obtuvo una familia formada por tres complejos inorgánicos mononucleares en base a lantano(III), erbio(III) e iterbio(III) mediante síntesis convencional con altos rendimientos. Sus respectivos espectros infrarrojos confirman la formación del macrociclo que coordina a los centros metálicos. A partir de estos espectros y datos obtenidos por el grupo de investigación de moléculas con estructuras determinadas por difracción de rayos X, se postula que la estructura del complejo mononuclear corresponde a la estructura propuesta en la metodología, que el lantano(III) cuenta con número de coordinación de 12 $[\text{LaL}(\text{NO}_3)_3]$ y el erbio(III) e iterbio(III) cuentan con una coordinación de 10 $[\text{ErL}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)$ e $[\text{YbL}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)$.

La espectroscopia UV-Visible nos permitió caracterizar las bandas de absorción de los centros metálicos y del ligando orgánico.

Además, se logró formar una familia de polímeros en base a los mismos metales, tres homonucleares y cuatro heteronucleares con diferentes proporciones de lantano(III), erbio(III) e iterbio(III). Debido a los bajos rendimientos obtenidos por síntesis convencional, se optimizó la metodología, utilizando síntesis asistida por microondas llegando a incluso cuadruplicar el rendimiento en el polímero en base a iterbio(III).

Sus espectros infrarrojos nos permitieron observar los cambios entre los espectros de los complejos mononucleares y los polímeros homonucleares y heteronucleares con lo cual podemos postular la formación exitosa de las muestras propuestas, y corroborar que si ocurre un intercambio de ligandos nitrato por el ligando puente utilizado.

Los espectros de reflectancia difusa nos permitieron identificar los centros metálicos en los polímeros homonucleares, así como las bandas de absorción tanto del ligando macrocíclico como del nuevo ligando puente utilizado en la formación del polímero.

Asimismo, los espectros de los polímeros heteronucleares, en diversas proporciones de centros metálicos, exhibieron las mismas bandas de absorción del ligando macrocíclico y ligando puente, junto con las bandas características de ambos metales en la estructura polimérica. La banda de absorción en 976 nm del Yb^{III} varió en función de la

concentración de erbio/iterbio, proporcionando una perspectiva clara de la influencia de la proporción de dichos iones en la estructura y propiedades del polímero.

Los resultados obtenidos en la presente memoria de título abren la posibilidad de estudiar las propiedades termométricas de estos materiales monitoreando sus bandas de emisión en función de la temperatura en la BW-I y BW-III mediante la excitación de Yb^{3+} en la BW-II.

Bibliografía

- [1] Echeverri L, F., & Parra B., J. J. (2019). Los lantánidos: ni tierras ni raras. *Revista de La Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 43(167), 291–296.
- [2] Coordination Chemistry of the Actinides. (2006). In *Lanthanide and Actinide Chemistry* (pp. 173–199). John Wiley & Sons, Ltd.
- [3] Voncken, J.H.L. (2016). *The Rare Earth Elements*, Springer Briefs in Earth Sciences, Dordrecht: Springer, 2016. 127 p.
- [4] Tessitore, G., Mandl, G. A., Maurizio, S. L., Kaur, M., & Capobianco, J. A. (2023). The role of lanthanide luminescence in advancing technology. *RSC Advances*, 13(26), 17787–17811.
- [5] Gee, W. J. (2019). Recent Trends Concerning Upconversion Nanoparticles and Near-IR Emissive Lanthanide Materials in the Context of Forensic Applications. *Australian Journal of Chemistry*, 72(3), 164–173.
- [6] Binnemans, K., Lenaerts, P., Driesen, K., & Görrler-Walrand, C. (2004). A luminescent tris(2-thenoyltrifluoroacetato)europium(III) complex covalently linked to a 1,10-phenanthroline-functionalised sol–gel glass. *J. Mater. Chem.*, 14(2), 191–195.
- [7] Brites, C. D. S., Millán, A., & Carlos, L. D. (2016). Lanthanides in Luminescent Thermometry. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Vol. 49, pp. 339–427).
- [8] Wang, S., Gong, M., Han, X., Zhao, D., Liu, J., Lu, Y., Li, C., & Chen, B. (2021). Embedding Red Emitters in the NbO-Type Metal–Organic Frameworks for Highly Sensitive Luminescence Thermometry over Tunable Temperature Range. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(9), 11078–11088.
- [9] A. Skripka, A. Benayas, R. Marin, P. Canton, E. Hemmer and F. Vetrone. (2017). Double rare- earth nanothermometer in aqueous media: Opening the third optical transparency window to temperature sensing, *Nanoscale*, 9, 3079–3085.
- [10] Nexha, A., Carvajal, J. J., Pujol, M. C., Díaz, F., & Aguiló, M. (2021). Lanthanide doped luminescence nanothermometers in the biological windows: strategies and

applications. *Nanoscale*, 13(17), 7913–7987.

[11] Dramićanin, M. (2018). Introduction to Measurements of Temperature. In *Luminescence Thermometry* (pp. 1–12). Elsevier.

[12] Brites, C. D. S., Balabhadra, S., & Carlos, L. D. (2019). Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry. *Advanced Optical Materials*, 7(5).

[13] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin 1994. J. Mooney, P. Kambhampati, *J. Phys. Chem. Lett.* 2013, 4, 3316.

[14] Bartlett, J. W., & Frost, C. (2008). Reliability, repeatability and reproducibility: analysis of measurement errors in continuous variables. *Ultrasound in Obstetrics & Gynecology*, 31(4), 466–475.

[15] M. A. Hernández-Rodríguez, A. D. Lozano-Gorrín, I. R. Martín, U. R. Rodríguez-Mendoza and V. Lavín. (2015). Comparison of the sensitivity as optical temperature sensor of nano-perovskite doped with Nd³⁺ ions in the first and second biological windows, *Sensors Actuators, B Chem.*, 255, 970–976.

[16] Acosta Elias, E. Bovero, F. C. J. M. van Veggel, J. A. García Solé and D. Jaque. (2013). Subtissue Thermal Sensing Based on Neodymium-Doped LaF₃ Nanoparticles, *ACS Nano*, 7, 1188–1199.

[17] X. Lian, D. Zhao, Y. Cui, Y. Yang and G. Qian, A near infrared luminescent metal-organic framework for temperature sensing in the physiological range, *Chem. Commun.*, 2015, 51, 17676–17679.

[18] D. Zhao, X. Han, S. Wang, J. Liu, Y. Lu and C. Li, 808 nm-Light-Excited Near-Infrared Luminescent Lanthanide Metal–Organic Frameworks for Highly Sensitive Physiological Temperature Sensing, *Chem. - A Eur. J.*, 2020, 26, 3145–3151.

- [19] K. Kumar, D. Abe, K. Komori-Orisaku, O. Stefańczyk, K. Nakabayashi, J. R. Shakirova, S. P. Tunik and S. I. Ohkoshi, Neodymium β -diketonate showing slow magnetic relaxation and acting as a ratiometric thermometer based on near-infrared emission, *RSC Adv.*, 2019, 9, 23444–23449.
- [20] Farias. P (2022). Diseño estratégico de polímeros inorgánicos basados en iterbio(III) y erbio(III), para posterior uso en termometría luminiscente. [Memoria para optar al título de Químico]. Universidad de Chile.
- [21] Maitiniyazi, T. (2020). Power Scaling of Single-Mode Ytterbium and Erbium High-Power Fiber Lasers. (Disertación presentada para la Universidad de Clemson). TigerPrints.
- [22] Zhou, J., Lei, R., Wang, H., Chen, C., Chen, B., Pan, E., Zhao, S., & Xu, S. (2020). Er³⁺/Yb³⁺-Codoped ZrO₂ Nanocrystals as Ratiometric Luminescence Nanothermometers that Cover Three Biological Windows. *ACS Applied Nano Materials*, 3(1), 186–194.
- [23] Klimin, S., Loiseau, P., Caurant, D., & Popova, M. (2020). Spectroscopic study of GdVO₄: Yb + Er crystals.
- [24] Ai, Y., Tu, D., Zheng, W., Liu, Y., Kong, J., Hu, P., ... Chen, X. (2013). Lanthanide-doped NaScF₄ nanoproboscopes: crystal structure, optical spectroscopy and biodetection. *Nanoscale*, 5(14), 6430.
- [25] Rocha, U., Jacinto da Silva, C., Ferreira Silva, W., Guedes, I., Benayas, A., Martínez Maestro, L., ... Jaque, D. (2013). Subtissue Thermal Sensing Based on Neodymium-Doped LaF₃ Nanoparticles. *ACS Nano*, 7(2), 1188–1199.
- [26] Kamenskikh, I., Pedrini, C., Petrosyan, A., & Vasil'ev, A. (2009). Trapping and self-trapping in ytterbium-doped oxides with charge transfer luminescence. *Journal of Luminescence*, 129(12), 1509–1513.
- [27] Mei, S., Zhou, J., Sun, H., Cai, Y., Sun, L., Jin, D., & Yan, C. (2021). Networking State of Ytterbium Ions Probing the Origin of Luminescence Quenching and Activation in Nanocrystals. *Advanced Science*, 8(6), 2003325.

- [28] Gil. Y, Fuentealba. P, Vega. A, Spodine. E, Aravena. D. (2020) Control of magnetic anisotropy by macrocyclic ligand distortion in a family of DyIII and ErIII single molecule magnets. Royal Society of Chemistry, 48.
- [29] Fuentealba. P, Villagra. D, Gil. Y, Aguilar-Bolados. H, Costa de Santana. R, Gasparotto. G, Vega. A, Manzur. J, Spodine. E. (2020) Thermal Dependence of the Luminescent Properties of Mononuclear TbIII Macrocyclic Complexes, European Journal of Inorganic Chemistry, 2021(44).
- [30] Grewal, A., Kumar, K., Redhu, S., & Bhardwaj, S. (2013). Microwave assisted synthesis: a green chemistry approach. International Research Journal of Pharmaceutical and Applied Sciences, 3, 278–285.
- [31] Bünzli, J. G., Milicic-Tang, A., & Mabillard, C. (1993). Lanthanide-nitrate interaction in anhydrous acetonitrile and coordination numbers of the lanthanide ions: FT-IR study. Helvetica Chimica Acta, 76(3), 1292–1304.
- [32] Nakamoto, K. (2008). Applications in Coordination Chemistry. In Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds (pp. 1–273). John Wiley & Sons, Ltd.
- [33] Maldonado. M. (2023). Síntesis de compuestos de coordinación basados en el ion neodimio(III) (NdIII) y su estudio como potenciales termómetros luminiscentes en el rango de temperaturas fisiológicas. [Tesis de maestría no publicada]. Universidad de Chile.
- [34] Wyrzykowski, D., & AVECILLA, F. (2019). Synthesis and characterization compounds of Vanadium (IV) Uniwersytet Gdański and Universidade da Coruña Bachelor degree in chemistry Student: Alba Voces Gómez.
- [35] Coblenz Society, Inc., "Evaluated Infrared Reference Spectra" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, (retrieved January 4, 2024)
- [36] Baggio, R., Garland, M. T., & Perec, M. (1998). Synthesis and X-ray crystal determination of four novel lanthanide (III) oxydiacetate complexes. Inorganica Chimica Acta, 281(1), 18–

24.

[37] Roy Choudhury, A. K. (2015). Instrumental colourant formulation. In Principles of Colour and Appearance Measurement (pp. 117–173). Elsevier.