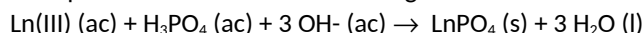


Materia: LABORATORIO DE QUÍMICA**Título:** *Nanopartículas luminiscentes de composición $La_{1-x}Eu_xPO_4$: Síntesis y caracterización.***Tutor:** Beatriz C. Barja **Cotutor:** Matías Jobbagy

RESUMEN: El objetivo del trabajo es sintetizar nanopartículas luminiscentes de fosfato de La(III) dopadas con Eu(III) de composición $La_{1-x}Eu_xPO_4$, con tamaño y estructura cristalina definidas empleando el proceso de alcalinización homogénea mediado por ruptura de epóxidos. Se estudiarán las propiedades luminiscentes de las partículas.

Estado actual del conocimiento sobre el tema: Las nanopartículas luminiscentes inorgánicas se utilizan para la señalización de tejidos y células, así como el desarrollo de dispositivos avanzados de biosensado.[1] En ellas se busca lograr un buen brillo (rendimiento de luminiscencia), alta estabilidad química y fotoquímica y especialmente, buena biocompatibilidad [2],[3]. Los fosfatos de lantánidos trivalentes parcialmente sustituidos con lantánidos ($Ln_{1-x}Eu_xPO_4$) satisfacen estos requerimientos.[4] Los métodos reportados en bibliografía (descomposición térmica, recristalización hidrotermal, etc.) aseguran una buena cristalización y alta luminiscencia. Sin embargo, dichos métodos de síntesis requieren de condiciones de pH y temperatura muy agresivas imposibilitando compatibilizar el crecimiento de dichas partículas con ciertas matrices de interés.

Objetivos e hipótesis del plan de trabajo: La hipótesis central del trabajo es llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas en condiciones controladas empleando el proceso de alcalinización homogénea.

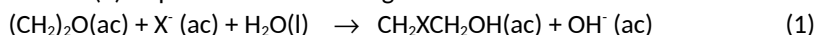


Se espera que al modular variables como la velocidad de alcalinización, la polaridad y viscosidad del solvente y las concentraciones de reactivos, se logre obtener fases puras de dimensiones nanométricas. Para ello se propone utilizar la ruta basada en el ataque nucleofílico de halogenuro sobre un epóxido, con la subsiguiente generación de oxhidrilos.

Metodología de trabajo

La síntesis de fosfatos de lantánidos mediante la ruta del epóxido presenta dos dificultades a superar que residen, principalmente, en la naturaleza del anión fosfato. La reacción de alcalinización debe modular la desprotonación del ácido fosfórico, de modo de controlar la precipitación de las fases deseadas. Por otro lado, debe compatibilizar la fuerte acidez del ácido fosfórico, y la propia necesaria para evitar la formación de fases hidroxiladas de los lantánidos, con la estabilidad de los epóxidos en solución (hidrólisis ácida). [5] A su vez, la postulante a la beca ha estado trabajando en la síntesis de fases de fosfatos de calcio donde ha demostrado la compatibilidad de la ruta del epóxido para la precipitación de fases fosfatadas. [6]

a. Síntesis: La ruta del epóxido consiste en un método de alcalinización suave en fase homogénea producto de la reacción entre un epóxido y un nucleófilo (normalmente un halogenuro) dando como productos la correspondiente halohidrina y un equivalente de oxhidrilo. En la ec (1) se presenta la reacción genérica utilizando óxido de etileno como epóxido modelo.



La velocidad reacción, y consecuentemente la velocidad de crecimiento de partículas, depende de la concentración y tipo de epóxido y de halogenuro, la actividad acuosa y la temperatura [7][5]. A modo general puede expresarse la velocidad de alcalinización como se presenta en la ecuación (2).

$$v_{OH^-} = k^*[Epóxido].[X^-] \quad (2)$$

La velocidad de alcalinización puede monitorearse midiendo la evolución del pH para identificar los diversos estadios que atraviesa la solución desde una condición inicial ácida (en el caso de los lantánidos menores a pH=2.00) hasta valores superiores a pH=9.00. Esto permite identificar la especiación de los aniones y cationes en el momento de la precipitación.

b. Análisis cristalográfico: El análisis de diversas alícuotas tomadas durante el *plateau* de precipitación permitirá evaluar la composición química del sólido y las aguas madres (ICP), la cristalinidad (DRXP) y morfología (SEM) de las nanopartículas. Este tipo de análisis ya ha sido reportado por el grupo de trabajo. [8]

c. Análisis de propiedades luminiscentes: Se analizarán los espectros de emisión y de excitación. Se evaluarán los procesos de transferencia de carga ligando-metal mediada por la matriz y comparará con los de excitación directa del Eu(III) (CEE: $[Xe]4f^6$). Las transiciones provenientes del primer nivel excitado 5D_0 del Eu(III) son fácilmente y las intensidades relativas entre la transición dipolar magnética $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (situada alrededor de 590 nm, insensible al entorno) y la transición dipolar eléctrica inducida $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (*hipersensible*, situada alrededor de 610 nm) es sencilla de calcular.

Esto trae la ventaja de poder calcular el factor R el cual permite estimar el nivel de orden cristalino de los primeros vecinos para una matriz particular, simplemente calculando la relación de intensidades según:

$$R = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$$

A mayor R tanto más "permitida" será la transición dipolar eléctrica y tanto más cercana será la simetría local alrededor del Eu(III) a un sitio con un centro de inversión. [3]

En esta materia, los estudiantes podrán:

- Realizar una síntesis de nanopartículas de $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$ utilizando una técnica específica y adquirir las habilidades del trabajo experimental correspondiente.
- Evaluar la naturaleza cristaloquímica de las fases obtenidas, racionalizando el efecto de las variables de síntesis.
- Aprender técnicas de análisis químico (ICP) y conocer técnicas de análisis morfológico y cristalino.
- Incorporar nuevos conocimientos referentes a la fotofísica de materiales luminiscentes de lantánidos.
- Aprender nuevas técnicas de medida, en particular en lo referente al ámbito espectroscópico: equipamientos para medidas ópticas no accesibles en la carrera de Licenciatura. (Luminiscencia, FTIR)

- [1] Ferro, Y.; Perullini, M.; Jobbágy, M.; Bilmes, S. A.; Durrieu, C., Development of a biosensor for environmental monitoring based on microalgae immobilized in silica hydrogels. *Sensors (Switzerland)* 2012, 12, (12), 16879-16891.
- [2] Sorbello, C.; Gross, P.; Strassert, C. A.; Jobbágy, M.; Barja, B. Ce(IV)-Gd(III) mixed oxides as hosts for Er(III) based upconversion phosphors, *ChemPhysChem* 2017, 18, 1407-1414.
- [3] Sorbello, C.; Barja, B. C.; Jobbágy, M., Monodispersed Ce(IV)-Gd(III)-Eu(III) oxide phosphors for enhanced red emission under visible excitation. *Journal of Materials Chemistry C* 2014, 2, (6), 1010-1017.
- [4] Rodríguez-Liviano et al. Synthesis and Properties of Multifunctional Tetragonal $\text{Eu}:\text{GdPO}_4$ Nanocubes for Optical and Magnetic Resonance Imaging Applications. *Inorg. Chem.* 2013, 52, 647-654.
- [5] Oestreicher, V.; Jobbágy, M. Extremely efficient crystallization of HKUST-1 and Keggin-loaded related phases through the epoxide route. *Chemical Communications* 2017, 53, 3466-3468.
- [6] Borovik, P., Oestreicher, V.; Jobbágy, M. Síntesis de NPs de Hidroxiapatita (HAP) utilizando el método del epóxido. XX Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica, Villa Carlos Paz, Argentina, Mayo 2017.
- [7] Oestreicher, V.; Jobbágy, M., One Pot Synthesis of $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ Layered Double Hydroxides: The Epoxide Route. *Langmuir* 2013, 29, (39), 12104-12109.
- [8] Oestreicher, V.; Fábregas, I.; Jobbágy, M., One-pot epoxide-driven synthesis of $\text{M}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ layered double hydroxides: Precipitation mechanism and relative stabilities. *Journal of Physical Chemistry C* 2014, 118, (51), 30274-30281.