

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS



***SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO ÓPTICO DE
POLÍMEROS DE COORDINACIÓN HETEROMETÁLICOS BASADOS
EN TERBIO(III) Y EUROPIO(III)***

**Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar al grado de
Doctora en Química por:**

JULIANA PÉREZ OBANDO

Directores de Tesis:

Dra. Evgenia Spodine Spiridonova

Dr. Pablo Fuentealba Castro

Santiago-CHILE

Diciembre 2023

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

INFORME DE APROBACIÓN DE TESIS DE DOCTORADO

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

JULIANA PÉREZ OBANDO

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluadora de Tesis como requisito para optar al grado de Doctora en Química, en el examen público rendido el día

Directores de Tesis:

Dra. Evgenia Spodine Spiridonova

Dr. Pablo Fuentealba Castro

Comisión Evaluadora de Tesis:

Dr. Antonio Galdámez

Dr. Pedro Aguirre

Dr. Rodrigo del Río

Dr. Carlos Kremer

Dedico este trabajo a mis papás, por entregarme con amor y sacrificio
todas las herramientas para enfrentar el regalo de la vida.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer en primer lugar a Dios, por darme fortaleza en el proceso de mi formación doctoral. Agradecer a mis directores de tesis, al profesor Pablo Fuentealba y en especial a la profesora Evgenia Spodine, por su compromiso con mi formación, por su paciencia y por el apoyo humano y académico que me han brindado durante el desarrollo de mi tesis. Al profesor Jorge Manzur por compartir conmigo su experiencia científica, por los buenos asados y por recibirnos siempre en su casa.

Agradezco a los miembros de la comisión por el seguimiento, evaluación y aportes a este trabajo. A los profesores Pedro Aguirre y Antonio Galdámez por tenderme una mano de apoyo cuando lo necesité. Al profesor Andrés Ibáñez por ayudarme con las mediciones *express* de mis muestras. Al profesor Ricardo Costa de Santana por recibirme en su laboratorio en Brasil y por su buena disposición para orientarme en el deslumbrante tema de la luminiscencia. Al profesor Germán Günter por su disposición para aclarar mis dudas y atenderme en su laboratorio.

Agradezco a mis profesores amigos Paula Osorio y Julián Rengifo por enseñarme con convicción y sensibilidad el camino de la ciencia. A Claudia y familia por cuidarme como hija y hermana en los seis años precedentes, aquellos en los que cultivé el sueño de ser científica. A Felipe por su apoyo para empezar este sueño. A mi familia en Colombia, a mis tías y tíos, a Lina y a Sara, por estar presentes y demostrarme su cariño en la distancia. A mis amigos de vida Lau, Eli, Dani, Joha, Alejo y Santi, a quienes tanto extrañé y aun así encontraron la forma de hacerme sentir su apoyo muy cerquita. A Caro y familia por hacerme la vida bonita en Chile. A las maravillosas amigas que tuve cerca Estefa, Nane, Yoli, Danae, Cata, Eli y Quim, que hicieron de este proceso una hermosa experiencia de vida. A mi grupo de laboratorio por los gratos momentos compartidos.

Quiero agradecer y reconocer muy especialmente a mi mamá Rogelia Obando y a mi papá Arcesio Pérez, por apoyarme con tanto amor y determinación en cada desafío que he elegido vivir. A mi hermana Johanna Vélez, a su esposo y a mi sobrinita Dani, a mis tías Yoli y Paty, por todo el amor transmitido a través de una pantalla de celular y por llenar el corazón de mis papás en mi ausencia. Quiero agradecer a la familia de mi amor, por acogerme con cariño y brindarme un hogar caluroso en Chile, a kilómetros del mío. A Ricardo Vásquez, mi amor, por entender y abrazar con increíble amor y respeto mis heridas, por permitirme sanarlas en su compañía, por colorear mis días y aminorar mis preocupaciones, por darme seguridad en su amor para culminar este proceso.

A todos muchas gracias.

FINANCIAMIENTO

Esta investigación se realizó gracias al financiamiento de becas y de proyectos de investigación nacionales:

- Beca Doctorado Nacional año 2019 No. Folio: 21192195, ANID.
- Beneficio de Gastos Operacionales de Tesis Doctoral No. Folio: 21192195, ANID.
- Proyectos FONDECYT Regular No. 1200033.

COLABORACIONES

Gracias al grupo de Materiales Físicos, del Instituto de Física de la Universidad Federal de Goiás, Goiânia, Brasil, por las mediciones de emisión a temperatura ambiente y a bajas temperaturas.

También a los laboratorios de Difracción de Rayos X de la Universidad Andrés Bello y de la Universidad de Chile, por las mediciones de difracción de rayos X de monocristal y polvo, respectivamente.

PASANTÍA DOCTORAL

Desde el 17 al 31 de marzo del 2022 se realizó la pasantía doctoral en el grupo de Materiales Físicos, del Instituto de Física de la Universidad Federal de Goiás, Goiânia, Brasil, bajo la supervisión del profesor Dr. Ricardo Costa de Santana.

PUBLICACIONES

1. “*Tuning the Emission of Homometallic Dy^{III}, Tb^{III}, and Eu^{III} 1-D Coordination Polymers with 2,6-di-(1H-1,2,4-triazole-1-yl-methyl)-4-R-phenoxo Ligands: Sensitization through the Singlet State*”. *Inorg. Chem.* 2023; 62 (47): 19195–19207. doi:10.1021/acs.inorgchem.3c02201. (Seleccionado como “cover” del volumen de la revista).

Jorge Manzur, Pablo Fuentealba, Yolimar Gil, **Juliana Pérez-Obando**, Jeannette Morales Alfaro, Andrés Igor Vega Carvallo, Daniel Aravena, Ricardo Costa de Santana, Albano Carneiro Neto, Evgenia Spodine.

2. “*Trichromatic Color Tuning Strategy for the Emission of Heterometallic Eu^{III}/Tb^{III} Coordination Polymers with Triazolyl Substituted 4-Methyl-Phenoxo Ligand*”. Enviado a publicación al *Journal of Luminescence* de Elsevier en diciembre 2023.

Juliana Pérez-Obando, Jorge Manzur, Pablo Fuentealba, Jeannette Morales, Andrés Vega, Ricardo Costa de Santana, Albano N. Carneiro Neto, Evgenia Spodine.

PRESENTACIONES EN CONGRESOS

1. “*Complejos de Eu^{III} y Tb^{III} con ligandos derivados de triazol como emisores*”. Contreras Contreras, Gabriela. **Pérez Obando, Juliana**. Spodine Spiridonova, Evgenia. Fuentealba Castro, Pablo. Aguilar Bolados, Héctor.

Presentado como póster en modalidad virtual en el IX Encuentro de Investigación de Estudiantes de Postgrado UBB-2021, Universidad del Bío-Bío. Noviembre 25 y 26 del 2021.

2. “*Synthesis, characterization and optical study of complexes based on Tb^{III} and Eu^{III} ions as potential white light emitters*”. **J. Pérez**; G. Contreras; P. Fuentealba; E. Spodine.

Presentado como póster en modalidad virtual en el 8th *Latin American Symposium on Coordination and Organometallic Chemistry*. March 10-11th, 2022.

3. “*White Light Emission: from Coordination Compounds to Luminescent Flexible Materials*”. Pablo Fuentealba, Jeannette Morales, **Juliana Pérez-Obando**, Gabriela Contreras, Danae Villagra, Héctor Aguilar Bolados, Ricardo Costa de Santana, Jorge Manzur, Evgenia Spodine.

Presentado como ponencia en modalidad virtual en el 4th *Virtual Congress on Materials Science and Engineering*. March 24-25, 2022

4. “*Materiales luminiscentes de poliuretano con complejos de Tb^{III} y Eu^{III}”*. **Juliana Pérez Obando**, Gabriela Contreras, Pablo Fuentealba, Jeannette Morales Alfaro, Jorge Manzur, Héctor Aguilar, Evgenia Spodine, Ricardo Costa de Santana.

Presentado como ponencia en el XVIII Encuentro de Química Inorgánica, Olmué. Octubre 16 al 19 del 2022.

5. “*Novel Eu^{III} and Tb^{III} heterometallic coordination polymers as potential white light emitters*”. **Juliana Pérez-Obando**, Jeannette Morales, Ricardo Costa de Santana, Jorge Manzur, Pablo Fuentealba, Evgenia Spodine.

Presentado como póster en la 11th *International Conference on f Elements* (ICFE-11), Strasbourg, France. August 22-26, 2023.

6. “*Dysprosium(III) Coordination Polymers as White Light Emitters*”. E. Spodine, **J. Pérez-Obando**, P. Fuentealba, R. Costa de Santana, Y. Gil, J. Manzur.

Presentado como póster en la 11th *International Conference on f Elements* (ICFE-11), Strasbourg, France. August 22-26, 2023.

7. “*Novel Eu^{III} and Tb^{III} heterometallic coordination polymers as potential white light emitters*”. **Juliana Pérez-Obando**, Jeannette Morales, Ricardo Costa de Santana, Jorge Manzur, Pablo Fuentealba, Evgenia Spodine.

Presentado como póster en las Primeras Jornadas De Investigación, Postgrado y Educación Continua de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile. Octubre 19 y 20 del 2023.

8. “*Strategies for white light emission using lanthanide ions. From molecular to extended systems*”. E. Spodine, J. Manzur, Y. Gil, **J. Pérez-Obando**, J. Morales-Alfaro, R. Costa de Santana, P. Fuentealba.

Será presentado como ponencia en las próximas XXXIV Jornadas Chilenas de Química, Puerto Varas. Enero 9 al 12 del 2024.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. HIPÓTESIS.....	14
3. OBJETIVOS.....	14
4. MATERIALES Y EQUIPOS.....	15
5. SÍNTESIS.....	17
5.1. Síntesis del ligando 4-metil-2,6-di[(1h-1,2,4-triazol-3-ilimino)]fenol (md3tmp).....	17
5.2. Síntesis del ligando 4-metil-2,6-di[(1h-1,2,4-triazol-1-il)]fenol (LMeTr).....	17
5.3. Síntesis de los complejos de europio(III), terbio(III) e itrio(III) con el ligando md3tmp.....	18
5.4. Síntesis de los polímeros homometálicos de europio(III), terbio(III) e itrio(III) con el ligando LMeTr.....	19
5.5. Síntesis de los polímeros heterometálicos de europio(III)/itrio(III) y terbio(III)/itrio(III) con el ligando LMeTr.....	19
5.6. Síntesis de los polímeros heterometálicos de europio(III)/terbio(III) con el ligando LMeTr....	20
6. CARACTERIZACIÓN.....	21
6.1. Caracterización del ligando md3tmp.....	21
6.2. Caracterización del ligando LMeTr.....	25
6.3. Caracterización de los complejos de europio(III), terbio(III) e itrio(III) con el ligando md3tmp.....	26
6.4. Caracterización de los polímeros homometálicos de europio(III), terbio(III) e itrio(III) con el ligando LMeTr.....	31

6.5. Caracterización de los polímeros heterometálicos de europio(III)/itrio(III) y terbio(III)/itrio(III) con el ligando LMeTr.....	35
6.6. Caracterización de los polímeros heterometálicos de europio(III)/terbio(III) con el ligando LMeTr.....	39
6.7. Conclusiones.....	45
7. ESTUDIOS ÓPTICOS.....	46
7.1. Análisis por espectroscopia UV-Visible del ligando md3tmp.....	46
7.2. Estudios de fotoluminiscencia del ligando md3tmp.....	56
7.3. Análisis por espectroscopia UV-Visible del ligando LMeTr.....	59
7.4. Estudios de fotoluminiscencia del ligando LMeTr.....	60
7.5. Análisis por espectroscopia UV-Visible de los complejos de europio(III), terbio(III) e itrio(III) con el ligando md3tmp.....	63
7.6. Estudios de fotoluminiscencia de los complejos de europio(III), terbio(III) e itrio(III) con el ligando md3tmp.....	65
7.7. Análisis por espectroscopia UV-Visible de los polímeros homometálicos de europio(III), terbio(III) e itrio(III) con el ligando LMeTr.....	74
7.8. Estudios de fotoluminiscencia de los polímeros homometálicos de europio(III), terbio(III) e itrio(III) con el ligando LMeTr.....	77
7.9. Estudios de fotoluminiscencia de los polímeros heterometálicos de europio(III)/itrio(III) y de terbio(III)/itrio(III) con el ligando LMeTr.....	86
7.10. Estudios de fotoluminiscencia de los polímeros heterometálicos de europio(III)/terbio(III) con el ligando LMeTr.....	87
7.11. Conclusiones.....	101
8. BIBLIOGRAFÍA.....	102
9. ANEXO.....	113

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Configuración electrónica de los elementos lantánidos.....	2
Figura 2. Distribución electrónica en función del radio de los elementos lantánidos.....	3
Figura 3. Espectros de emisión de los elementos lantánidos.....	4
Figura 4. Diagrama de Jablonski representando un mecanismo de sensibilización.....	5
Figura 5. Estados espectroscópicos $4f$ de los elementos lantánidos.....	6
Figura 6. Procesos fotofísicos que pueden ocurrir en un mecanismo de sensibilización.....	6
Figura 7. Variación del color de los polímeros de coordinación $1\text{-Tb}_x\text{Eu}_{1-x}$ en función de la proporción de Eu^{III} y Tb^{III} ; $\lambda_{\text{exc}}=310\text{ nm}$	9
Figura 8. Coordenadas CIE en función de la proporción Gd:Eu:Tb en los compuestos $[\text{H}_2\text{NMe}_2]_3[\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Tb}_y(\text{L})_3]$	9
Figura 9. Variación del color en función de la longitud de onda de excitación para el compuesto $[\text{Eu}_{0.10}\text{Gd}_{0.90}(\text{TZI})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$	11
Figura 10. Proporciones molares, espectros de emisión y coordenadas CIE de los compuestos 8-12 cuando se excitan a 365 nm.....	11
Figura 11. Espectro FTIR en KBr del ligando md3tmp.....	21
Figura 12. Espectro ^1H -RMN del ligando md3tmp.....	22
Figura 13. Interacción por enlace de hidrógeno del ligando md3tmp.....	23
Figura 14. Análisis TGA y DTGA de ligando md3tmp.....	24
Figura 15. Espectro FTIR-ATR del ligando LMeTr.....	25
Figura 16. Espectros FTIR-ATR de los complejos Eu^{III} -md3tmp, Tb^{III} -md3tmp e Y^{III} -md3tmp.....	26
Figura 17. Espectro FTIR en ATR y KBr del complejo Eu^{III} -md3tmp.....	28
Figura 18. Espectros FTIR-ATR del ligando md3tmp y el complejo Eu^{III} -md3tmp.....	28
Figura 19. Análisis TGA y DTGA. (a). Eu^{III} -md3tmp. (b). Tb^{III} -md3tmp. (c). Y^{III} -md3tmp.....	29

Figura 20. Primera esfera de coordinación propuesta para los complejos Eu^{III} -md3tmp, Tb^{III} -md3tmp e Y^{III} -md3tmp.....	31
Figura 21. Espectro FTIR-ATR de los de los compuestos de Eu^{III} -LMeTr, Tb^{III} -LMeTr e Y^{III} -LMeT.....	32
Figura 22. Comparación del espectro FTIR-ATR de compuesto de Eu^{III} -LMeTr con el ligando LMeTR.....	33
Figura 23. Estructura cristalina del polímero homometálico Eu^{III} -LMeTr. (a). Estructura molecular de la primera esfera de coordinación de Eu^{III} -LMeTr, con esquema de numeración parcial. (b). Vista parcial de la estructura de empaquetamiento de Eu^{III} -LMeTr.....	34
Figura 24. Difractograma de polvo simulado de Eu^{III} -LMeTr y difractogramas de polvo experimentales de Eu^{III} -LMeT, Tb^{III} -LMeTr e Y^{III} -LMeTr.....	35
Figura 25. Espectro FTIR-ATR de los compuestos de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ -LMeTr y $\text{Tb}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ -LMeTr y el polímero homometálico Eu^{III} -LMeTr.....	36
Figura 26. Difractograma de polvo simulado de Eu^{III} -LMeTr y difractogramas de polvo experimentales de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ -LMeT y $\text{Tb}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ -LMeTr.....	37
Figura 27. Mapeo SEM-EDX de los polímeros de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ -LMeTr y $\text{Tb}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ -LMeTr (Señales de detección: La 1,922 keV para Y^{III} , La 5,845 keV para Eu^{III} y La 6,272 keV para Tb^{III}).....	38
Figura 28. Espectro FTIR-ATR de los polímeros de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ -LMeTr y el polímero Eu^{III} -LMeTr.....	40
Figura 29. Difractogramas de polvo simulados de Eu^{III} -LMeTr y 4/6 $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ -LMeTr, y difractogramas de polvo experimentales de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ -LMeT.....	41
Figura 30. Mapeo SEM-EDX de los polímeros heterometálicos $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ -LMeTr (Señales de detección: La 5,845 keV para Eu^{III} y La 6,272 keV para Tb^{III}).....	43
Figura 31. Espectro absorción UV-Vis del ligando md3tmp. (a). En metanol. (b). En DMSO.....	46
Figura 32. Espectro absorción UV-Vis del ligando md3tmp. (a). En DMSO. (b). En DMSO diluido. (c). En metanol.....	47

Figura 33. Esquema de la desprotonación y análisis UV-Vis del ligando md3tmp $3,8 \cdot 10^{-5}$ M con diferentes proporciones de TEA. (a). Espectro de absorción UV-Vis en DMSO. (b). Gráfica absorbancia de $\lambda_{\text{máx}} = 546$ nm versus concentración TEA. (c). Tabla de datos.....	49
Figura 34. Espectro absorción UV-Vis. (a). 3-amino-1,2,4-triazol en metanol. (b). Dialdehído en DMSO. (c). Dialdehído en metanol.....	50
Figura 35. Análisis UV-Vis del precursor dialdehído $3,0 \cdot 10^{-5}$ M con diferentes proporciones de TEA. (a). Espectro de absorción UV-Vis en DMSO. (b). Gráfica absorbancia de $\lambda_{\text{máx}} = 489$ nm versus concentración TEA. (c). Tabla de datos.....	52
Figura 36. Corrimiento batocrómico del espectro del ligando md3tmp en comparación con el del precursor dialdehído. (a). En metanol. (b). En DMSO.....	53
Figura 37. Espectro de absorción UV-Vis del ligando md3tmp en sólido.....	54
Figura 38. Ligando md3tmp en forma de zwitterión.....	55
Figura 39. Espectros de excitación y emisión en solución del ligando md3tmp desprotonado ($1,07 \cdot 10^{-5}$ M en DMSO). (a). Espectro de excitación a $\lambda_{\text{em}} = 608$ nm (b). Espectros de emisión a $\lambda_{\text{exc}} = 285, 340$ y 550 nm. (slit exc/em 15/20 nm, 200 nm/min, atenuador de emisión al 1%).....	56
Figura 40. Estructura molecular del ligando md3tmp en su forma desprotonada.....	57
Figura 41. Espectros de excitación y emisión en sólido del ligando md3tmp sin desprotonar con lámpara de luz continua (slit exc/em 2/2 nm, incremento 1 nm, tiempo de integración 0,2 s).....	57
Figura 42. Espectro de emisión en sólido del ligando md3tmp sin desprotonar con lámpara de luz pulsada a $4,5 \cdot 10^{-5}$ mBar y 12 K. (slit exc/em 7/7 nm, incremento 2 nm).....	58
Figura 43. Espectro absorción UV-Vis del ligando LMeTr sin desprotonar en DMSO.....	59
Figura 44. Espectro de absorción UV-Vis del ligando LMeTr sin desprotonar en sólido.....	60
Figura 45. Espectros excitación y emisión en DMSO del ligando LMeTr sin desprotonar ($1,1 \cdot 10^{-4}$ M). (slit exc/em 7,5/11 nm, incremento 1 nm, tiempo de integración 0,2 s).....	61
Figura 46. Espectros de emisión en sólido a diferentes longitudes de onda de excitación del ligando LMeTr sin desprotonar con lámpara de luz continua. (a). A escala en un rango de longitudes de onda	

300 a 650 nm. (b). Ampliado en un rango de longitudes de onda de 400 a 550 nm. (slit exc/em 2/2 nm, incremento 1 nm, tiempo de integración 0,2 s).....	61
Figura 47. Espectros de emisión en sólido del ligando LMeTr sin desprotonar con lámpara de luz pulsada a $6,5 \cdot 10^{-5}$ mBar y 12 K. (a). A $\lambda_{exc} = 280$ nm. (b). A $\lambda_{exc} = 330$ nm. (slit exc/em 6/6 nm, incremento 2 nm).....	62
Figura 48. Espectro absorción UV-Vis en DMSO. (a). Eu^{III} -md3tmp. (b). Tb^{III} -md3tmp. (c). Y^{III} -md3tmp.....	64
Figura 49. Espectro absorción UV-Vis en sólido de los complejos Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} con el ligando md3tmp desprotonado.....	64
Figura 50. Espectro absorción UV-Vis del complejo Eu^{III} -md3tmp y el ligando md3tmp en sólido.....	65
Figura 51. Espectros de absorción, excitación y emisión en DMSO de Eu^{III} -md3tmp ($5,8 \cdot 10^{-2}$ g/L), Tb^{III} -md3tmp ($7,8 \cdot 10^{-2}$ g/L) e Y^{III} -md3tmp ($6,2 \cdot 10^{-2}$ g/L). Espectros de (a). Absorción. (b). Excitación a $\lambda_{em} = 530$ nm. (c). Emisión a $\lambda_{exc} = 290$ nm. (d) Emisión a $\lambda_{exc} = 310$ nm para Y^{III} y Tb^{III} ; y $\lambda_{exc} = 320$ nm para Eu^{III} . (e). Emisión a $\lambda_{exc} = 400$ nm para Y^{III} , $\lambda_{exc} = 370$ nm para Eu^{III} y $\lambda_{exc} = 360$ nm para Tb^{III} . (f). Emisión a $\lambda_{exc} = 490$ nm. (slit exc/em 10/10 nm, 200 nm/min, atenuador de emisión al 1%).....	66
Figura 52. Espectros de excitación y emisión en sólido con lámpara de xenón de luz continua (a). Eu^{III} -md3tmp. (b). Tb^{III} -md3tmp. (c). Y^{III} -md3tmp. (slit exc/em 2/2 nm, incremento 0,5 nm, tiempo de integración 0,2 s).....	68
Figura 53. Espectros de emisión en sólido del complejo Y^{III} -md3tmp con lámpara de luz pulsada a $5,8 \cdot 10^{-5}$ mBar y 12 K. (a) Delay 0,01, 0,05 y 0,5 ms. (b) Deconvolución de la banda de emisión a $\lambda_{exc} = 350$ nm. Delay 0,01 ms. (slit exc/em 5/5 nm, incremento 2 nm).....	70
Figura 54. Curva de decaimiento radiativo del complejo Eu^{III} -md3tmp.....	71
Figura 55. Diagrama de energía de los complejos de Eu^{III} y Tb^{III} con el ligando md3tmp.....	72
Figura 56. Espectro absorción UV-Vis en DMSO de los complejos (a). Eu^{III} -LMeTr. (b). Tb^{III} -LMeTr. (c). Y^{III} -LMeTr.....	74
Figura 57. Espectros de absorción UV-Vis en sólido de los complejos de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} con el ligando LMeTr.....	75

Figura 58. Espectros de absorción UV-Vis en solución de DMSO y en sólido. (a). Eu ^{III} -LMeTr (en solución 2,1*10 ⁻⁴ M). (b). Tb ^{III} -LMeTr (en solución 2,1*10 ⁻⁴ M). (c). Y ^{III} -LMeTr (en solución 2,0*10 ⁻⁴ M).....	76
Figura 59. Espectros de excitación y emisión en DMSO. (a). Eu ^{III} -LMeTr (5,3*10 ⁻⁵ M). (b). Tb ^{III} -LMeTr (5,6*10 ⁻⁵ M). (c). Y ^{III} -LMeTr (6,1*10 ⁻⁵ M). (slit exc/em 7,5/11 nm, incremento 1 nm, tiempo de integración 0,2 s).....	78
Figura 60. Espectros de emisión en sólido a diferentes longitudes de onda de excitación con lámpara de luz continua. (a). Eu ^{III} -LMeTr (b). Tb ^{III} -LMeTr (c). Y ^{III} -LMeTr. (slit exc/em 1,5/1,5 nm, incremento 0,5 nm, tiempo de integración 0,2 s).....	80
Figura 61. Espectro de emisión en sólido del complejo Y ^{III} -LMeTr con lámpara de luz pulsada a 7,9*10 ⁻⁵ mBar y 20 K a $\lambda_{exc}= 280$ nm. (a). Delay 0,01 y 0,05 ms. (b). Deconvolución de la banda de emisión a $\lambda_{exc}= 280$ nm. Delay 0,05 ms. (slit exc/em 5/5 nm, incremento 2 nm).....	81
Figura 62. Espectro de emisión en sólido del complejo Y ^{III} -LMeTr con lámpara de luz pulsada a 7,9*10 ⁻⁵ mBar y 20 K a $\lambda_{exc}= 395$ nm. (slit exc/em 5/5 nm, incremento 2 nm).....	82
Figura 63. Curvas de decaimiento radiativo de los polímeros (a). Eu ^{III} -LMeTr. (b). Tb ^{III} -LMeTr.....	83
Figura 64. Diagrama de energía para el ligando LMeTr y la sensibilización al centro de (a). Eu ^{III} (b). Tb ^{III}	84
Figura 65. Espectros de emisión en sólido. (a.) Polímeros Eu ^{III} -LMeTr y Eu ^{III} /Y ^{III} -LMeTr a $\lambda_{exc}=350$ nm. (b). Polímeros Tb ^{III} -LMeTr y Tb ^{III} /Y ^{III} -LMeTr $\lambda_{exc}=320$ nm. (slit exc/em 1,5/1,5 nm, incremento 0,5 nm, tiempo de integración 0,2 s).....	86
Figura 66. Diagrama de cromaticidad CIE y espectros de emisión del polímero 1/9 Eu ^{III} /Tb ^{III} -LMeTr.....	88
Figura 67. Diagrama de cromaticidad CIE y espectros de emisión del polímero 2/8 Eu ^{III} /Tb ^{III} -LMeTr.....	88
Figura 68. Diagrama de cromaticidad CIE y espectros de emisión del polímero 3/7 Eu ^{III} /Tb ^{III} -LMeTr.....	88
Figura 69. Diagrama de cromaticidad CIE y espectros de emisión del polímero 4/6 Eu ^{III} /Tb ^{III} -LMeTr.....	89

Figura 70. Diagrama de cromaticidad CIE y espectros de emisión del polímero 5/5 Eu ^{III} /Tb ^{III} -LMeTr.	89
Figura 71. Diagrama de cromaticidad CIE y espectros de emisión del polímero 6/4 Eu ^{III} /Tb ^{III} -LMeTr.	89
Figura 72. Diagrama de cromaticidad CIE y espectros de emisión del polímero 7/3 Eu ^{III} /Tb ^{III} -LMeTr.	90
Figura 73. Diagrama de cromaticidad CIE y espectros de emisión del polímero 8/2 Eu ^{III} /Tb ^{III} -LMeTr.	90
Figura 74. Diagrama de cromaticidad CIE y espectros de emisión del polímero 9/1 Eu ^{III} /Tb ^{III} -LMeTr. (slit exc/em 1,5/1,5 nm, incremento 0,5 nm, tiempo de integración 0,2 s).....	90
Figura 75. Relación de áreas G/B en función de la concentración de Tb ^{III} a $\lambda_{exc}= 325$ nm.....	92
Figura 76. Bandas de emisión de Eu ^{III} y Tb ^{III} en la región entre 570 a 630 nm. (b). Ampliación zona 570 a 585 nm.....	92
Figura 77. Representación cromática del valor CCT (7460 K) de 8/2 Eu ^{III} /Tb ^{III} -LMeTr a $\lambda_{exc}= 335$ nm.....	93
Figura 78. Tendencias de color de los polímeros Eu ^{III} /Tb ^{III} -LMeTr (a). A $\lambda_{exc}= 325$ nm. (b). A $\lambda_{exc}= 330$ nm. (c). A $\lambda_{exc}= 335$ nm.	94
Figura 79. Curvas de decaimiento radiativo del polímero 8/2 Eu ^{III} /Tb ^{III} -LMeTr (a). Eu ^{III} . (b). Tb ^{III}	97
Figura 80. Valores de τ para las emisiones de (a). Eu ^{III} . (b). Tb ^{III}	97
Figura 81. Curvas de decaimiento radiativo de Tb ^{III} para los polímeros Eu ^{III} /Tb ^{III} -LMeTr.....	98
Figura 82. Procesos de sensibilización y transferencias de energía del ligando LMeTr en los polímeros Eu ^{III} /Tb ^{III} -LMeTr.....	99

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Asignación de las bandas del espectro FTIR del ligando md3tmp.....	21
Tabla 2. Señales ¹ H-RMN integradas del ligando md3tmp.....	22
Tabla 3. Asignación de las bandas del espectro FTIR del ligando LMeTr.....	25
Tabla 4. Asignación de las bandas del espectro FTIR de los complejos Eu ^{III} -md3tmp, Tb ^{III} -md3tmp e Y ^{III} -md3tmp.....	27
Tabla 5. Asignación de las bandas del espectro FTIR de los compuestos de Eu ^{III} -LMeTr, Tb ^{III} -LMeTr e Y ^{III} -LMeTr.....	32
Tabla 6. Análisis EDX de los polímeros heterometálicos de Eu ^{III} /Y ^{III} -LMeTr y Tb ^{III} /Y ^{III} -LMeTr.....	36
Tabla 7. Análisis EDX de los polímeros heterometálicos Eu ^{III} /Tb ^{III} -LMeTr.....	39
Tabla 8. Bandas de máxima absorción en los espectros UV-Vis para los precursores dialdehído y 3-amino-1,2,4-triazol, y para el ligando md3tmp.....	54
Tabla 9. Transiciones observadas en el espectro de emisión en sólido del complejo de Eu ^{III} -md3tmp.....	69
Tabla 10. Comparación de longitudes de onda de máxima absorción y coeficientes de absortividad molar del ligando LMeTr y los polímeros homometálicos de Eu ^{III} , Tb ^{III} e Y ^{III}	75
Tabla 11. Transiciones de los espectros de emisión en solución DMSO de los polímeros homometálicos de Eu ^{III} -LMeTr y Tb ^{III} -LMeTr.....	78
Tabla 12. Transiciones de los espectros de emisión en sólido de los polímeros homometálicos de Eu ^{III} -LMeTr y Tb ^{III} -LMeTr.....	80
Tabla 13. Coordenadas CIE de los polímeros heterometálicos.....	91

1. INTRODUCCIÓN

La síntesis de polímeros de coordinación basados en iones lantánidos trivalentes para generar materiales con propiedades luminiscentes en estado sólido ha despertado gran interés científico¹⁻⁸. Los iones lantánidos trivalentes tienen especiales propiedades luminiscentes, mientras que los polímeros de coordinación han demostrado tener características deseables para este tipo de aplicaciones⁹⁻¹². La importancia de estudiar esta clase de materiales luminiscentes en estado sólido radica en sus variadas e importantes aplicaciones, las cuales van desde dispositivos de iluminación LED hasta pantallas de celulares inteligentes y computadores¹³⁻¹⁷.

Dentro de este campo de investigación, los materiales fotoluminiscentes generadores de luz blanca llaman especialmente la atención por la versatilidad que pueden presentar. La luz blanca es el resultado de la superposición de todos los colores del espectro visible, por lo que un material emisor de luz blanca también puede tener la capacidad de emitir diferentes colores dependiendo de la energía del estímulo aplicado¹⁸. A nivel práctico, una de las formas de generar la luz blanca consiste en la mezcla tricromática de los colores de emisión azul, verde y rojo. En este sentido, los polímeros de coordinación heterometálicos ofrecen una alternativa prometedora para la síntesis de este tipo de materiales, porque permiten la incorporación de iones lantánidos Eu^{III} y Tb^{III} , los cuales tienen emisión característica en el rango el color rojo y verde respectivamente, junto con un ligando orgánico adecuado que aporte emisión en el rango del color azul, dentro de un arreglo de largo alcance¹⁹⁻²¹. De este modo, se facilita el control que se puede tener sobre la modulación del color emitido tomando en consideración la proporción molar de cada ion lantánido en la red polimérica²²⁻²⁶, y también considerando la longitud de onda de excitación del material²⁷⁻²⁹. Los trabajos que informan estudios fotoluminiscentes a temperatura ambiente en materiales de este tipo han demostrado que la modulación del color emitido se puede controlar en función de estas dos variables.

En lo que se refiere a los enlaces de coordinación establecidos entre los iones lantánidos trivalentes y el ligando orgánico en el arreglo polimérico de largo alcance, es bien sabido que la interacción estos iones con ligandos orgánicos adecuados permite potenciar sus especiales propiedades luminiscentes. Lo anterior gracias al denominado mecanismo de sensibilización de la luminiscencia o “efecto de antena”, mediante el cual el ligando transfiere energía, previamente absorbida, directamente a los niveles electrónicos luminiscentes del ion lantánido³⁰⁻³⁵. Por este motivo, es importante la elección de un ligando orgánico que permita un proceso de sensibilización efectivo a

cada centro lantánido, y que además tenga una emisión deseable en el rango del color azul. Para esto, es necesario comprender las propiedades luminiscentes que presentan los iones lantánidos, con el objetivo de entender su funcionamiento, y así realizar un adecuado diseño de los polímeros de coordinación con un ligando apropiado.

Propiedades de los iones lantánidos

Los elementos lantánidos corresponden a los 15 elementos del periodo seis de la tabla periódica, y van desde el Lantano (La) hasta el Lutecio (Lu). Los elementos lantánidos tienen la configuración electrónica general $[Xe]6s^24f^n$, donde n va de 0 a 14. El Lantano, a excepción de los demás, no tiene electrones en sus orbitales $4f$, pero suele considerarse parte del grupo de elementos lantánidos. Por otra parte, los elementos Cerio (Ce), Gadolinio (Gd) y Lutecio (Lu) tienen un orbital $5d$ ocupado por un electrón. Los elementos lantánidos se encuentran en su forma más estable en forma de cationes trivalentes (Ln^{III}), por lo que su química es fundamentalmente la de los iones Ln^{III} . Estos iones, tienen una configuración electrónica $[Xe]4f^n$ (n: 0 a 14).

Número atómico	Nombre	Símbolo	Configuración electrónica			Estado de oxidación
				M^0	M^{+3}	
57	Lantano	La	[Xe]	$4f^0 5d^1 6s^2$	$4f^0$	3
58	Cerio	Ce	[Xe]	$4f^2 6s^2$	$4f^1$	3, 4
59	Praseodimio	Pr	[Xe]	$4f^3 6s^2$	$4f^2$	3, 4
60	Neodimio	ND	[Xe]	$4f^4 6s^2$	$4f^3$	3
61	Prometio	Pm	[Xe]	$4f^5 6s^2$	$4f^4$	3
62	Samario	Sm	[Xe]	$4f^6 6s^2$	$4f^5$	2, 3
63	Europio	Eu	[Xe]	$4f^7 6s^2$	$4f^6$	2, 3
64	Gadolinio	Gd	[Xe]	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7$	3
65	Terbio	Tb	[Xe]	$4f^9 6s^2$	$4f^8$	3, 4
66	Disproso	Dy	[Xe]	$4f^{10} 6s^2$	$4f^9$	3
67	Holmio	Ho	[Xe]	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{10}$	3
68	Erbio	Er	[Xe]	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{11}$	3
69	Tulio	Tm	[Xe]	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{12}$	2, 3
70	Iterbio	Yb	[Xe]	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{13}$	2, 3
71	Lutecio	Lu	[Xe]	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14}$	3

Figura 1. Configuración electrónica de los elementos lantánidos ³⁶.

La particularidad de los elementos lantánidos, y en consecuencia de sus iones trivalentes, radica en que la extensión radial de sus orbitales $4f$, orbitales en donde se encuentran sus electrones de valencia, es menor que la de los orbitales llenos $5s$ y $5p$. Esto significa que los electrones de valencia de los iones lantánidos se encuentran al interior de la corteza electrónica y no son externos, como ocurre para el resto de los elementos de la tabla periódica. Lo anterior se puede observar mejor en un esquema que representa la distribución de la probabilidad electrónica de los orbitales $4f$, $5s$ y $5p$ en función de la distancia al núcleo (figura 2).

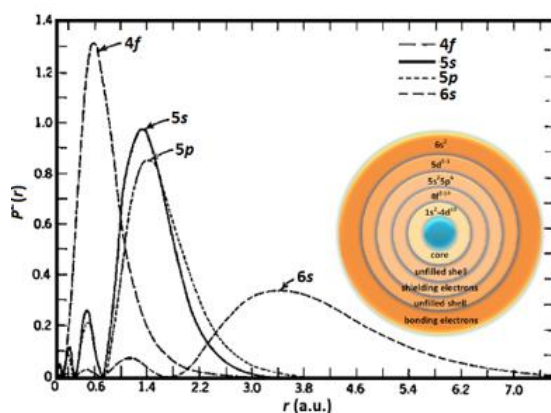


Figura 2. Distribución electrónica en función del radio de los elementos lantánidos.

Esta particularidad tiene varias consecuencias a nivel práctico y teórico con respecto a las propiedades fisicoquímicas de los iones lantánidos y también con respecto a las teorías que sustentan su comportamiento. Nos referiremos a aquellas relacionadas con sus propiedades luminiscentes, puesto que son los alcances de esta investigación. Sin embargo, los iones lantánidos también tienen un comportamiento fisicoquímico distintivo e interesante en otras áreas, como en la magnetoquímica³⁷⁻⁴¹.

Las particulares propiedades luminiscentes que presentan los iones lantánidos tienen su origen en el hecho de que las transiciones electrónicas $4f-4f$ no se ven considerablemente afectadas por el entorno químico del ion. La consecuencia de esto es que los espectros de emisión de estos iones están constituidos por señales muy delgadas en posiciones bien definidas, lo que les permite emitir colores considerablemente puros. También presentan largos tiempos de emisión, del orden de milisegundos^{23,34,42,43}.

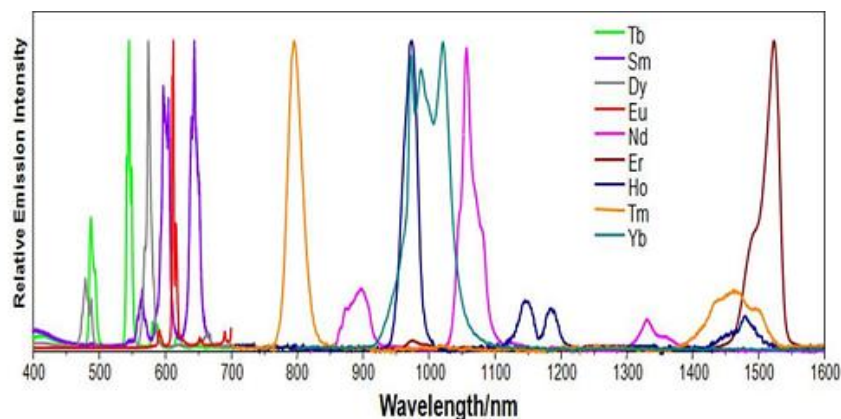


Figura 3. Espectros de emisión de los elementos lantánidos ⁴⁴.

Como se muestra en la figura 3, cada una de las posiciones de estas señales está bien definida para cada ion lantánido, y no cambia incluso cuando éstos se encuentran interaccionando con ligandos orgánicos.

Tanto las posiciones como las intensidades de las transiciones luminiscentes de los iones lantánidos se han estudiado ampliamente, y hoy en día se encuentran bien descritas en la literatura ^{42,43,45}. Se encuentran prohibidas por la tercera regla de selección de Laporte, la cual indica que en una molécula o ion centrosimétrico las únicas transiciones permitidas son aquellas en las que hay un cambio de paridad. Lo anterior implica que transiciones electrónicas entre orbitales f a f están prohibidas. Esto conduce a que los iones lantánidos tengan un bajo coeficiente de absortividad molar (ϵ) (menor a $10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), y solo una pequeña cantidad de radiación es absorbida por excitación directa de los niveles $4f$ ². No obstante, existe un mecanismo que se denomina mecanismo de sensibilización de la luminiscencia o “efecto antena”, el cual permite aumentar la capacidad de absorción de energía de estos iones e intensificar sus emisiones.

Sensibilización de la luminiscencia o efecto de antena

Este mecanismo se puede producir cuando los iones lantánidos se encuentran interaccionando con estructuras orgánicas apropiadas. Dado que las moléculas orgánicas presentan altos coeficientes de absortividad molar (del orden de hasta $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ⁴⁶), la energía absorbida por éstas puede ser transferida directamente a los niveles electrónicos emisivos de los iones lantánidos. Este mecanismo se puede representar mejor mediante un diagrama de Jablonski.

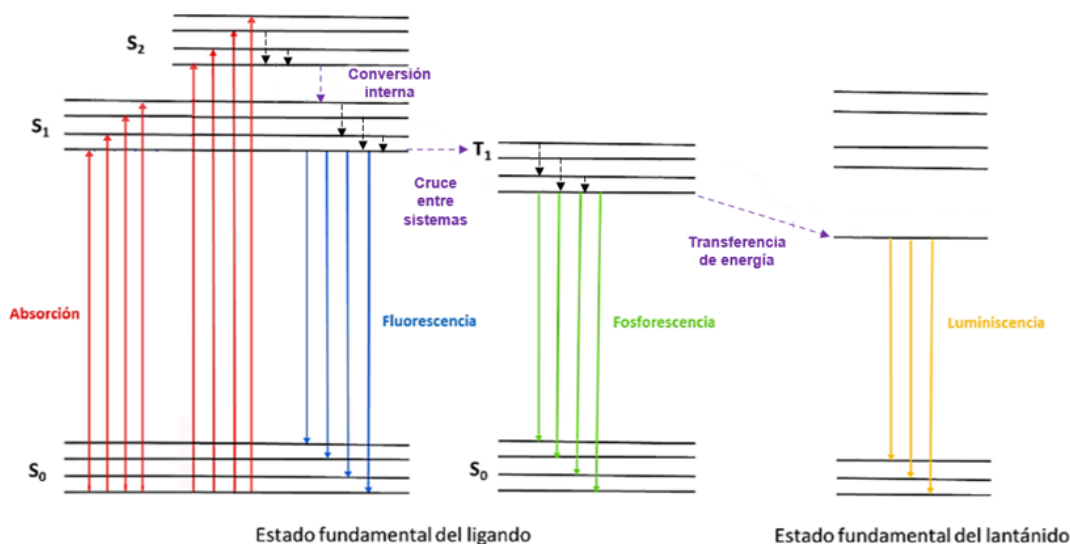


Figura 4. Diagrama de Jablonski representando un mecanismo de sensibilización ⁴⁷.

Así, el mecanismo se basa en la excitación directa de la estructura orgánica hasta un estado singlete S_1 , que eventualmente decaerá hasta un estado triplete excitado T_1 de energía levemente mayor que el estado emisor del ion lantánido, mediante un decaimiento no radiativo denominado cruce entre sistemas. Posteriormente y mediante un mecanismo de transferencia de energía ligando-metal, se podrá poblar el nivel electrónico $4f$ emisor del ion lantánido directamente desde el estado T_1 del ligando, para la subsiguiente emisión luminiscente del ion ³⁴.

En la figura 5 se presentan los estados espectroscópicos de los niveles electrónicos $4f$ de los diferentes iones lantánidos, destacando en rojo los estados emisivos. En el eje “y” de la figura se indica la energía (en cm^{-1}) asociada a cada estado emisor. Es necesario considerar que para que se produzca un mecanismo de transferencia de energía ligando-metal efectivo, la diferencia de energía del estado triplete del ligando y el estado espectroscópico del ion lantánido debe encontrarse dentro de un rango determinado, el cual dependerá del ion lantánido que se pretenda sensibilizar. Por ejemplo, para sensibilizar a un centro de Eu^{III} o de Tb^{III} se necesita una diferencia de energía aproximadamente entre 2000 a 5000 cm^{-1} , mientras que para sensibilizar a un centro de Dy^{III} se necesita una diferencia de 2500 a 4500 cm^{-1} ⁴⁸.

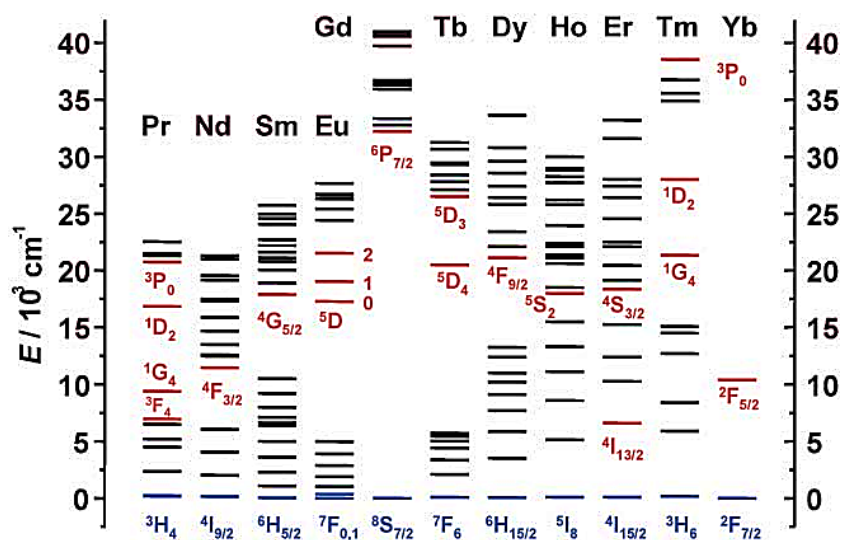


Figura 5. Estados espectroscópicos $4f$ de los elementos lantánidos ⁴⁹.

Sin embargo, se han reportado mecanismos de sensibilización efectivos desde estados singletes excitados de ligandos hasta los estados espectroscópicos emisivos de iones lantánidos. Es así como D'Aléo y colaboradores en 2012 ⁵⁰ recopilaron una serie de trabajos en donde se evidenciaba que desde estados singletes excitados se podía producir un mecanismo de transferencia de energía hasta los estados espectroscópicos emisores de iones lantánidos de Eu^{III} y Tb^{III} principalmente.

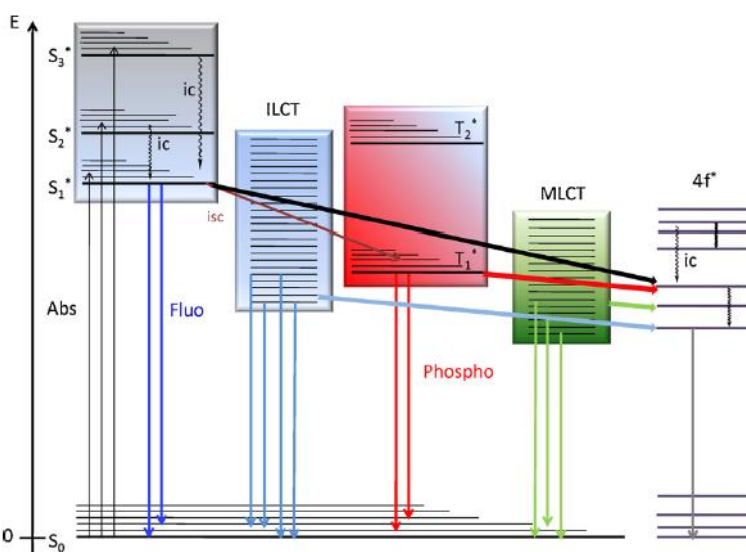


Figura 6. Procesos fotofísicos que pueden ocurrir en un mecanismo de sensibilización ⁵⁰.

Además, como se muestra en la figura 6, también destacaron el hecho de que los niveles de energía derivados de procesos de Transferencia de Energía Intraligando (ILCT por sus siglas en inglés) también pueden contribuir al mecanismo de sensibilización de iones con niveles espectroscópicos *4f*.

Polímeros de coordinación con iones lantánidos y luz blanca

En relación con las aplicaciones luminiscentes, la necesidad de mejorar la eficiencia de los dispositivos generadores de luz blanca ha despertado gran interés en la comunidad científica ^{5,13,51,52}.

Para producir luz blanca existen dos alternativas. La primera se trata de mezclas dicromáticas (azul y amarillo), tricromáticas (azul, verde y rojo) o tetracromáticas (azul, celeste o cian, verde y rojo) de componentes emisores. La segunda alternativa es la conversión ascendente de luz infrarroja (IR) o conversión descendente de luz ultravioleta (UV) ². El interés de esta tesis se centró en el estudio de la primera alternativa. Dentro de ésta, la producción de luz blanca de forma tricromática es conveniente frente a sus contrapartes dicromáticas y tetracromáticas, dado que presenta un buen equilibrio entre la eficiencia luminosa que tienen las fuentes dicromáticas y la gran capacidad de reproducción cromática que tienen las fuentes tetracromáticas ^{20,24}. En este sentido, la forma más popular de generar luz blanca tricromática es apilando capas multiemisivas o componentes con diferentes colores de emisión de azul a rojo ⁵³. Sin embargo, existen emisores de luz blanca en estado sólido de fase única, los cuales destacan frente a los anteriores considerando que estos pueden presentar una disminución en su utilidad práctica debido a la posible separación de fases y problemas de estabilidad. Así, los sistemas de un solo componente ofrecen estabilidad, reproducibilidad y ausencia de separación de fases, además de procesos de fabricación más simples ⁵⁴.

Siguiendo la alternativa de generación de luz blanca por mezcla tricromática, los sistemas ópticos constituidos por la combinación de iones lantánidos Tb^{III} (emisión verde) y Eu^{III} (emisión roja) junto con ligandos orgánicos adecuados (fluorescencia azul) han demostrado ser alternativas prometedoras en la fabricación de dispositivos emisores de luz blanca ^{1,2,52}. Dentro de esta línea, destacan los polímeros de coordinación ⁵⁵⁻⁵⁸, que son estructuras conformadas por unidades repetitivas de ligandos orgánicos en interacción con centros metálicos, las cuales se extienden en una, en dos o en las tres direcciones de los ejes cristalográficos (*a,b,c*). Se ha puesto un interés especial en la síntesis de polímeros de coordinación para aplicaciones luminiscentes, gracias a la estabilidad térmica y fotoquímica que presentan ⁵⁹⁻⁶¹. Por todo lo anteriormente descrito, los

investigadores han puesto parte importante de la atención en la incorporación de iones lantánidos de Eu^{III} y Tb^{III} en redes de coordinación extendidas.

Es así como Chen y colaboradores en 2021 ⁶² prepararon mediante el método solvotermal tres polímeros de coordinación $\text{LnL}(\text{D/L-Hlac})\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (**1**), Tb (**2**); $\text{H}_2\text{L} =$ ácido-4,4'-(piridina-3,5-diil)dibenzoico) y su análogo heterometálico dopado $\text{Tb}_{0.9373}\text{Eu}_{0.0627}\text{L}(\text{D/L-Hlac})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**3**). El polímero **1** presentó luminiscencia de color rojo con coordenadas de cromaticidad CIE (Comisión Internacional ed'Eclairage) que no tuvieron variación en función de la temperatura entre 80 a 300 K, mientras que las coordenadas CIE del polímero **2** cambiaron de amarillo (0.36132, 0.56365) a 80 K a verde (0.30448, 0.45566) a 300 K. Por su parte, el polímero heterometálico **3** mostró emisión de luz blanca con coordenadas CIE de (0.32999, 0.33406), siendo las coordenadas CIE del blanco puro (0,33, 0,33), y también presentó sensibilidad térmica de $2.27\% \text{K}^{-1}$ en el rango de 230 a 300 K.

El interés de sintetizar sistemas emisores de luz blanca en estado sólido monofásicos mediante la incorporación de iones lantánidos Eu^{III} y Tb^{III} en redes de coordinación extendidas (polímeros de coordinación), también radica en el control que se puede tener con respecto a la modulación del color emitido dependiendo de la relación molar de cada ion lantánido que se introduzca en la misma red cristalina ^{15,16,22}. Por ejemplo, con respecto a la modulación de color, Liu y colaboradores en 2019 ²³ sintetizaron mediante síntesis solvotermal con el ácido 4-ciano-3-metilbenzoico (HL) y $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, tres complejos isoestructurales de $[\text{Eu}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**1-Ln**) ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Eu}$, Gd y Tb). Los tres compuestos presentaron estructuras de cadenas unidimensionales, de los cuales **1-Eu** y **1-Tb** mostraron emisiones de color rojo y verde con rendimientos cuánticos absolutos de 3,06 % y 11,96 % respectivamente. También sintetizaron una serie de polímeros de coordinación heterometálicos isoestructurales de **1-Tb_xEu_{1-x}** con diferentes proporciones de iones Tb^{III} y Eu^{III} , los cuales presentaron cambios de color luminiscentes continuos de verde a amarillo, naranja y rojo a medida que se disminuía la proporción de Tb^{III} y se aumentaba la de Eu^{III} , excitando los compuestos con una longitud de onda de 310 nm.

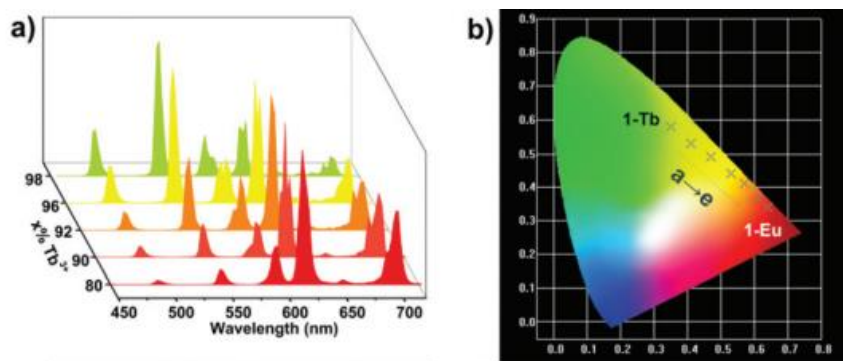


Figura 7. Variación del color de los polímeros de coordinación **1-Tb_xEu_{1-x}** en función de la proporción de Eu^{III} y Tb^{III}; $\lambda_{exc}= 310 \text{ nm}$ ²³.

Con respecto al cambio de color en función de la proporción de iones lantánidos, cabe resaltar el trabajo de Zhang y colaboradores en 2013 ³ informaron una serie de compuestos isoestructurales de $[\text{H}_2\text{NMe}_2]_3[\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Tb}_y(\text{L})_3]$ (L=ácido piridin-2,6-dicarboxílico) con diferentes proporciones de Gd:Eu:Tb. Estos compuestos estaban conformados por estructuras mononucleares que se extendían como cadenas unidimensionales a través de puentes de hidrógeno débiles entre los oxígenos carboxílicos y los grupos metilo de los contraiones $[\text{H}_2\text{NMe}_2]^+$, y posteriormente formaban una red supramolecular 3D gracias a fuerzas intermoleculares. Los estudios de fotoluminiscencia en estado sólido determinaron que los compuestos presentaron coordenadas CIE relacionadas con la proporción de cada ion lantánido en su estructura (ver figura 8), siendo la proporción 0,9365: 0,0370: 0,0265 de Gd:Eu:Tb la que presentó las coordenadas CIE más cercanas a luz blanca (0,331, 0,337) con un rendimiento cuántico de 62%.

Comp.	Molar ratios of multi-components		
	Gd	Eu	Tb
1	0	0	1
2	0.9936	0.0018	0.0046
3	1	0	0
4	0.9955	0.0033	0.0012
5	0	1	0
6	0.9926	0.0052	0.0022
7	0.6516	0.1741	0.1743
8	0.9365	0.0370	0.0265
9	0.9239	0.0438	0.0323
10	0.9494	0.0125	0.0381
11	0.7879	0.0361	0.1760
12	0.9586	0.0149	0.0265

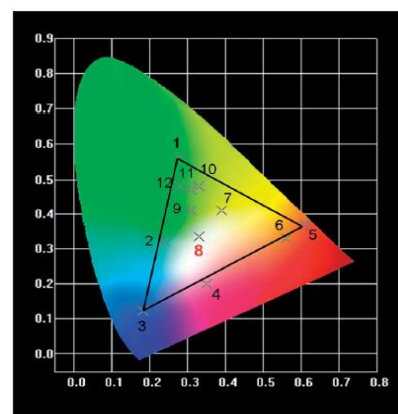


Figura 8. Coordenadas CIE en función de la proporción Gd:Eu:Tb en los compuestos $[\text{H}_2\text{NMe}_2]_3[\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Tb}_y(\text{L})_3]$ ³.

Sin embargo, la modulación del color en polímeros de coordinación con iones Eu^{III} y Tb^{III} reportada en la literatura muestra que los cambios en las coordenadas de color CIE dependerán no solo de la relación molar de los iones Ln^{III} en la estructura, sino también de la longitud de onda de excitación ²⁷⁻²⁹. Así, Kang y colaboradores en 2022 ²⁷ informaron la síntesis de una serie de polímeros fluorescentes Eu-Tb (btc), [1,2,4-H3btc: ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico] por el método de coprecipitación. Cuando modularon la relación molar $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ en los polímeros $\text{Eu}_x\text{Tb}_1(\text{btc})_{1+x}$ ($x=0, 0.2, 0.3, 0.5, 1$), se pudo observar que al aumentar la relación Eu^{III} la emisión verde del centro Tb^{III} disminuyó, y los colores de emisión de los polímeros cambiaron de verde a blanco y finalmente a rojo al existir una mayor proporción de Eu^{III} , bajo una longitud de onda de excitación a 375 nm. El polímero $\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_1(\text{btc})_{1.5}$ presentó una emisión de color blanco con coordenadas CIE de (0.334, 0.311). Sin embargo, al cambiar la longitud de onda de excitación desde 375 nm hasta 305 nm, esta emisión de color blanco presentó variaciones en sus coordenadas CIE, que fueron gradualmente del color blanco al color verde. Una observación importante fue el hecho de que la intensidad de la luz blanca emitida por el compuesto $\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_1(\text{btc})_{1.5}$ fue mejorada codopando con el ion lantánido inerte La^{III} , y el compuesto $\text{La}_{0.4}\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_1(\text{btc})_{1.9}$ presentó emisión de luz blanca con un rendimiento cuántico (QY) de 9.08%.

En consecuencia, tanto la relación molar de los iones Eu^{III} y Tb^{III} en la red polimérica como la longitud de onda de excitación influyen en el color de emisión que presentarán los compuestos de coordinación. Así también lo demuestra el trabajo de Jia y colaboradores que en 2015 ⁶³ informaron otra serie de polímeros de coordinación isoestructurales con iones lantánidos $[\text{Ln}(\text{TZI})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ (**1-5**) ($\text{Ln} = \text{Nd } \mathbf{1}, \text{Eu } \mathbf{2}, \text{Gd } \mathbf{3}, \text{Tb } \mathbf{4}$ y $\text{Sm } \mathbf{5}$) ($\text{H}_3\text{TZI}=\text{ácido } 5\text{-(1H-tetrazol-5-il)isofáltico}$) sintetizados mediante el método solvotermal. Todos presentaron una estructura unidimensional de cadena doble y emisiones en estado sólido características de cada ion lantánido. El compuesto **3** presentó una emisión mejorada del ligando desprotonado. Además, cuando el compuesto **3** fue dopado con iones Eu^{III} **6** y con iones Eu^{III} y Tb^{III} (**8-12**), y se realizaron los estudios de fotoluminiscencia en estado sólido, se observaron comportamientos interesantes. Para el compuesto **6** $[\text{Eu}_{0.10}\text{Gd}_{0.90}(\text{TZI})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ a medida que se aumentaba la longitud de onda de excitación (desde 330 hasta 380 nm) se incrementaba la emisión del ligando y la emisión del Eu^{III} disminuía, logrando emisión de luz blanca entre 350 a 380 nm. Los autores explican que la modulación del color en función de la longitud de onda está determinada por los procesos de decaimientos radiativos y no radiativos involucrados. Así, en este caso al excitar con una longitud de onda de mayor energía (330 nm) se produce una mayor absorción de energía y como consecuencia, dominará el proceso de transferencia de energía que sensibiliza al centro Eu^{III} . Pero cuando se excita con una longitud de

onda de menor energía la energía absorbida es muy baja como para permitir que se produzca el proceso de cruce entre sistemas, y por lo tanto, dominará la fluorescencia del ligando. La luz blanca se logra entonces gracias a la combinación de un mecanismo de sensibilización habitual de transferencia de energía del triplete a los niveles *f* del ion lantánido, y proceso de fluorescencia del ligando, cuando el sistema absorbe una energía intermedia (de 350 a 380 nm) (figura 9).

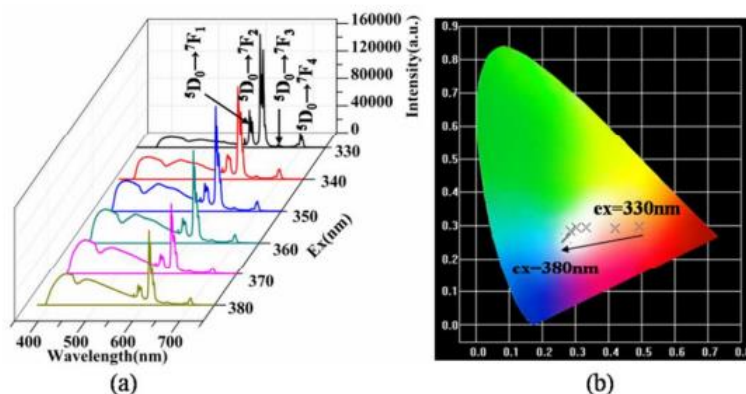


Figura 9. Variación del color en función de la longitud de onda de excitación para el compuesto $[\text{Eu}_{0.10}\text{Gd}_{0.90}(\text{TZI})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ ⁶³.

Por otro lado, para los compuestos **8-12** que contenían iones Gd, Eu y Tb, cuando se someten a una longitud de onda de excitación de 365 nm presentan las señales características de cada ion con intensidades relativas que se correlacionan con la cantidad de cada uno presente en el compuesto. Sin embargo, todas las emisiones estaban en el rango del color blanco.

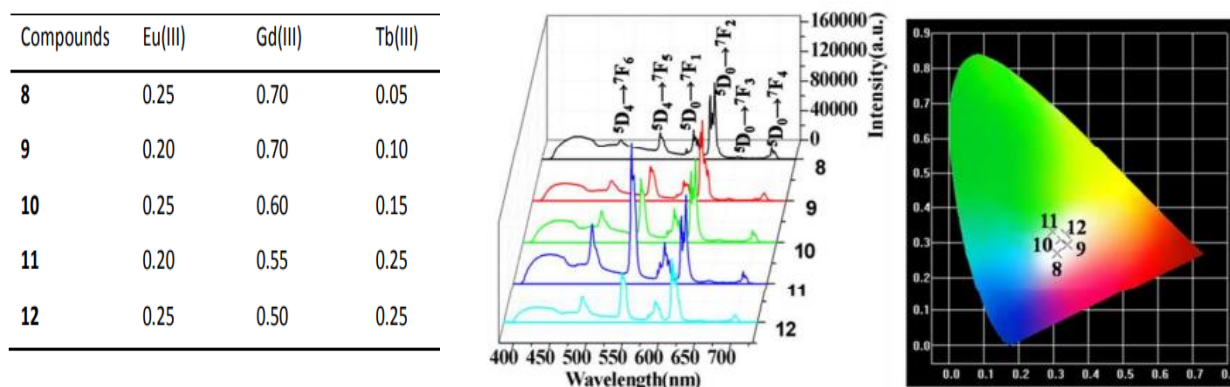


Figura 10. Proporciones molares, espectros de emisión y coordenadas CIE de los compuestos **8-12** cuando se excitan a 365 nm⁶³.

Por su parte, y con relación a la modulación de color para generación de luz blanca y su respectiva aplicación tecnológica, Li y colaboradores en 2020¹⁴ prepararon mediante el método solvotermal una serie de polímeros de coordinación isoestructurales $[Ln(Hmpda)_3(H_2mpda)]$ [$Ln = Tb$ (**1**), Eu (**2**), Gd (**3**) y $Ln = Gd/Eu/Tb$ 0.9083//0.0688/0.0229 (**4**); $H_2mpda =$ ácido 2,6-dimetilpiridina-3,5-dicarboxílico]. La difracción de rayos X reveló que se trata de estructuras basadas en cadenas 1D, que se pueden expandir a una arquitectura supramolecular 3D mediante interacciones por enlaces de hidrógeno. Mientras se investigaban las propiedades luminiscentes, se encontró que el compuesto **1** actuó como sensor luminiscente de temperatura y pH, y que el compuesto **4** que contenía la mezcla de lantánidos presentó emisión en el rango del color blanco con coordenadas de cromaticidad CIE de (0,36, 0,33). Además, los compuestos **1**, **2** y **4** se encapsularon en dispositivos LED, y el compuesto **4** mostró emisión de luz blanca cálida con excelentes índices de reproducción cromática (IRC) y temperatura de color correlacionada (CCT), ya que con una corriente de 60 mA tiene valores de 85,9 (IRC) y 2826 K (CCT), y con una corriente de 60 mA aumentó hasta 90,4 (IRC) y 3198 K (CCT).

Ligandos fenólicos con sustituyentes de triazol

Tomando en consideración lo anterior, se hace evidente que se debe realizar una buena elección del ligando acorde a los objetivos perseguidos. Es necesario entonces, elegir ligandos que tengan propiedades de emisión intensa en el rango del color azul, con el propósito de evitar que su emisión azul sea eventualmente apagada por la emisión intensa de color roja y verde característica de los iones lantánidos Eu^{III} y Tb^{III} respectivamente⁴. De este modo, sería posible lograr la mezcla tricromática de interés para la generación de luz blanca en estado sólido monofásica. Además, los ligandos deberán tener niveles de energía apropiados que les permitan actuar como buenos sensibilizadores de centros lantánidos.

En este sentido, se ha informado que moléculas fenólicas con sustituyentes de triazol presentan propiedades de emisión deseables en el rango del color azul, y además también han resultado ser buenas sensibilizadoras de centros lantánidos⁶⁴⁻⁶⁸, lo que convierte a este tipo de moléculas en idóneas para los objetivos perseguidos en la presente investigación.

Tomando en consideración todo lo anteriormente expuesto, la presente tesis se fundamenta en la síntesis, caracterización y estudios ópticos de polímeros de coordinación heterometálicos que tengan la capacidad de emitir luz blanca monofásica en estado sólido, mediante la mezcla tricromática de los iones Tb^{III} (emisión verde) y Eu^{III} (emisión roja), junto con la fluorescencia azul esperada de los

ligandos orgánicos 4-metil-2,6-di[(1H-1,2,4-triazol-3-ilimino)]fenol (md3tmp) y 4-metil-2,6-di[(1h-1,2,4-triazol-1-il)]fenol (LMeTr). Los ligandos md3tmp y LMeTr son ligandos orgánicos nuevos, y se proponen en la presente investigación dado que se espera que tengan una deseable emisión en el rango de color azul y puedan sensibilizar a los centros Ln^{III} , debido a las características estructurales que presentan al ser moléculas fenólicas con sustituyentes triazol.

Además, se calcularán las coordenadas de cromaticidad CIE (Comission Internationale de l'Éclairage), y de ser posible, el rendimiento cuántico interno IQY y externo EQY (Internal/External Quantum Yield) de los polímeros heterometálicos obtenidos, con el objetivo de estudiar la factibilidad de utilizarlos en aplicaciones tecnológicas.

2. HIPÓTESIS

Tomando en consideración que un ligando basado en un fenol sustituido con grupos triazol debería emitir en el azul, mientras que el ion Eu^{III} es luminiscente en el rojo y el ion Tb^{III} en el verde, la combinación de los tres podría generar un sistema con emisión de luz blanca.

3. OBJETIVOS

Objetivo general

Sintetizar polímeros de coordinación en una, dos o tres dimensiones como emisores de luz blanca, basados en la coordinación de iones Tb^{III} y Eu^{III} en diferentes proporciones, en estructuras orgánicas basadas en fenol con sustituyentes triazol.

Objetivos específicos

- Sintetizar, caracterizar y estudiar las propiedades ópticas del ligando 4-metil-2,6-di[(1H-1,2,4-triazol-3-ilimino)]fenol (md3tmp).
- Sintetizar, caracterizar y estudiar las propiedades ópticas del ligando 4-metil-2,6-di[(1h-1,2,4-triazol-1-il)]fenol (LMeTr).
- Sintetizar, caracterizar y estudiar las propiedades ópticas de complejos de coordinación basados en iones Eu^{III} con los ligandos md3tmp y LMeTr.
- Sintetizar, caracterizar y estudiar las propiedades ópticas de complejos de coordinación basados en iones Tb^{III} con los ligandos md3tmp y LMeTr.
- Sintetizar, caracterizar y estudiar las propiedades ópticas de polímeros de coordinación heterometálicos con LMeTr basados en diferentes proporciones de iones Tb^{III} y Eu^{III} , con el fin de obtener la proporción adecuada para generar luz blanca.

4. MATERIALES Y EQUIPOS

Materiales

Todos los reactivos comerciales empleados en la presente investigación fueron utilizados sin ningún procedimiento de purificación adicional.

Equipos

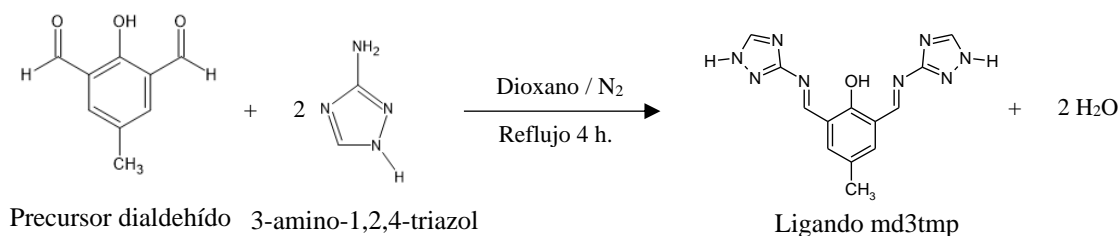
- Para los análisis de espectroscopia infrarroja se utilizó un espectrómetro (FTIR) C94764 Spectrum two- Perkin Elmer, con pastilla de KBr y con accesorio de reflectancia total atenuada, ATR.
- Para los análisis de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (^1H -RMN) se utilizó un espectrómetro Bruker AMX-300. Los compuestos se disolvieron en DMSO- d^6 .
- Para los análisis de termogravimetría se utilizó un equipo termoanalizador NETZSCH TG 209 F1Iris. El programa de temperatura usado fue de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, en un rango de 25°C a 1000°C . Esta técnica se utilizó para determinar la estabilidad térmica de los complejos.
- Para los análisis de difracción de rayos X de monocristal realizados a temperatura ambiente se utilizó un equipo Bruker SMART-APEX II CCD.
- Para los análisis de difracción de rayos X de polvo a temperatura ambiente se utilizó un equipo Bruker D-8 Advance, con radiación de $\text{Cu K}\alpha 1$.
- Para los análisis de microscopía electrónica de barrido se utilizó un microscopio electrónico de alta resolución SEM (Inspect F50, FEI) Thermo Fisher Scientific, acoplado a un detector EDX Ultradry Pathfinder Alpine 129 eV, Thermo Fisher Scientific. Para el recubrimiento de las películas se utilizó un recubridor de películas no conductoras Sputter Coater Cressington TEDPELLA, modelo 108.
- Para los análisis por espectroscopia UV-Visible en solución se utilizó un espectrofotómetro UV-Visible LAMBDATM 265 UV/Vis, Perkin Elmer, software UV Lab®.
- Para los análisis de espectroscopia UV-Visible en sólido se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda WB1050, equipado con un accesorio de reflexión difusa Praying Mantis.
- Para los análisis de fotoluminiscencia en solución de los complejos con el ligando md3tmp desprotonado se trabajó con un espectrofluorímetro LS 55, Perkin Elmer, software FL WinLab®.

- Para los análisis de fotoluminiscencia en solución de los polímeros homometálicos y heterometálicos con el ligando LMeTr desprotonado se trabajó con un espectrofluorímetro Fluorolog Tau-2 (SPEX, Jobin Yvon).
- Para los registros de fotoluminiscencia en sólido se trabajó con un espectrofluorímetro Horiba-Jobin Yvon, modelo Fluorolog-3 (FL3-221), bajo excitación con una lámpara de arco Xe de 450 W y un detector de fotones de picosegundo Horiba PPD-850 en la región UV-Visible. Para la obtención de emisión en sólido a baja temperatura se utilizó un criostato de helio de ciclo cerrado modelo CS202AI-X15 (ARS Cryo), monitoreando la temperatura con un controlador Lake Shore modelo 332. Las curvas de decaimiento radiativo en estado sólido se obtuvieron usando una lámpara de luz pulsada de Xe.

5. SÍNTESIS

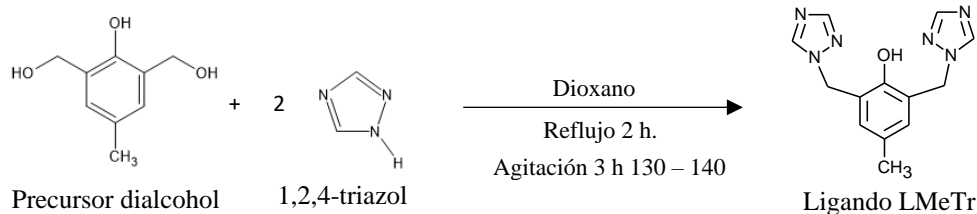
5.1. Síntesis del ligando 4-metil-2,6-di[(1h-1,2,4-triazol-3-ilimino)]fenol (md3tmp)

La síntesis y caracterización de los precursores empleados se encuentra detallada en los numerales 1 y 2 del anexo. Para la obtención del ligando md3tmp se utilizó la reacción de formación de bases de Schiff ⁶⁹, la cual consiste en la formación de grupos imino mediante la condensación de grupos aldehído con aminas primarias. En este caso, se empleó el precursor dialdehído y la amina primaria 3-amino-1,2,4-triazol. Se disolvieron 2 mmol del precursor dialdehído en 3 mL de dioxano en un balón de 100 mL, y en un Erlenmeyer de 25 mL se disolvieron 4 mmol de 3-amino-1,2,4-triazol en 7 mL de una mezcla 4:3 dioxano-metanol. Posteriormente se sometió la mezcla de reacción a reflujo durante 4 h bajo atmósfera de nitrógeno. Transcurrido el tiempo de reacción se obtuvo una solución de color naranja intenso además de un precipitado del mismo color. El polvo fue recuperado por filtración y lavado durante 3 h a reflujo con acetona. Una vez seco fue caracterizado mediante FTIR y ¹H-RMN, análisis que demostraron que se obtuvo el ligando tipo base de Schiff sin impurezas. Porcentaje de rendimiento 85 %.



5.2. Síntesis del ligando 4-metil-2,6-di[(1h-1,2,4-triazol-1-il)]fenol (LMeTr)

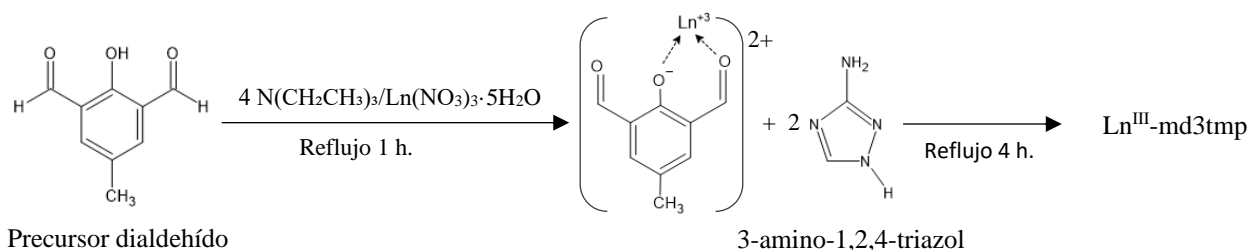
En un balón de 100 mL se agregaron 25 mmol del precursor dialcohol primario 2,6-bishidroximetil-p-cresol y 50 mmol de la amina secundaria 1,2,4-triazol en 10 mL de dioxano como solvente. Se llevó a reflujo por 2 h. Luego se retiró el refrigerante y se dejó evaporar el solvente en agitación constante durante 3 h con una temperatura controlada entre 130°-140°C. El sólido obtenido se disolvió en 30 mL de etanol caliente y se dejó cristalizar lentamente a medida que alcanzaba la temperatura ambiente. Después de cristalizado el producto, se lavó con etanol frío y se recuperó por filtración. Una vez seco, fue caracterizado mediante FTIR. Porcentaje de rendimiento 73 %.



5.3. Síntesis de los complejos de europio(III), terbio(III) e itrio(III) con el ligando md3tmp

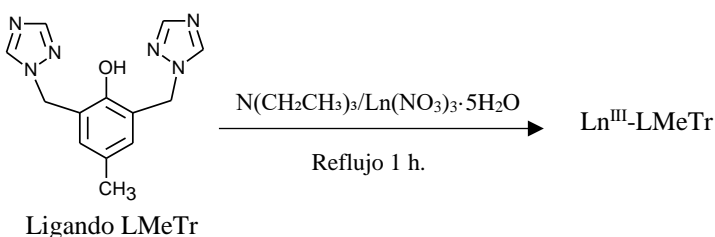
Se utilizó el método de síntesis “*template*”^{69–71}, mediante el cual se pone a reaccionar en un primer paso el precursor dialdehído junto con la sal del lantánido correspondiente para formar un aldehidato y, en un segundo paso, se adiciona el precursor 3-amino-1,2,3-triazol para que se produzca la condensación tipo base de Schiff y el complejo de interés. Por lo tanto, en un balón de 50 mL se adicionaron 0,5 mmol del precursor dialdehído en 5 mL de acetonitrilo (AN), produciendo una solución amarilla clara. Se adicionaron al balón 2 mmol de trietilamina (TEA) (proporción 1:4 dialdehído-TEA), lo cual produjo una solución naranja intensa. Se dejó en agitación a temperatura ambiente por 15 minutos el dialdehído con TEA. Luego de esto se adicionaron al balón 0,5 mmol de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Ln^{III} : Eu^{III} , Tb^{III} o Y^{III}) disueltos en 5 mL de AN, produciendo una suspensión de color amarilla clara, la cual corresponde al aldehidato formado durante el primer paso de la síntesis “*template*”⁶⁹ y se llevó a reflujo durante 1 h. Posteriormente, para el segundo paso de la reacción, se adicionó a la mezcla reaccionante 5 mL de una solución de AN con 1,05 mmol del precursor 3-amino-1,2,4-triazol y se continuó el reflujo durante 4 h más. Al final de la reacción se observó formación de una cantidad considerable de sólido de color amarillo. Los productos de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} fueron sometidos a reflujo durante 30 minutos con metanol y posteriormente sometidos a un segundo reflujo durante 30 minutos con acetona, con el propósito de eliminar impurezas de precursores sin reaccionar. Se recuperaron por filtración y una vez secos fueron caracterizados por FTIR y análisis termogravimétrico (TGA). Porcentaje de rendimiento con base en la primera esfera de coordinación propuesta 31, 30 y 28 % para Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} respectivamente.

A continuación, se presenta un esquema que representa los dos pasos de la reacción “*template*”. Los esquemas que representan la formación del aldehidato no son estrictamente cercanos a la realidad, lo anterior porque es bien conocido que los iones lantánidos trivalentes presentan un alto número de coordinación^{72–74}. Por esta razón la primera esfera de coordinación del aldehidato debiera contener moléculas de solvente, y/o en su defecto iones nitratos coordinados. También existe la posibilidad de la formación de una especie de coordinación con dos ligandos aldehidato. Por ser el ion nitrato y el aldehidato especies cargadas negativamente, esto último modificaría la carga de la estructura.



5.4. Síntesis de los polímeros homometálicos de europio(III), terbio(III) e itrio(III) con el ligando LMeTr

Para sintetizar el ligando LMeTr, en un balón de 100 mL se disolvieron 0,5 mmol del ligando LMeTr en 10 mL de AN. Posteriormente, se adicionó 0,5 mmol TEA (proporción 1:1 ligando-TEA). En un erlenmeyer de 25 mL se disolvieron 0,5 mmol de la sal $\text{Ln(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Ln^{III} : Eu^{III} , Tb^{III} o Y^{III}) en 5 mL de AN, y se adicionó a la solución del ligando con TEA. La mezcla reaccionante se sometió a reflujo durante 1 h. Finalmente, para los complejos de Eu^{III} y Tb^{III} se obtuvo un precipitado color naranja y blanco, respectivamente. Para el complejo con Y^{III} se obtuvo un precipitado de color blanco que fue desechado por tratarse de reactivos en exceso, y el producto final fue el segundo precipitado que se obtuvo al dejar evaporar las aguas madre de reacción a temperatura ambiente durante dos días. Los precipitados fueron recuperados por filtración y una vez secos caracterizados mediante FTIR y difracción de rayos X de polvo. Además, por evaporación lenta a temperatura ambiente de las aguas madre de reacción del complejo de Eu^{III} -LMeTr se obtuvo después de tres semanas monocristales aptos para difracción de rayos X. Los otros compuestos resultaron ser sólidos microcristalinos. Porcentaje de rendimiento 48, 52 y 42 % para Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} respectivamente.

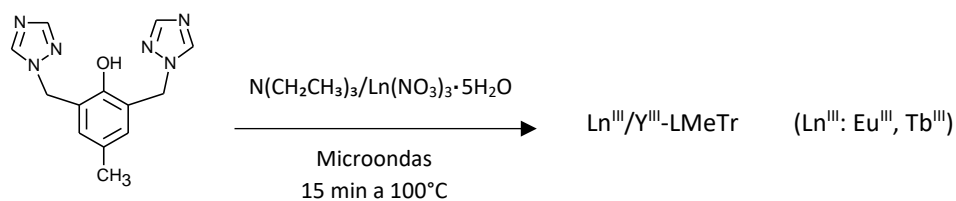


5.5. Síntesis de los polímeros de europio(III)/itrio(III) y terbio(III)/itrio(III), con el ligando LMeTr

Los compuestos con más de un centro metálico se prepararon mediante síntesis asistida por microondas. Este procedimiento de síntesis ha demostrado ventajas en cuanto al tiempo de reacción y porcentajes de rendimiento ⁷⁵⁻⁷⁹.

Se disolvieron 0,5 mmol del ligando LMeTr en 10 mL de AN. Posteriormente, se adicionó 0,5 mmol TEA (proporción 1:1 ligando-TEA). En un erlenmeyer de 25 mL se disolvieron “x mmol” de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Ln: Eu^{III} o Tb^{III}) y “y mmol” de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($x + y = 0,5$ mmol de Ln^{III}) (x : 0.05 y 0.45) en 5 mL de AN, y se llevó cada una de las soluciones a ultrasonido 5 minutos para homogenizar. Posteriormente cada una de las soluciones fueron adicionadas a una solución del ligando con TEA. Las mezclas reaccionantes se llevaron a 100°C durante 15 minutos, utilizando radiación de microondas y se obtuvo de cada una, un precipitado que fue desechado por tratarse de reactivos en exceso. De las aguas madre de cada una se obtuvo como producto final un segundo precipitado, obtenido por evaporación lenta a temperatura ambiente durante dos días.

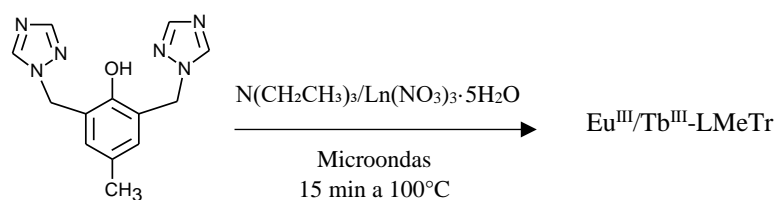
Los precipitados fueron recuperados por filtración y una vez secos caracterizados mediante FTIR, difracción de rayos X de polvo y microscopía electrónica de barrido con un detector de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX). Todos los compuestos sintetizados presentaron en promedio un porcentaje de rendimiento de 30 %.



Ligando LMeTr

5.6. Síntesis de los polímeros heterometálicos de europio(III)/terbio(III) con el ligando LMeTr

Se empleó la misma ruta de síntesis que para los polímeros de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} (numeral 3.4.2.), pero esta vez se utilizó una mezcla de “x mmol” de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y “y mmol” de $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($x + y = 0,5$ mmol de Ln^{III}) (x : 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45). Los precipitados fueron recuperados por filtración y una vez secos caracterizados mediante FTIR, difracción de rayos X de polvo y microscopía electrónica de barrido con un detector de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX). Todas las proporciones sintetizadas presentaron en promedio un porcentaje de rendimiento de 50 %.



Ligando LMeTr

6. CARACTERIZACIÓN

6.1. Caracterización del ligando md3tmp

Espectroscopia infrarroja

A continuación, se presenta la caracterización por FTIR del ligando md3tmp.

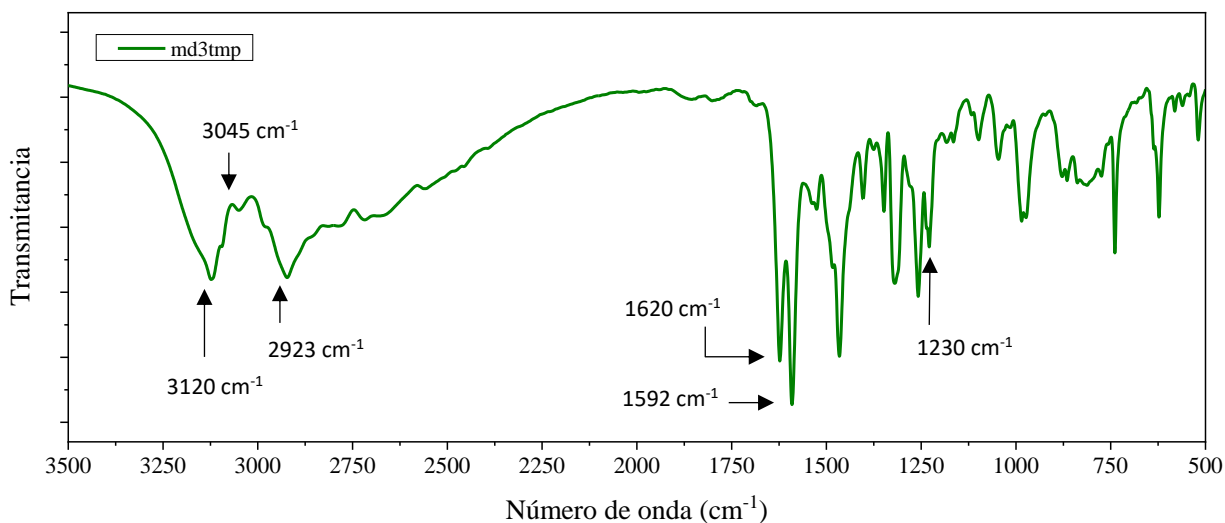


Figura 11. Espectro FTIR en KBr del ligando md3tmp.

Tabla 1. Asignación de las bandas del espectro FTIR del ligando md3tmp.

Señal	Número de onda (cm ⁻¹)
<i>stretching</i> N-H amina secundaria	3120
<i>stretching</i> =C-H aromático	3045
<i>stretching</i> asimétrico de -CH ₃	2923
<i>stretching</i> C=N imina	1620
<i>stretching</i> C=C	1592
<i>stretching</i> C-O	1230

Entre 3400 a 2500 cm⁻¹ se observa una zona ancha que contiene las vibraciones *stretching* N-H de amina secundaria, *stretching* =C-H aromático y *stretching* asimétrico de -CH₃). Esta zona es ancha y poco definida debido a interacciones por enlace de hidrógeno del tipo O-H y N-H. La banda de

bending de C-O-H del fenol debiera aparecer como banda ancha y débil alrededor de 1440 cm⁻¹, pero esta es frecuentemente cubierta por las vibraciones *bending* de los grupos metilo ⁴⁶.

Resonancia Magnética Nuclear de Protones

A continuación, se presenta la caracterización ¹H-RMN del ligando md3tmp.

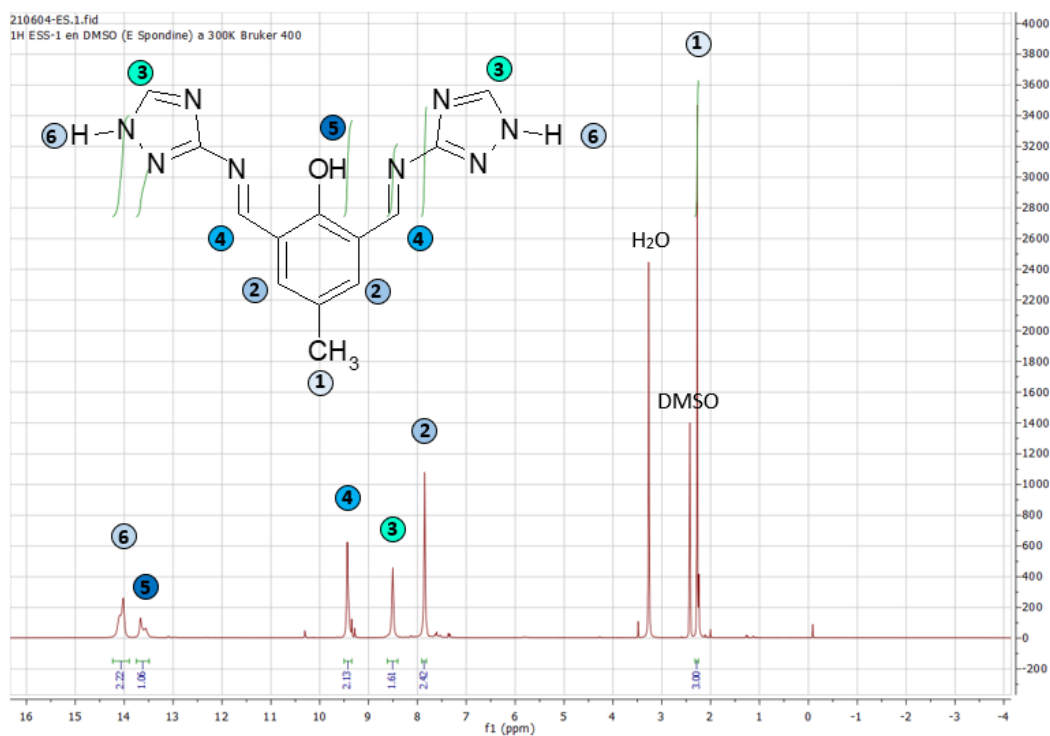


Figura 12. Espectro ¹H-RMN del ligando md3tmp.

Tabla 2. Señales ¹H-RMN integradas del ligando md3tmp.

Señal	Tipo de protón	Desplazamiento químico ligando (ppm)	No. De protones
①	-CH ₃	2,3	3
②	C-H aromático	7,9	2
③	C-H triazol	8,5	2
④	C-H imina	9,4	2
⑤	O-H fenol	13,6	1
⑥	N-H triazol	14,0	2

El análisis $^1\text{H-RMN}$ permite concluir que el ligando md3tmp fue obtenido, dado que las señales de desplazamiento químico junto con sus correspondientes valores de integración coinciden con el tipo de protones y cantidad de protones esperados para el ligando, siendo evidente la señal del protón imínico en 9,4 ppm.

Cabe destacar, que en el espectro $^1\text{H-RMN}$ del ligando md3tmp se observan tres corrimientos significativos a campo más bajo con respecto al espectro $^1\text{H-RMN}$ de sus precursores (ver figuras A2 y A5 del anexo).

El primero es el que presenta la señal del protón O-H del fenol ($\Delta \text{ ppm}=2,2 \text{ ppm}$), la cual aparece en 11,4 ppm en el precursor dialdehído y en 13,6 ppm en el ligando md3tmp. Tal y como informó Gorobets y colaboradores ⁸⁰, los corrimientos químicos de las señales $^1\text{H-RMN}$ de protones que no presentan interacciones por enlaces de hidrógeno, dependerán de factores externos tales como la naturaleza y/o concentración del solvente empleado para el análisis. Sin embargo, los desplazamientos químicos a campos más bajos de protones que sí presentan interacciones por enlaces de hidrógeno dependerán de la fuerza de este enlace. Para este caso, como el análisis $^1\text{H-RMN}$ del ligando md3tmp se lleva a cabo bajo las mismas condiciones que el análisis $^1\text{H-RMN}$ de los precursores dialdehído y 3-amino-1,2,4-triazol, el desplazamiento a campo más bajo del protón O-H del ligando con respecto al protón O-H del precursor dialdehído se puede atribuir a una interacción por enlace de hidrógeno intramolecular entre el protón del fenol y uno de los átomos de nitrógeno de los grupos imina. Para que esto sea plausible, estéricamente el protón O-H del fenol debe estar cerca del nitrógeno N=C imínico, como se muestra en la figura 13.

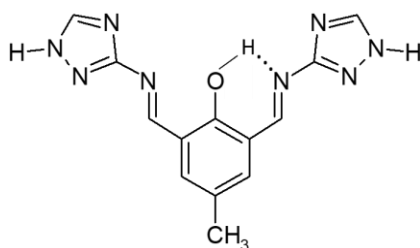


Figura 13. Interacción por enlace de hidrógeno del ligando md3tmp.

El segundo y tercer corrimiento significativo a campo más bajo corresponde al que presentan la señal del protón N-H del triazol ($\Delta \text{ ppm}=2,1 \text{ ppm}$) la cual aparece en 11,9 ppm en el precursor 3-amino-1,2,4-triazol y en 14,0 ppm en el ligando, y la señal C-H del anillo del triazol ($\Delta \text{ ppm}=1,1 \text{ ppm}$) la cual aparece en 7,4 ppm en el precursor triazol y en 8,5 ppm en el ligando.

Ambos desapantallamientos pueden ser producto del efecto de conjugación que se introduce en la estructura molecular al enlazar dos sustituyentes de triazol a través de grupos imino.

Análisis termogravimétrico

El TGA del ligando md3tmp demostró que presenta dos procesos de descomposición térmica en 300 y 505 °C.

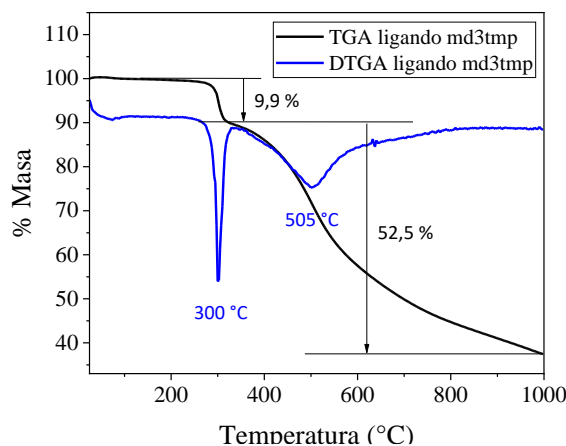


Figura 14. Análisis TGA y DTGA de ligando md3tmp.

Según los estudios de descomposición térmica de los cresoles (parte fenólica del ligando), este tipo de estructuras puede perder al grupo hidroxilo en forma de agua, y a su grupo metilo⁸¹, por lo que se atribuye el primer proceso de pérdida de masa a estos dos sustituyentes del ligando, representando una pérdida del 9,9 % del total de su masa (10,1 % teórico). El segundo proceso y principal pérdida de masa según la curva DTGA se detecta en los 505 °C, en donde se pierde el 52,5 % de la masa inicial. La curva de pérdida de masa muestra que a 1000°C (temperatura máxima de medición) aún no se ha logrado la total pérdida de ésta.

La estabilidad térmica del ligando md3tmp aumenta en comparación con la de sus precursores (ver figura A3 y A6 del anexo), dado que la descomposición de los precursores dialdehído y triazol ocurre en 155 y 239 °C respectivamente, mientras que el primer proceso de descomposición térmica del ligando md3tmp ocurre en 300 °C. Esto se puede atribuir al aumento de la conjugación en el sistema. Se ha informado que las bases de Schiff sintetizadas a partir de aldehídos aromáticos que forman sistemas conjugados, tienen mayor estabilidad térmica en comparación con aquellas que se forman a partir de aldehídos alifáticos⁸².

Teniendo el ligando md3tmp caracterizado, a continuación, se presenta la caracterización del ligando LMeTr.

6.2. Caracterización del ligando LMeTr

A continuación, se presenta la caracterización FTIR del ligando LMeTr.

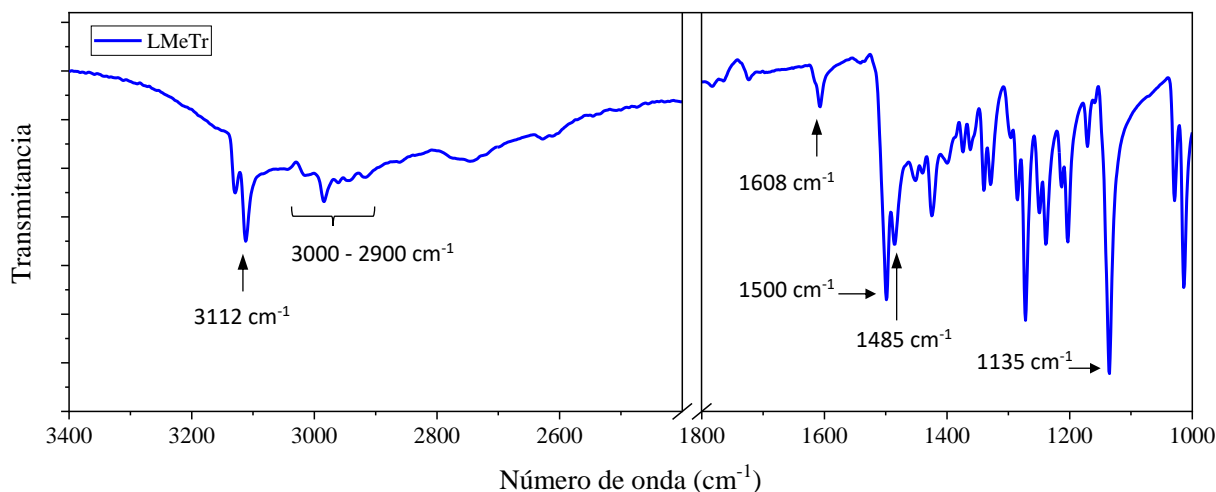


Figura 15. Espectro FTIR-ATR del ligando LMeTr.

Tabla 3. Asignación de las bandas del espectro FTIR del ligando LMeTr.

Señal	Número de onda (cm ⁻¹)
Enlaces de hidrógeno	3400 - 2800
<i>stretching</i> C-H alifático	3000-2900
<i>stretching</i> C-H aromático	3112
<i>stretching</i> C=N y C=C aromáticos	1608, 1500, 1485
<i>stretching</i> C-O	1135

En la zona de 3400 a 2800 cm⁻¹ se aprecia una zona ancha de bandas de vibración, debido a interacciones por enlace de hidrógeno. En la zona entre 3000 a 2900 cm⁻¹ se encuentran las vibraciones de *stretching* C-H de los grupos alifáticos del ligando y, en 3112 cm⁻¹ el *stretching* C-H de los grupos aromáticos. También se observan las vibraciones de *stretching* de los enlaces

aromáticos C=N y C=C en 1608, 1500 y 1485 cm^{-1} . La banda intensa en 1135 cm^{-1} corresponde a la vibración del C-O del fenol.

Teniendo los ligandos md3tmp y LMeTr caracterizados, a continuación, se presenta la caracterización de los complejos de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} con el ligando md3tmp desprotonado.

6.3. Caracterización de los complejos de europio(III), terbio(III) e itrio(III) con el ligando md3tmp desprotonado

Espectroscopia infrarroja

A continuación, se muestran los resultados de la caracterización por FTIR de los complejos de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} con el ligando md3tmp desprotonado.

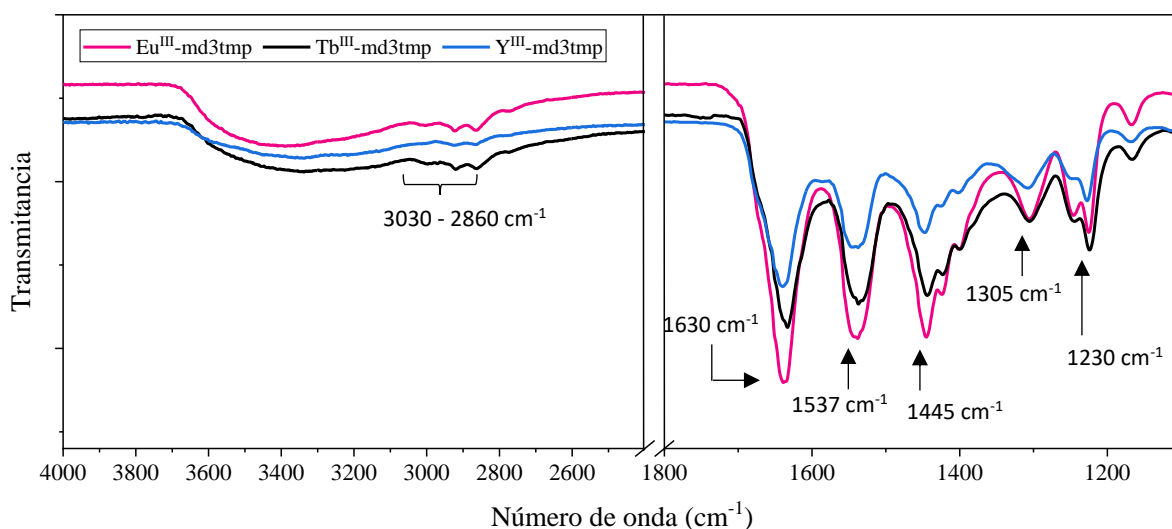


Figura 16. Espectros FTIR-ATR de los complejos Eu^{III} -md3tmp, Tb^{III} -md3tmp e Y^{III} -md3tmp.

Tabla 4. Asignación de las bandas del espectro FTIR de los complejos
Eu^{III}-md3tmp, Tb^{III}-md3tmp e Y^{III}-md3tmp.

Señal	Número de onda (cm ⁻¹)
Enlaces de hidrógeno, <i>stretching</i> N-H amina secundaria	3600 - 2800
<i>stretching</i> =C-H aromático, <i>stretching</i> -CH ₃	3030 - 2860
<i>stretching</i> C=N imina	1630
<i>stretching</i> asimétrico NO ₃ ⁻	1537
<i>stretching</i> asimétrico NO ₃ ⁻	1445
<i>stretching</i> simétrico NO ₃ ⁻	1305
<i>stretching</i> C-O	1230

Como se puede apreciar, los tres productos (Eu^{III}-md3tmp, Tb^{III}-md3tmp e Y^{III}-md3tmp) presentan exactamente las mismas bandas vibracionales. Se observa una banda ancha que abarca la zona de en 3600 a 2800 cm⁻¹, la cual puede indicar vibraciones de *stretching* O-H de enlaces de oxígeno-hidrógeno, debido a moléculas de agua coordinada y/o humedad, que solapan las bandas de *stretching* N-H de la amina secundaria. Una señal vibracional importante es la que se detecta en 1630 cm⁻¹, la cual corresponde al *stretching* C=N del grupo imina presente en la estructura tipo base de Schiff del ligando md3tmp. Además, se observan tres bandas de vibración en 1537, 1445 y 1305 cm⁻¹, correspondientes al *stretching* asimétrico (1537 y 1445 cm⁻¹) y simétrico (1305 cm⁻¹) de NO₃⁻. Las bandas en 1537 y 1445 cm⁻¹, presentan con respecto a la banda en 1305 cm⁻¹, una diferencia en el número de onda mayor y menor a 180 cm⁻¹ respectivamente, lo cual permite evidenciar la presencia de los nitratos como ligandos en la primera esfera de coordinación, enlazados tanto en modo bidentado como en modo monodentado ⁸³.

Con respecto a las bandas de nitrato, al realizar una comparación del espectro FITR del complejo Eu^{III}-md3tmp en ATR y KBr (figura 17), se encuentra una señal de vibración en 1385 cm⁻¹ en el espectro tomado en pastilla de KBr. Esta banda corresponde a nitrato iónico proveniente del intercambio de ligandos nitrato de la primera esfera de coordinación por iones bromuro de la pastilla KBr.

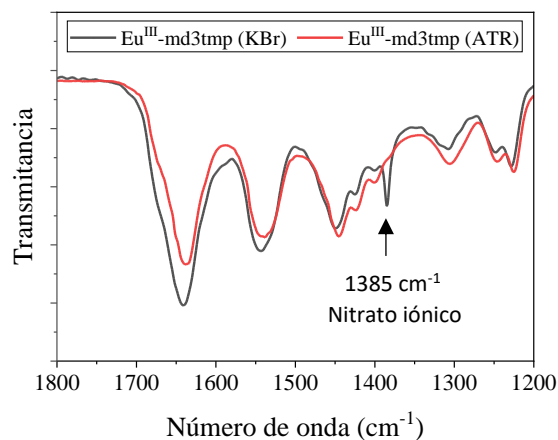


Figura 17. Espectro FTIR en ATR y KBr del complejo $\text{Eu}^{\text{III}}\text{-md3tmp}$.

El espectro FTIR en KBr de los complejos $\text{Tb}^{\text{III}}\text{-md3tmp}$ e $\text{Y}^{\text{III}}\text{-md3tmp}$ son idénticos al del complejo $\text{Eu}^{\text{III}}\text{-md3tmp}$ (ver numeral 3 del anexo). Por lo tanto, la caracterización por FTIR permite inferir que los productos de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} con el ligando md3tmp desprotonado corresponden a estructuras de coordinación similares.

A continuación, se presenta la comparación de los espectros FTIR del ligado md3tmp, en su forma fenol sin desprotonar y el complejo de $\text{Eu}^{\text{III}}\text{-md3tmp}$.

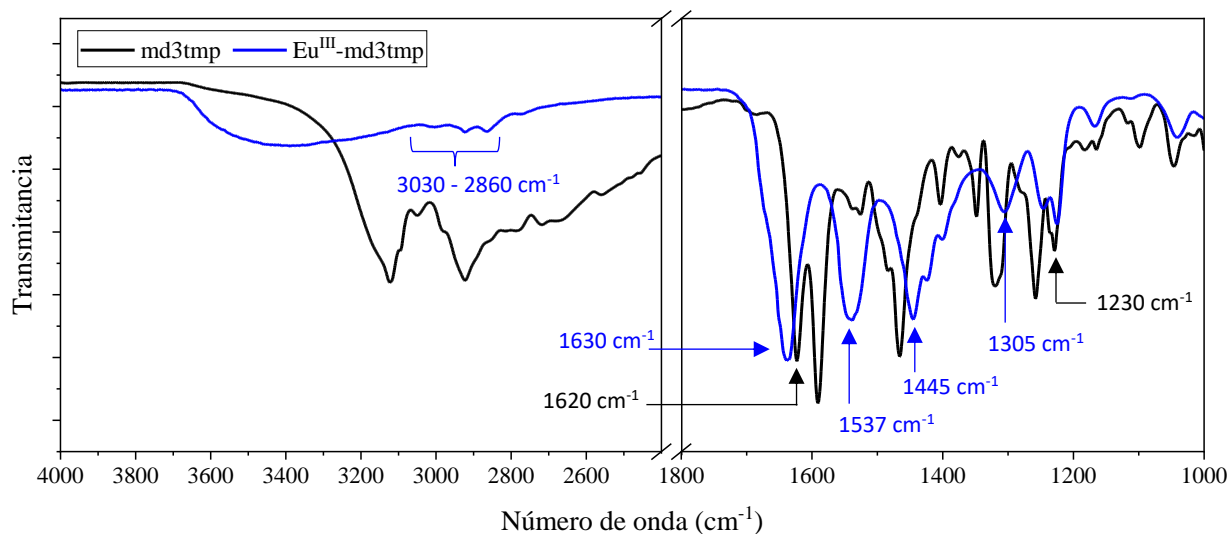


Figura 18. Espectros FTIR-ATR del ligando md3tmp y el complejo $\text{Eu}^{\text{III}}\text{-md3tmp}$.

Una apreciación importante es el corrimiento de la señal de *stretching* C=N imina, lo cual estaría indicando que el par de electrones del nitrógeno imínico está estableciendo interacción con el centro lantánido. Esta comparación entre el ligando md3tmp y el complejo Eu^{III}-md3tmp es aplicable también a los complejos de Tb^{III}-md3tmp e Y^{III}-md3tmp, dado que presentan el mismo espectro FTIR (figura 16).

Análisis termogravimétrico

A continuación, se presenta en análisis TGA de los complejos de Eu^{III}, Tb^{III} e Y^{III} con el ligando md3tmp desprotonado.

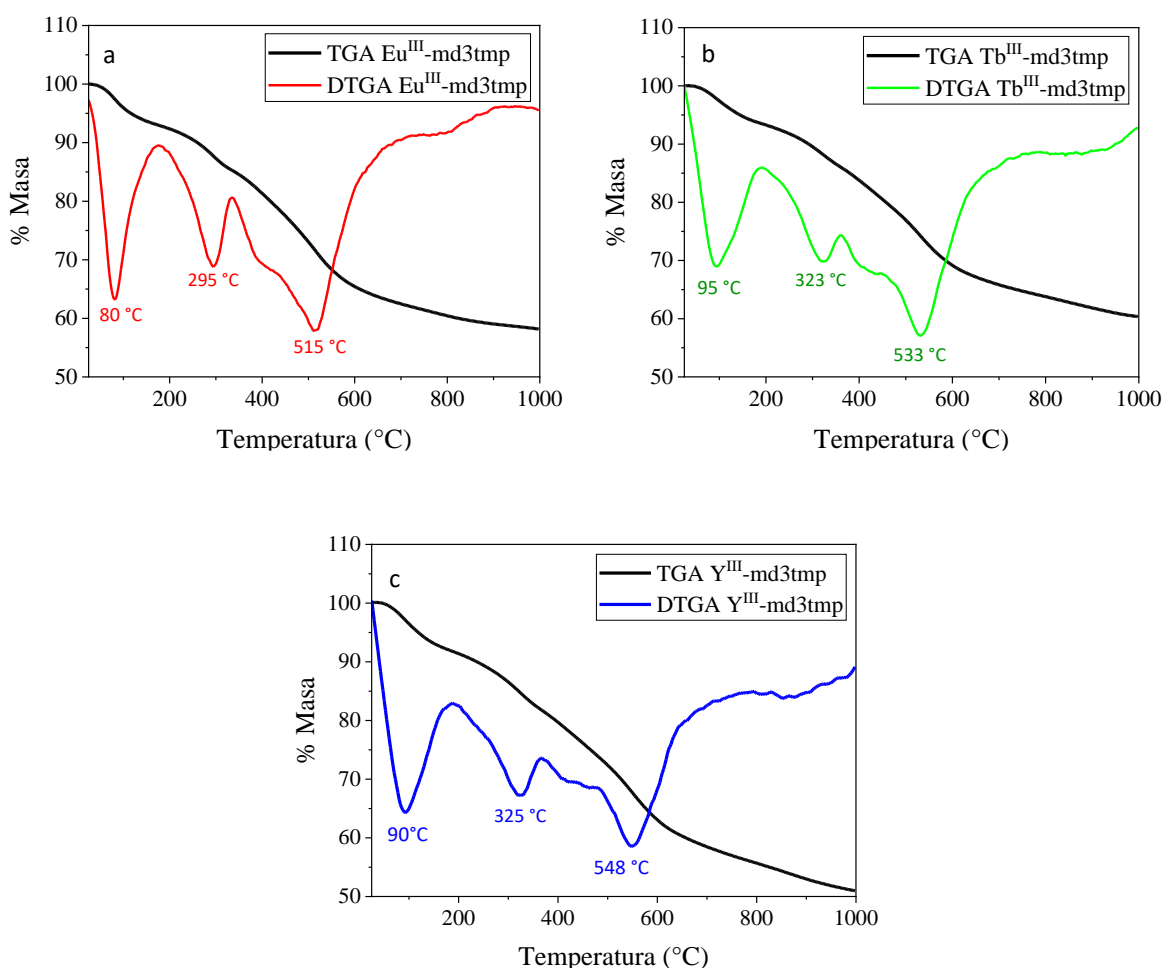


Figura 19. Análisis TGA y DTGA.

(a). Eu^{III}-md3tmp. (b). Tb^{III}-md3tmp. (c). Y^{III}-md3tmp.

El termograma de descomposición (TGA) y su primera derivada (DTGA) muestran que todos los complejos (Eu^{III} -md3tmp, Tb^{III} -md3tmp e Y^{III} -md3tmp) presentan 5 procesos de descomposición térmica, y el patrón de descomposición es similar para los tres complejos.

El primer proceso de descomposición en todos los complejos ocurre por debajo de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo cual estaría indicando que todos tienen agua de humedad y/o cristalización, y moléculas de agua y/o solventes de coordinación ^{82,84}. Estas moléculas de agua, también se pueden evidenciar en la banda vibracional ancha en la zona de 3400 cm^{-1} de los espectros FTIR (figura 16).

El segundo proceso de descomposición que presenta cada uno de los complejos, ocurre a 295 , 323 y $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ para los complejos de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} respectivamente. Es posible que este proceso corresponda al primer proceso de descomposición térmica de los nitratos, el cual ocurre *ca.* $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁸⁵.

Por su parte, el tercero, cuarto y quinto proceso de descomposición en cada uno de los complejos corresponderían a las etapas subsiguientes de la descomposición del ligando md3tmp y de los nitratos. Se habla de etapas subsiguientes para la descomposición de los nitratos porque, el termograma del ligando md3tmp (figura 14) sólo presenta dos procesos de descomposición térmica en el rango de 25 a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (en 300 y 505°C). Sin embargo, los complejos presentan 5 procesos de descomposición térmica en este rango de temperatura, por lo que se atribuyen a la descomposición térmica del ligando md3tmp y de los ligandos nitrato de la primera esfera de coordinación. Melnikov y colaboradores ⁸⁶ al estudiar la descomposición térmica del nitrato de europio(III) hexahidratado, encontró un mecanismo que produce ácido nítrico y una serie de intermediarios de oxinitratos antes de llegar al óxido de europio remanente. Por su parte, y en condiciones anhidras, Strydom y Van Vuuren ⁸⁷ informaron que la descomposición térmica del nitrato de europio(III) también involucra etapas de formación y descomposición de oxinitratos de europio(III). Este razonamiento se extiende a los complejos de Tb^{III} e Y^{III} , ya que Wendlandt y Bear ⁸⁸ estudiaron los procesos de descomposición térmica de los nitratos de varios centros lantánidos (Gd^{III} , Dy^{III} , Ho^{III} , Er^{III} , Tm^{III} , Yb^{III} y Lu^{III}), y todos presentan un comportamiento similar.

Por último, tomando en consideración los resultados de los análisis FTIR y TGA de los complejos con centro Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} con el ligando md3tmp desprotonado, es posible proponer una estructura molecular para estos complejos, presentada en la figura 20.

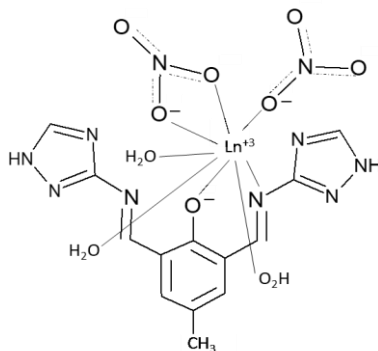


Figura 20. Primera esfera de coordinación propuesta para los complejos Eu^{III} -md3tmp, Tb^{III} -md3tmp e Y^{III} -md3tmp.

La primera esfera de coordinación propuesta para los complejos es una estructura octacoordinada, en la cual el ligando md3tmp enlaza al centro lantánido a través del oxígeno fenoxo el nitrógeno del grupo imino, y además con tres moléculas de agua en la primera esfera de coordinación y dos moléculas de nitrato, enlazadas en modo monodentado y bidentado respectivamente, tal y como lo evidenciaron los análisis FTIR.

Teniendo los complejos de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} con el ligando md3tmp desprotonado caracterizados y con una primera esfera de coordinación propuesta, a continuación, se presenta la caracterización de los compuestos de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} con el ligando LMeTr desprotonado.

6.4. Caracterización de los polímeros homometálicos de europio(III), terbio(III) e itrio(III) con el ligando LMeTr

Espectroscopia infrarroja

A continuación, se muestran los resultados de la caracterización por FTIR de los compuestos de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} con el ligando LMeTr desprotonado.

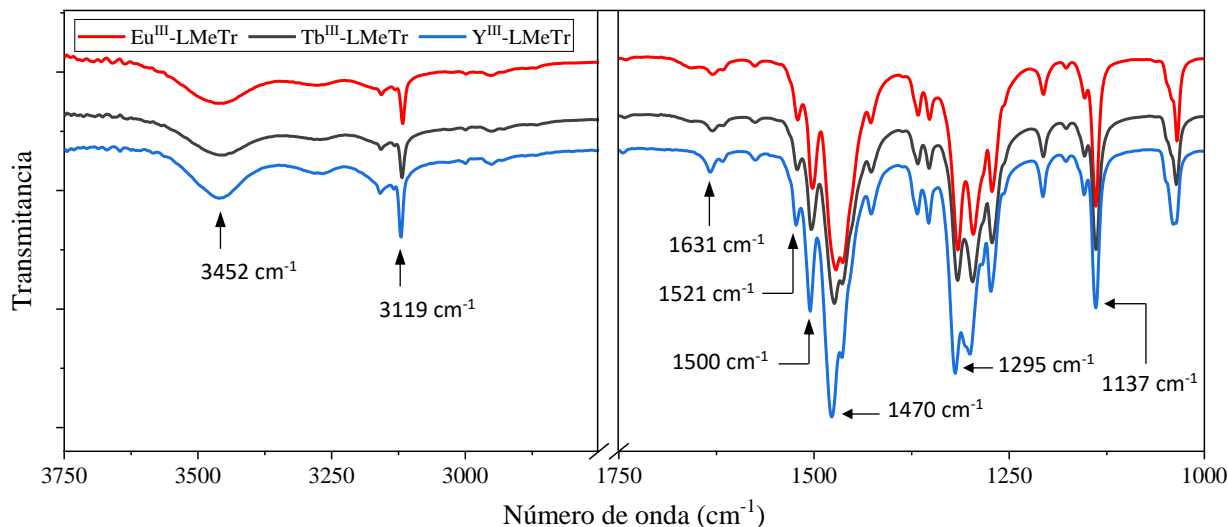


Figura 21. Espectro FTIR-ATR de los de los compuestos de Eu^{III} -LMeTr, Tb^{III} -LMeTr e Y^{III} -LMeTr.

Tabla 5. Asignación de las bandas del espectro FTIR de los compuestos de Eu^{III} -LMeTr, Tb^{III} -LMeTr e Y^{III} -LMeTr.

Señal	Número de onda (cm^{-1})
<i>stretching</i> O-H	3452
<i>stretching</i> C-H aromático triazol	3119
<i>stretching</i> C=N y C=C aromáticos	1631, 1521, 1500
<i>stretching</i> asimétrico NO_3^-	1470
<i>stretching</i> simétrico NO_3^-	1295
<i>stretching</i> C-O	1137

Como se puede observar en la figura 21, los compuestos de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} con el ligando LMeTr presentan entre sí el mismo perfil vibracional, con lo cual se podría inferir que tienen los mismos ligandos en la primera esfera de coordinación. También, presentan las bandas vibracionales del ligando LMeTr, algunas de ellas (*stretching* C=N y C=C aromáticos en $1631, 1521, 1500 \text{ cm}^{-1}$) con corrimientos debido a la interacción del ligando con el centro metálico (ver figura 22). Se observan también dos bandas de vibración en 1470 y 1295 cm^{-1} correspondientes al *stretching* asimétrico y simétrico de grupos nitrato, respectivamente. La banda en 1470 cm^{-1} presenta con respecto a la banda en 1275 cm^{-1} una diferencia de 175 cm^{-1} , indicando que existen grupos nitrato como ligandos

enlazados en modo bidentado en la primera esfera de coordinación ⁸³. Este modo de coordinación de los grupos nitrato fue corroborado por difracción de rayos x de monocristal.

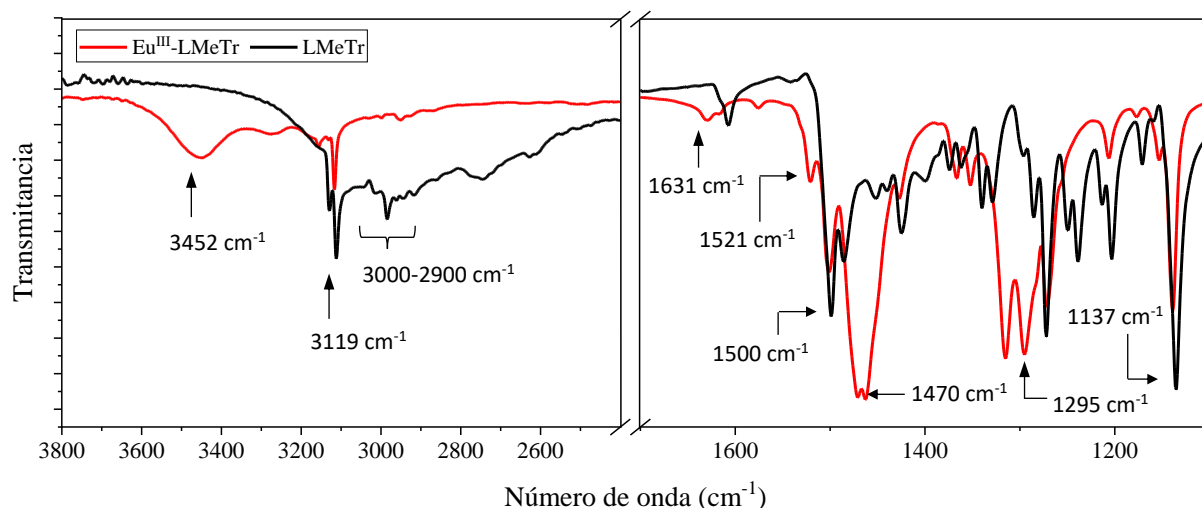


Figura 22. Comparación del espectro FTIR-ATR de compuesto de Eu^{III}-LMeTr con el ligando LMeTr.

En la figura 22 se presenta una comparación entre el espectro FTIR del ligando LMeTr y el compuesto de Eu^{III}-LMeTr (los tres complejos presentan el mismo perfil FTIR). Se pueden apreciar mejor los corrimientos de las bandas vibracionales *stretching* C=N y C=C aromáticos en 1631, 1521, 1500 cm⁻¹ que presentan los complejos con respecto del ligando LMeTr. Como se mencionó anteriormente, esto se produce por la interacción del ligando con el centro metálico.

Difracción de Rayos X de monocristal

Se obtuvo monocristales aptos para difracción del compuesto Eu^{III}-LMeTr. La estructura cristalina del Eu^{III}-LMeTr obtenida mediante difracción de rayos X de monocristal revela que se trata de un polímero de coordinación homometálico compuesto por una doble cadena (figura 23), en donde la primera esfera de coordinación al centro Eu^{III} está formada por cuatro átomos de oxígeno de dos ligandos nitrato bidentados (O21, O22, O24 y O25), un átomo de oxígeno de una molécula de agua (O31w), un oxígeno fenoxo (O10ⁱ), un átomo de nitrógeno de uno de los triazoles del ligando LMeTr (N2ⁱ) y dos átomos de nitrógeno de los ligandos LMeTr vecinales (N4 y N14ⁱⁱ). De esta forma, cada ligando LMeTr se une a tres centros metálicos. Una de las unidades triazol del ligando que se coordina con Eu1, también se une a un segundo centro metálico a través de N2 que pertenece al mismo anillo, formando una cadena que corre a lo largo del eje cristalográfico *a*. La segunda unidad

de triazol del ligando no se une a Eu1, y forma un puente con el Eu1ⁱ de una segunda cadena que corre en la misma dirección.

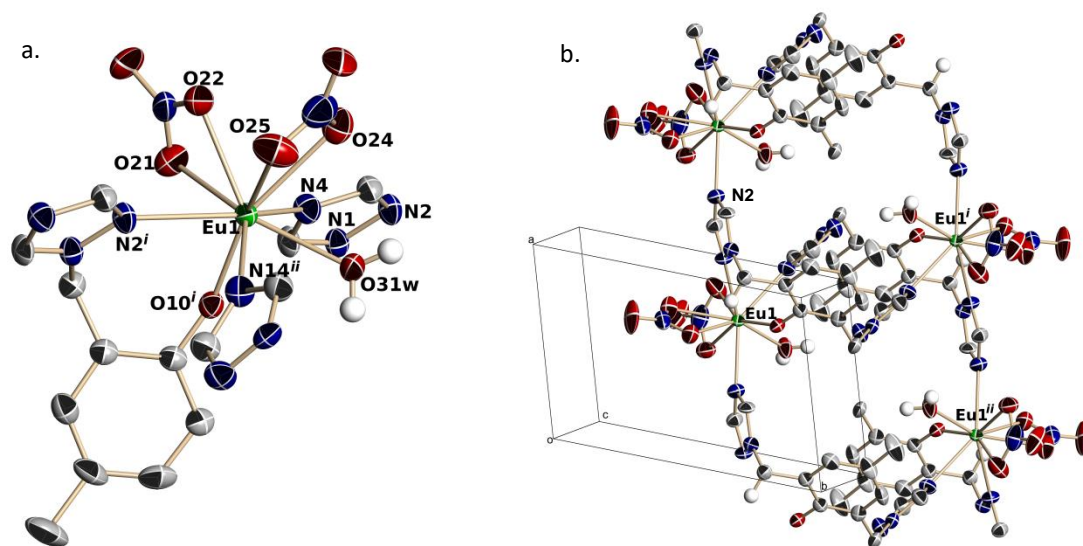


Figura 23. Estructura cristalina del polímero homometálico Eu^{III}-LMeTr.

(a). Estructura molecular de la primera esfera de coordinación de Eu^{III}-LMeTr, con esquema de numeración parcial (elipsoides de desplazamiento al 50%).

Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para mayor claridad; excepto en las moléculas de agua, donde se muestran como esferas de radios arbitrarios.

Códigos de simetría: *i*: $x+1, y, z$; *ii*: $-x+1, -y+2, -z+2$. (b). Vista parcial de la estructura de empaquetamiento de Eu^{III}-LMeTr. Elipsoides de desplazamiento al 50%. Los átomos de hidrógeno se muestran como esferas de radios arbitrarios. Códigos de simetría: *i*: $1-x, 2-y, 2-z$; *ii*: $x-1, y, z$.

En la figura 23 a se puede observar la estructura cristalina de la unidad monomérica del polímero, y en la figura 23 b se observa la estructura de doble cadena que presenta el compuesto. Los datos del refinamiento cristalográfico, ángulos, ángulos de torsión, distancias de enlace y geometría de los enlaces de hidrógeno del Eu^{III}-LMeTr se encuentran en el numeral 4 del anexo.

Difracción de Rayos X de polvo

A partir de los datos cristalográficos de monocristal de Eu^{III}-LMeTr obtenido, se simuló su difractograma de polvo y se comparó con los difractogramas de polvo experimentales de los compuestos de Eu^{III}-LMeTr, Tb^{III}-LMeTr e Y^{III}-LMeTr.

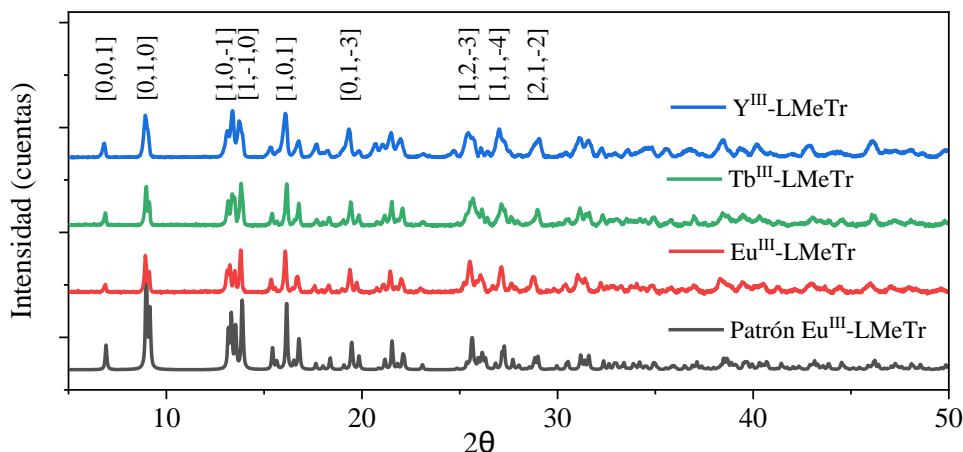


Figura 24. Difractograma de polvo simulado de $\text{Eu}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$ y difractogramas de polvo experimentales de $\text{Eu}^{\text{III}}\text{-LMeT}$, $\text{Tb}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$ e $\text{Y}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$.

Se puede observar que todos los difractogramas experimentales coinciden con el difractograma simulado, lo que demuestra la pureza de todos los compuestos. Además, es posible concluir que todos los compuestos son isoestructurales, y que corresponden a polímeros de coordinación homometálicos de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} con el ligando LMeTr desprotonado.

Teniendo los polímeros homometálicos caracterizados, a continuación, se presenta la caracterización de los polímeros heterometálicos de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ y de $\text{Tb}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ con el ligando LMeTr desprotonado.

6.5. Caracterización de los polímeros heterometálicos de europio(III)/itrio(III), y terbio(III)/itrio(III) con el ligando LMeTr

Con el objetivo de estudiar la influencia de un segundo centro metálico actuando como un diluyente óptico, se preparó una serie de polímeros de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$: 1/9 y 9/1, y de $\text{Tb}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$: 1/9 y 9/1 (Tabla 6). Lo anterior dado que el ion Y^{III} no presenta niveles electrónicos f que puedan ser sensibilizados por el ligando.

Tabla 6. Análisis EDX de los polímeros heterometálicos de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ -LMeTr y $\text{Tb}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ -LMeTr.

	Proporción teórica polímero	Porcentajes teóricos (% / %) ^{m/m}	Porcentajes experimentales por EDX (% / %) ^{m/m}
$\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$	1/9	16/84	13/87
	9/1	94/6	89/11
$\text{Tb}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$	1/9	17/83	13/87
	9/1	94/6	87/13

La tabla 6 presenta los resultados de las proporciones de cada ion lantánido en los polímeros heterometálicos mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) acoplada con un detector de espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) (ver numeral 5 del anexo). Los resultados experimentales se encuentran muy cercanos a las proporciones teóricas sintetizadas.

Por su parte, la caracterización FTIR-ATR demostró que los perfiles vibracionales de todos los polímeros preparados son los mismos entre sí (figura 25).

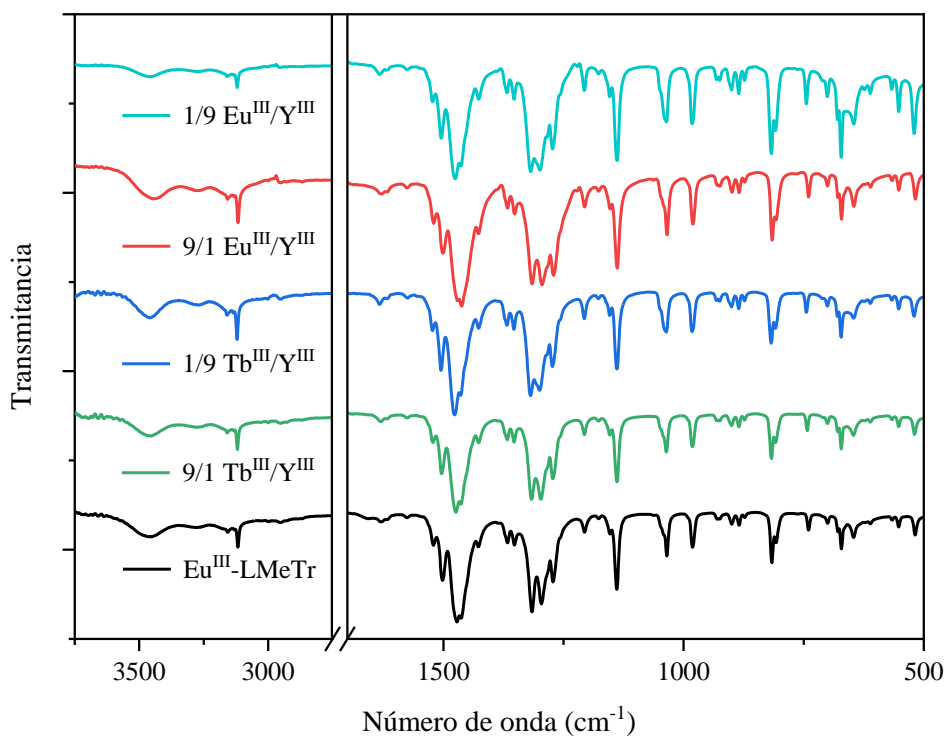


Figura 25. Espectro FTIR-ATR de los compuestos de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ -LMeTr y $\text{Tb}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ -LMeTr y el polímero homometálico Eu^{III} -LMeTr.

Los perfiles vibracionales también coinciden con el perfil vibracional del polímero homometálico Eu^{III} -LMeTr y de todos los polímeros homometálicos (Tb^{III} -LMeTr e Y^{III} -LMeTr). Estos perfiles vibracionales se describieron y analizaron con detalle en el numeral 6.4. del presente manuscrito.

Difracción de Rayos X de polvo

A partir de los datos cristalográficos de monocristal de Eu^{III} -LMeTr obtenido, se simuló su difractograma de polvo y se comparó con los difractogramas de polvo experimentales de los polímeros heterometálicos $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ -LMeTr y $\text{Tb}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ -LMeTr (figura 26).

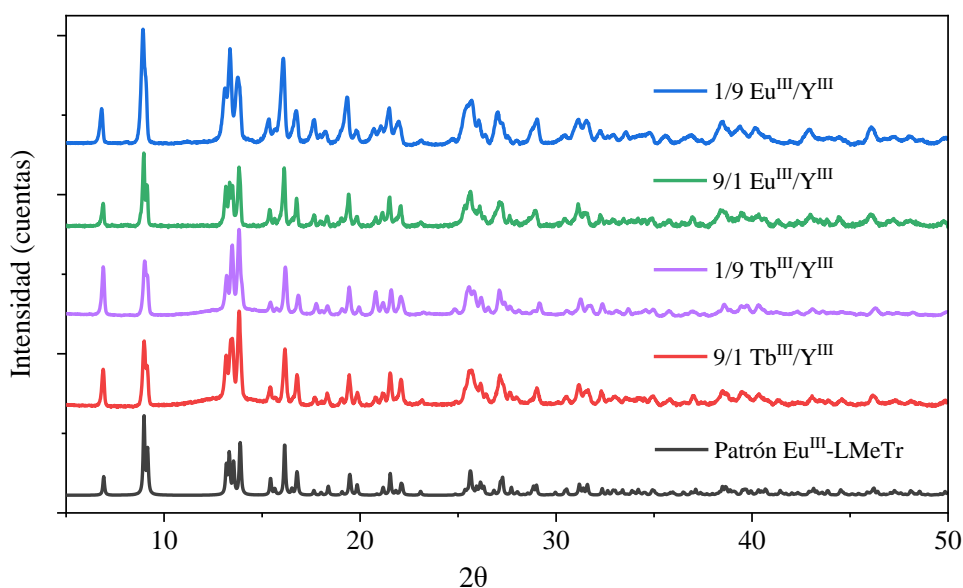


Figura 26. Difractograma de polvo simulado de Eu^{III} -LMeTr y difractogramas de polvo experimentales de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ -LMeT y $\text{Tb}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ -LMeTr.

Los difractogramas de los polímeros de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ -LMeTr y $\text{Tb}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ -LMeTr coinciden con el difractograma de Eu^{III} -LMeTr simulado, por lo que es posible concluir que todos los compuestos son isoestructurales con los polímeros de coordinación homometálicos, y que el “*bulk*” de cada uno de los compuestos obtenidos también presenta un alto grado de pureza.

La isoestructuralidad que se mantiene al incorporar un segundo centro metálico de diferente naturaleza en una red polimérica se ha informado con frecuencia en literatura ^{14,23,63,89}.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) acoplada con un detector de espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

A continuación, se presentan los análisis de mapeo de los iones Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} de los polímeros $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$ y $\text{Tb}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$.

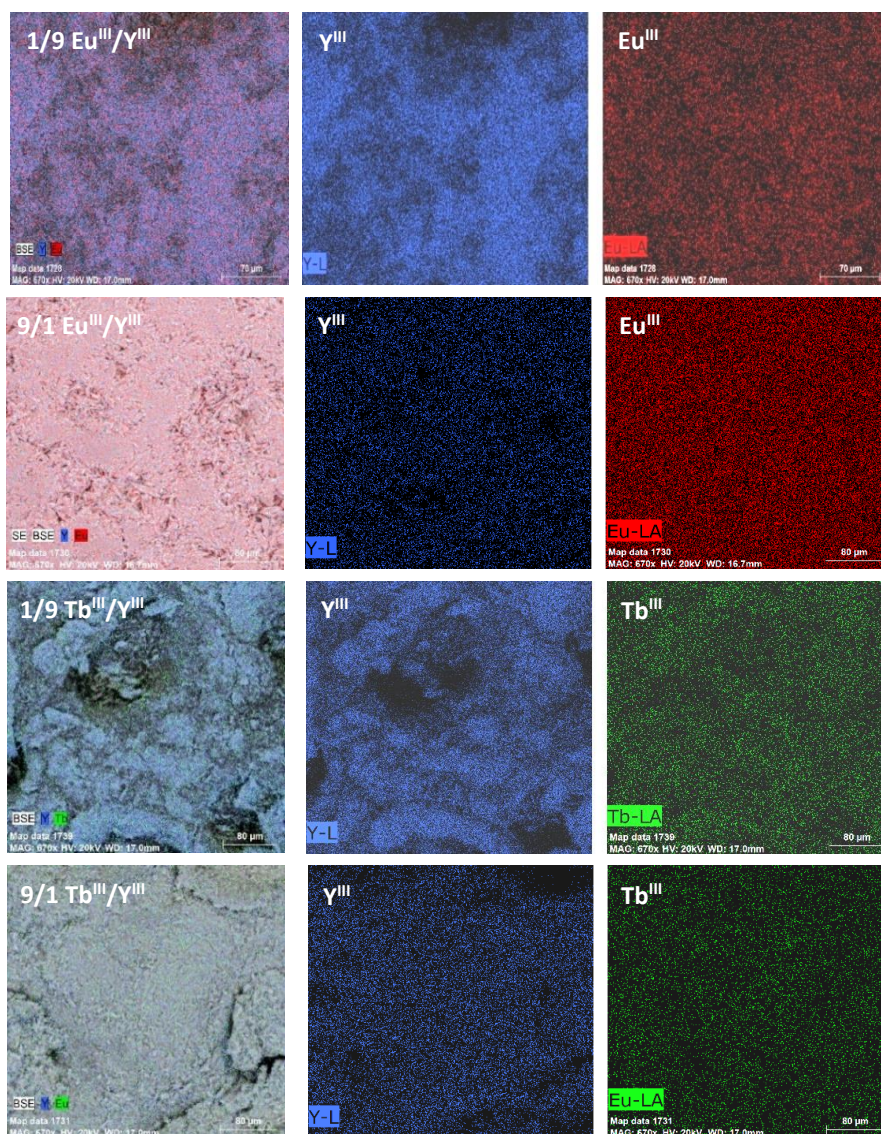


Figura 27. Mapeo SEM-EDX de los polímeros de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$ y $\text{Tb}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$ (Señales de detección: La 1,922 keV para Y^{III} , La 5,845 keV para Eu^{III} y La 6,272 keV para Tb^{III}).

Como se puede observar, el mapeo de cada uno de los polímeros demuestra que la distribución de los iones $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ y $\text{Tb}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ es homogénea en la superficie analizada del material.

Teniendo los polímeros homometálicos de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} con el ligando LMeTr desprotonado caracterizados, y los polímeros heterometálicos de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ y de $\text{Tb}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ con el mismo ligando, a continuación, se presenta la caracterización de los polímeros heterometálicos de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ con el ligando LMeTr desprotonado.

6.6. Caracterización de los polímeros heterometálicos de europio(III)/terbio(III) con el ligando LMeTr

Se preparó una serie de polímeros heterometálicos en proporciones $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$: 1/9, 2/8, 3/7, 4/6, 5/5, 6/4, 7/3, 8/2, 9/1 (tabla 7).

Tabla 7. Análisis EDX de los polímeros heterometálicos $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ -LMeTr.

Proporción teórica polímero $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$	Porcentajes teóricos $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ (% / %) ^{m/m}	Porcentajes experimentales $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ por EDX (% / %) ^{m/m}
1/9	10/90	8/92
2/8	19/81	20/80
3/7	29/71	31/69
4/6	39/61	42/58
5/5	49/51	53/47
6/4	59/41	64/36
7/3	69/31	73/27
8/2	79/21	84/16
9/1	90/10	93/7

La tabla 7 presenta los resultados de las proporciones de cada ion lantánido en los polímeros heterometálicos $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ (ver numeral 6 del anexo). Los resultados experimentales son cercanos a las proporciones teóricas de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ sintetizadas.

Por otro lado, la figura 28 presenta la comparación de todos los espectros FTIR-ATR de los polímeros heterometálicos de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ -LMeTr junto con el del polímero homometálico Eu^{III} -LMeTr.

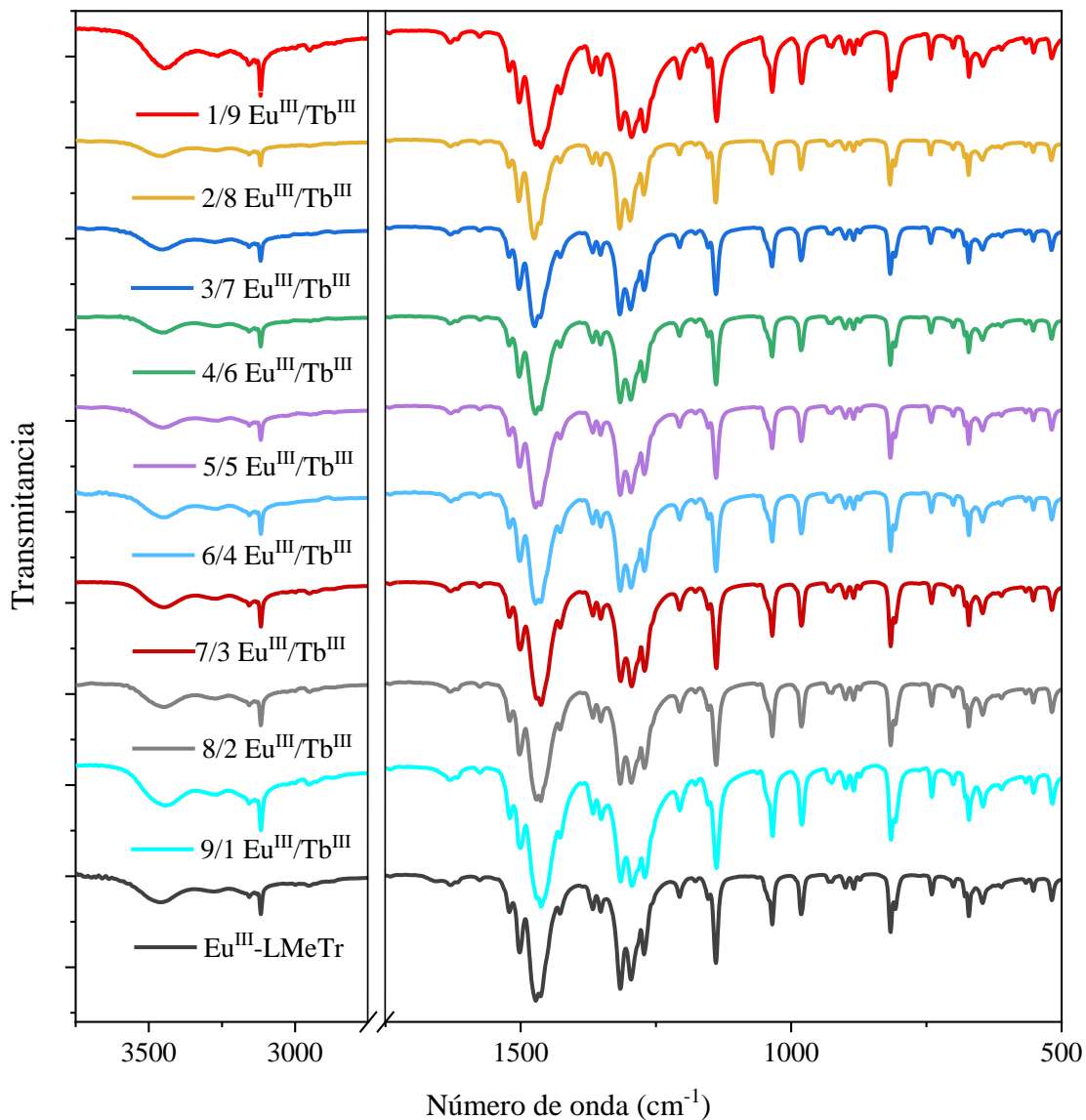


Figura 28. Espectro FTIR-ATR de los polímeros de Eu^{III}/Tb^{III}-LMeTr y el polímero Eu^{III}-LMeTr.

La caracterización FTIR-ATR de todos los polímeros heterometálicos presenta un perfil vibracional similar al de los polímeros homometálicos, descrito con detalle en el numeral 6.4 del presente manuscrito.

Difracción de Rayos X de monocristal

Se obtuvo monocristales aptos para difracción del polímero 4/6 Eu^{III}/Tb^{III}-LMeTr. Como se encontró sólo un sitio de ion metálico en la unidad asimétrica, se introdujo una composición mixta de

$\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ en las últimas etapas de refinamiento, incluyendo dos posiciones equivalentes para ambos cationes cuyas ocupaciones se forzaron a sumar uno. Estas se refinaron y finalmente se establecieron como constantes en 0,40 para Eu^{III} y 0,60 para Tb^{III} . La estructura cristalina resultó ser la misma doble cadena que para los polímeros homometálicos $\text{Eu}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$, $\text{Tb}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$ e $\text{Y}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$, la cual fue descrita en el numeral 6.4. del presente manuscrito (ver numeral 7 del anexo).

Difracción de Rayos X de polvo

Los difractogramas simulados a partir de los datos de monocristal del polímero $4/6 \text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$ y del polímero $\text{Eu}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$, se compararon con los difractogramas de polvo experimentales de todos los polímeros heterometálicos $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$.

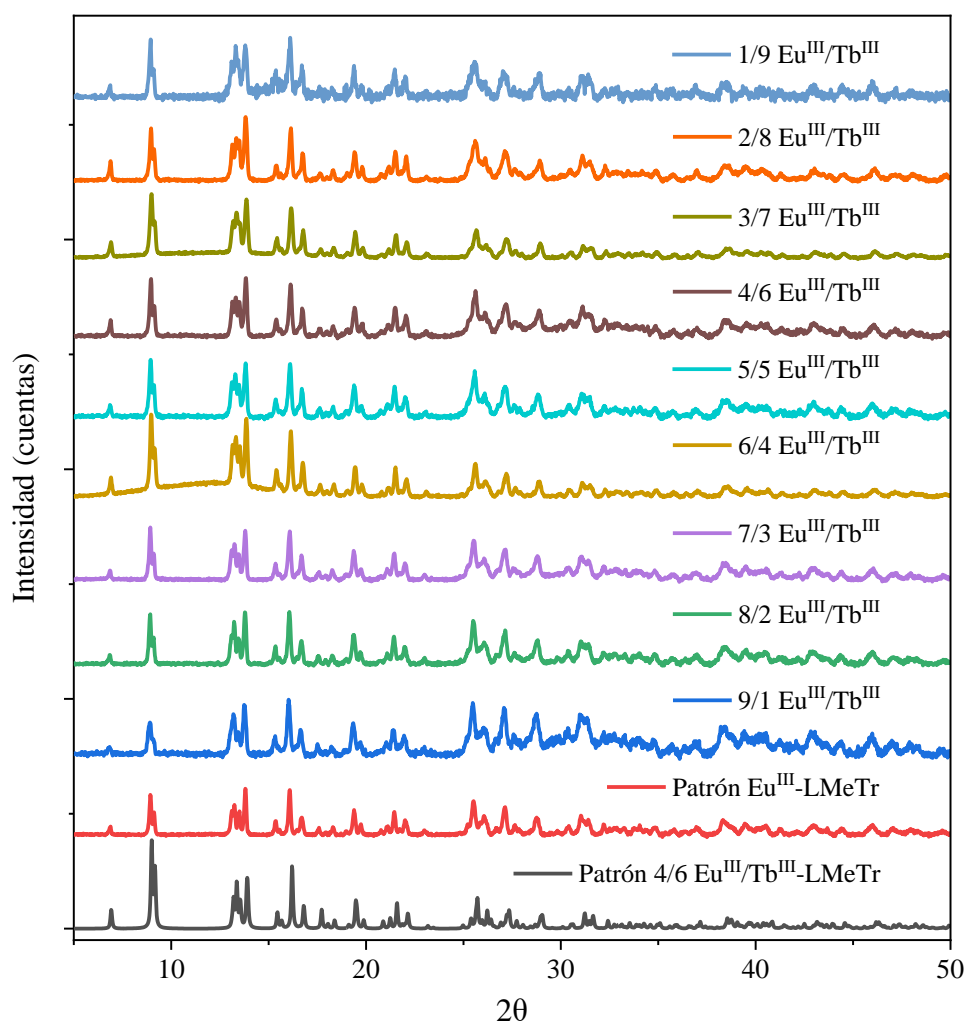
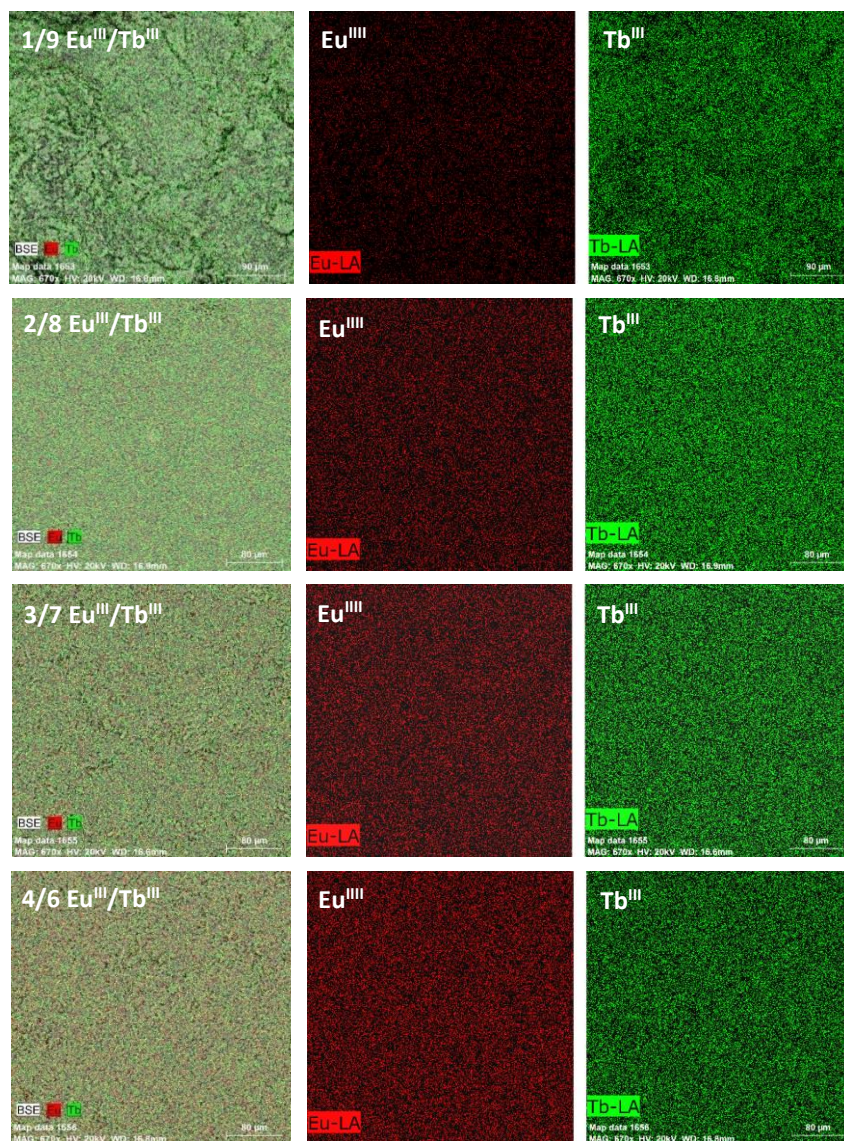


Figura 29. Difractogramas de polvo simulados de $\text{Eu}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$ y $4/6 \text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$, y difractogramas de polvo experimentales de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$.

Se hace evidente que la posición de los “*peaks*” de difracción no varía de una muestra a otra, indicando que con el ligando LMeTr desprotonado, todos los polímeros de coordinación heterometálicos $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ son isoestructurales con los polímeros de coordinación homometálicos de Eu^{III} y Tb^{III} .

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) acoplada con un detector de espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

A continuación, se presentan los análisis de mapeo de los iones Eu^{III} y Tb^{III} de los polímeros heterometálicos $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ -LMeTr.



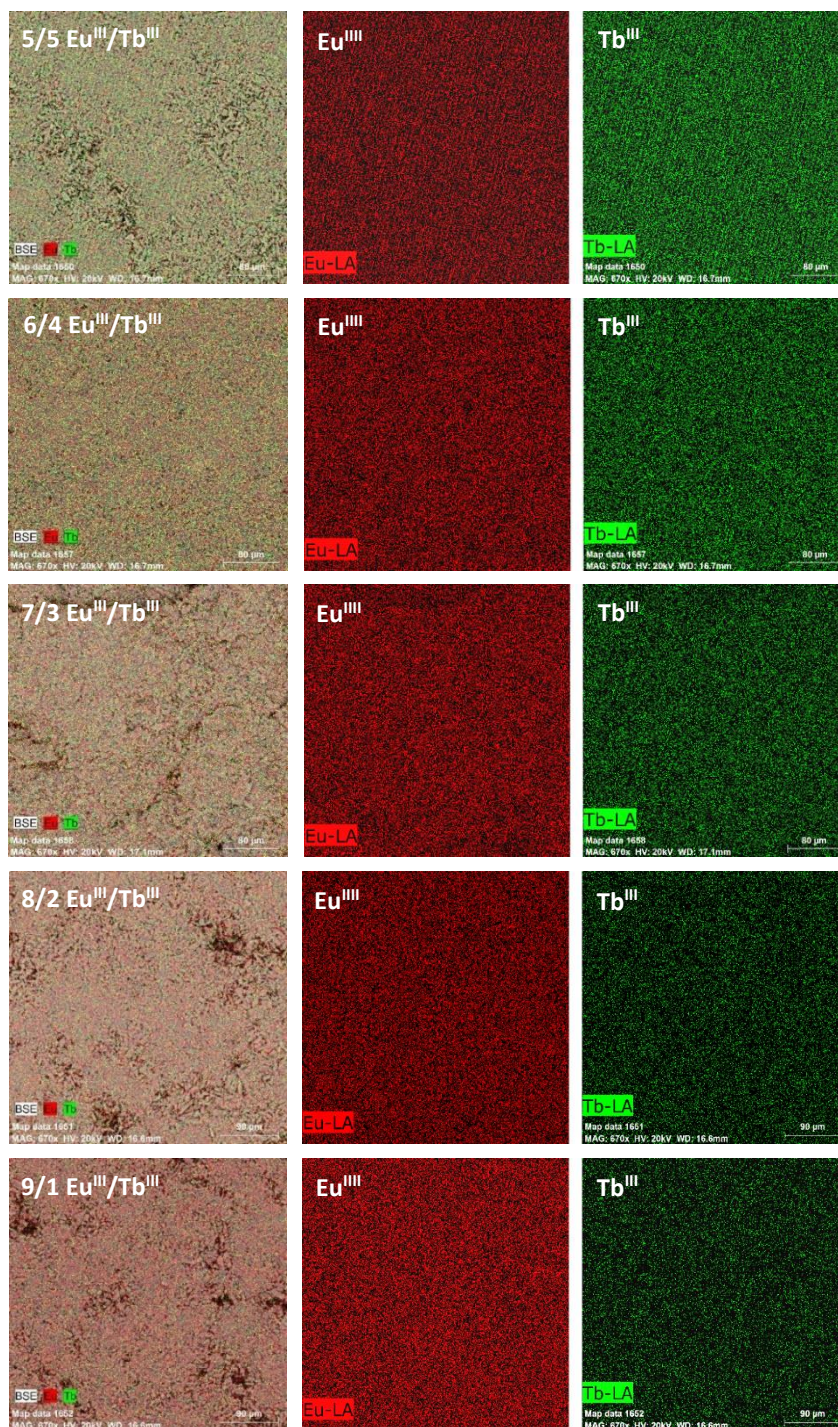


Figura 30. Mapeo SEM-EDX de los polímeros heterometálicos $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ -LMeTr.
 (Señales de detección: $\text{La } 5,845 \text{ keV}$ para Eu^{III} y $\text{La } 6,272 \text{ keV}$ para Tb^{III}).

Como se puede observar, el mapeo de cada uno de los polímeros heterometálicos demuestra que la distribución de los iones lantánidos $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ es homogénea en la superficie analizada del material.

La homogeneidad en la distribución de iones lantánidos en polímeros de coordinación heterometálicos ya se ha informado con anterioridad. Es así como Kang y colaboradores ²⁷ recientemente informaron la síntesis de una serie de polímeros fluorescentes de Eu-Tb (btc), sintetizados mediante un método de coprecipitación con el ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico (1,2,4-H₃btc). Estos autores lograron modular el color de emisión de los compuestos ajustando la longitud de onda de excitación y la concentración relativa de iones Ln^{III} para obtener luz blanca. La emisión de luz blanca del compuesto Eu_{0.5}Tb₁(btc)_{1.5} fue mejorada codopando con el ion lantánido inerte La³⁺, y el compuesto La_{0.4}Eu_{0.5}Tb₁(btc)_{1.9} presentó emisión de luz blanca con coordenadas CIE (0.333, 0.332) y un rendimiento cuántico QY= 9.08% al ser excitado a 375 nm a temperatura ambiente. Además, los análisis de mapeo por EDX revelaron que la distribución elemental de La, Tb, Eu, O y C estaba uniformemente distribuida en el material.

Hasta el momento, se ha presentado la síntesis y caracterización de los ligandos md3tmp y LMeTr, así como de los complejos de Eu^{III}, Tb^{III} e Y^{III} con el ligando md3tmp desprotonado, de los polímeros homometálicos de Eu^{III}, Tb^{III} e Y^{III} con el ligando LMeTr desprotonado, y de los polímeros heterometálicos de Eu^{III}/Y^{III}, Tb^{III}/Y^{III} y Eu^{III}/Tb^{III} con el ligando LMeTr desprotonado.

6.7. Conclusiones

- Se sintetizaron y caracterizaron los ligandos md3tmp y LMeTr. Su diferencia estructural radica en que el enlace de los sustituyentes triazol a la molécula fenólica en el ligando md3tmp es a través de grupos imino, mientras que en el ligando LMeTr es a través de cadenas alifáticas.

- Se sintetizaron y caracterizaron mediante FTIR y TGA los complejos de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} con el ligando md3tmp desprotonado, y se realizó una propuesta de la primera esfera de coordinación de la estructura. Se propone una estructura octacoordinada, con el ligando md3tmp desprotonado enlazado a los centros lantánidos(III) a través del oxígeno fenoxo y de un nitrógeno de un grupo imino. La estructura octacoordinada se completa con tres moléculas de agua en la primera esfera de coordinación y dos moléculas de nitrato enlazadas en modo monodentado y bidentado respectivamente, equilibrando las cargas del compuesto. No se logró obtener monocristales aptos para difracción de rayos X.

- Se sintetizaron y caracterizaron los compuestos homometálicos de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} con el ligando LMeTr desprotonado. Se encontró mediante difracción de rayos X de monocristal del compuesto Eu^{III} -LMeTr que se trata de un polímero de coordinación homometálico conformado por una doble cadena. El análisis de difracción de rayos X de polvo de todos los compuestos homometálicos permitió confirmar que corresponden a polímeros de coordinación isoestructurales.

- Se sintetizaron y caracterizaron los polímeros heterometálicos de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ y $\text{Tb}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ con el ligando LMeTr desprotonado en diferentes proporciones $\text{Ln}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$. El análisis de difracción de rayos X de polvo reveló que todos son isoestructurales con los polímeros homometálicos, y que la estructura cristalina se mantiene a pesar de la incorporación de un segundo centro metálico. El mapeo por SEM-EDX permitió confirmar que los polímeros heterometálicos presentan una distribución homogénea de los iones $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ y $\text{Tb}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$.

- Se sintetizaron y caracterizaron los polímeros heterometálicos de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ con el ligando LMeTr desprotonado en diferentes proporciones $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$. El análisis de difracción de rayos X del monocristal obtenido 4/6 $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ - LMeTr reveló que la estructura cristalina es la misma doble cadena que para los demás polímeros sintetizados. El análisis por difracción de rayos X de polvo confirmó que todos los polímeros heterometálicos $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ son isoestructurales. El mapeo por SEM-EDX demostró que los polímeros heterometálicos presentan una distribución homogénea de los iones $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$.

7. ESTUDIOS ÓPTICOS

A continuación, se presentan los estudios ópticos de los ligandos md3tmp y LMeTr, de los complejos de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} con el ligando md3tmp desprotonado, de los polímeros homometálicos de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} con el ligando LMeTr desprotonado y de los polímeros heterometálicos de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ con el ligando LMeTr desprotonado.

7.1. Análisis por espectroscopia UV-Visible del ligando md3tmp

Espectroscopia UV-Visible en solución

A continuación, se presenta el estudio óptico mediante espectroscopia de absorción UV-Vis en solución del ligando md3tmp.

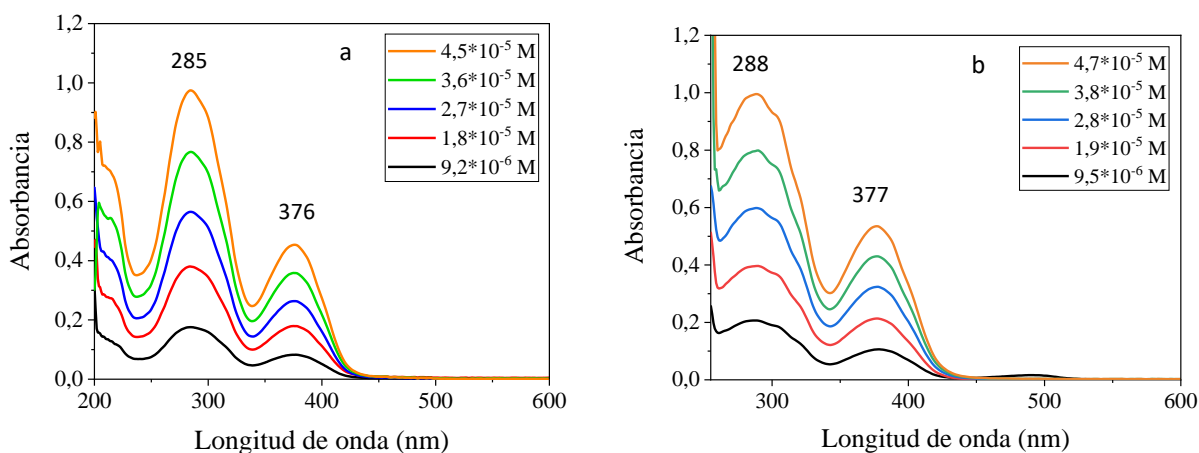


Figura 31. Espectro absorción UV-Vis del ligando md3tmp. (a). En metanol. (b). En DMSO.

En el espectro UV-Vis del ligando md3tmp en metanol (figura 31 a) se observan dos bandas de máxima absorción en 285 y 376 nm, con un coeficiente de absorptividad molar de $\epsilon_{285} = 23 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y $\epsilon_{376} = 11 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (ver figuras A21 y A22 del anexo). Para el ligando md3tmp en dimetilsulfóxido (DMSO) (figura 31 b) también se aprecian dos bandas de máxima absorción en 288 y 377 nm, cada una de ellas con un coeficiente de absorptividad molar de $\epsilon_{288} = 21 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y $\epsilon_{377} = 11 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (ver figuras A23 y A24 del anexo). Estas señales no presentan un desplazamiento significativo al tomar el espectro en metanol o en DMSO, y corresponderían en energía a transiciones del tipo π a π^* ⁴⁶.

Realizando un estudio detallado de absorción UV-Vis del ligando md3tmp, se encontró que a medida que se disminuye la concentración de la solución del ligando en DMSO (figura 32 a) aparece una banda de absorción en 546 nm, acompañada de un punto isobéptico en 510 nm.

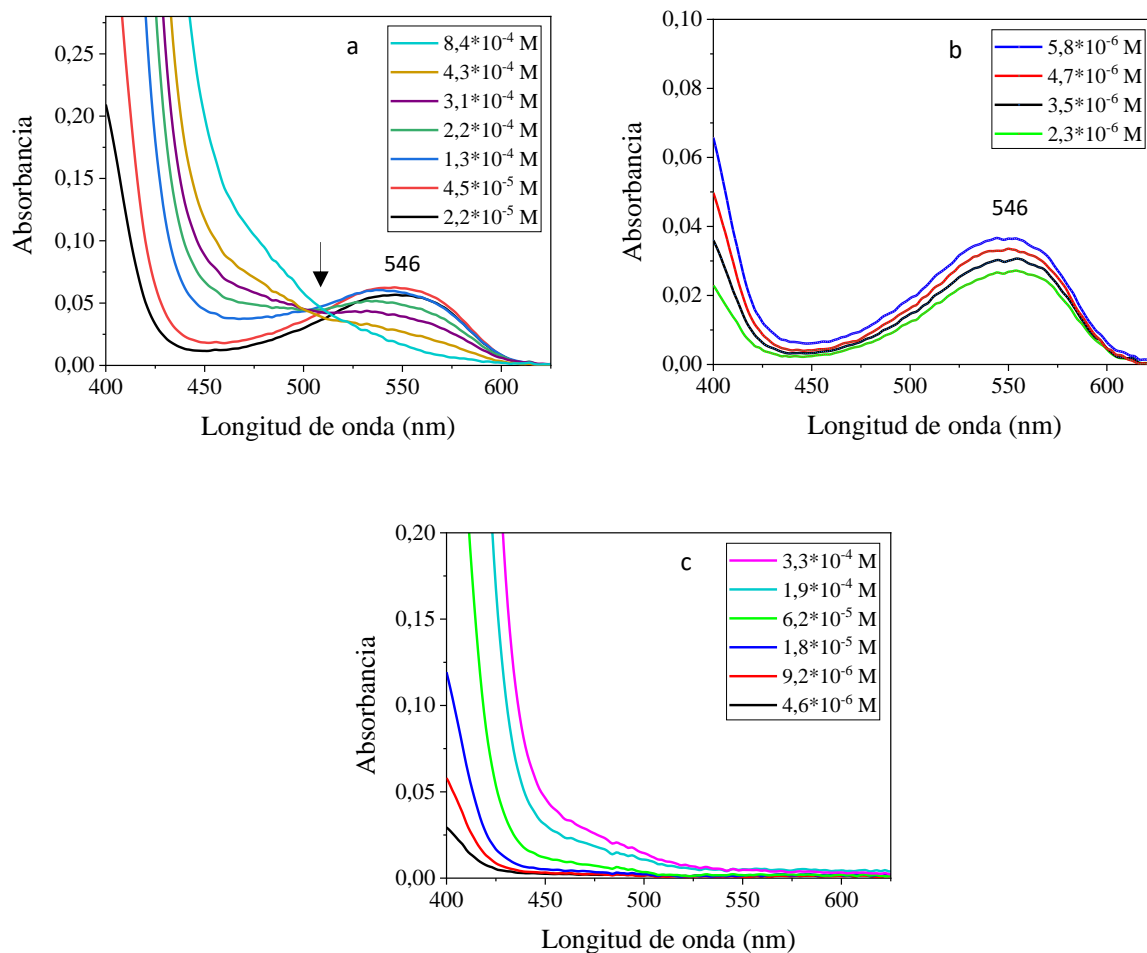
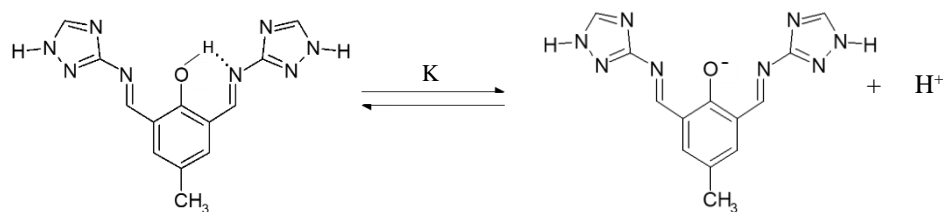


Figura 32. Espectro absorción UV-Vis del ligando md3tmp.

(a). En DMSO. (b). En DMSO diluido. (c). En metanol.

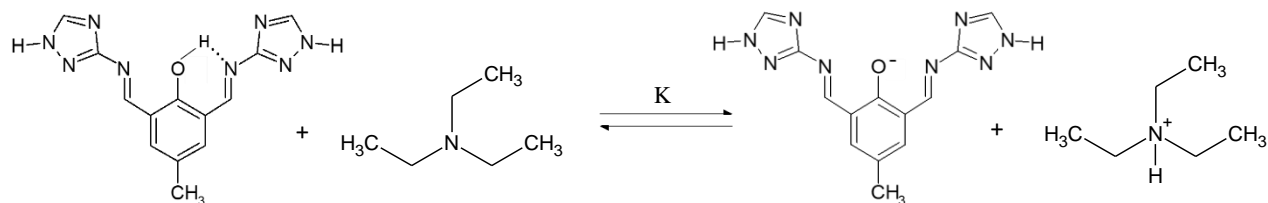
Este comportamiento observado en la figura 32 a, se puede atribuir a un equilibrio ácido base del ligando md3tmp. A medida que se incrementa la concentración analítica del ligando en DMSO se puede observar la aparición de un hombro en el lado izquierdo del punto isobéptico hasta 450 nm, lo cual correspondería a la absorción de la especie protonada del ligando. Por su parte, el hecho de que a medida que disminuye la concentración analítica del ligando md3tmp en DMSO la banda en 546 nm se incrementa, indica que el equilibrio se desplaza a la formación de la especie desprotonada del ligando, siendo esta especie la que absorbe en esta longitud de onda. Dado a que el pKa de los

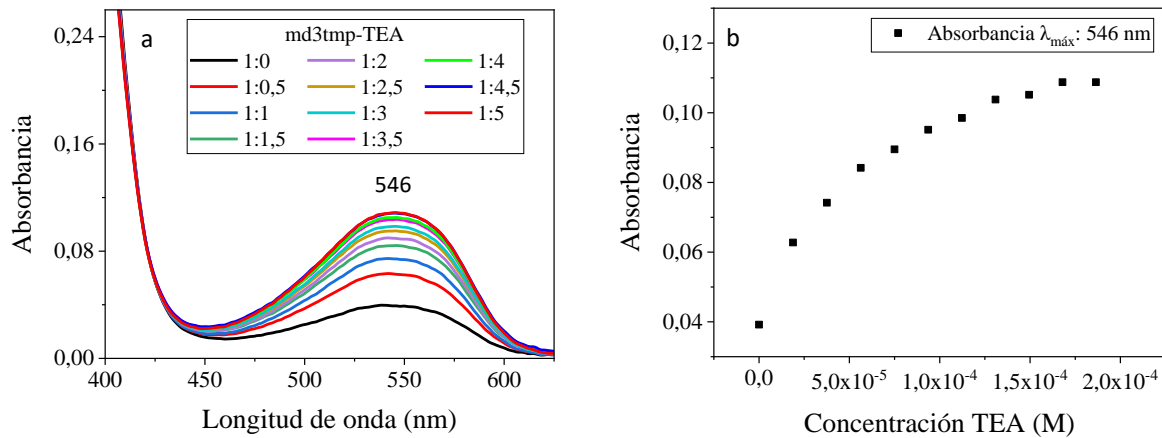
fenoles es del orden de 10, se infiere que la concentración de la especie desprotonada es baja. Tomando en consideración el equilibrio propuesto, no se puede calcular el coeficiente de absorptividad molar de la banda en 546 nm usando los valores concentración analítica del ligando md3tmp de la figura 32 b, dado que este sistema no sigue la Ley de Lambert-Beer como se aprecia en la gráfica de absorbancia versus concentración analítica del ligando (ver figura A25 del anexo). Esto se puede explicar, dado que el ligando md3tmp establece un equilibrio ácido base.



Por otra parte, se observa que al utilizar metanol como solvente (figura 32 c) a medida que se incrementa la concentración analítica del ligando md3tmp aparece un hombro en la zona de 440 a 500 nm, que correspondería a la absorción de la especie protonada del ligando. Sin embargo, a medida que disminuye la concentración analítica del ligando en metanol, no se observa la banda de absorción en 546 nm. Šimková y colaboradores ⁹⁰ postuló que utilizar solventes protofílicos como el DMSO en en análisis UV-Vis del 2,2-dinitroeteno-1,1-diamina (FOX-7) favorece la formación de la especie aniónica del tipo zwitterion del FOX-7, debido a que este tipo de solventes protofílicos tienen la capacidad de formar enlaces de hidrógeno con las diaaminas. Para el sistema en estudio, se puede asumir que la formación de enlaces de hidrógeno entre el fenol y el DMSO debilitaría la fuerza de enlace O-H, favoreciendo su desprotonación. Por lo tanto, se puede concluir que en metanol no se estaría favoreciendo este tipo de interacción y el equilibrio ácido base del ligando md3tmp en metanol estaría favorecido hacia la forma protonada.

Con el objetivo de desplazar el equilibrio hacia la formación de la especie desprotonada del ligando md3tmp (grupo fenoxo), se realizó el análisis de absorción UV-Vis de una solución diluida del ligando en DMSO, con diferentes proporciones de TEA como agente desprotonante.





TEA · 10 ⁴ (M)	md3tmp-TEA	Absorbancia
0	1:0	0,039
0,19	1:0,5	0,063
0,38	1:1	0,074
0,56	1:1,5	0,084
0,75	1:2	0,089
0,94	1:2,5	0,095
1,1	1:3	0,099
1,3	1:3,5	0,104
1,5	1:4	0,105
1,7	1:4,5	0,109
1,9	1:5	0,109

Figura 33. Esquema de la desprotonación y análisis UV-Vis del ligando md3tmp $3,8 \cdot 10^{-5}$ M con diferentes proporciones de TEA. (a). Espectro de absorción UV-Vis en DMSO. (b). Gráfica absorbancia de $\lambda_{\text{máx}} = 546$ nm versus concentración TEA. (c). Tabla de datos.

A medida que se incrementa la proporción de TEA, también incrementa la absorbancia de la banda en 546 nm (figura 33 a). Así, se comprueba que la absorción a 546 nm (figura 32 a) corresponde a la especie desprotonada del ligando md3tmp. Además, cuando se llega a las proporciones de 1:4,5 y 1:5 de ligando md3tmp-TEA la absorbancia alcanza un valor asintótico de 0,109, indicando que en este punto se desplazó el equilibrio hacia la forma fenoxo y la especie mayoritaria que permanece en solución es la especie desprotonada del ligando. Por lo tanto, tomando en cuenta este valor de absorbancia y la concentración analítica inicial del ligando, se estimó un valor de $\epsilon_{546} = 2,9 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para el coeficiente de absorptividad molar de la banda en 546 nm.

Por otro lado, con el objetivo de estudiar el origen de las bandas de absorción del ligando md3tmp, se realizó el análisis de absorción UV-Vis de los precursores dialdehído y 3-amino-1,2,4-triazol.

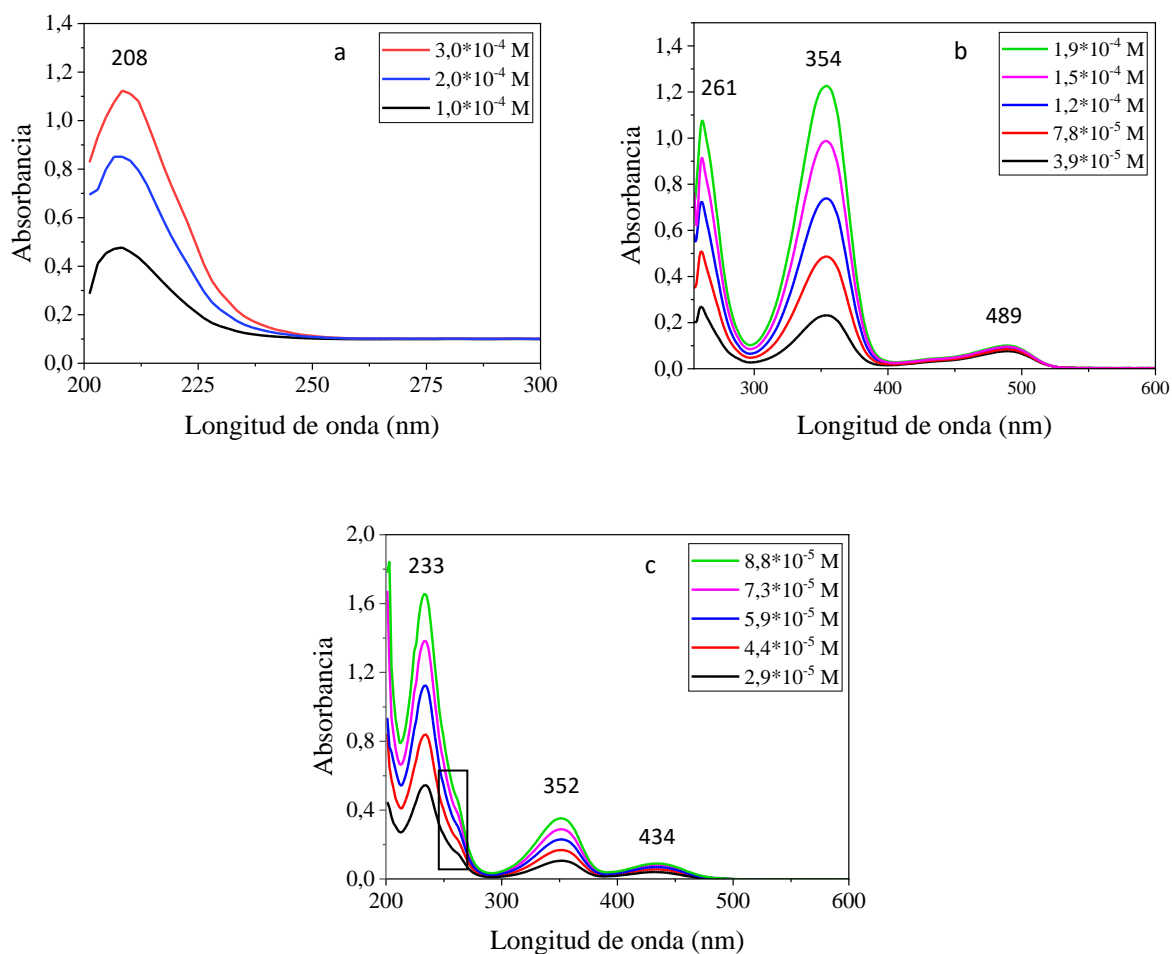


Figura 34. Espectro absorción UV-Vis. (a). 3-amino-1,2,4-triazol en metanol. (b). Dialdehído en DMSO. (c). Dialdehído en metanol.

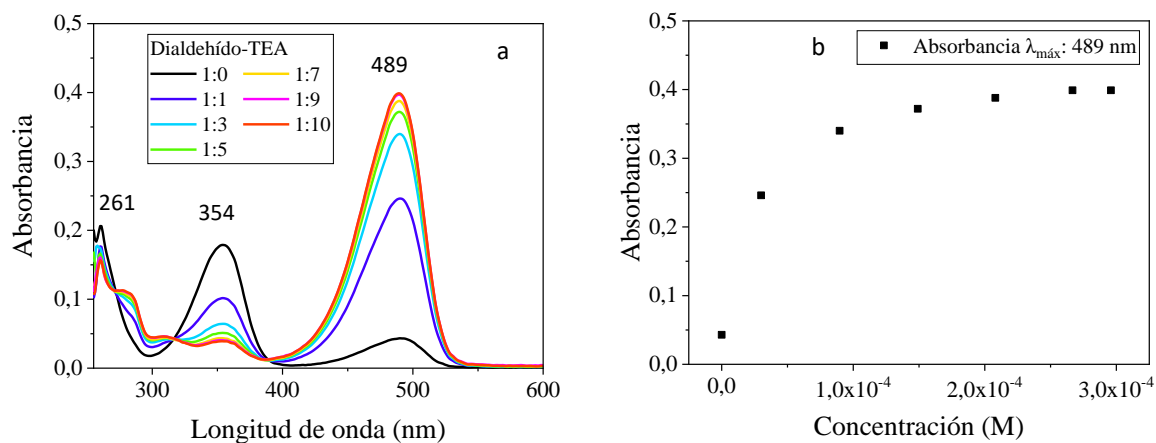
Para el precursor 3-amino-1,2,4-triazol en metanol (figura 34 a) se aprecia una banda de máxima absorción en 208 nm con un coeficiente de absortividad molar de $\epsilon_{208} = 3,6 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (ver figura A26 del anexo). Esta transición corresponde en energía a una transición tipo π a π^* ⁴⁶.

Para el precursor dialdehído en DMSO (figura 34 b) se pueden apreciar tres bandas en 261, 354 y 489 nm, con un coeficiente de absortividad molar de $\epsilon_{261} = 5,8 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y $\epsilon_{354} = 6,5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (ver figuras A27 y A28 del anexo). Para la banda en 489 nm no fue posible calcular un coeficiente de absortividad molar utilizando los valores de concentración analítica del dialdehído de

la figura 34 b, ya que la absorbancia de esta banda no sigue la Ley de Lambert-Beer (ver figura A29 del anexo). Esto puede ser ocasionado porque esta banda de absorción estaría relacionada a la especie desprotonada de muy baja concentración en un equilibrio ácido base del grupo fenol. Por su parte, en el análisis UV-Vis del precursor dialdehído en metanol (figura 34 c) se pueden apreciar tres bandas en 233, 352 y 434 nm. Las bandas en 233 y 352 nm tienen un coeficiente de absorptividad molar de $\epsilon_{233} = 22 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y $\epsilon_{352} = 4,5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (ver figuras A30 y A31 del anexo). Nótese que en el espectro UV-Vis en metanol (figura 34 c) se alcanza a percibir un hombro en la zona de 260 nm aproximadamente, y esta banda se observa de forma bastante clara en 261 nm en el espectro UV-Vis en DMSO (figura 34 b).

Para el precursor dialdehído, las transiciones electrónicas de las bandas observadas en DMSO en 261 y 354 nm, y las transiciones observadas en 233 y 352 nm en metanol, corresponden en energía a transiciones del tipo π a π^* . Por su parte, la transición electrónica de la banda observada en 489 nm en DMSO y 434 nm en metanol corresponde en energía a una transición del tipo n a π^* ⁴⁶, las cuales tienen la particularidad de presentar un desplazamiento hipsocrómico (hacia el azul) a medida que se incrementa la polaridad del solvente.

Como la banda en 489 nm puede estar asociada a un equilibrio ácido base del grupo fenol, se realizó el análisis de absorción UV-Vis del precursor dialdehído con diferentes proporciones de TEA.



TEA · 10 ⁴ (M)	md3tmp-TEA	Absorbancia
0	1:0	0,043
0,30	1:1	0,246
0,90	1:3	0,340
1,5	1:5	0,372
2,1	1:7	0,388
2,7	1:9	0,399
3,0	1:10	0,399

Figura 35. Análisis UV-Vis del precursor dialdehído $3,0 \cdot 10^{-5}$ M con diferentes proporciones de TEA.

(a). Espectro de absorción UV-Vis en DMSO. (b). Gráfica absorbancia de $\lambda_{\text{máx}} = 489$ nm versus concentración TEA. (c). Tabla de datos.

A medida que se incrementa la proporción de TEA se observa que se incrementa la absorbancia de la banda en 489 nm (figura 35 a), indicando que esta banda correspondería a una absorción de la especie desprotonada del precursor dialdehído. También aparecen de forma progresiva dos hombros en la zona de 275 a 290 nm y 300 a 315 nm. Se observa que al llegar a proporciones de 1:9 y 1:10 de dialdehído-TEA la absorbancia alcanza un valor asintótico de 0,399, indicando que el equilibrio se desplazó hacia la forma desprotonada del dialdehído. Por lo tanto, tomando en cuenta este valor de absorbancia y la concentración analítica inicial del dialdehído, fue posible calcular el coeficiente de absorptividad molar de la banda en 489 nm, el cual tiene un valor de $\epsilon_{489} = 13 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Por su parte, las bandas de absorción en 261 y 354 nm disminuyen su absorbancia a medida que incrementa la proporción de TEA, indicando que corresponden a absorciones electrónicas de la forma protonada del dialdehído.

Al comparar el espectro de absorción UV-Vis del ligando md3tmp con el del precursor dialdehído, en general se puede notar un corrimiento hacia el rojo en el espectro del ligando md3tmp.

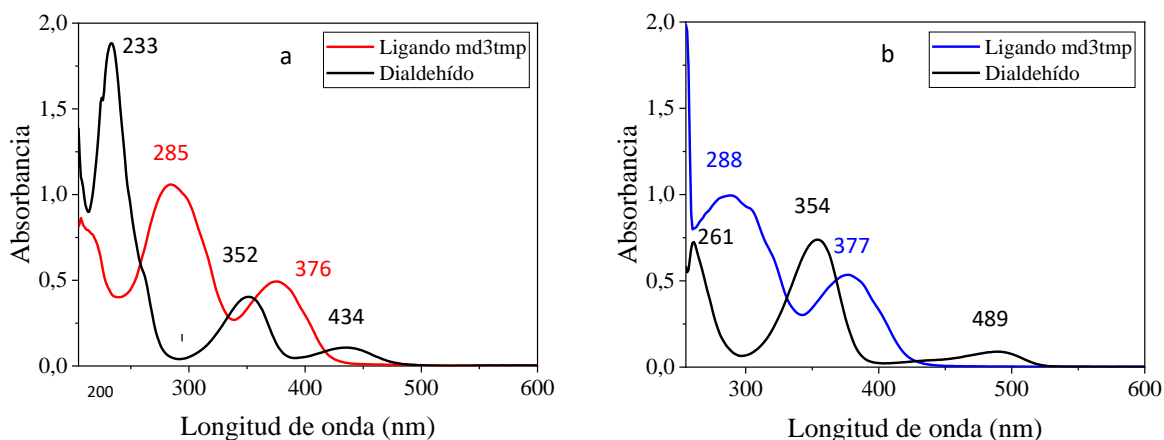


Figura 36. Corrimiento batocrómico del espectro del ligando md3tmp en comparación con el del precursor dialdehído. (a). En metanol. (b). En DMSO.

Este corrimiento batocrómico puede ser ocasionado por la gran conjugación π que se introduce en la estructura del ligando en comparación con la del dialdehído, gracias a la unión de los dos sustituyentes triazol a través de grupos imino ⁹¹. En este caso, los dos sustituyentes triazol estarían actuando como grupos auxocromos, porque al unirse al cromóforo, en este caso el dialdehído, producen una extensión del sistema conjugado por resonancia, aumentando las longitudes de onda de absorción en el ligando md3tmp.

A continuación, se presenta una tabla resumen de las longitudes de onda de máxima absorción junto con sus correspondientes coeficientes de absortividad molar, y la asignación al tipo de transición electrónica a la que corresponden.

Tabla 8. Bandas de máxima absorción en los espectros UV-Vis para los precursores dialdehído y 3-amino-1,2,4-triazol, y para el ligando md3tmp.

Compuesto	Análisis UV-Vis en DMSO		Análisis UV-Vis en metanol		Tipo de transición
	Longitud de onda máxima $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Absortividad molar $\epsilon_{\lambda} \cdot 10^{-3} (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	Longitud de onda máxima $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Absortividad molar $\epsilon_{\lambda} \cdot 10^{-3} (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	
3-amino-1-2-4-triazol	*	*	208	3,6	π a π^*
Dialdehído	261	5,8	233	22	
	354	6,5	352	4,5	
	489	13 (fenoxo)**	434	-	n a π^*
Ligando md3tmp	288	21	285	23	π a π^*
	377	11	376	11	
	450-510	hombro (fenol)	440-500	hombro (fenol)	n a π^*
	546	2,9 (fenoxo)**	-	-	

*No se pudo medir el espectro a energías altas en DMSO por no ser transparente en esa zona del espectro UV.

** Coeficiente calculado con la concentración analítica y absorbancia asintótica al adicionar TEA.

Espectroscopia UV-Visible en sólido

A continuación, se presenta el espectro de absorción UV-Vis en sólido del ligando md3tmp.

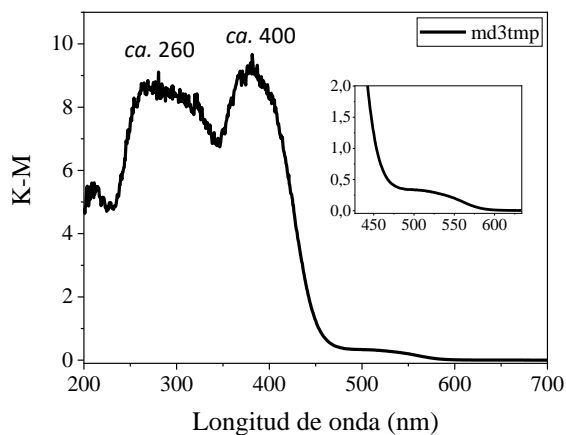


Figura 37. Espectro de absorción UV-Vis del ligando md3tmp en sólido.

Se observa una banda *ca.* 260 nm que correspondería a una envolvente de transiciones π a π^* , y una banda ancha *ca.* 400 nm, la cual también es una envolvente de varias absorciones que corresponderían a transiciones del tipo π a π^* y n a π^* . Además, se ve la presencia de una absorción en la zona entre 450 a 600 nm. Como se concluyó en los análisis de absorción UV-Vis en solución, esta absorción en 546 nm corresponde a la especie desprotonada del ligando md3tmp (figura 33). Su presencia en estado sólido se puede relacionar a la existencia de un zwitterión entre el nitrógeno imínico y el hidrógeno del grupo fenol.

Los análisis $^1\text{H-RMN}$ evidenciaron que el hidrógeno del fenol debe estar estéricamente cerca al nitrógeno del grupo imino, produciendo una interacción por enlace de hidrógeno (figura 13). Por otra parte, el análisis UV-Vis permite confirmar que el ligando md3tmp en su estado sólido se encuentra en forma de zwitterión, demostrando que la fuerza que tiene el enlace entre el nitrógeno del grupo imino y el hidrógeno es tal, que logra la desprotonación del grupo fenol.

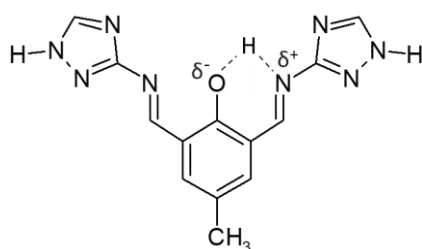


Figura 38. Ligando md3tmp en forma de zwitterión.

La capacidad de estructuras tipo base de Schiff, que además contienen un fenol, para formar un zwitterión ya ha sido reportada. Spodine y colaboradores ⁹² informó la obtención de una estructura zwitterión, en un complejo con centro de lantano, sintetizado a partir de una reacción “*template*” con 2,6-diformil-p-cresol y 1,3-diamino-2-hidroxiopropano en presencia de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, sin adición de base. En este caso, los análisis de $^1\text{H-RMN}$ y difracción de rayos -X permitieron comprobar que tanto en solución como en sólido el complejo macrocíclico presentaba el mismo patrón de coordinación, en donde los dos hidrógenos de los grupos fenol estaban enlazados al nitrógeno imínico de la base de Schiff, dejando al fenol en su forma fenoxo enlazado al centro de lantano, y al grupo imino con una carga positiva dentro del macrociclo.

7.2. Estudios de fotoluminiscencia del ligando md3tmp

Fotoluminiscencia en solución de DMSO

Como se demostró en el apartado 5.1. (5.1. Análisis por espectroscopia UV-Visible del ligando md3tmp), el ligando md3tmp presenta un equilibrio ácido-base en solución de DMSO, el cual depende de la concentración de la siguiente manera: a concentraciones bajas (del orden de 10^{-5} a 10^{-6} M), el ligando en DMSO se encuentra principalmente en su forma desprotonada, y a concentraciones más altas (del orden de 10^{-4} M) se encuentra principalmente en su forma protonada. Por lo anterior, para los análisis de luminiscencia del ligando se tomaron mediciones del ligando en solución DMSO en su forma desprotonada a una concentración a $1,07 \cdot 10^{-5}$ M, por ser la forma en que se encuentra en los complejos con Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} .

Ligando md3tmp en su forma desprotonada

A continuación, se presenta el estudio óptico del ligando md3tmp en solución de DMSO en su forma desprotonada.

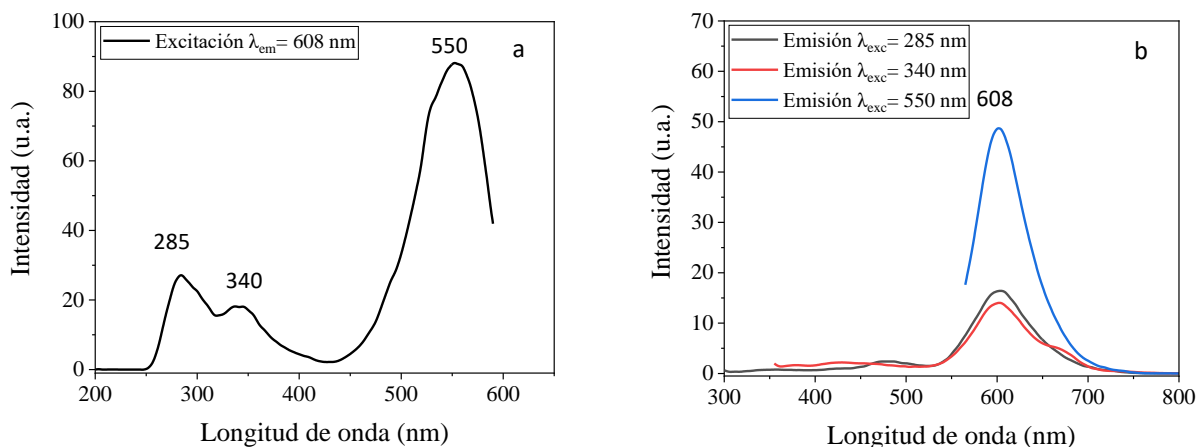


Figura 39. Espectros de excitación y emisión en solución del ligando md3tmp desprotonado ($1,07 \cdot 10^{-5}$ M en DMSO). (a). Espectro de excitación a $\lambda_{em} = 608$ nm (b). Espectros de emisión a $\lambda_{exc} = 285, 340$ y 550 nm. (slit exc/em 15/20 nm, 200 nm/min, atenuador de emisión al 1%).

El espectro de excitación fue monitoreado a $\lambda_{em} = 608$ nm (figura 39 a), por ser la banda de emisión principal del ligando en su forma desprotonada (figura 39 b), la cual corresponde a una emisión en el rango del color naranja. El espectro de excitación muestra que esta emisión en 608 nm es producto

de absorciones de energía con máximos en 285, 340 y 550 nm, siendo la absorción de menor energía (550 nm) la más intensa, que consecuentemente produce la emisión en 608 nm más intensa.

Así, la emisión en el rango del color naranja que presenta el ligando md3tmp en su forma desprotonada es asociada a la absorción de longitudes de onda de baja energía. Esta absorción de longitudes de onda de baja energía puede ser producto de la elevada conjugación que tiene la estructura molecular del ligando.

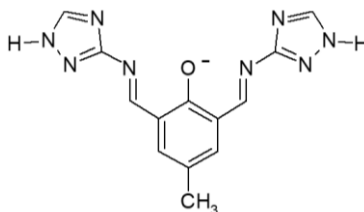


Figura 40. Estructura molecular del ligando md3tmp en su forma desprotonada.

Como se observa en la figura 40, la elevada conjugación de la estructura está estrechamente relacionada con los enlaces tipo imino que tiene la molécula fenólica junto a los sustituyentes triazol.

Fotoluminiscencia en sólido

A continuación, se presentan los estudios de fotoluminiscencia en sólido del ligando md3tmp.

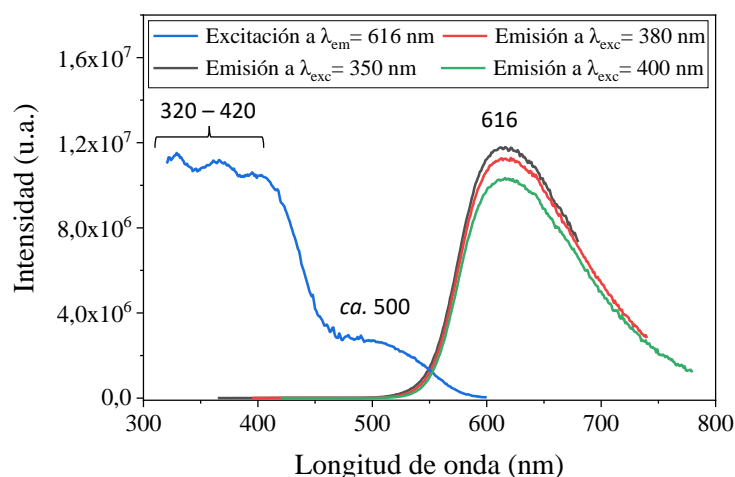


Figura 41. Espectros de excitación y emisión en sólido del ligando md3tmp sin desprotonar con lámpara de luz continua (slit exc/em 2/2 nm, incremento 1 nm, tiempo de integración 0,2 s).

Al excitar con longitudes de onda de 350, 380 y 400 nm se observa una banda en 616 nm. El espectro de excitación cuando se monitorea la emisión en 616 nm presenta máximos de absorción en la zona entre 320 a 420 nm y *ca.* 500 nm (hombro).

Con el objetivo de determinar si la banda en 616 nm corresponde al estado triplete excitado del ligando md3tmp sin desprotonar, se llevaron a cabo estudios de fosforescencia.

Como es bien sabido, luego de un proceso de absorción de energía de un compuesto orgánico, la fluorescencia corresponde a una relajación electrónica radiativa desde un estado singlete excitado hacia el estado singlete fundamental del compuesto orgánico. Dado que ocurre entre dos estados singletes, esta relajación electrónica no está prohibida por la regla del spin, y se produce entre 10^{-10} a 10^{-7} s a continuación de la absorción ⁴⁶. No obstante, el fenómeno de la fosforescencia ocurre cuando un electrón en un estado singlete excitado eventualmente cambia de spin y mediante un proceso denominado cruce entre sistemas se sitúa en un estado triplete excitado, desde donde puede relajarse radiativamente hasta el estado singlete fundamental, cambiando nuevamente a su spin original, lo que le tomará mayor tiempo en ocurrir (entre 10^{-6} a 10 s a continuación de la absorción ⁴⁶). Lo anterior implica que una emisión fosforescente puede percibirse bastante tiempo después de que ocurra el proceso de absorción, mientras que una emisión fluorescente no. Gracias a esta diferencia de tiempo, es posible discernir estados tripletes de estados singletes en los espectros de emisión. Para esto, se realizan análisis de fosforescencia tomando espectros de emisión en diferentes tiempos de detección a baja temperatura (figura 42).

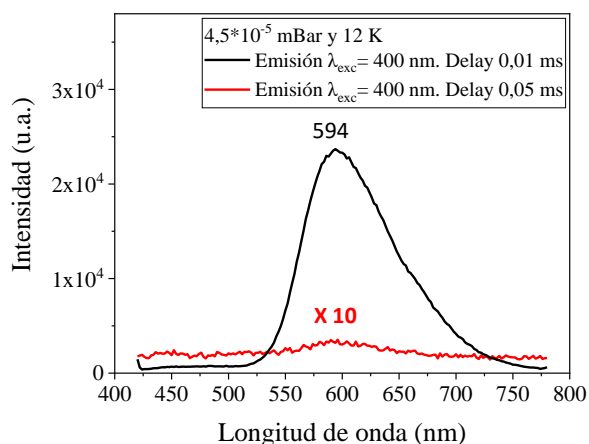


Figura 42. Espectro de emisión en sólido del ligando md3tmp sin desprotonar con lámpara de luz pulsada a $4,5 \cdot 10^{-5}$ mBar y 12 K. (slit exc/em 7/7 nm, incremento 2 nm).

Se observa en los estudios con lámpara de luz pulsada excitando a 400 nm (figura 42) que el máximo de emisión del ligando md3tmp sin desprotonar aparece en 594 nm, presentando un corrimiento hipsocrómico (a mayor energía o menor longitud de onda) con respecto al máximo de emisión hallado en los estudios realizados con lámpara de luz continua (616 nm, figura 41). Además, se observa que al excitar en 400 nm y realizar la detección a mayor tiempo (“*delay*” de 0,05 ms) la emisión en 594 nm se detecta, aunque mucho menos intensa debido a la disminución de la población del estado excitado (figura 42 espectro rojo). Dado que la emisión sí se detecta, se puede concluir que el estado triplete excitado del ligando md3tmp sin desprotonar correspondería a la banda en 594 nm (16835 cm^{-1}).

Teniendo los estudios ópticos del ligando md3tmp, a continuación, se presentan los estudios ópticos correspondientes al ligando LMeTr.

7.3. Análisis por espectroscopia UV-Visible del ligando LMeTr

Espectroscopia UV-Visible en solución de DMSO

A continuación, se presenta el espectro en solución de DMSO del ligando LMeTr sin desprotonar.

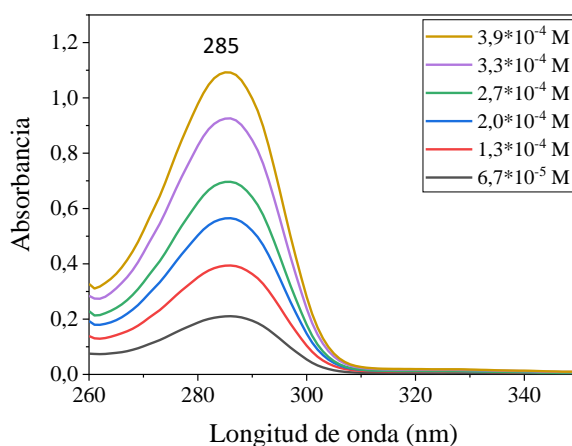


Figura 43. Espectro absorción UV-Vis del ligando LMeTr sin desprotonar en DMSO.

En el espectro UV-Vis del ligando LMeTr se observa una banda de absorción asimétrica con máximo en 285 nm, con un coeficiente de absortividad molar de $\epsilon_{285} = 2,8 \cdot 10^3\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ (ver figura A32 del anexo), la cual correspondería a una transición π a π^* .

El espectro del precursor 1,2,4-triazol del ligando LMeTr no registró en este rango bandas de absorción en metanol, dado que su absorción está por debajo del rango de medición del equipo (200 nm).

Espectroscopia UV-Visible en sólido

A continuación, se presenta el espectro de absorción UV-Vis en sólido del ligando LMeTr sin desprotonar.

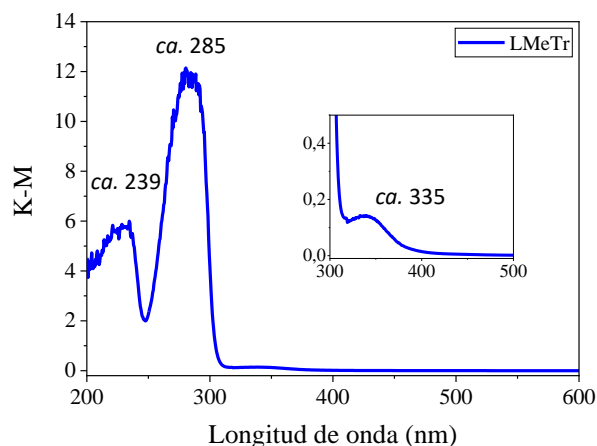


Figura 44. Espectro de absorción UV-Vis del ligando LMeTr sin desprotonar en sólido.

En el espectro registrado en fase sólida se observan bandas *ca.* 239, 285 y 335 nm, que por su forma corresponderían a una envolvente de varias absorciones. La banda de mayor energía en 239 nm que se observa en el espectro del ligando sin desprotonar en fase sólida no se puede registrar en solución por el hecho de que el DMSO presenta absorción de energía a longitudes de onda menores de 260 nm.

7.4. Estudios de fotoluminiscencia del ligando LMeTr

Fotoluminiscencia en solución en DMSO

A continuación, se presentan los estudios de luminiscencia en solución DMSO para el ligando LMeTr sin desprotonar.

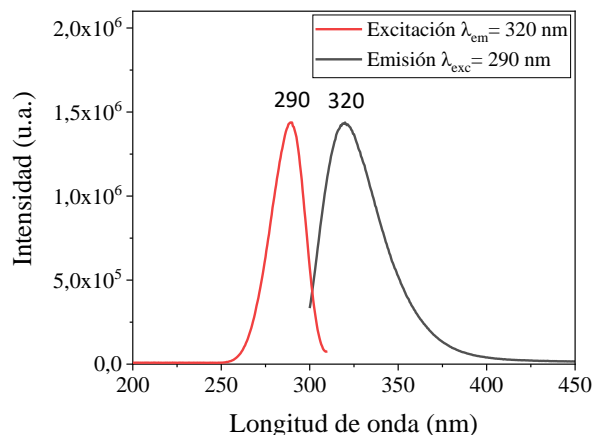


Figura 45. Espectros excitación y emisión en DMSO del ligando LMeTr sin desprotonar ($1,1 \cdot 10^{-4}$ M). (slit exc/em 7,5/11 nm, incremento 1 nm, tiempo de integración 0,2 s).

El espectro de excitación del ligando LMeTr muestra una única banda de absorción con máximo en 290 nm, y tal energía de absorción produce una sola emisión asimétrica con máximo en 320 nm.

Fotoluminiscencia en sólido

A continuación, se presentan los estudios de luminiscencia en estado sólido para el ligando LMeTr sin desprotonar.

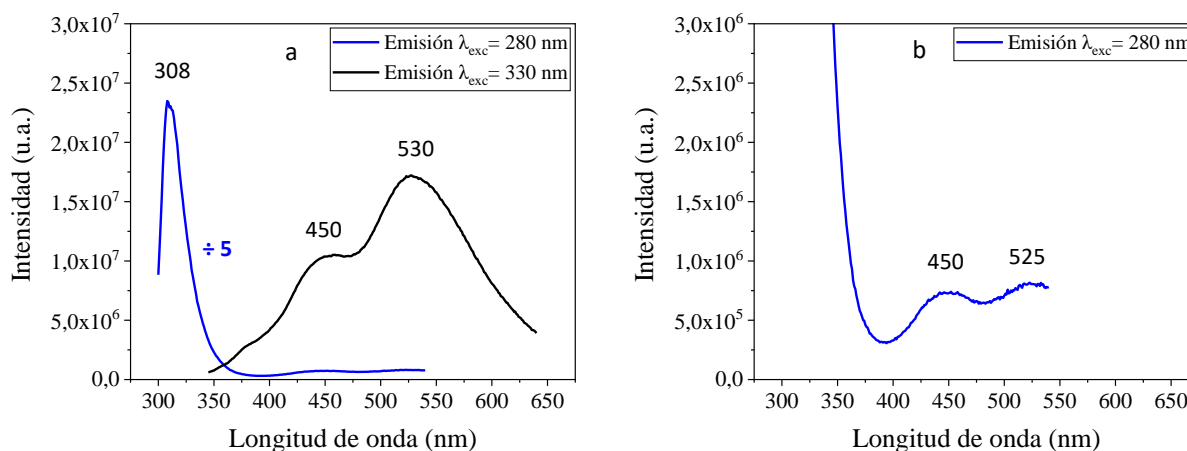


Figura 46. Espectros de emisión en sólido a diferentes longitudes de onda de excitación del ligando LMeTr sin desprotonar con lámpara de luz continua. (a). A escala en un rango de longitudes de onda 300 a 650 nm. (b). Ampliado en un rango de longitudes de onda de 400 a 550 nm. (slit exc/em 2/2 nm, incremento 1 nm, tiempo de integración 0,2 s)

Se aprecia que, en los estudios de luminiscencia en sólido, al excitar con $\lambda_{exc}= 280$ nm se observa una banda de emisión intensa con máximo en 308 nm (figura 46 a) y dos bandas de menor intensidad en 450 y 525 nm (figura 46 b). Además, cuando se excita con una longitud de onda de menor energía $\lambda_{exc}= 330$ nm se logran observar solamente estas dos últimas señales en 450 y 530 nm, pero con mayor intensidad.

Con el objetivo de identificar cuáles de las bandas de emisión del ligando LMeTr sin desprotonar corresponden los estados singlete y triplete, se realizó el correspondiente estudio de fosforescencia a bajas temperaturas (figura 47).

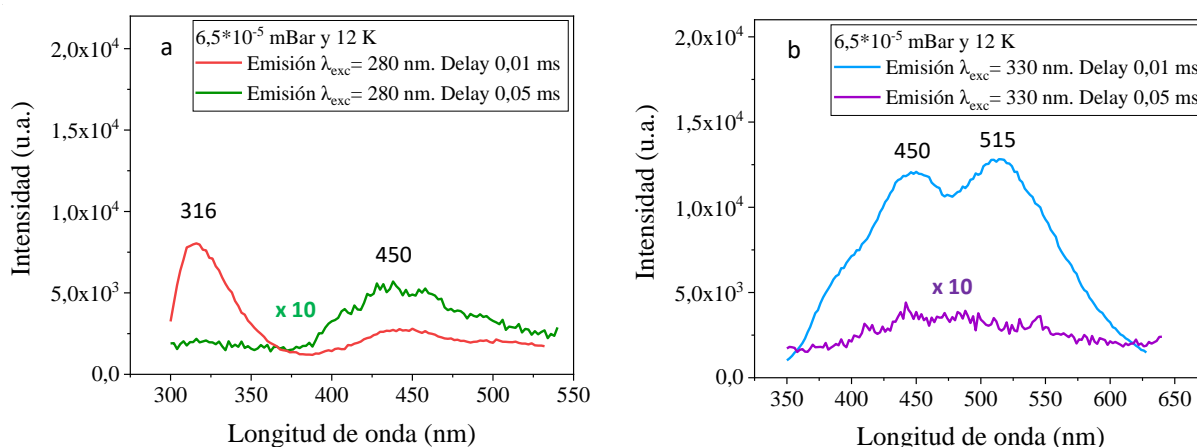


Figura 47. Espectros de emisión en sólido del ligando LMeTr sin desprotonar con lámpara de luz pulsada a $6,5 \cdot 10^{-5}$ mBar y 12 K. (a). A $\lambda_{exc}= 280$ nm. (b). A $\lambda_{exc}= 330$ nm. (slit exc/em 6/6 nm, incremento 2 nm).

Los espectros de emisión registrados a baja temperatura revelan que se deben analizar tres bandas; la banda en 316 nm es producida al excitar con una alta energía ($\lambda_{exc}= 280$ nm) y correspondería al estado singlete excitado del ligando LMeTr sin desprotonar, mientras que las otras dos bandas en 450 y 515 nm corresponderían estados tripletes.

Cuando se excita a 280 nm (figura 47 a) se observa claramente que al realizar la detección con “delay” de 0,05 ms (espectro verde, espectro multiplicado 10 veces) la banda en 316 nm desaparece, confirmando que se trata de una banda de emisión desde un estado singlete excitado, ya que su tiempo de vida (fluorescencia) es muy corto en comparación con estados tripletes excitados (fosforescencia). Por su parte, la banda en 450 nm se detecta con ambos “delay” (0,01 y 0,05 ms), lo cual confirma que corresponde a un estado triplete excitado del ligando.

Por otro lado, cuando se excita a 330 nm (figura 47 b) y se realiza la detección con “*delay*” 0,05 ms (espectro morado, espectro multiplicado 10 veces) se observa que existe una banda ancha no simétrica en el rango de 400 a 550 nm, la cual contiene a las absorciones con máximo en 450 y 515 nm que se observan al tomar la medición con “*delay*” 0,01 ms (espectro azul), evidenciando que se trata de dos estados tripletes del ligando LMeTr.

Para todas las mediciones con “*delay*” mayor (0,05 ms) se observa que las bandas triplete en 450 y 515 nm aunque no desaparecen, su intensidad sí disminuye, debido a que la población electrónica en los estados tripletes excitados disminuye con el tiempo.

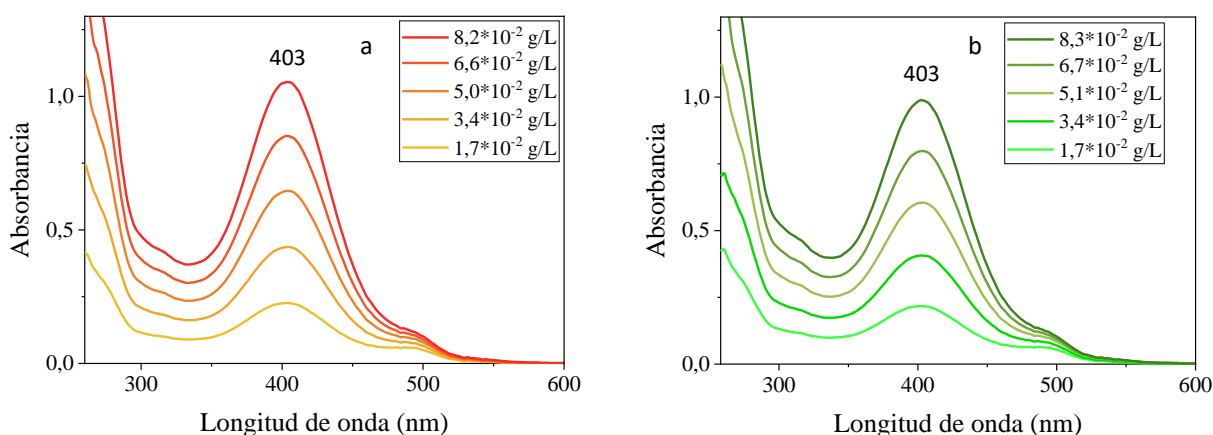
Por lo tanto, se puede establecer que el estado singlete del ligando LMeTr sin desprotonar tiene una energía de 31646 cm^{-1} (316 nm), y los estados tripletes detectados tienen energías de 22222 cm^{-1} (450 nm) y 19417 cm^{-1} (515 nm).

Hasta este punto, se ha presentado toda la caracterización óptica de los ligandos md3tmp y LMeTr. Por lo tanto, a continuación se presenta la caracterización óptica de los complejos de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} con el ligando md3tmp desprotonado.

7.5. Análisis por espectroscopia UV-Visible de los complejos de europio(III), terbio(III) e itrio(III) con el ligando md3tmp desprotonado

Espectroscopia UV-Visible en solución de DMSO

A continuación, se presentan los espectros UV-Vis de los complejos Eu^{III} -md3tmp, Tb^{III} -md3tmp e Y^{III} -md3tmp.



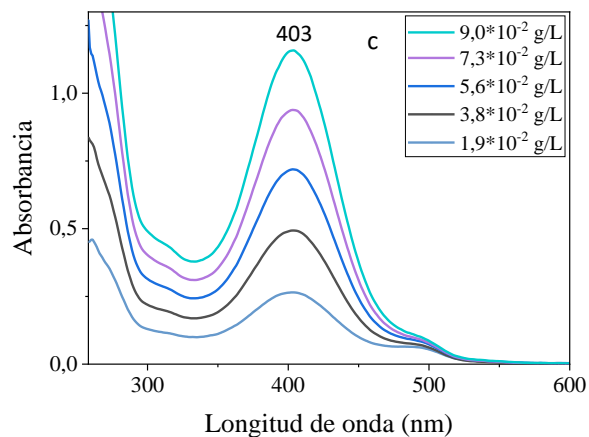


Figura 48. Espectro absorción UV-Vis en DMSO.
 (a). Eu^{III} -md3tmp. (b). Tb^{III} -md3tmp. (c). Y^{III} -md3tmp.

Los tres complejos tienen exactamente el mismo perfil espectral UV-Vis, una banda en 403 nm y un hombro en la zona de 480 a 520 nm. Esta última absorción correspondería en energía a una transición tipo $n \rightarrow \pi^*$ (ver numeral 10 del anexo).

Espectroscopia UV-Visible en sólido

Además, el espectro UV-Vis de los tres complejos en sólido también presenta perfiles de absorción muy similares (figura 49).

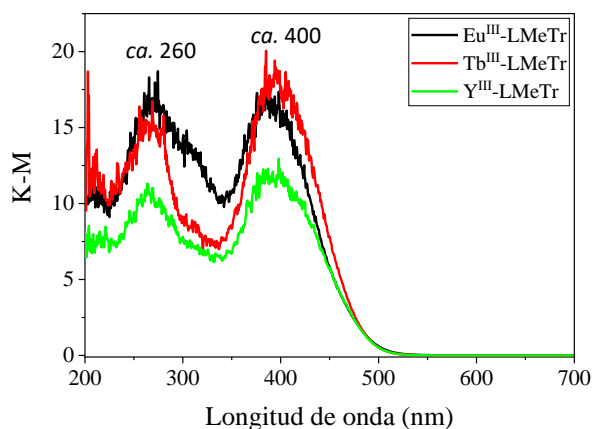


Figura 49. Espectro absorción UV-Vis en sólido de los complejos Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} con el ligando md3tmp desprotonado.

Los espectros de los tres complejos tienen bandas *ca.* 260 nm y una banda ancha con máximo *ca.* 400 nm que se extiende hasta los 550 nm aproximadamente, Estas bandas corresponden a las absorciones identificadas en solución (figura 48). La banda *ca.* 260 nm no se identifica en solución ya que el solvente utilizado (DMSO) absorbe bajo 260 nm. Además, como el espectro de absorción en sólido es muy similar para todos los complejos, se realizó una comparación entre el espectro del complejo de Eu^{III} -md3tmp y del ligando md3tmp.

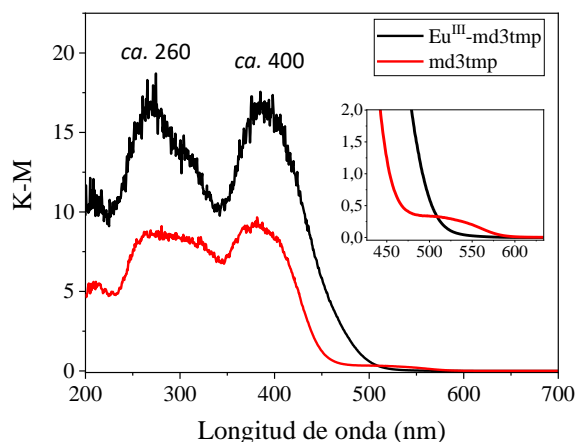


Figura 50. Espectro absorción UV-Vis de Eu^{III} -md3tmp y el ligando md3tmp en sólido.

En la figura 50 se observa que el espectro de absorción del complejo de Eu^{III} tiene su origen en el espectro del ligando md3tmp. La absorción en el rango entre 450 y 600 nm del ligando md3tmp se relaciona con la absorción en 546 nm encontrada en los estudios en solución (figura 33) que corresponde a la forma desprotonada del ligando. Esta sería la forma en la que se encuentra el ligando md3tmp en los complejos. Lo anterior se puede confirmar al observar que la absorción del complejo de Eu^{III} se extiende hasta los 550 nm aproximadamente.

7.6. Estudios de fotoluminiscencia de los complejos de europio(III), terbio(III) e itrio(III) con el ligando md3tmp desprotonado

Fotoluminiscencia en solución de DMSO

Como se muestra a continuación, los perfiles de los espectros de los complejos de Eu^{III} y Tb^{III} con el ligando md3tmp desprotonado son similares a los del complejo de Y^{III} -md3tmp, el cual es el blanco óptico del presente estudio.

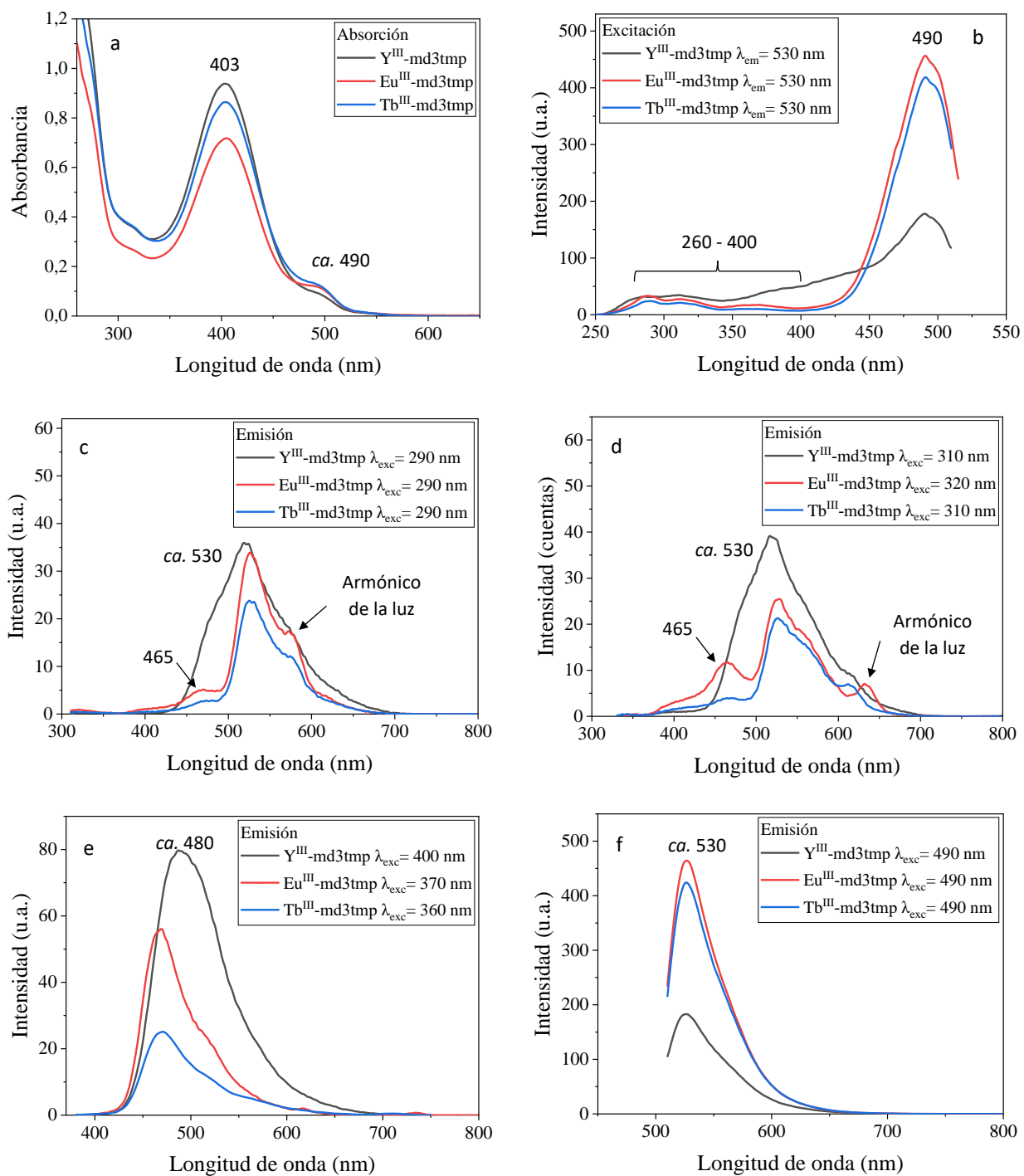


Figura 51. Espectros de absorción, excitación y emisión en DMSO de $\text{Eu}^{\text{III}}\text{-md3tmp}$ ($5,8 \cdot 10^{-2}$ g/L), $\text{Tb}^{\text{III}}\text{-md3tmp}$ ($7,8 \cdot 10^{-2}$ g/L) e $\text{Y}^{\text{III}}\text{-md3tmp}$ ($6,2 \cdot 10^{-2}$ g/L). Espectros de (a). Absorción. (b). Excitación a $\lambda_{\text{em}} = 530$ nm. (c). Emisión a $\lambda_{\text{exc}} = 290$ nm. (d) Emisión a $\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm para Y^{III} y Tb^{III} ; y $\lambda_{\text{exc}} = 320$ nm para Eu^{III} . (e). Emisión a $\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm para Y^{III} , $\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm para Eu^{III} y $\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm para Tb^{III} . (f). Emisión a $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm. (slit exc/em 10/10 nm, 200 nm/min, atenuador de emisión al 1%).

Los espectros de excitación fueron monitoreados a $\lambda_{em}= 530$ nm (figura 51 b) por ser la banda de emisión principal de todos los complejos (ver figuras 51 c,d y f); esta banda corresponde a una emisión en el rango del color verde. En los espectros de excitación a $\lambda_{em}= 530$ nm se pueden apreciar bandas de absorción débiles entre 260 y 400 nm, y una banda de absorción intensa en 490 nm, la cual también aparece como un hombro *ca.* 490 nm en los espectros de absorción (figura 51 a).

En los espectros de emisión de los complejos de Y^{III} , Eu^{III} y Tb^{III} con el ligando md3tmp desprotonado a longitudes de onda de excitación de 400, 370 y 360 nm respectivamente (figura 51 e) se observa una banda de emisión no simétrica con máximo *ca.* 480 nm, correspondiente al rango del color azul. Esta situación difiere de la tendencia de que la principal banda de emisión está *ca.* 530 nm. Lo anterior puede ser ocasionado por el hecho de que el ligando md3tmp en solución DMSO presenta un equilibrio en el cual coexisten la especie protonada y desprotonada del ligando, generando que el sistema tenga una respuesta de emisión diferente dependiendo de la longitud de onda con la que se excite. Estos cambios en la fluorescencia se han demostrado en otros sistemas moleculares que presentan equilibrios ácido base y del tipo zwitterión. Tal es el caso de la rodamina, la cual presenta dos equilibrios sensibles al pH; el primero entre su catión de ácido carboxílico que es fluorescente ($\lambda_{em}= 587$ nm) y su forma de lactona fluorescente, y también entre su forma de lactona no fluorescente y su zwitterion fluorescente ($\lambda_{em}= 565$ nm) ⁹³.

Por otro lado, se observa una diferencia en la emisión del ligando md3tmp desprotonado no coordinado en solución (figura 39) con respecto a la emisión que presenta el blanco óptico Y^{III} -md3tmp en solución (figura 51 c,d y f), ya que en el espectro del ligando ésta se observa en el rango del color naranja (608 nm) y en blanco óptico Y^{III} -md3tmp se observa principalmente en el rango del color verde (*ca.* 530 nm). Este corrimiento hipsocrómico se puede relacionar con la interacción del centro metálico que modifica la distribución de la nube electrónica del ligando incrementando la energía de su nivel emisor.

Por último, el hecho de que en solución los complejos Eu^{III} -md3tmp y Tb^{III} -md3tmp tengan perfiles de absorción, excitación y emisión similares al blanco óptico Y^{III} -md3tmp, indica que las bandas encontradas en solución para los complejos Eu^{III} -md3tmp y Tb^{III} -md3tmp corresponden únicamente a las energías de absorción y emisión del ligando, y que en solución no se observa ningún proceso de sensibilización por parte del ligando md3tmp desprotonado a los centros de Eu^{III} y Tb^{III} .

Fotoluminiscencia en sólido

A continuación, se presentan los análisis de fotoluminiscencia en sólido de los complejos de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} con el ligando md3tmp desprotonado.

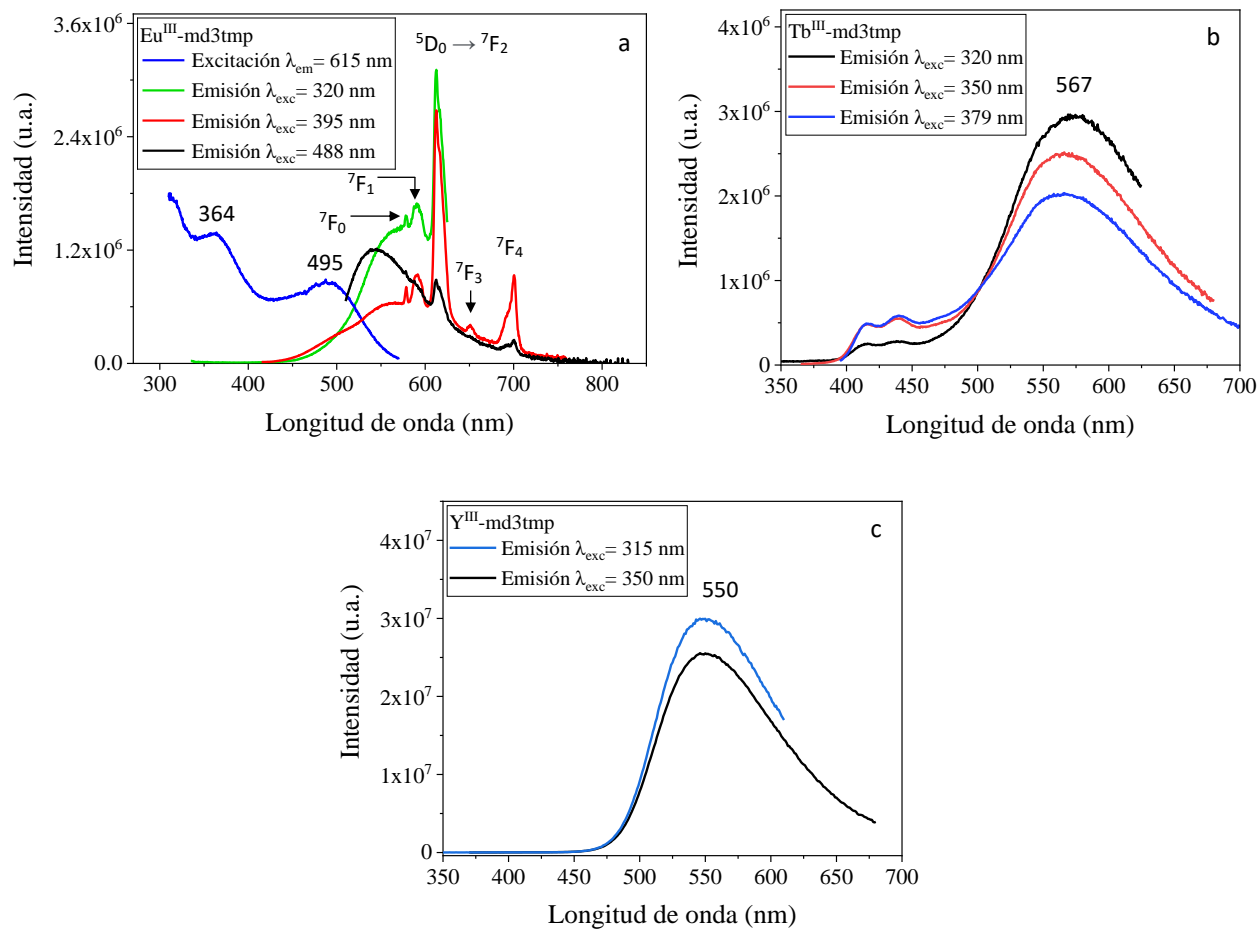


Figura 52. Espectros de excitación y emisión en sólido con lámpara de xenón de luz continua

(a). Eu^{III} -md3tmp. (b). Tb^{III} -md3tmp. (c). Y^{III} -md3tmp.

(slit exc/em 2/2 nm, incremento 0,5 nm, tiempo de integración 0,2 s).

Tabla 9. Transiciones observadas en el espectro de emisión en sólido del complejo de Eu^{III}-md3tmp.

Eu ^{III} -LMeTr	
Transición	Longitud de onda (nm)
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	579
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	591
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	615
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	650
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	694

En la figura 52 a se observa que al excitar el complejo Eu^{III}-md3tmp a $\lambda_{exc}= 320$ nm se detectan las señales de emisión características del centro Eu^{III} (tabla 9), indicando que existe un proceso de sensibilización en estado sólido. Esto se puede inferir ya que el espectro de Eu^{III}-md3tmp presenta bandas de absorción en el mismo rango que el ligando, similar a lo observado en su espectro de excitación.

Cuando se excita a 395 nm se está empleado energía para excitar directamente al centro Eu^{III} desde su nivel fundamental 7F_0 hasta el nivel 5L_6 ⁹⁴. Por lo tanto, la emisión que se observa no es únicamente producto de un proceso de sensibilización a través del ligando. Cuando se excita a $\lambda_{exc}= 488$ nm se observa principalmente emisión del ligando. Por otro lado, el hecho de que en el complejo Eu^{III}-md3tmp sí se observe un proceso de sensibilización en estado sólido (aunque ineficiente) y no en solución, se debe a que en solución DMSO el complejo puede tener procesos de desactivación vibracionales, debido al intercambio de moléculas de nitrato de la primera esfera de coordinación por moléculas de DMSO ⁹⁵ (primera esfera de coordinación propuesta en la figura 20), ya que los enlaces C-H del DMSO tienen una frecuencia vibracional de alta energía (3000 a 2850 cm^{-1}) comparada con la frecuencia vibracional de los enlaces N=O de los grupos nitrato (1550 a 1350 cm^{-1}) ⁴⁶. Por su parte, para el complejo de Tb^{III}-md3tmp no se observan emisiones del centro metálico.

Cabe destacar que el blanco óptico Y^{III}-md3tmp no presenta cambios en su espectro de emisión a las longitudes de onda analizadas.

En este sentido, con el objetivo de establecer los niveles de energía del sistema en estudio, a continuación, se presentan los estudios de fosforescencia del blanco óptico Y^{III}-md3tmp (figura 53).

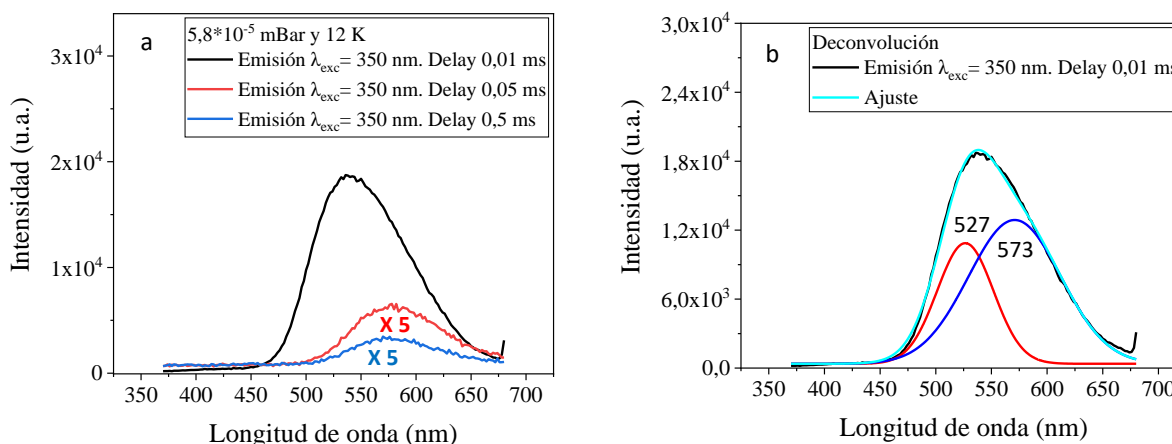


Figura 53. Espectros de emisión en sólido del complejo Y^{III}-md3tmp con lámpara de luz pulsada a $5,8 \cdot 10^{-5}$ mBar y 12 K. (a) Delay 0,01, 0,05 y 0,5 ms. (b) Deconvolución de la banda de emisión a $\lambda_{exc} = 350$ nm. Delay 0,01 ms. (slit exc/em 5/5 nm, incremento 2 nm).

El espectro del blanco óptico Y^{III}-md3tmp en los estudios con lámpara de luz pulsada excitando en 350 nm con menor “delay” (figura 53 a, espectro negro) muestra una sola banda asimétrica. Además, se observa que al realizar la detección a mayores “delay” (figura 53 a, espectros rojo y azul) una banda en 573 se detecta. Tomando en consideración lo anterior, se realizó la deconvolución de la banda registrada con un menor “delay” (figura 53 b), revelándose que está compuesta por dos bandas con máximo en 527 y 573 nm. Lo anterior estaría indicando que la banda con máximo en 527 nm (18975 cm^{-1}) correspondería al estado singlete del ligando, y que la banda en 573 nm (17452 cm^{-1}) que aún se observa a mayores tiempos de detección correspondería al estado triplete del ligando.

Tiempo de vida

A continuación, se presenta el análisis de tiempo de decaimiento a temperatura ambiente del complejo Eu^{III}-md3tmp obtenido monitoreando la banda de emisión de 615 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$).

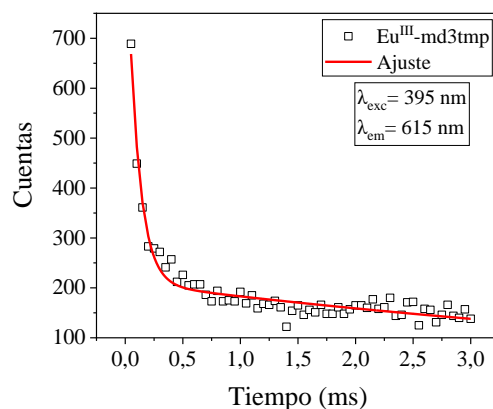


Figura 54. Curva de decaimiento radiativo del complejo Eu^{III}-md3tmp.

Los datos experimentales se ajustan a una ecuación biexponencial (ecuación 1), indicando que el decaimiento se produce mediante dos mecanismos.

$$I(t)/I_0 = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (1)$$

En la ecuación 1, τ_1 y τ_2 son los tiempos de decaimiento, los cuales son 0,097 y 7,09 ms respectivamente. Por su parte A_1 y A_2 corresponderían a las contribuciones de cada mecanismo que corresponden a 78,7% y 21,3% respectivamente. Las dos componentes exponenciales estarían indicando que no solamente se está presentando un proceso de decaimiento radiativo desde el nivel emisor del centro Eu^{III}, sino que un proceso de “*back energy transfer*” también está teniendo lugar en el sistema ⁹⁶. El proceso de “*back energy transfer*” se podría atribuir al proceso con menor tiempo de vida y mayor contribución (0,097 ms y 78,7%). Por otra parte, el proceso correspondiente a τ_2 de 7,09 ms sería el correspondiente al decaimiento radiativo. Estas asignaciones estarían indicando que el proceso “*back energy transfer*” está afectando en gran medida a la emisión del Eu^{III}.

Con respecto a trabajos en literatura sobre decaimientos radiativos de complejos de Eu^{III} con ligandos tipo base de Schiff que contienen triazoles, Vishwakarma y colaboradores ⁹⁷ informaron la síntesis y propiedades fotoluminiscentes de una serie de complejos de Eu^{III} del tipo [Eu(L)Cl(H₂O)₃] (como también de Tb^{III} [Tb(L)OAc(H₂O)₃]) (H₂L= ligando base de Schiff derivado de la condensación de 3-(fenil/ fenil sustituido)-4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazol con bencilo/diacetilo). Para el caso de esta familia de complejos de Eu^{III}, los decaimientos resultaron ser monoexponenciales, con valores de τ en el rango de 1,501 a 1,689 ms. Por lo tanto, se hace evidente que para la familia de complejos informados por Vishwakarma y colaboradores ⁹⁷ el proceso de

“back energy transfer” no es relevante. Aun así, los tiempos de vida de los decaimientos radiativos son menores que el correspondiente al complejo de Eu^{III} -md3tmp de la presente investigación.

Después de identificar los estados singlete y triplete del blanco óptico Y^{III} -md3tmp, y el proceso de “back energy transfer” que está teniendo lugar en el complejo de Eu^{III} , a continuación, se presenta el diagrama de niveles de energía de los complejos de Eu^{III} y Tb^{III} con el ligando md3tmp desprotonado.

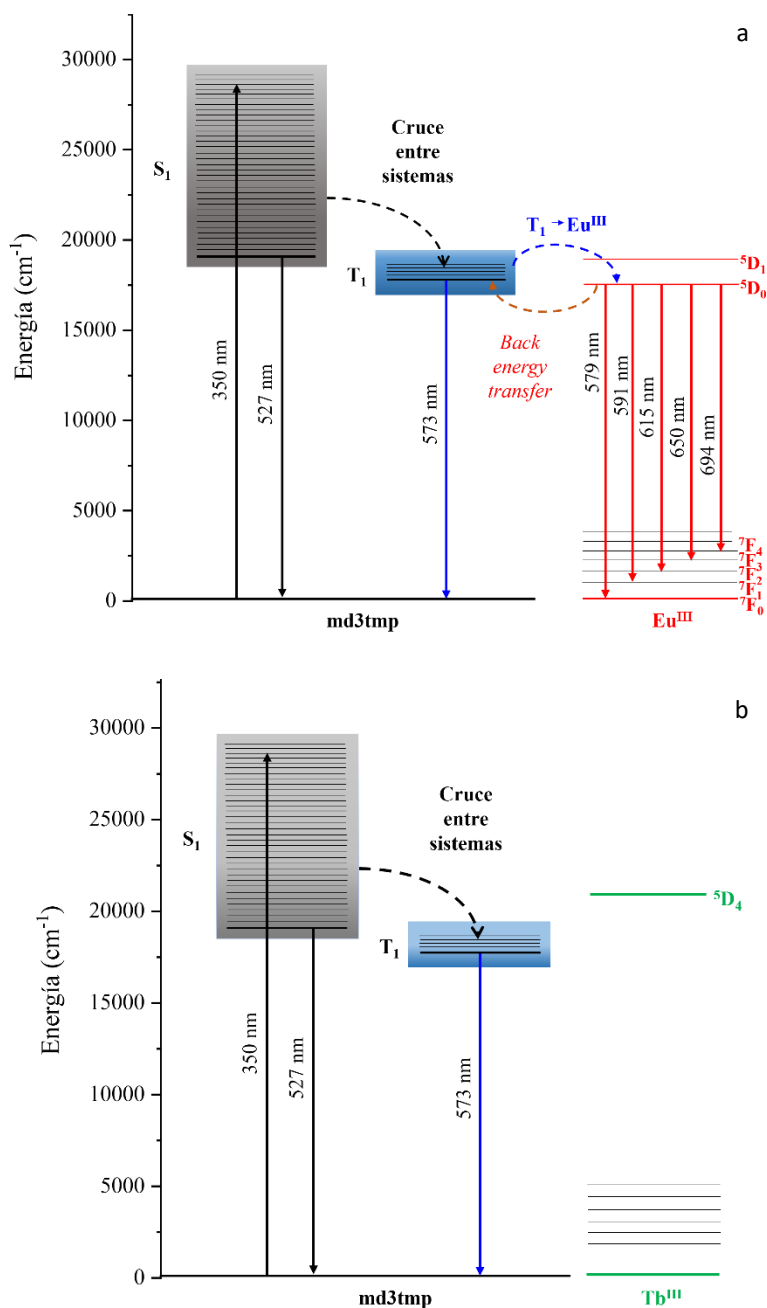


Figura 55. Diagrama de energía de los complejos de Eu^{III} y Tb^{III} con el ligando md3tmp.

Como se presenta en la figura 55, el estado triplete del ligando md3tmp desprotonado tendría la capacidad de sensibilizar al centro Eu^{III} de forma poco eficiente, y no tendría la capacidad de sensibilizar al centro de Tb^{III} . Esto debido a que la energía del estado triplete (17452 cm^{-1}) es superior al nivel emisor $^5\text{D}_0$ del Eu^{III} (17271 cm^{-1})⁹⁸, pero es inferior al nivel emisor $^5\text{D}_4$ del Tb^{III} (20408 cm^{-1})⁹⁸.

Además, el diagrama de energía de la figura 55 permite confirmar el proceso el “*back energy transfer*” del complejo Eu^{III} -md3tmp, haciendo ineficiente su luminiscencia. De acuerdo con las reglas empíricas de Lavta y colaboradores⁹⁹, se estableció que para que exista un proceso de transferencia de energía eficiente la diferencia de energía entre el estado triplete del ligando y del nivel emisor $^5\text{D}_0$ del centro Eu^{III} debe estar entre 2000 a 5000 cm^{-1} , y en este caso la diferencia de energía se encuentra en 181 cm^{-1} .

El estudio óptico de los complejos de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} con el ligando md3tmp desprotonado reveló que el ligando md3tmp no es un buen ligando antena para sensibilizar a estos centros lantánidos.

Como se mencionó en el numeral 5.2. (5.2. Estudios de fotoluminiscencia del ligando md3tmp) enlazar dos grupos triazol a través de grupos imino a una molécula de fenol introdujo un gran efecto de conjugación en toda la estructura molecular del ligando md3tmp, lo cual desplazó sus niveles electrónicos a menores energías, produciendo emisiones del ligando en el rango del color naranja. Lo anterior implica que para recuperar la emisión en el rango de color azul característica del fenol con sustituyentes de triazol^{66,67,100} e incrementar el nivel de energía del ligando antena, se debe romper el efecto de conjugación introducido mediante los enlaces imino. Así, si los sustituyentes de tipo triazol se enlazaran a través de grupos alifáticos a la estructura fenólica, tal y como lo están en el ligando LMeTr, este efecto de conjugación por resonancia electrónica no se extenderá por toda la estructura del ligando, sino que se presentará de forma localizada en la parte fenólica y en cada uno de los dos sustituyentes triazol.

Como se demostró en el numeral 4.4, sintetizar complejos con centros de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} con el ligando LMeTr desprotonado produce polímeros de coordinación homometálicos. Por lo tanto, a continuación, se presenta la caracterización óptica de los polímeros de coordinación homometálicos de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} con el ligando LMeTr desprotonado, en donde se podrá observar si al disminuir la alta conjugación que presentaba el ligando md3tmp en su estructura es posible inducir un efecto positivo en la sensibilización de los centros lantánidos de Eu^{III} y Tb^{III} .

7.7. Análisis por espectroscopia UV-Visible de los polímeros homometálicos de europio(III), terbio(III) e itrio(III) con el ligando LMeTr

Espectroscopia UV-Visible en solución de DMSO

A continuación, se presentan los espectros UV-Vis en solución de DMSO de los polímeros homometálicos de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} con el ligando LMeTr desprotonado.

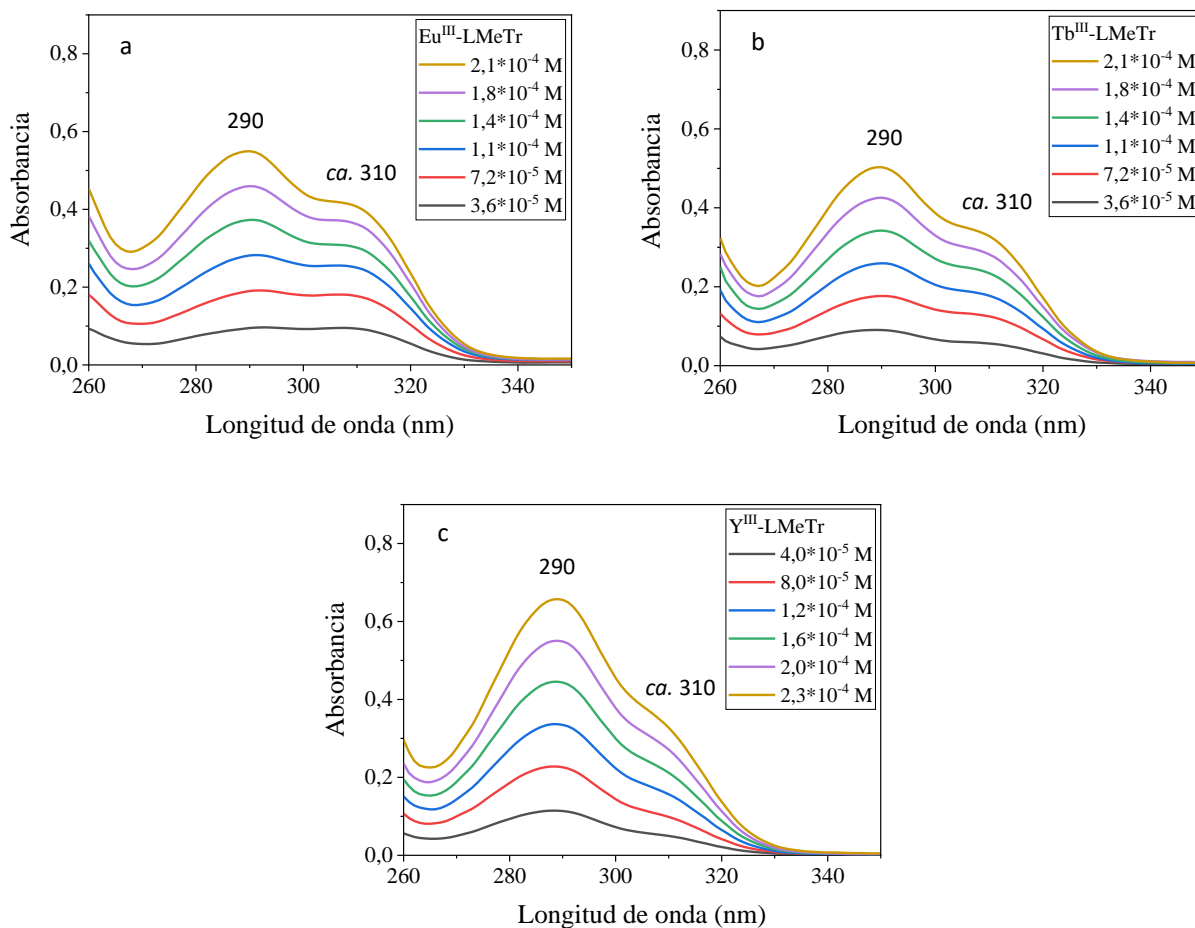


Figura 56. Espectro absorción UV-Vis en DMSO de los complejos (a). Eu^{III} -LMeTr. (b). Tb^{III} -LMeTr. (c). Y^{III} -LMeTr.

Los espectros UV-Vis de los tres complejos presentan el mismo perfil (figura 56). Se observa un hombro *ca.* 310 nm y una banda con máximo de absorción en 290 nm, con coeficientes de absorptividad molar de $\epsilon_{290} = 2,5 \times 10^3$, $\epsilon_{290} = 2,3 \times 10^3$ y $\epsilon_{290} = 2,8 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ respectivamente para los complejos con centro Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} (ver figuras A34-A36 del anexo). Ambas transiciones corresponden en energía a transiciones del tipo π a π^{*46} del ligando LMeTr.

Tabla 10. Comparación de longitudes de onda de máxima absorción y coeficientes de absorptividad molar del ligando LMeTr y los polímeros homometálicos de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} .

	LMeTr	Eu^{III} -LMeTr	Tb^{III} -LMeTr	Y^{III} -LMeTr
$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	285	290	290	290
$\epsilon \cdot 10^{-3}$ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	2,8	2,5	2,3	2,8

De la tabla anterior se puede observar que el máximo de absorción de los complejos se desplazó ligeramente a menor energía (290 nm) con respecto al máximo del ligando LMeTr (285 nm), y que los coeficientes de absorptividad molar son idénticos para el ligando y para el blanco óptico de Y^{III} .

Espectroscopia UV-Visible en sólido

A continuación, se presenta una comparación de los espectros UV-Vis en sólido de los polímeros homometálicos de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} con el ligando LMeTr desprotonado.

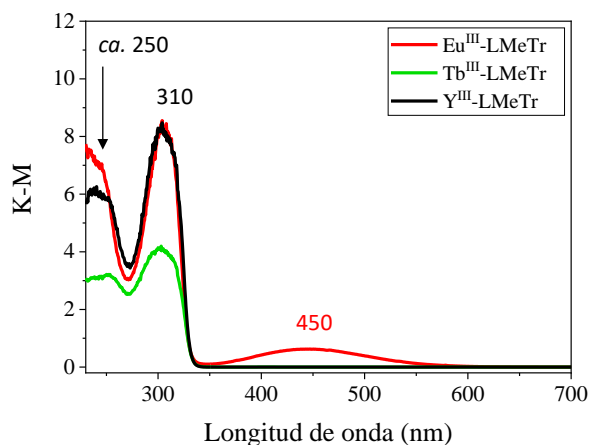


Figura 57. Espectros de absorción UV-Vis en sólido de los complejos de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} con el ligando LMeTr.

Al comparar el espectro UV-Vis en sólido de los complejos (figura 57) con el del ligando sin desprotonar (figura 44), se aprecia un corrimiento batocrómico (hacia mayores longitudes de onda) de las bandas de absorción asimétricas de los complejos *ca.* 250 y 310 nm, en comparación con las del ligando sin desprotonar (*ca.* 239 y 285 nm, figura 44). Lo anterior sería consecuencia de la interacción de los centros metálicos con los átomos dadores del ligando desprotonado. También se observa que existe una banda ancha de absorción con máximo en 450 nm para el complejo de Eu^{III} .

Para numerosos complejos de coordinación de Eu^{III} , la banda de absorción en esta zona de energía corresponde a una transferencia de carga metal-ligando (LMCT por sus siglas en inglés), basándose en la primera asignación de Jørgensen en 1962 ¹⁰¹.

A continuación, se presenta una comparación de los espectros de absorción UV-Vis en solución y en sólido de los complejos de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} con el ligando LMeTr desprotonado.

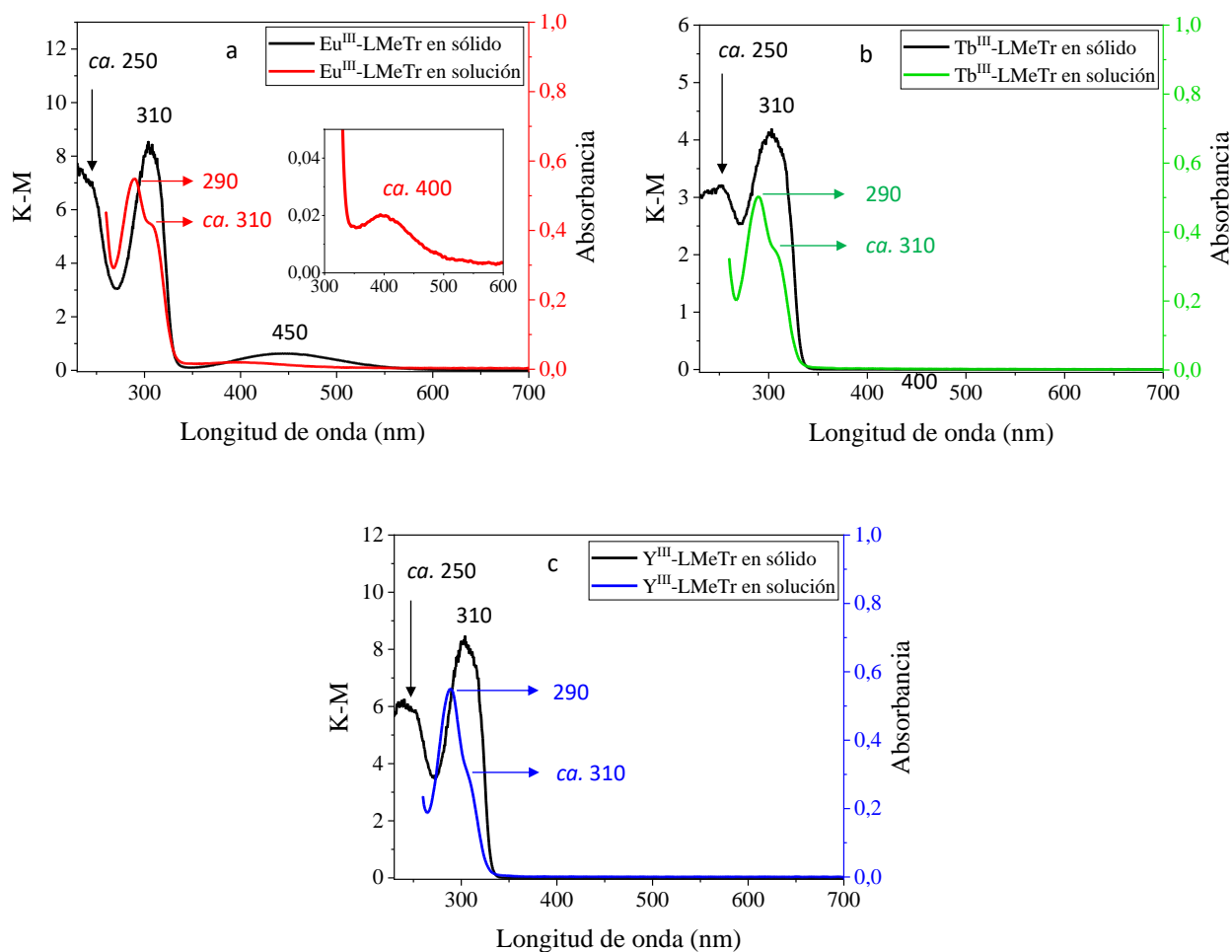


Figura 58. Espectros de absorción UV-Vis en solución de DMSO y en sólido.

(a). Eu^{III} -LMeTr (en solución $2,1 \cdot 10^{-4}$ M). (b). Tb^{III} -LMeTr (en solución $2,1 \cdot 10^{-4}$ M).

(c). Y^{III} -LMeTr (en solución $2,0 \cdot 10^{-4}$ M).

La banda ancha asimétrica en 310 nm que presentan los espectros de todos los complejos en sólido corresponde a la envolvente de las absorciones en 290 nm y el hombro *ca.* 310 nm, que se observan en los espectros en solución. En solución se intensifica la banda en 290 nm con respecto a la de menor energía en *ca.* 310 nm, la cual se detecta como un hombro. La banda de absorción

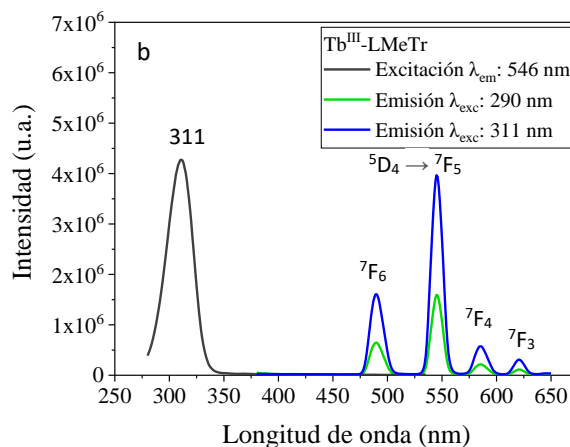
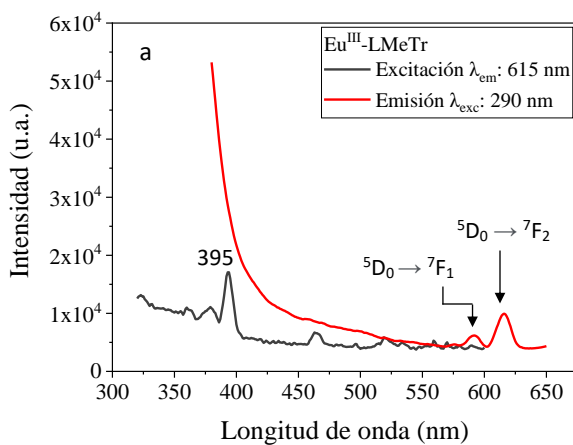
ca. 250 nm de los espectros en sólido no se puede detectar en los espectros en solución porque el solvente utilizado (DMSO) absorbe bajo 260 nm.

Para el complejo de Eu^{III} -LMeTr en solución se observa una banda ancha ca. 400 nm (figuras 58 a, espectro rojo ampliado). En solución DMSO, la banda tiene un coeficiente de absorptividad molar estimado de $114 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, calculado a partir de la concentración analítica del complejo de Eu^{III} ($2,1 \times 10^{-4} \text{ M}$) y la absorbancia ca. 400 nm (0,024). Esta absorción, como se discutió anteriormente, corresponde a una transferencia de carga metal-ligando (LMCT).

7.8. Estudios de fotoluminiscencia de los polímeros homometálicos de europio(III), terbio(III) e itrio(III) con el ligando LMeTr

Fotoluminiscencia en solución de DMSO

A continuación, se presentan los estudios de luminiscencia en solución de DMSO para los polímeros homometálicos de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} con el ligando LMeTr desprotonado.



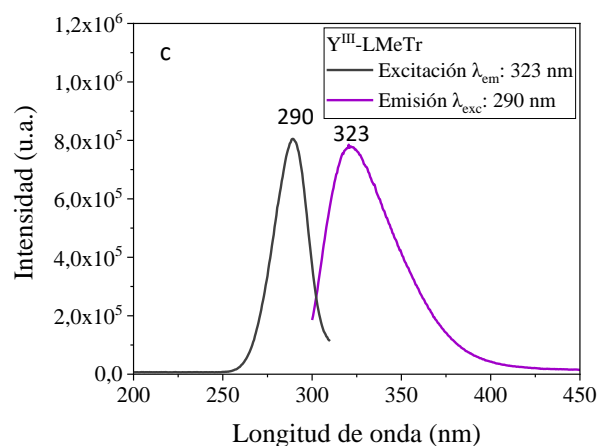


Figura 59. Espectros de excitación y emisión en DMSO.

(a). $\text{Eu}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$ ($5,3 \cdot 10^{-5}$ M). (b). $\text{Tb}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$ ($5,6 \cdot 10^{-5}$ M). (c). $\text{Y}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$ ($6,1 \cdot 10^{-5}$ M).
(slit exc/em 7,5/11 nm, incremento 1 nm, tiempo de integración 0,2 s).

Tabla 11. Transiciones de los espectros de emisión en solución DMSO de los polímeros homometálicos de $\text{Eu}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$ y $\text{Tb}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$.

$\text{Eu}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$		$\text{Tb}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$	
Transición	Longitud de onda (nm)	Transición	Longitud de onda (nm)
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	591	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$	490
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	615	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$	546
		$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$	586
		$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$	621

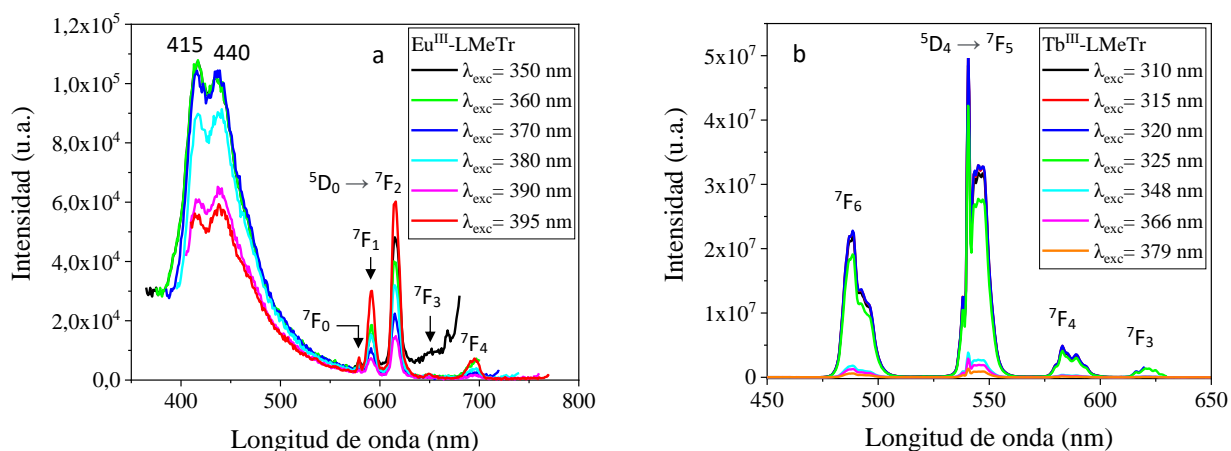
Para el complejo de Eu^{III} el espectro de excitación fue monitoreado a $\lambda_{\text{em}} = 615$ nm (figura 59 a, espectro negro) por ser la señal de emisión más intensa del Eu^{III} . El espectro de excitación muestra que esta emisión en 615 nm se produce principalmente por la absorción de energía en 395 nm, la cual corresponde a una excitación directa del centro Eu^{III} desde su nivel fundamental $^7\text{F}_0$ hasta el nivel excitado $^5\text{L}_6$ ⁹⁴. Sin embargo, como el objetivo es verificar un proceso de sensibilización del ligando al centro Ln^{III} , se excitó el complejo con la longitud de onda de máxima absorción del ligando LMeTr (290 nm, figura 45), y se observó que sí se producen emisiones del centro Eu^{III} desde su nivel excitado $^5\text{D}_0$ hasta sus niveles fundamentales $^7\text{F}_1$ y $^7\text{F}_2$ (figura 59 a, espectro rojo).

Para el complejo de Tb^{III} el espectro de excitación fue monitoreado a $\lambda_{em}= 546$ nm (figura 59 b, espectro negro) por ser la señal de emisión más intensa del Tb^{III}. El espectro de excitación muestra que esta emisión en 546 nm se produce por una absorción de energía en 311 nm. Cuando se registra el espectro de emisión excitando a 311 nm y a 290 nm, se observan las señales de emisión del centro Tb^{III} desde su nivel excitado ⁵D₄ hasta los niveles fundamentales ⁷F₆ (490 nm), ⁷F₅ (546 nm), ⁷F₄ (586 nm) y ⁷F₃ (621 nm). En general se observa que las señales de emisión del centro Tb^{III} son mucho más intensas que las del centro Eu^{III}.

Por su parte, el complejo de Y^{III} el cual es el blanco óptico del presente estudio, presenta las mismas bandas que el ligando LMeTr (figura 45), ya que su espectro de excitación muestra una banda de absorción con máximo en 290 nm, y esta energía de absorción produce una banda de emisión con máximo en 323 nm. La intensidad de absorción y emisión del ligando LMeTr es mayor en comparación con la del blanco óptico de Y^{III}.

Fotoluminiscencia en sólido

A continuación, se presentan los estudios de luminiscencia en estado sólido para los polímeros homometálicos de Eu^{III} y Tb^{III} con el ligando LMeTr desprotonado.



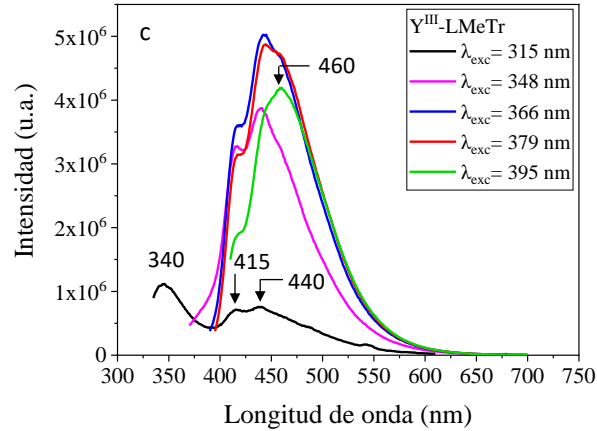


Figura 60. Espectros de emisión en sólido a diferentes longitudes de onda de excitación con lámpara de luz continua. (a). Eu^{III} -LMeTr (b). Tb^{III} -LMeTr (c). Y^{III} -LMeTr. (slit exc/em 1,5/1,5 nm, incremento 0,5 nm, tiempo de integración 0,2 s).

Tabla 12. Transiciones de los espectros de emisión en sólido de los polímeros homometálicos de Eu^{III} -LMeTr y Tb^{III} -LMeTr.

Eu^{III} -LMeTr		Tb^{III} -LMeTr	
Transición	Longitud de onda (nm)	Transición	Longitud de onda (nm)
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	579	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$	490
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	591	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$	546
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	615	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$	586
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	650	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$	621
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	694		

En el espectro de emisión del blanco óptico Y^{III} -LMeTr (figura 60 c) se observan principalmente bandas intensas en el rango del color azul 430-480 nm, las cuales corresponderían a la emisión del ligando LMeTr. Se puede observar que al excitar a $\lambda_{\text{exc}} = 348$ nm, la intensidad de emisión de las bandas en 415 y 440 nm del ligando LMeTr en el blanco óptico de Y^{III} (figura 60 c) es un orden de magnitud mayor en comparación con la intensidad de emisión de estas mismas bandas del ligando en el complejo de Eu^{III} (figura 60 a), debido a que en el complejo de Eu^{III} parte de la energía del estado excitado del ligando es transferida al centro Eu^{III} , lo que atenúa la emisión. Además, se puede observar que la emisión de estas bandas (415 y 440 nm) es significativa en comparación con las bandas de emisión del centro Eu^{III} , situación que no se presenta para el complejo de Tb^{III} , en donde

la emisión del ligando no es observable en comparación con las bandas de emisión del centro Tb^{III} a ninguna longitud de onda de excitación. Esto puede indicar que el proceso de transferencia de energía del ligando LMeTr al centro lantánido Tb^{III} es más eficiente que para el centro de Eu^{III}, y que en el polímero de Eu^{III}-LMeTr se puede estar presentando un proceso de “*back energy transfer*”. En la tabla 12 se detallan las transiciones características de cada centro lantánido observadas en los espectros de emisión de los polímeros homometálicos de Eu^{III}-LMeTr y Tb^{III}-LMeTr.

Una observación importante es que la emisión del Y^{III}-LMeTr varía en función de la longitud de onda de excitación. A la longitud de onda de excitación de mayor energía ($\lambda_{exc} = 315$ nm), el espectro de emisión presenta tres bandas con máximos en 340, 415 y 440 nm. A longitudes de onda de excitación de menor energía ($\lambda_{exc} = 348, 366, 379$ y 395 nm), los espectros presentan bandas con máximos no definidos en 415, 440 y 460 nm (a excepción del espectro cuando se excita a 395 nm, donde se observa un máximo definido en 460 nm). Más adelante con los estudios de fosforescencia, la banda en 340 nm será asignada como un estado singlete, y las demás bandas como estados triplete del ligando. En este punto es necesario destacar el hecho de que todas las energías de excitación ($\lambda_{exc} = 315, 348, 366, 379$ y 395 nm) producen bandas de emisión de estados triplete. Lo anterior significa que el estado singlete de estos polímeros de coordinación presenta un amplio rango de energías que pueden ser absorbidas, dado que no es posible generar una emisión desde un estado triplete sin antes poblar el estado singlete del sistema.

En este sentido y con el objetivo de establecer el diagrama de niveles de energía de los polímeros homometálicos, se presentan los estudios de fosforescencia del blanco óptico Y^{III}-LMeTr.

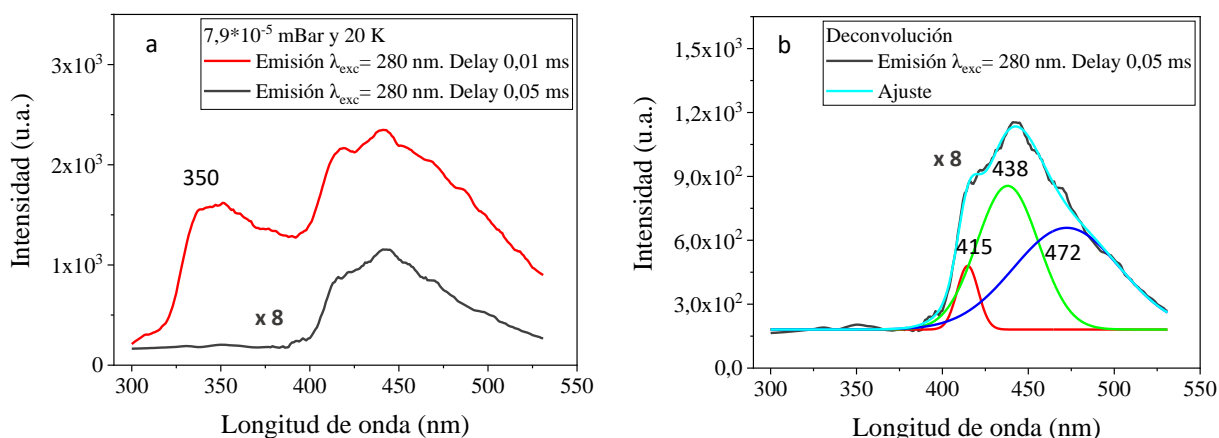


Figura 61. Espectro de emisión en sólido del complejo Y^{III}-LMeTr con lámpara de luz pulsada a $7,9 \cdot 10^{-5}$ mBar y 20 K a $\lambda_{exc} = 280$ nm. (a). Delay $0,01$ y $0,05$ ms. (b). Deconvolución de la banda de emisión a $\lambda_{exc} = 280$ nm. Delay $0,05$ ms. (slit exc/em $5/5$ nm, incremento 2 nm).

En la figura 61 se presentan los espectros de emisión excitando con alta energía ($\lambda_{exc}= 280$ nm). Se puede observar que cuando se registra el espectro a mayor “*delay*” (figura 61 a, espectro negro) la banda en 350 nm desaparece completamente, mientras que en la zona de 400 a 500 nm se observa una banda ancha asimétrica, indicando que las emisiones en este rango aún se detectan. Lo anterior permite inferir que la banda en 350 nm corresponde al estado singlete excitado del blanco óptico de Y^{III} . Por su parte, para definir qué bandas corresponden a los estados triplete del blanco óptico en la zona de 400 a 500 nm, se realizó la deconvolución del espectro a mayor “*delay*” (figura 61 b), la cual reveló que esta banda ancha asimétrica está compuesta por tres bandas con máximos en 415, 438 y 472 nm. Por otra parte, al excitar a 395 nm se observa una emisión con máximo en 460 nm (figura 62).

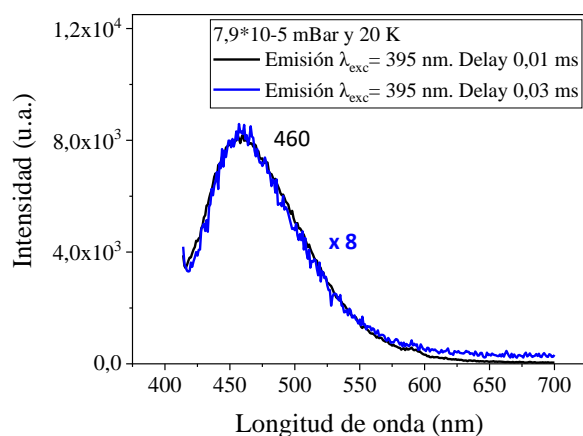


Figura 62. Espectro de emisión en sólido del complejo Y^{III} -LMeTr con lámpara de luz pulsada a $7,9 \cdot 10^{-5}$ mBar y 20 K a $\lambda_{exc}= 395$ nm. (slit exc/em 5/5 nm, incremento 2 nm).

La emisión con máximo en 460 nm que se observa en la figura 62 con ambos “*delay*” correspondería a otro estado triplete del sistema.

Tiempo de vida

Se realizó el estudio de decaimiento radiativo de los polímeros homometálicos de Eu^{III} y Tb^{III} con el objetivo de evaluar los tiempos de vida de su emisión a temperatura ambiente. Se monitorearon las emisiones más intensas de cada complejo, es decir la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ a 615 nm para Eu^{III} , y la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ a 546 nm para Tb^{III} (figura 63).

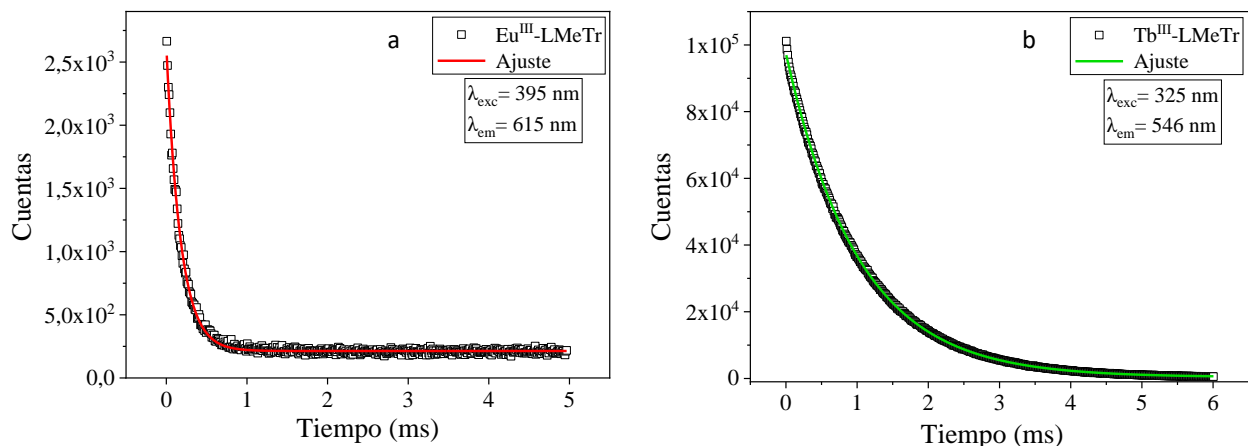


Figura 63. Curvas de decaimiento radiativo de los polímeros (a). Eu^{III}-LMeTr. (b). Tb^{III}-LMeTr.

Las curvas de decaimiento para Eu^{III} y Tb^{III} se ajustaron a una función monoexponencial (ecuación 2), donde τ es el tiempo de vida e $I(t)$ es la intensidad en el tiempo t .

$$I(t)/I_0 = A1\exp(-t/\tau) \quad (2)$$

El valor de τ para el polímero homometálico de Eu^{III} es de 180 μs ($k = 5.6 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$) y para el polímero homometálico de Tb^{III} es de 1020 μs ($k = 0.98 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$). Esto quiere decir que la emisión $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ a 546 nm del complejo de Tb^{III} tiene un tiempo de vida un orden de magnitud mayor que la emisión $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ a 615 nm del complejo de Eu^{III}, lo cual estaría confirmando que el proceso de transferencia de energía del ligando LMeTr es más eficiente para centro lantánido de Tb^{III} y que la constante de velocidad del proceso de “back energy transfer” en el caso del Eu^{III} es apreciable.

Además, se realizaron los estudios ópticos correspondientes para calcular el rendimiento cuántico interno iQY (Internal Quantum Yield) y externo eQY (External Quantum Yield). El iQY se calculó según lo descrito por Wrighton¹⁰² empleando la ecuación 3, y el eQY se calculó empleando la ecuación 4.

$$iQY = \frac{Es}{Rstd - Rs} \quad (3)$$

$$eQY = \frac{Es}{Rstd} \quad (4)$$

En las ecuaciones anteriores, E_s es el número de fotones emitidos por la muestra (área bajo la curva del espectro de emisión), R_{std} es el número de fotones totales incidentes (área bajo la curva del espectro de reflectancia difusa DRS del blanco de referencia) y R_s es el número de fotones reflejados por la muestra (área bajo la curva del espectro DRS de la muestra).

Las mediciones para el complejo de Tb^{III}-LMeTr se realizaron monitoreando la longitud de onda de mayor emisión (transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ en 546 nm a $\lambda_{exc}= 325$ nm), obteniéndose valores de iQY= 4,4% y eQY= 3,1%. Para el complejo de Eu^{III}-LMeTr no se estimó el rendimiento cuantico debido a la baja intensidad de su emisión principal ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ en 615 nm a $\lambda_{exc}= 395$ nm).

Los valores de iQY y eQY del Tb^{III}-LMeTr (4,4 y 3,1% respectivamente) son más bajos que algunos informados en literatura. Por ejemplo, De Oliveira Maciel y colaboradores¹⁰³ informó valores de iQY y eQY de 7,8 y 6,8% respectivamente para un sistema $\{Tb_2(Hpcpa)_3(H_2O)_5\} \cdot H_2O$, el cual corresponde a un polímero de coordinación en donde el H₃pcpa es el ácido N-(4-carboxifenil) oxámico. Esto estaría indicando la importancia de la naturaleza del ligando sobre el rendimiento cuántico del centro metálico.

Tomando en consideración todo lo anteriormente discutido, es posible establecer el siguiente diagrama de niveles de energía para los polímeros homometálicos de Eu^{III} y Tb^{III}.

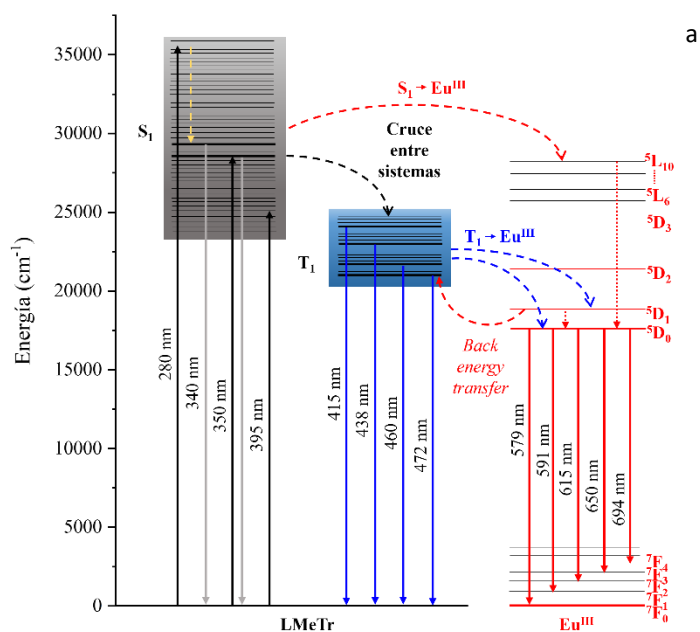


Figura 64 a. Diagrama de energía para el ligando LMeTr y la sensibilización al centro de Eu^{III}. Los niveles LMCT del Eu^{III}-LMeTr han sido omitidos de la representación.

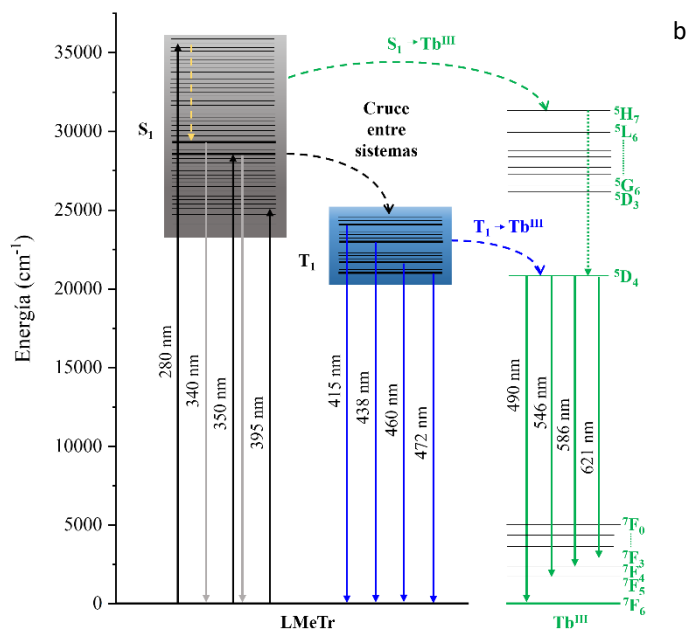


Figura 64 b. Diagrama de energía para el ligando LMeTr y la sensibilización al centro de Tb^{III}.

Las diferencias en energía de los estados triplete (415, 438, 460 y 472 nm) del ligando LMeTr desprotonado con el nivel 5D_1 del centro Eu^{III} (19170 cm^{-1}) son de 4926, 3661, 2569 y 2016 cm^{-1} respectivamente. Las diferencias con respecto al nivel 5D_0 (17271 cm^{-1}) son de 6825, 5560, 4468 y 3915 cm^{-1} , respectivamente. Aquellos niveles triplete con una diferencia entre 2000 y 5000 cm^{-1} ⁹⁹ con los estados 5D_1 o 5D_0 , tienen la capacidad de sensibilizarlos de acuerdo con las reglas de Lavta y colaboradores ⁹⁹. Por su parte, las diferencias en energía de estos estados triplete con el nivel 5D_4 (20408 cm^{-1}) del centro Tb^{III} son de 3688, 2423, 1331 y 778 cm^{-1} , respectivamente. Aquellos cuya diferencia se encuentra entre 2000 y 5000 cm^{-1} tienen la capacidad de sensibilizar al centro Tb^{III}.

Esto demuestra por qué el ligando LMeTr sí tiene la capacidad de sensibilizar tanto al centro de Eu^{III} con al centro de Tb^{III}. Sin embargo, un proceso de “*back energy transfer*” se estaría presentando entre los estados triplete de menor energía (460 nm y 472 nm) con el nivel nivel 5D_1 del centro Eu^{III}, dado que las diferencias de energía se encuentran cercanas al límite mínimo de 2000 cm^{-1} .

Lo anterior demuestra que sí hubo un efecto positivo en la sensibilización de los centros lantánidos Eu^{III} y Tb^{III} al disminuir el efecto de conjugación en la estructura molecular del ligando sensibilizador, lo cual permitió incrementar los niveles de energía de sus estados triplete.

Sin embargo, como se demostró que el estado singlete del ligando LMeTr está conformado por un amplio rango de energías, se postula que el ligando a través de su estado singlete también podría

sensibilizar directamente a algunos estados espectroscópicos de los centros Eu^{III} y Tb^{III} . Este proceso de sensibilización fue planteado por primera vez por Kleinerman en 1969¹⁰⁴, sin embargo, sólo recientemente ha comenzado a utilizarse de forma generalizada para explicar los diferentes procesos de sensibilización que pueden tener lugar desde ligandos orgánicos hacia centros lantánidos^{105–110}.

7.9. Estudios de fotoluminiscencia de los polímeros heterometálicos de europio(III)/itrio(III) y de terbio(III)/itrio(III) con el ligando LMeTr

Fotoluminiscencia en sólido

A continuación, se presenta el estudio fotoluminiscente de los polímeros de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$ y $\text{Tb}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$. Dado que el itrio no tiene niveles de energía f , incorporarlo en la red polimérica le permite tener un efecto diluyente de centros lantánidos ópticamente activos. Lo anterior se realizó con el propósito de estudiar si el comportamiento fotoluminiscente de las especies sintetizadas presentaba una mejora con respecto a sus intensidades de emisión para los centros de Eu^{III} y de Tb^{III} . Se sabe que existe la desactivación no radiativa por cercanía de los centros de lantánido, lo que se podría evitar al agregar un ion lantánido no emisor, como el itrio. Como se trata de muestras de polvo diferentes los espectros de emisión se muestran normalizados, ya que la posición y tamaño de los granos en la muestra medida influirá en la intensidad del espectro registrado.

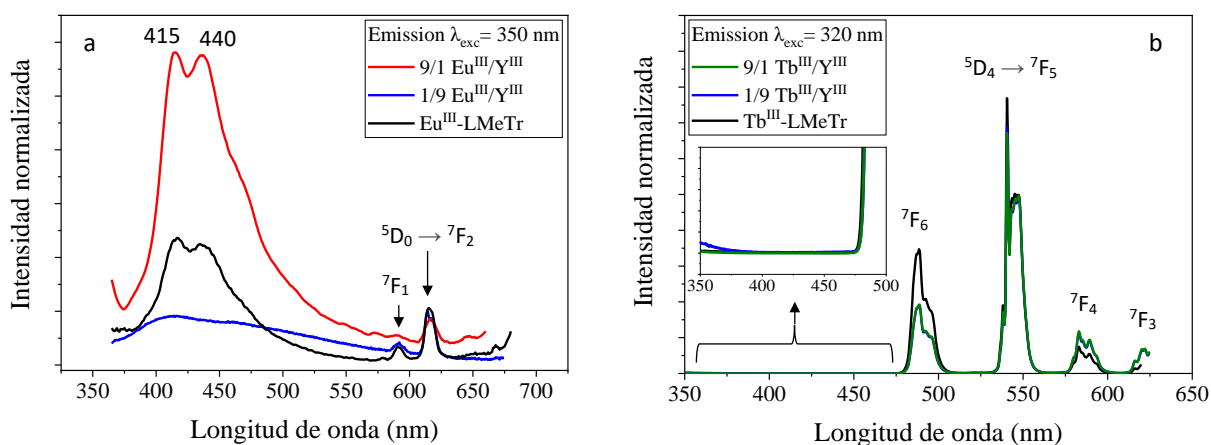


Figura 65. Espectros de emisión en sólido. (a.) Polímeros $\text{Eu}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$ y $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$ a $\lambda_{\text{exc}}=350$ nm. (b). Polímeros $\text{Tb}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$ y $\text{Tb}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$ $\lambda_{\text{exc}}=320$ nm. (slit exc/em 1,5/1,5 nm, incremento 0,5 nm, tiempo de integración 0,2 s).

En los análisis de fotoluminiscencia se observó que las correspondientes especies de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ presentan las bandas de emisión características del centro Eu^{III} , y una emisión amplia en el rango de 375 a 500 nm que correspondería a la emisión del ligando. Se había esperado que la emisión del ligando se mantuviera para todos los materiales, independiente de la cantidad de los iones metálicos. Sin embargo, la emisión del ligando, en comparación con la del polímero homometálico de $\text{Eu}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$ sin Y^{III} (espectro negro) se ve disminuida para el compuesto que tiene mayor proporción de Y^{III} (1/9 $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ espectro azul). Esto podría indicar que hay un efecto positivo en el proceso de transferencia de energía desde el ligando al centro Eu^{III} , producto de una dilución de los centros Eu^{III} al adicionar Y^{III} . No obstante, para el compuesto que tiene menor proporción de Y^{III} (9/1 $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ espectro rojo) la intensidad de la emisión del ligando LMeTr es mucho mayor. Actualmente, no se tiene una clara explicación para esta influencia del itrio sobre la emisión del ligando.

Por otro lado, las especies $\text{Tb}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ presentan bandas intensas de emisión de Tb^{III} , pero no del ligando (figura 65 b ampliación). Por lo demás, no se observa ningún efecto positivo derivado de la dilución de los centros de Tb^{III} al incorporarle Y^{III} .

En general, no se observó una mejora significativa ni una tendencia específica al incorporar centros de Y^{III} como diluyentes ópticos en los compuestos en estudio.

Por lo tanto, teniendo el estudio óptico de los polímeros homometálicos de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} con el ligando LMeTr desprotonado, y el estudio óptico de los polímeros heterometálicos de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ y $\text{Tb}^{\text{III}}/\text{Y}^{\text{III}}$ con el ligando LMeTr desprotonado (en donde no se evidenció mejora en las propiedades de emisión de Eu^{III} y Tb^{III}), a continuación, se presenta el estudio óptico de los polímeros heterometálicos de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ con el ligando LMeTr desprotonado.

7.10. Estudios de fotoluminiscencia de los polímeros heterometálicos de europio(III)/terbio(III) con el ligando LMeTr

Fotoluminiscencia en sólido

A continuación, se presenta el correspondiente estudio de luminiscencia en estado sólido para la serie de polímeros heterometálicos sintetizados en las diferentes proporciones $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$.

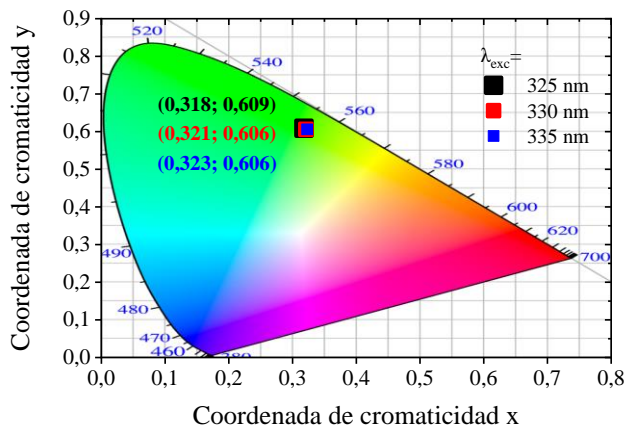
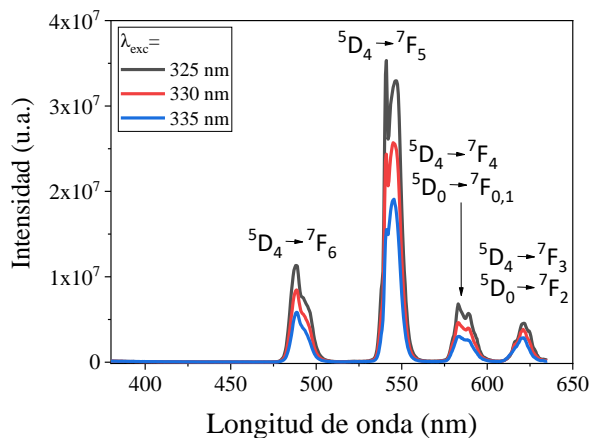


Figura 66. Diagrama de cromaticidad CIE y espectros de emisión del polímero 1/9 $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$.

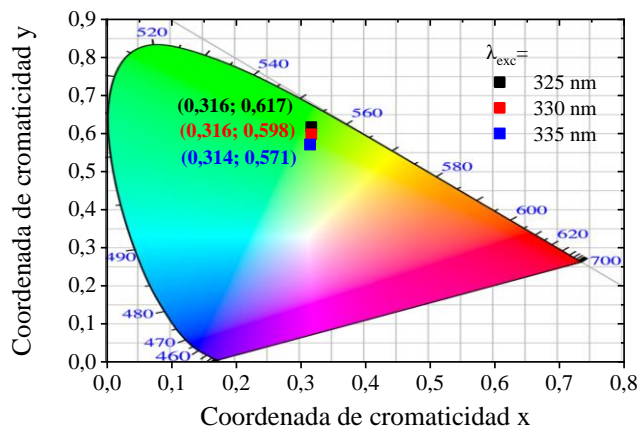
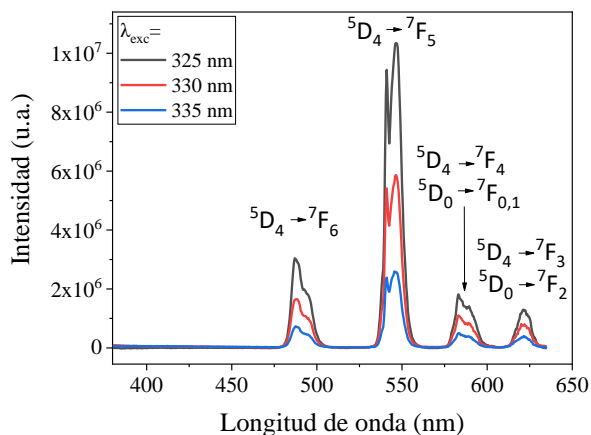


Figura 67. Diagrama de cromaticidad CIE y espectros de emisión del polímero 2/8 $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$.

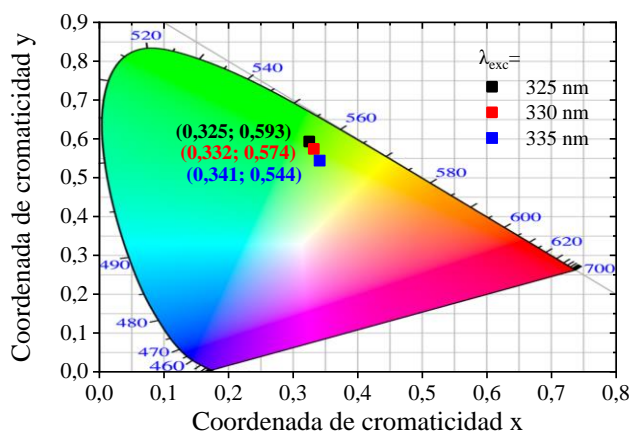
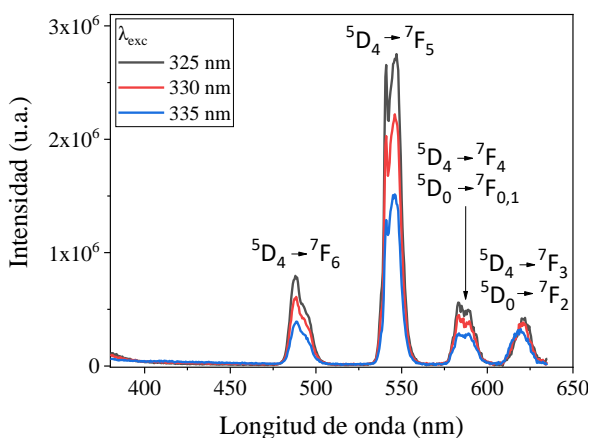


Figura 68. Diagrama de cromaticidad CIE y espectros de emisión del polímero 3/7 $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$.

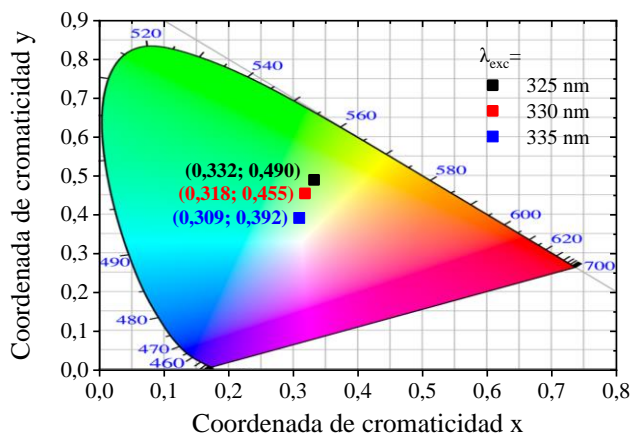
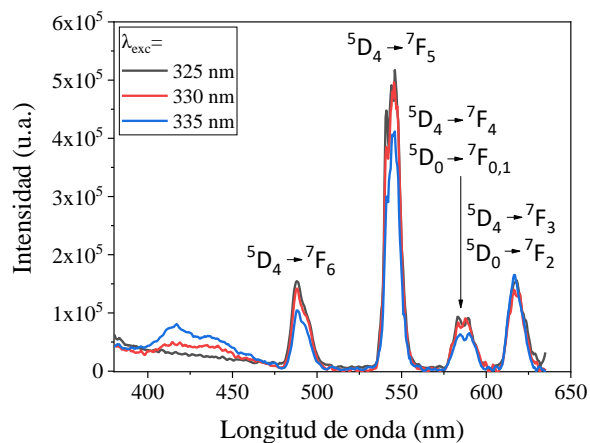


Figura 69. Diagrama de cromaticidad CIE y espectros de emisión del polímero 4/6 $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$.

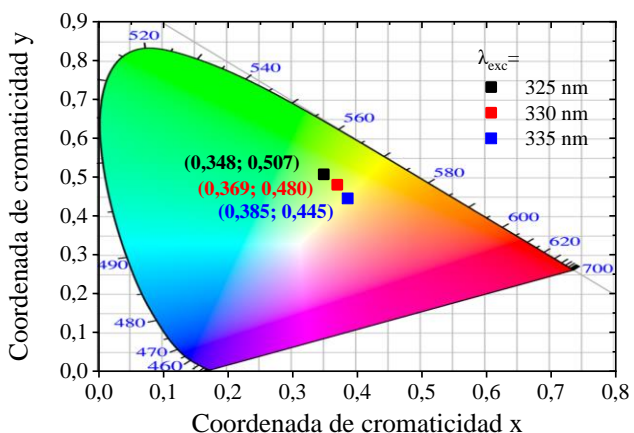
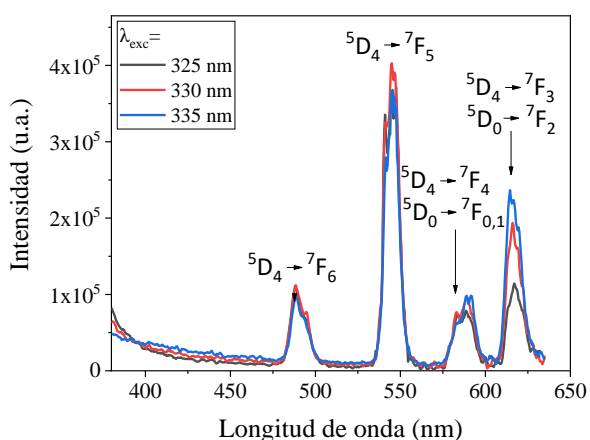


Figura 70. Diagrama de cromaticidad CIE y espectros de emisión del polímero 5/5 $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$.

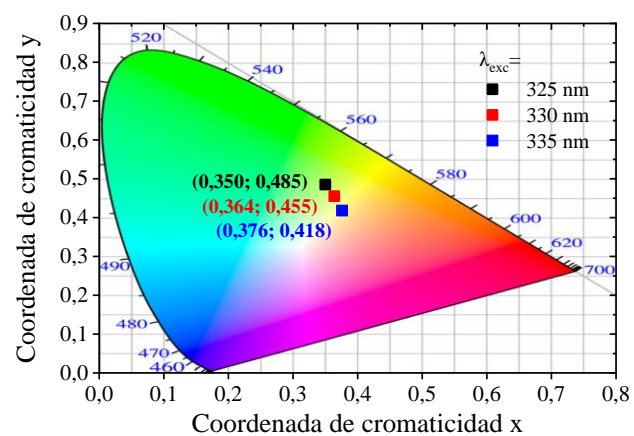
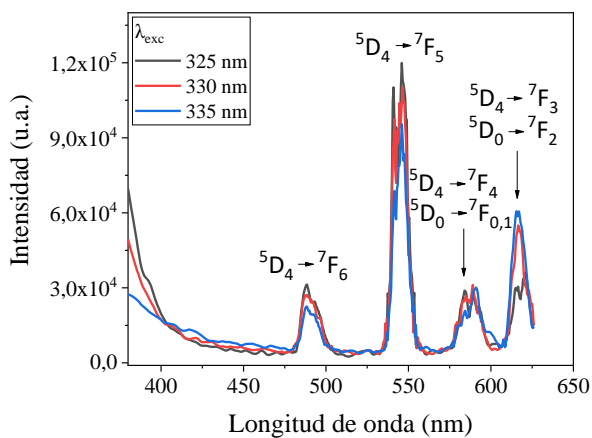


Figura 71. Diagrama de cromaticidad CIE y espectros de emisión del polímero 6/4 $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$.

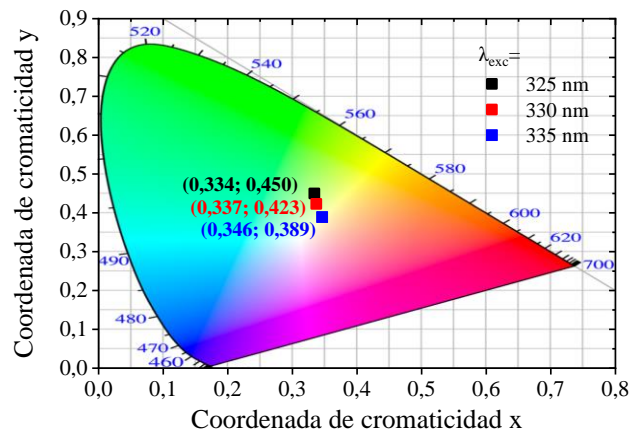
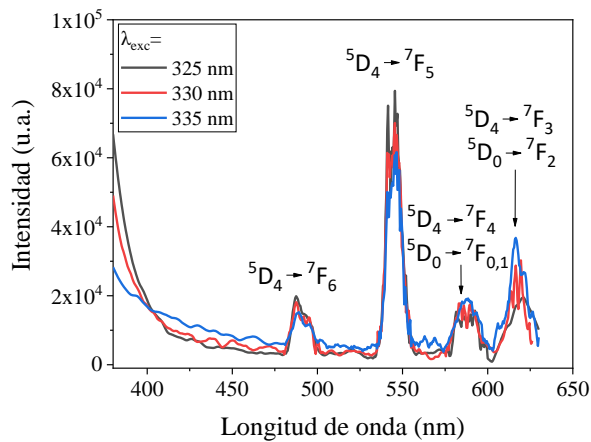


Figura 72. Diagrama de cromaticidad CIE y espectros de emisión del polímero 7/3 $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$.

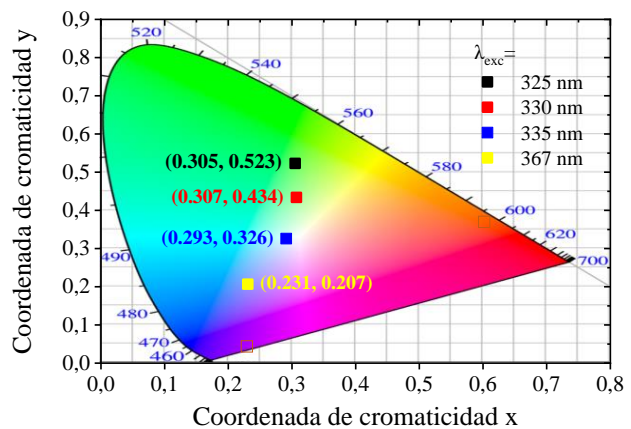
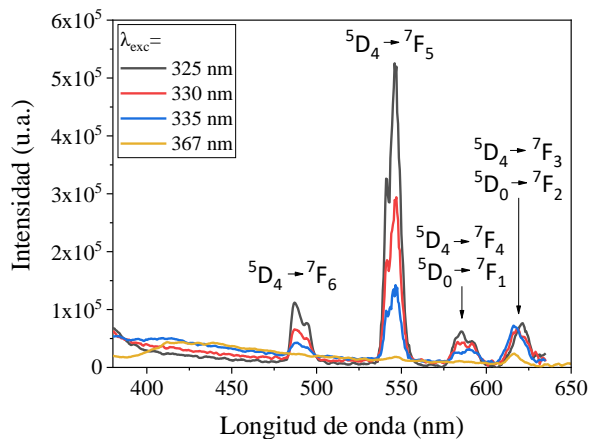


Figura 73. Diagrama de cromaticidad CIE y espectros de emisión del polímero 8/2 $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$.

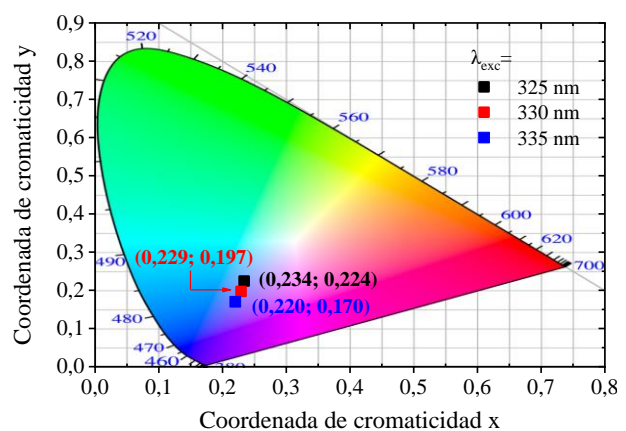
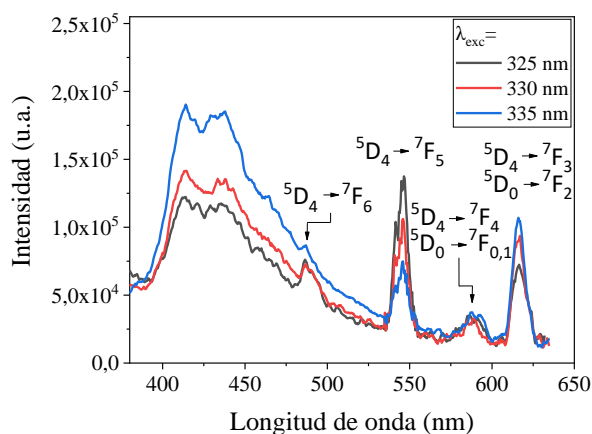


Figura 74. Diagrama de cromaticidad CIE y espectros de emisión del polímero 9/1 $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$.
(slit exc/em 1,5/1,5 nm, incremento 0,5 nm, tiempo de integración 0,2 s).

Tabla 13. Coordenadas CIE de los polímeros heterometálicos.

Polímero Eu ^{III} /Tb ^{III}	Coordenadas CIE		
	λ_{exc} (nm)		
	325	330	335
1/9	0,318; 0,609	0,321; 0,606	0,323; 0,606
2/8	0,316; 0,617	0,316; 0,598	0,314; 0,571
3/7	0,325; 0,593	0,332; 0,574	0,341; 0,544
4/6	0,332; 0,490	0,318; 0,455	0,309; 0,392
5/5	0,348; 0,507	0,369; 0,480	0,385; 0,445
6/4	0,350; 0,485	0,364; 0,455	0,376; 0,418
7/3	0,334; 0,450	0,337; 0,423	0,346; 0,389
8/2	0,305; 0,523	0,307; 0,434	0,293; 0,326
9/1	0,234; 0,224	0,229; 0,197	0,220; 0,170

En general, se puede observar que a medida que la longitud de onda de excitación aumenta, la emisión $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ de Tb^{III} disminuye para todas las proporciones. Este comportamiento se puede explicar tomando en consideración los espectros de excitación de los polímeros heterometálicos, dado que, en el rango de 325 a 335 nm, la absorción siguiendo la emisión $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ del centro Tb^{III} disminuye (ver numeral 12 del anexo).

Además, se observa para el polímero con mayor proporción de Eu^{III} una intensa emisión del ligando, que además aumenta considerablemente con la longitud de onda de excitación. La intensa emisión del ligando se atribuye a que existe una sensibilización menos efectiva del ligando LMeTr para el centro de Eu^{III} que para el centro de Tb^{III}, por lo que al aumentar la concentración de Eu^{III} dominará de forma significativa la emisión del ligando. Además, el aumento considerable de esta emisión del ligando al aumentar la longitud de onda de excitación se debe a que el espectro de excitación del polímero 9/1 Eu^{III}/Tb^{III}-LMeTr aumenta la intensidad en el rango de 325 a 335 nm (ver figura A41 del anexo).

Es importante destacar que las únicas dos bandas de emisión puras en los espectros de los polímeros heterometálicos son las bandas $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ a 490 nm (banda “Blue”) y $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ a 546 nm (banda “Green”) correspondientes a la emisión del Tb^{III}. Se realizó el análisis de la relación G/B ($^7F_5/^7F_6$) tomando en consideración el área de cada una de las dos bandas para todos los polímeros heterometálicos, y se comparó con la relación G/B que presentó el polímero homometálico de Tb^{III}-LMeTr (figura 75).

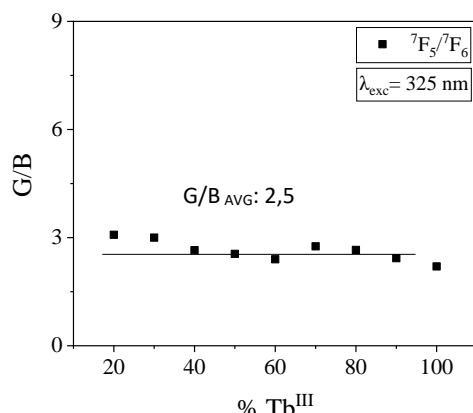


Figura 75. Relación de áreas G/B en función de la concentración de Tb^{III} a $\lambda_{exc} = 325$ nm.

Empleando una longitud de onda de excitación de 325 nm, el valor de la relación G/B para los polímeros Eu^{III}-Tb^{III}-LMeTr tiene un valor medio de 2,5, y el valor G/B del polímero homometálico de Tb^{III}-LMeTr tiene un valor de 2,2. Además, para las longitudes de onda de excitación de 330 y 335 nm se observó la misma tendencia (ver figura A42 del anexo), es decir, que la relación de áreas no presenta una dependencia notoria con la concentración del Tb^{III} en los polímeros.

Por su parte, las bandas de emisión entre 575 a 630 nm no son puras, sino que están compuestas por las emisiones $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ y $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de Eu^{III} (579, 591 y 615 nm) y las emisiones $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ y $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ de Tb^{III} (586 y 621 nm). En la figura 76 a y b se observan las emisiones combinadas de Eu^{III} y Tb^{III} para los polímeros Eu^{III}/Tb^{III}-LMeTr. Se observa un cambio sistemático de posición e intensidad para las bandas identificadas en la figura 76 a, el cual es coherente con la contribución que cada centro lantánido aporta de acuerdo con su proporción en el polímero heterometálico.

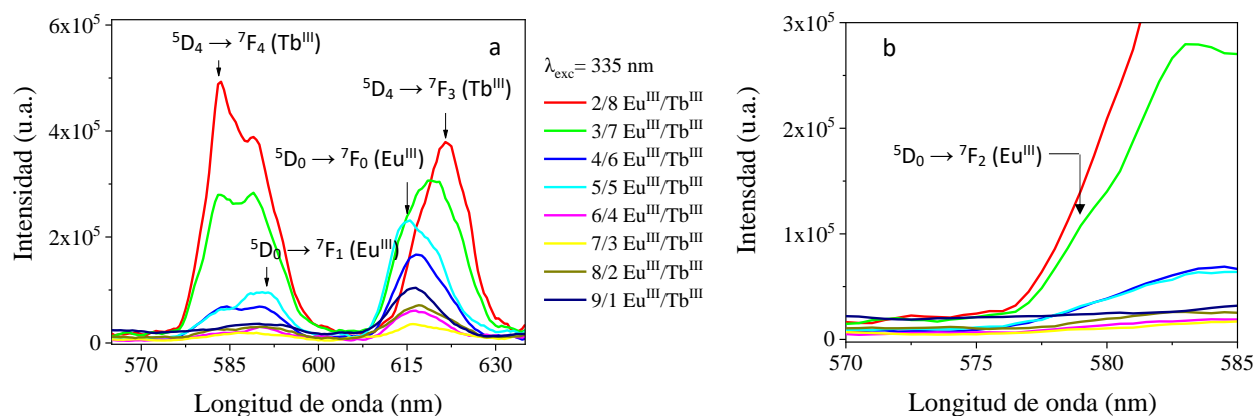


Figura 76. Bandas de emisión de Eu^{III} y Tb^{III} en la región entre 570 a 630 nm. (b). Ampliación zona 570 a 585 nm. *Polímero 1/9 Eu^{III}/Tb^{III} ver figura A43 del anexo.

Al observar las tendencias de color que presenta la serie de polímeros sintetizados, se encontró que el polímero 8/2 $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ -LMeTr (figura 73), cuando se excita con una longitud de onda de 335 nm tiene la capacidad de emitir luz blanca con coordenadas de cromaticidad (x,y) de 0,293; 0,326, que no presentan dependencia con la temperatura (ver figura A44 del anexo). Estas coordenadas de color corresponden con un color de temperatura correlacionado (CCT) igual a 7460 K, indicando que se trata de luz blanca de tonalidad fría (figura 77).

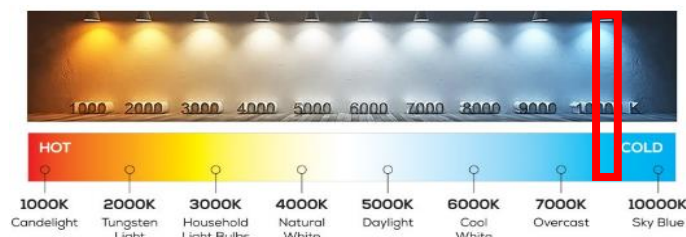
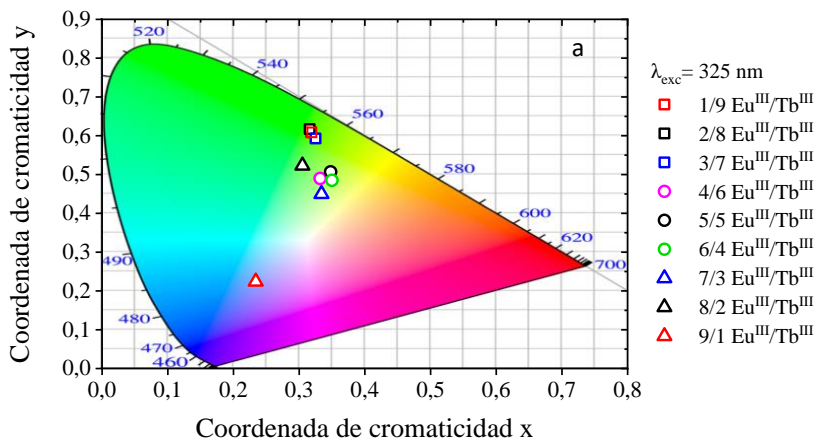


Figura 77. Representación cromática del valor CCT (7460 K) de 8/2 $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ -LMeTr a $\lambda_{\text{exc}} = 335$ nm.

El polímero 8/2 $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ -LMeTr cuando se excita a 335 nm tiene la capacidad de emitir luz blanca, dado que en la figura 73 (a) se observa que a esta longitud de onda de excitación el espectro presenta mayor emisión en el rango de 380 a 475 nm en comparación a los espectros con longitudes de onda de excitación 325 y 330 nm del mismo polímero. El rango de 380 a 475 nm corresponde a una emisión de color azul, la cual se atribuye al ligando LMeTr. El hecho de que se presente mayor emisión del ligando cuando se excita a 335 nm se debe a que esta longitud de onda corresponde a uno de los máximos de absorción que presenta el ligando LMeTr en estado sólido (figura 44).

A continuación, se muestra la tendencia de color de los polímeros cuando se excitan a 325, 330 y 335 nm.



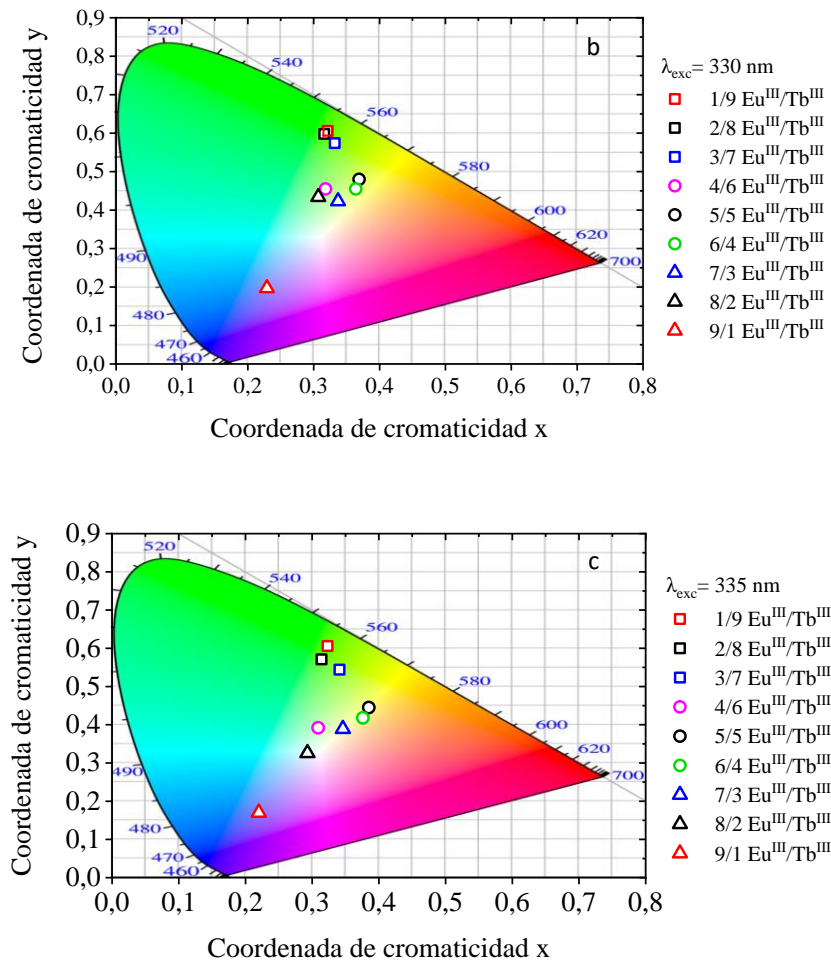


Figura 78. Tendencias de color de los polímeros $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ -LMeTr.

(a). A $\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$. (b). A $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$. (c). A $\lambda_{\text{exc}} = 335 \text{ nm}$.

La modulación del color en polímeros de coordinación ha sido informada en literatura, y los estudios demuestran los cambios en las coordenadas del color CIE van a depender tanto de la relación molar de los iones Ln^{III} como de la longitud de onda de excitación utilizada ^{25,27}.

Por ejemplo, en literatura se ha informado la síntesis y posterior mezcla de polímeros de coordinación con diferentes proporciones de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$, lo cual ha permitido la modulación del color emitido. Así, An y colaboradores ²⁵ ha informado la síntesis hidrotérmica de dos series de polímeros de coordinación de Eu^{III} y Tb^{III} , $[\text{LnL}(\text{glu})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (1), Tb (2)) y $[\text{LnL}(\text{glu})-(\text{H}_2\text{O})]_n$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (3), Tb (4)) [HL = (2-(2-sulfonil)-imidazo(4,5-f) (1,10)-fenantrolina, H_2glu = ácido glutárico]. Los polímeros 1 y 2 fueron sintetizados a pH= 4 y resultaron ser isoestructurales. Por su parte los polímeros 3 y 4 fueron sintetizados a pH= 6, y también resultaron isoestructurales. Cuando

son excitados a 370 nm, los polímeros **1** y **3** (con centro Eu^{III}) presentan emisión de color rojo, y los polímeros **2** y **4** (con centro Tb^{III}) presentan emisión de color verde. Además, cuando los polímeros **1** y **2** son mezclados en proporciones que van de 9:1 a 1:9 de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$, los colores varían de rojo a amarillo y de amarillo a verde, y lo mismo sucede al mezclar en las mismas proporciones los polímeros **3** y **4**. Además, An y colaboradores ²⁵ lograron obtener un color de emisión cercano a luz blanca cuando excitaron a 405 nm la mezcla **1Eu/2Tb** en proporción 4:6 con coordenadas CIE (0.323, 0.339), y un rendimiento cuántico de 6,03%.

Por otro lado, y con respecto a la incorporación de diferentes proporciones de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ dentro de la misma estructura polimérica, tal y como se desarrolla en la presente investigación, se trae nuevamente a consideración el trabajo de Kang y colaboradores ²⁷, quienes informaron la síntesis de una serie de polímeros fluorescentes de Eu-Tb (btc), [1,2,4- H_3btc : ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico]. Los autores lograron obtener luz blanca ajustando la longitud de onda de excitación y la proporción de los iones Ln^{III} . Así, cuando el polímero $\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_1(\text{btc})_{1.5}$ se excitó con una longitud de onda de 305 nm el color de emisión era dominado principalmente por la emisión verde del ion Tb^{III} . Sin embargo, a medida que se aumentó la longitud de onda de excitación, la intensidad de emisión azul del ligando aumentó, y también aumentó la emisión color rojo del ion Eu^{III} . Cuando el polímero se excitó con una longitud de onda de 375 nm se obtuvo luz blanca con coordenadas CIE de (0,334, 0,311). Por otro lado, cuando modularon la relación molar $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ en los polímeros $\text{Eu}_x\text{Tb}_1(\text{btc})_{1+x}$ ($x= 0, 0.2, 0.3, 0.5, 1$) se observó que al incrementar la proporción de Eu^{III} bajo longitud de onda de excitación de 375 nm, la emisión verde del centro Tb^{III} disminuyó, y los colores de emisión de los polímeros cambiaron de verde a blanco y finalmente con mayor proporción de Eu^{III} a rojo.

En la presenta investigación, con respecto a la relación molar de los iones Ln^{III} , de forma general en la figura 78 se puede observar que, para todas las longitudes de onda analizadas, los polímeros que fueron sintetizados con menor proporción de Eu^{III} y mayor proporción de Tb^{III} ($\text{Eu}^{\text{III}} / \text{Tb}^{\text{III}}$: 1/9, 2/8, 3/7) se encuentran en el rango del color verde. Mientras que el polímero que fue sintetizado con la mayor proporción de Eu^{III} y menor proporción de Tb^{III} ($\text{Eu}^{\text{III}} / \text{Tb}^{\text{III}}$: 9/1) se encuentra en el rango del color azul. Lo anterior puede ser ocasionado por el ineficiente proceso de transferencia de energía del ligando LMeTr al centro de Eu^{III} , lo cual intensifica la emisión del ligando en el rango azul al incrementar la proporción de Eu^{III} , mientras que para el centro Tb^{III} el proceso de transferencia si es eficiente y por lo tanto al incrementar la concentración de Tb^{III} la emisión del polímero estará dominada por la emisión verde del Tb^{III} . Esto también explica el hecho de que en la proporción 8/2

Eu^{III}/Tb^{III} sintetizada, sea significativa la emisión azul del ligando, indispensable para la mezcla tricromática rojo/verde/azul del sistema Eu^{III}/Tb^{III}/LMeTr en la generación de luz blanca.

Con respecto a la longitud de onda de excitación utilizada, la ruta de sensibilización habitual de un ligando orgánico a un centro Ln^{III} consiste en la absorción de energía por parte del ligando desde un estado singlete fundamental hasta un estado singlete excitado ($S_0 \rightarrow S_1$), desde donde eventualmente decaerá hasta un estado triplete excitado mediante un mecanismo de cruce entre sistemas ($S_1 \rightarrow T_1$), para posteriormente sensibilizar al centro Ln^{III} por un mecanismo de transferencia de energía ligando-metal ($T_1 \rightarrow Ln^{III}$). En este sentido Ramya y colaboradores ¹¹¹ informó que la modulación del color en polímeros de coordinación con centros Ln^{III} depende de todos los mecanismos involucrados. Si la energía absorbida por el ligando es insuficiente para permitir que ocurra un proceso de cruce entre sistemas, dominará la fluorescencia del ligando en la región azul (emisión radiativa desde un estado singlete excitado a un estado singlete fundamental). Ramya y colaboradores ¹¹¹ informa que es posible lograr una emisión de luz blanca a través de la combinación de una ruta de sensibilización habitual y de un proceso de fluorescencia del ligando, cuando se absorbe una energía intermedia. Para el caso del polímero de coordinación 8/2 Eu^{III}-Tb^{III}-LMeTr, esa energía intermedia corresponda a la longitud de onda de excitación de 335 nm.

Sin embargo, tal y como se discutió en el capítulo 7.8. del presente manuscrito, también existe la posibilidad de que el ligando LMeTr pueda sensibilizar a los centros de Eu^{III} y de Tb^{III} directamente desde sus estados singletes excitados ($S_1 \rightarrow Ln^{III}$), por lo que se deben considerar que todos estos procesos de transferencia de energía están ocurriendo en el sistema.

Es importante resaltar que, para el polímero 8/2 Eu^{III}/Tb^{III}-LMeTr se estudió adicionalmente una longitud de onda de excitación de menor energía (367 nm), cuyas coordenadas de color CIE corresponden a la región azul (0,231; 0.207) (figura 73). Esto se atribuye a la poca contribución del color verde, dado que los espectros de excitación de los polímeros heterometálicos presentan una baja intensidad en 367 nm cuando se sigue la emisión $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ del Tb^{III} (ver figura A40 b del anexo).

Tiempo de Vida

Se realizó el estudio de decaimiento radiativo a temperatura ambiente de los polímeros heterometálicos. Se monitorearon las emisiones más intensas de los centros de Eu^{III} y de Tb^{III}, es decir, la emisión $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ en 615 nm excitando a 395 nm y la emisión $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ en 546 nm excitando a 325 nm, respectivamente. En la figura 79 se muestran los decaimientos radiativos para el polímero 8/2 Eu^{III}/Tb^{III}-LMeTr.

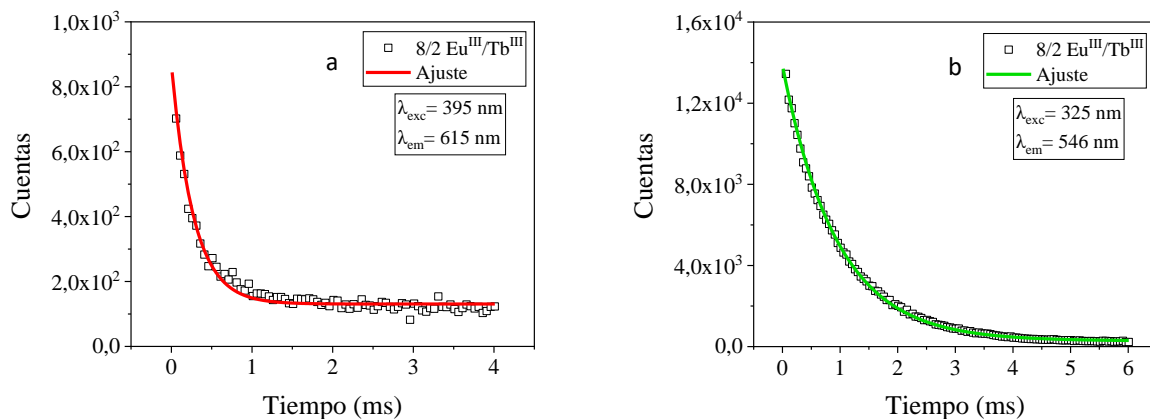


Figura 79. Curvas de decaimiento radiativo del polímero 8/2 Eu^{III}/Tb^{III}-LMeTr (a). Eu^{III} (b). Tb^{III}.

Las curvas de decaimiento para Eu^{III} y Tb^{III} se ajustaron a una función monoexponencial (ecuación 5), donde τ es el tiempo de vida e $I(t)$ es la intensidad en el tiempo t .

$$I(t) = A \exp(-t/\tau) + C \quad (5)$$

Los valores de τ para el decaimiento de la luminiscencia de Eu^{III} y Tb^{III} para el polímero 8/2 Eu^{III}/Tb^{III}-LMeTr son 272 μs ($k = 3.7 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$) y 938 μs ($k = 1.1 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$) respectivamente. En el numeral 13 del anexo se encuentran los decaimientos radiativos para el resto de los polímeros heterometálicos, ajustados usando la misma función monoexponencial. A continuación, se muestran todos los valores de τ para los polímeros heterometálicos.

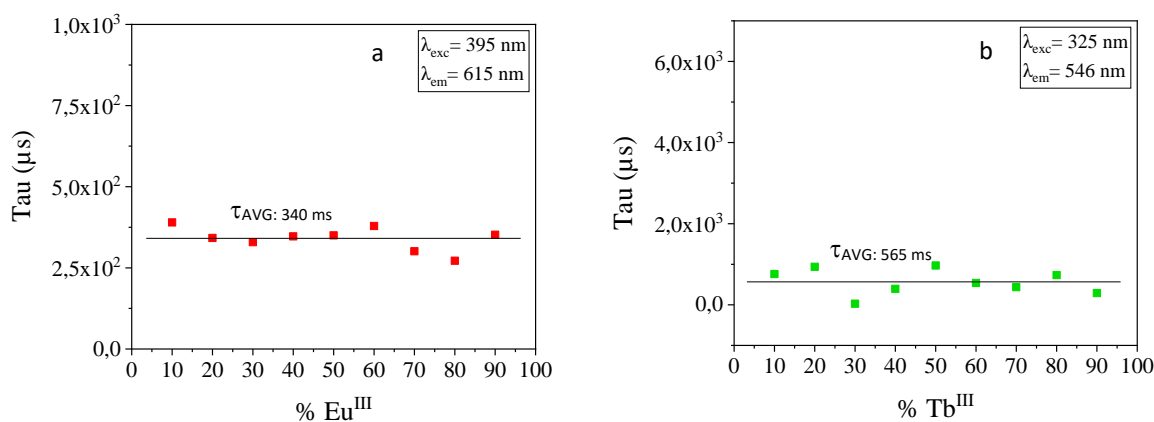


Figura 80. Valores de τ para las emisiones de (a). Eu^{III}. (b). Tb^{III}.

Como muestra la figura 80, los decaimientos radiativos de Eu^{III} y Tb^{III} presentan valores medios de τ de $340 \mu\text{s}$ ($k = 2.9 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$) y $565 \mu\text{s}$ ($k = 1.8 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$) respectivamente. Una observación importante es el hecho de que para Eu^{III} , el valor medio de τ en los polímeros heterometálicos es mayor que en polímero análogo homometálico $\text{Eu}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$ (τ : $180 \mu\text{s}$, $k = 5.6 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$). Por su parte, para Tb^{III} , el valor medio de τ en los polímeros heterometálicos es menor que en polímero análogo homometálico $\text{Tb}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$ (τ : $1020 \mu\text{s}$, $k = 0.98 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$).

Lo anterior quiere decir que en comparación con los análogos homometálicos, la velocidad de decaimiento radiativo es más baja para el centro de Eu^{III} y más alta para el centro de Tb^{III} . Esto puede indicar que un proceso de transferencia de energía desde el centro de Tb^{III} hacia el centro de Eu^{III} está teniendo lugar en el sistema, dado que, el aumento de la velocidad de decaimiento para el centro Tb^{III} estaría relacionada con su despoblación a medida que tiene lugar la transferencia de energía hacia el centro de Eu^{III} . En este sentido, se puede retomar una vez más el estudio de Kang y colaboradores ²⁷, quienes informaron la síntesis de una serie de polímeros heterometálicos fluorescentes de Eu-Tb (btc), [1,2,4- H_3btc : ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico]. Los autores informaron un posible mecanismo de transferencia de energía del Tb^{III} al Eu^{III} basándose en el hecho de que el tiempo de vida (τ) del estado $^5\text{D}_4$ (544 nm) del Tb^{III} disminuye a medida que aumenta el porcentaje de Eu^{III} en los polímeros. Además, Zhou y colaboradores ¹¹², observaron un comportamiento similar en una serie de compuestos de coordinación bimetálicos de $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$ (BTC) (H_3BTC = ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico). Los autores, confirmaron un proceso de transferencia de energía del centro Tb^{III} al centro Eu^{III} mediante el análisis de los espectros de excitación y emisión.

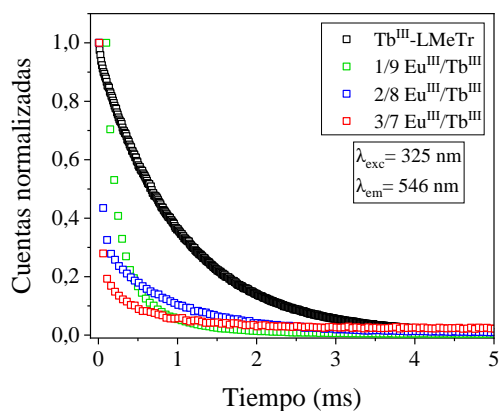


Figura 81. Curvas de decaimiento radiativo de Tb^{III} para los polímeros $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$. Los demás polímeros se han omitido para mayor claridad.

En la figura 81 se observa un notorio aumento de la velocidad de decaimiento radiativo para el centro de Tb^{III} a medida que se incrementa la proporción de Eu^{III} en los polímeros heterometálicos.

La figura 82 representa las posibles vías de sensibilización y los procesos de transferencia de energía que tendrían lugar en los polímeros heterometálicos Eu^{III}/Tb^{III} -LMeTr.

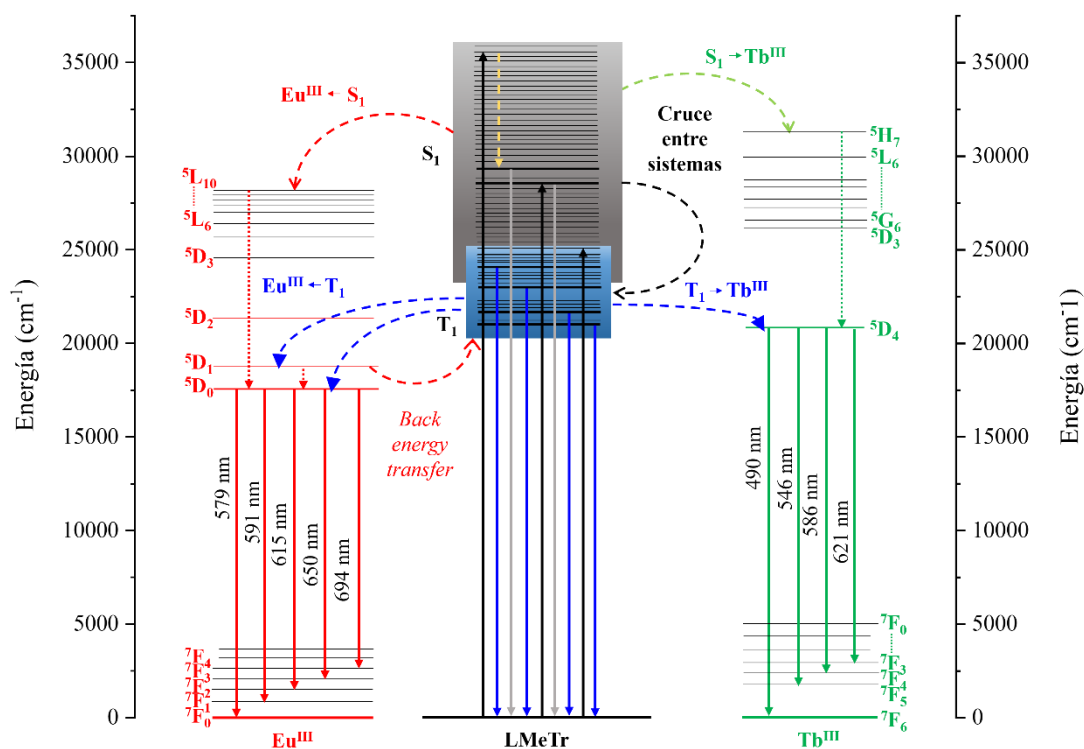


Figura 82. Posibles procesos de sensibilización y transferencias de energía del ligando LMeTr en los polímeros Eu^{III}/Tb^{III} -LMeTr.

Por último, es importante destacar el hecho de que los polímeros de coordinación heterometálicos de Eu^{III}/Tb^{III} informados en literatura como potenciales emisores en estado sólido monofásicos, que utilizan la estrategia tricromática (rojo/verde/azul), regularmente tienen la capacidad de modular el color de su emisión de rojo a verde variando la proporción Eu^{III}/Tb^{III} en el sistema. En este trabajo, se demostró que los polímeros de coordinación heterometálicos Eu^{III}/Tb^{III} -LMeTr tienen la capacidad de modular su color de emisión de azul a verde, sin pasar por el rojo, cuando se varía la proporción Eu^{III}/Tb^{III} en el sistema para las longitudes de onda analizadas (325, 330 y 335 nm). Además, el polímero 8/2 Eu^{III}/Tb^{III} -LMeTr produjo una emisión sintonizable de azul a blanco y de blanco a verde al variar la longitud de onda de excitación de 367 a 325 nm.

7.11. Conclusiones

- Los estudios ópticos permitieron establecer que el ligando base de Schiff md3tmp se encuentra en forma de zwitterión, y que tiene la capacidad de establecer un equilibrio tipo ácido-base en solución de DMSO.
- Se pudo concluir que el ligando md3tmp no es un buen sensibilizador de los centros lantánidos Eu^{III} y Tb^{III} , debido a que su estructura molecular tiene una gran conjugación, producto de los enlaces tipo imino entre los sustituyentes de triazol y su parte fenólica. Esto produce que sus niveles de energía se desplacen a energías menores que imposibilitan un buen mecanismo de transferencia de energía.
- El ligando LMeTr, dado que no presenta una elevada conjugación, puede generar un mecanismo de transferencia de energía más eficiente, siendo considerablemente mejor para el centro de Tb^{III} con un rendimiento cuántico interno (iQY) y externo (eQY) de 4,4% y 3,1% respectivamente.
- La incorporación de Y^{III} como diluyente óptico en los polímeros de Eu^{III} y Tb^{III} con el ligando LMeTr no produjo una mejora significativa en la emisión, ni con una tendencia definida para ambos centros lantánidos.
- Las propiedades de emisión de la serie de polímeros heterometálicos de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ -LMeTr dependen de la proporción de los iones de lantánidos y de la longitud de onda de excitación.
- Se obtuvo luz blanca con coordenadas de cromaticidad CIE (x,y) 0,293; 0,326 y color de temperatura correlacionado (CCT) de 7460 K, al excitar con una longitud de onda de 335 nm el polímero heterometálico de 8/2 $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ -LMeTr. Estas coordenadas son independientes de la temperatura.
- La disminución significativa que presentan los valores de τ para la emisión de Tb^{III} en los polímeros heterometálicos $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ en comparación con el análogo homometálico de Tb^{III} -LMeTr permite concluir que un proceso de transferencia de energía desde el centro Tb^{III} hacia el centro Eu^{III} tiene lugar en el sistema.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Wang L, Zhao Z, Wei C, Wei H, Liu Z, Bian Z, Huang C. Review on the Electroluminescence Study of Lanthanide Complexes. *Adv. Opt. Mater.* 2019;7(11):1-49. doi:10.1002/adom.201801256
2. SeethaLekshmi S, Ramya AR, Reddy MLP, Varughese S. Lanthanide complex-derived white-light emitting solids: A survey on design strategies. *J. Photochem. Photobiol. C.* 2017;33:109-131. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2017.11.001
3. Zhang H, Shan X, Zhou L, Lin P, Li R, Ma E, Guo X, Du S. Full-colour fluorescent materials based on mixed-lanthanide(III) metal–organic complexes with high-efficiency white light emission. *J. Mater. Chem. C Mater.* 2013;1(5):888-891. doi:10.1039/C2TC00414C
4. Wu J, Zhang H, Du S. Tunable luminescence and white light emission of mixed lanthanide-organic frameworks based on polycarboxylate ligands. *J. Mater. Chem. C Mater.* 2016;4(16):3364-3374. doi:10.1039/c5tc04432d
5. Igoa F, Peinado G, Suescun L, Kremer C, Torres J. Design of a white-light emitting material based on a mixed-lanthanide metal organic framework. *J. Solid State Chem.* 2019;279. doi:10.1016/j.jssc.2019.120925
6. Wei M, Luo L, Cui R, Wang X, Chen J, Cai Z, Li X, Wei H, Wei C, Bian Z. Highly luminescent and stable lanthanide coordination polymers based 2-(3',4'-dicarboxyphenoxy)-benzoic acid: Crystal structure, photoluminescence, white light emission and fluorescence sensing. *Dyes Pigm.* 2022;206. doi:10.1016/j.dyepig.2022.110650
7. Wang S, Sun B, Sun J, Hao X, Li X, Zhou C, Su Z. Lanthanide metal–organic frameworks based on planar π -conjugated ligands for white light emission, temperature and chemical sensing. *Dyes Pigm.* 2022;202. doi:10.1016/j.dyepig.2022.110256
8. Charytanowicz T, Sieklucka B, Chorazy S. Lanthanide Hexacyanidoruthenate Frameworks for Multicolor to White-Light Emission Realized by the Combination of *d-d*, *d-f*, and *f-f* Electronic Transitions. *Inorg. Chem.* Published online January 30, 2022. doi:10.1021/acs.inorgchem.2c03885
9. Li B, Wen HM, Cui Y, Qian G, Chen B. Multifunctional lanthanide coordination polymers. *Prog. Polym Sci.* 2015;48:40-84. doi:10.1016/j.progpolymsci.2015.04.008
10. Hasegawa Y, Nakanishi T. Luminescent lanthanide coordination polymers for photonic applications. *RSC Adv.* 2015;5(1):338-353. doi:10.1039/c4ra09255d
11. Ramya AR, Sharma D, Natarajan S, Reddy MLP. Highly luminescent and thermally stable lanthanide coordination polymers designed from 4-(Dipyridin-2-yl)aminobenzoate: Efficient energy transfer from Tb^{3+} to Eu^{3+} in a mixed lanthanide coordination compound. *Inorg. Chem.* 2012;51(16):8818-8826. doi:10.1021/ic300654e

12. Ma X, Li X, Cha YE, Jin LP. Highly Thermostable One-Dimensional Lanthanide(III) Coordination Polymers Constructed from Benzimidazole-5,6-dicarboxylic Acid and 1,10-Phenanthroline: Synthesis, Structure, and Tunable White-Light Emission. *Cryst. Growth Des.* 2012;12(11):5227-5232. doi:10.1021/cg300932a
13. Chen Z, Ho CL, Wang L, Wong WY. Single-Molecular White-Light Emitters and Their Potential WOLED Applications. *Adv. Mater.* 2020;1903269:1-45. doi:10.1002/adma.201903269
14. Li Q, Qian J, Zhou J, Du L, Zhao Q. Highly chemically and thermally stable lanthanide coordination polymers for luminescent probes and white light emitting diodes. *CrystEngComm.* 2020;22(15):2667-2674. doi:10.1039/d0ce00228c
15. Pan M, Liao WM, Yin SY, Sun SS, Su CY. Single-Phase White-Light-Emitting and Photoluminescent Color-Tuning Coordination Assemblies. *Chem. Rev.* 2018;118(18):8889-8935. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00222
16. Li H, Liu H Bin, Tao XM, et al. Novel single component tri-rare-earth emitting MOF for warm white light LEDs. *Dalton Transactions.* 2018;47(25):8427-8433. doi:10.1039/c8dt01477a
17. Psalti AE, Andriotou D, Diamantis SA, Chatz-Giachia A, Pournara A, Manos MJ, Hatzidimitriou A, Lazarides T. Mixed-Metal and Mixed-Ligand Lanthanide Metal-Organic Frameworks Based on 2,6-Naphthalenedicarboxylate: Thermally Activated Sensitization and White-Light Emission. *Inorg. Chem.* 2022;61(30):11959-11972. doi:10.1021/acs.inorgchem.2c01703
18. Chen W, Fan R, Zhang H, Dong Y, Wang P, Yang Y. Tunable white-light emission PMMA-supported film materials containing lanthanide coordination polymers: preparation, characterization, and properties. *Dalton Trans.* 2017;46(13):4265-4277. doi:10.1039/c7dt00218a
19. Chen HJ, Chen LQ, Lin LR, Long LS, Zheng LS. Doped Luminescent Lanthanide Coordination Polymers Exhibiting both White-Light Emission and Thermal Sensitivity. *Inorg. Chem.* 2021;60(10):6986-6990. doi:10.1021/acs.inorgchem.1c00740
20. Rao X, Huang Q, Yang X, Cui Y, Yang Y, Wu C, Chen B, Qian G. Color tunable and white light emitting Tb³⁺ and Eu³⁺ doped lanthanide metal-organic framework materials. *J. Mater. Chem.* 2012;22(7):3210-3214. doi:10.1039/c2jm14127b
21. Krishnaraj C, Kaczmarek AM, Jena HS, Leus K, Chaoui N, Schmidt J, Van Deun R, Van Der Voort P. Triggering White-Light Emission in a 2D Imine Covalent Organic Framework Through Lanthanide Augmentation. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019;11(30):27343-27352. doi:10.1021/acsami.9b07779
22. Zou S, Li Q, Du S. Efficient and tunable multi-color and white light Ln-MOFs with high luminescence quantum yields. *RSC Adv.* 2015;5(44):34936-34941. doi:10.1039/c5ra03710g

23. Liu G, Lu YK, Ma YY, Wang XQ, Hou L, Wang YY. Syntheses of three new isostructural lanthanide coordination polymers with tunable emission colours through bimetallic doping, and their luminescence sensing properties. *Dalton Trans.* 2019;48(36):13607-13613. doi:10.1039/c9dt02733e
24. Ma ML, Ji C, Zang SQ. Syntheses, structures, tunable emission and white light emitting Eu³⁺ and Tb³⁺ doped lanthanide metal-organic framework materials. *Dalton Trans.* 2013;42(29):10579-10586. doi:10.1039/c3dt50315a
25. An R, Zhao H, Hu HM, Wang X, Yang ML, Xue G. Synthesis, Structure, White-Light Emission, and Temperature Recognition Properties of Eu/Tb Mixed Coordination Polymers. *Inorg. Chem.* 2016;55(2):871-876. doi:10.1021/acs.inorgchem.5b02375
26. Ruan JX, Yu YH, Liu YF, Wu G, Gao JS, Ma DS. pH-dependant synthesis, structures and luminescent properties of a series of novel lanthanide phosphonate coordination polymers. *Polyhedron.* 2019;163:114-120. doi:10.1016/j.poly.2019.02.007
27. Kang H, Peng J, Zhang Z, Zhou W. Fluorescent strengthening effect of co-doped inert rare earth ions (La³⁺, Gd³⁺, Lu³⁺) on white-light-emitting of Eu–Tb(btc) coordination polymers. *J. Lumin.* 2022;247. doi:10.1016/j.jlumin.2022.118904
28. Jia J, Xu J, Wang S, Wang P, Gao L, Yu M, Fan Y, Wang L. Lanthanide coordination polymers constructed from 5-(1H-tetrazol-5-yl)isophthalic acid ligand: White light emission and color tuning. *CrystEngComm.* 2015;17(31):6030-6036. doi:10.1039/c5ce00823a
29. Xiao Y, Wang SH, Zheng FK, Wu MF, Ju-Xu, Liu ZF, Chen J, Li R, Guo GC. Excitation wavelength-induced color-tunable and white-light emissions in lanthanide(III) coordination polymers constructed using an environment-dependent luminescent tetrazolate-dicarboxylate ligand. *CrystEngComm.* 2016;18(5):721-727. doi:10.1039/c5ce02140e
30. Yip YW, Wen H, Wong WT, Tanner PA, Wong KL. 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. doi:10.1021/ic300916e
31. Armelao L, Quici S, Barigelletti F, Accorsi G, Bottaro G, Cavazzini M, Tondello E. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. *Coord. Chem. Rev.* 2010;254(5-6):487-505. doi:10.1016/j.ccr.2009.07.025
32. Einkauf JD, Clark JM, Paulive A, Tanner GP, De Lill DT. A General Model of Sensitized Luminescence in Lanthanide-Based Coordination Polymers and Metal-Organic Framework Materials. *Inorg. Chem.* 2017;56(10):5544-5552. doi:10.1021/acs.inorgchem.6b02838
33. Heine J, Müller-Buschbaum K. Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* 2013;42(24):9232-9242. doi:10.1039/c3cs60232j
34. Moore EG, Samuel APS, Raymond KN. From antenna to assay: lessons learned in lanthanide luminescence. *Acc. Chem. Res.* 2009;42(4):542-552. doi:10.1021/ar800211j

35. Hasegawa Y, Kitagawa Y. Luminescent lanthanide coordination polymers with transformative energy transfer processes for physical and chemical sensing applications. *J. Photochem. Photobiol.* 2022;51. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2022.100485
36. Molina Calderón LP. 2019. *ESTUDIO DE LA SEPARACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE ELEMENTOS LANTÁNIDOS LIVIANOS, LANTANO, CERIO, PRASEODIMIO, NEODIMIO Y SAMARIO MEDIANTE METODOLOGÍAS ALTERNATIVAS: MEMBRANAS LÍQUIDAS Y NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS FUNCIONALIZADAS. Tesis de Doctorado en Química.* Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. 9p.
37. Liu JL, Chen YC, Tong ML. Symmetry strategies for high performance lanthanide-based single-molecule magnets. *Chem. Soc. Rev.* 2018;47(7):2431-2453. doi:10.1039/c7cs00266a
38. Jia JH, Li QW, Chen YC, Liu JL, Tong ML. Luminescent single-molecule magnets based on lanthanides: Design strategies, recent advances and magneto-luminescent studies. *Coord. Chem. Rev.* 2019;378:365-381. doi:10.1016/j.ccr.2017.11.012
39. Long J, Guari Y, Ferreira RAS, Carlos LD, Larionova J. Recent advances in luminescent lanthanide based Single-Molecule Magnets. *Coord. Chem. Rev.* 2018;363:57-70. doi:10.1016/j.ccr.2018.02.019
40. Woodruff DN, Winpenny REP, Layfield RA. Lanthanide single-molecule magnets. *Chem. Rev.* 2013;113(7):5110-5148. doi:10.1021/cr400018q
41. Sessoli R, Powell AK. Strategies towards single molecule magnets based on lanthanide ions. *Coord. Chem. Rev.* 2009;253(19-20):2328-2341. doi:10.1016/j.ccr.2008.12.014
42. Bartolo B Di, Forte O. *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing.* Vol 231.; 2006. doi:10.1007/1-4020-4789-4
43. De Bettencourt-Dias A. *Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials.* Vol 9781119950.; 2014. doi:10.1002/9781118682760
44. Uha H, Petoud S. Novel antennae for the sensitization of near infrared luminescent lanthanide cations. *C. R. Chim.* 2010;13(6-7):668-680. doi:10.1016/j.crci.2010.05.007
45. Wolfbeis OS. Springer Series on Fluorescence. *Fluorescence Spectroscopy in Biology - Advanced Methods and their Applications to Membranes, Proteins, DNA and Cells.* Published online 2005:20-22.
46. L Pavia D, Lampman G, S. Kriz G, Vyvyan J. *Introduction to Spectroscopy/ Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, George S. Kriz, and James R. Vyvyan.*; 2015.
47. Alfaro Morales JK. 2019. *MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES ÓPTICAS DEL MATERIAL LAMINAR MnPS₃ POR INTERCALACIÓN DE ESPECIES DE Er^{III} E Yb^{III}.* Tesis de Maestría en Química, área de Especialización en Ciencia de los Materiales. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. 6p.

48. Zapata-Lizama M, Hermosilla-Ibáñez P, Venegas-Yazigi D, Mínguez Espallargas G, June L, Gasparotto G, Costa de Santana R, Cañón-Mancisidor W. A systematic study of the optical properties of mononuclear hybrid organo-inorganic lanthanoid complexes. *Inorg. Chem. Front.* 2020;7(17):3049-3062. doi:10.1039/d0qi00232a
49. Bünzli JCG, Piguet C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chem. Soc. Rev.* 2005;34(12):1048-1077. doi:10.1039/b406082m
50. D'Aléo A, Pointillart F, Ouahab L, Andraud C, Maury O. Charge transfer excited states sensitization of lanthanide emitting from the visible to the near-infra-red. *Coord. Chem. Rev.* 2012;256(15-16):1604-1620. doi:10.1016/j.ccr.2012.03.023
51. Zhang Z, Li J, Yang N, Liang Q, Xu Y, Fu S, Yan J, Zhou J, Shi J, Wu M. A novel multi-center activated single-component white light-emitting phosphor for deep UV chip-based high color-rendering WLEDs. *Chem. Eng. J.* 2020;390:124601. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124601
52. Li Q, Qian J, Zhou J, Du L, Zhao Q. Highly chemically and thermally stable lanthanide coordination polymers for luminescent probes and white light emitting diodes. *CrystEngComm.* 2020;22(15):2667-2674. doi:10.1039/d0ce00228c
53. Rosenow TC, Furno M, Reineke S, Olthof S, Lüsse B, Leo K. Highly efficient white organic light-emitting diodes based on fluorescent blue emitters. *J. Appl. Phys.* 2010;108(11). doi:10.1063/1.3516481
54. He G, Guo D, He C, Zhang X, Zhao X, Duan C. A color-tunable europium complex emitting three primary colors and white light. *Angew. Chem.* 2009;48(33):6132-6135. doi:10.1002/anie.200901266
55. Liu J, Li W, Wang B, He Y, Miao T, Lü W, Fu G. Single-component white polymer light-emitting diode (WPLED) based on a binary tris-pyrazolonate-Sm-complex. *J. Lumin.* 2020;221:117054. doi:https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117054
56. Shi Q, Liu J, Wang J, Yang X, Zhang X, Li S, Sun P, Chen J, Li B, Lü X. Color-tunable white-light of binary tris- β -diketonate-(Dy³⁺, Gd^{3+x}) complexes' blend under single wavelength excitation. *Inorg. Chem. Commun.* 2020;113:107814. doi:https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107814
57. Liu J, Shi Q, He Y, Fu G, Li W, Miao T, Lü X. Single-molecule white-light of tris-pyrazolonate-Dy³⁺ complexes. *Inorg. Chem. Commun.* 2019;109:107573. doi:https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.107573
58. Wang Q, Zhang A, Xu W, Luo G, Dong H, Liang J, Shen Q, Jia H, Liu X, Xu B. Structure and photoluminescence property of Eu, Tb, Zn-containing macromolecular complex for white light emission. *Opt. Laser Technol.* 2018;107:389-397. doi:https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.05.037

59. Lee CF, Chin KF, Peng SM, Che CM. A luminescent tetrameric zinc(II) complex containing the 7-azaindolate ligand. Photophysical properties and crystal structure. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1993;(3):467-470. doi:10.1039/DT9930000467
60. Li B, Wen HM, Cui Y, Qian G, Chen B. Multifunctional lanthanide coordination polymers. *Prog. Polym. Sci.* 2015;48:40-84. doi:10.1016/j.progpolymsci.2015.04.008
61. Roberts RJ, Le D, Leznoff DB. Color-Tunable and White-Light Luminescence in Lanthanide-Dicyanoaurate Coordination Polymers. *Inorg. Chem.* 2017;56(14):7948-7959. doi:10.1021/acs.inorgchem.7b00735
62. Chen HJ, Chen LQ, Lin LR, Long LS, Zheng LS. Doped Luminescent Lanthanide Coordination Polymers Exhibiting both White-Light Emission and Thermal Sensitivity. *Inorg. Chem.* 2021;60(10):6986-6990. doi:10.1021/acs.inorgchem.1c00740
63. Jia J, Xu J, Wang S, Wang P, Gao L, Yu M, Fan Y, Wang L. Lanthanide coordination polymers constructed from 5-(1H-tetrazol-5-yl)isophthalic acid ligand: White light emission and color tuning. *CrystEngComm.* 2015;17(31):6030-6036. doi:10.1039/c5ce00823a
64. Gusev AN, Hasegawa M, Shimizu T, Fukawa T, Sakurai S, Nishchymenko GA, Shul'gin VF, Meshkova SB, Linert W. Synthesis, structure and luminescence studies of Eu(III), Tb(III), Sm(III), Dy(III) cationic complexes with acetylacetonone and bis(5-(pyridine-2-yl)-1, 2, 4-triazol-3-yl)propane. *Inorganica Chim. Acta.* 2013;406(Iii):279-284. doi:10.1016/j.ica.2013.04.006
65. Senthil Kumar K, Schäfer B, Lebedkin S, Karmazin L, Kappes MM, Ruben M. Highly luminescent charge-neutral europium(III) and terbium(III) complexes with tridentate nitrogen ligands. *Dalton Trans.* 2015;44(35):15611-15619. doi:10.1039/c5dt02186c
66. Kwon S, Wee KR, Kim AL, Kang SO. Bis(4-(4,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)phenyl)dimethylsilane as Electron-Transport Material for Deep Blue Phosphorescent OLEDs. *J. Phys. Chem. Lett.* 2010;1(1):295-299. doi:10.1021/jz900238h
67. Wang K, Sun P, Xu H, Li J, Wang F, Miao Y, Yang T, Wang H, Xu B, Wong WY. Two novel bipolar compounds based-on 1, 2, 4-triazol derivatives for non-doped deep-blue and green phosphorescent OLED applications. *Dyes Pigm.* 2017;143:25-32. doi:https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.03.069
68. Yan W, Wang Q, Lin Q, Li M, Petersen JL, Shi X. N-2-Aryl-1,2,3-triazoles: A novel class of UV/blue-light-emitting fluorophores with tunable optical properties. *Chem. Eur. J.* 2011;17(18):5011-5018. doi:10.1002/chem.201002937
69. Borisova NE, Reshetova MD, Ustynyuk YA. Metal-free methods in the synthesis of macrocyclic Schiff bases. *Chem. Rev.* 2007;107(1):46-79. doi:10.1021/cr0683616
70. Abid K, Fenton DE. Lanthanide Complexes of Some Macrocyclic Schiff Bases Derived from. *Inorganica Chim. Acta.* 1984;95:119-125.

71. Starynowicz P, Lisowski J. Monomeric, dimeric and polymeric lanthanide(III) complexes of a hexaazamacrocyclic imine derived from 2,6-diformylpyridine and ethylenediamine. *Polyhedron*. 2015;85(3):232-238. doi:10.1016/j.poly.2014.08.032
72. Mullica DF, Bonilla BM, David MC, Farmer JM, Kautz JA. Synthesis, characterization, and structural analyses of three high-coordination tetra-n-butylammonium lanthanide(III) complexes. *Inorganica Chim. Acta*. 1999;292(1):137-143. doi:10.1016/S0020-1693(99)00177-2
73. Chen W, Tang X, Dou W, Wang B, Guo L, Ju Z, Liu W. The Construction of Homochiral Lanthanide Quadruple-Stranded Helicates with Multiresponsive Sensing Properties toward Fluoride Anions. *Chem. Eur. J*. 2017;23(41):9804-9811. doi:10.1002/chem.201700827
74. Kumar M, Qiu CQ, Zaręba JK, Frontera A, Kaur Jassal A, Chandra Sahoo S, Liu SJ, Nawaz Sheikh H. Magnetic, luminescence, topological and theoretical studies of structurally diverse supramolecular lanthanide coordination polymers with flexible glutaric acid as a linker. *New J. Chem*. 2019;43(36):14546-14564. doi:10.1039/c9nj03664d
75. Lin ZJ, Yang Z, Liu TF, Huang YB, Cao R. Microwave-assisted synthesis of a series of lanthanide metal-organic frameworks and gas sorption properties. *Inorg. Chem*. 2012;51(3):1813-1820. doi:10.1021/ic202082w
76. Amiaud T, Stephant N, Dessapt R, Serier-Brault H. Microwave-assisted synthesis of anhydrous lanthanide-based coordination polymers built upon benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid. *Polyhedron*. 2021;204. doi:10.1016/j.poly.2021.115261
77. Łyszczek R, Lipke A. Microwave-assisted synthesis of lanthanide 2,6-naphthalenedicarboxylates: Thermal, luminescent and sorption characterization. *Microporous Mesoporous Mater*. 2013;168:81-91. doi:10.1016/j.micromeso.2012.09.016
78. Klinowski J, Almeida Paz FA, Silva P, Rocha J. Microwave-assisted synthesis of metal-organic frameworks. *Dalton Trans*. 2011;40(2):321-330. doi:10.1039/c0dt00708k
79. Zhao D, Wang L, Li Y, Zhang L, Lv Y, Zhong S. Uniform europium-based infinite coordination polymer microspheres: Fast microwave synthesis and characterization. *Inorg. Chem. Commun*. 2012;20:97-100. doi:10.1016/j.inoche.2012.02.026
80. Gorobets NY, Yermolayev SA, Gurley T, Gurinov AA, Tolstoy PM, Shenderovich IG, Leadbeater NE. Difference between ¹H NMR signals of primary amide protons as a simple spectral index of the amide intramolecular hydrogen bond strength. *J. Phys. Org. Chem*. 2012;25:287-295. doi:10.1002/poc.1910
81. Nakai R. On the thermal decomposition of cresols. *Bull. Chem. Soc. Jpn*. 1930;5(4):136-157. doi.org/10.1246/bcsj.5.136
82. Zoubi W Al, Al-Hamdani AAS, Ko YG. Schiff bases and their complexes: Recent progress in thermal analysis. *Sep. Sci. Technol*. 2017;52(6):1052-1069. doi:10.1080/01496395.2016.1267756

83. Marchenko RD, Sukhikh TS, Ryadun AA, Potapov AS. Synthesis, Crystal Structure, and Luminescence of Cadmium(II) and Silver(I) Coordination Polymers Based on 1,3-Bis(1,2,4-triazol-1-yl)adamantane. *Molecules*. 2021;26:5400. doi.org/10.3390/molecules26175400
84. Ajlouni AM, Abu-Salem Q, Taha ZA, Hijazi AK, Al Momani W. Synthesis, characterization, biological activities and luminescent properties of lanthanide complexes with [2-thiophenecarboxylic acid, 2-(2-pyridinylmethylene)hydrazide] Schiff bases ligand. *J. Rare Earths*. 2016;34(10):986-993. doi:10.1016/S1002-0721(16)60125-4
85. Zhao G, Feng Y, Wen Y. Syntheses, crystal structures and kinetic mechanisms of thermal decomposition of rare earth complexes with Schiff base derived from o-vanillin and p-toluidine. *J. Rare Earths*. 2006;24(3):268-275. doi:10.1016/S1002-0721(06)60107-5
86. Melnikov P, Arkhangelsky IV, Nascimento VA, de Oliveira LCS, Silva AF, Zanoni LZ. Thermal properties of europium nitrate hexahydrate $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017;128(3):1353-1358. doi:10.1007/s10973-016-6047-9
87. Strydom CA, Van Vuuren CPJ. The thermal decomposition of lanthanum(III), praseodymium(III) and europium(III) nitrates. *Thermochim. Acta*. 1988;124:277-283. doi.org/10.1016/0040-6031(88)87030-8
88. Wendlandt WW, Bear JL. Thermal decomposition of the heavier rare-earth metal nitrate hydrates. Thermobalance and differential thermal analysis studies. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1960;12(3-4):276-280. doi:10.1016/0022-1902(60)80373-9
89. Yang Y, Wang Y, Feng Y, Song X, Cao C, Zhang G, Liu W. Three isostructural $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ co-doped MOFs for wide-range ratiometric temperature sensing. *Talanta*. 2020;208. doi:10.1016/j.talanta.2019.120354
90. Šimková L, Šoral M, Lušpai K, Ludvík J. Spectroscopic characterization of different structural forms of the new promising energetic material FOX-7 in different solvents. *J. Mol. Struct.* 2015;1083:10-16. doi:10.1016/j.molstruc.2014.11.014
91. Brückner C, Foss PCD, Sullivan JO, Pelto R, Zeller M, Birge RR, Crundwell G. Origin of the bathochromically shifted optical spectra of meso-tetrathien-2'- and 3'-ylporphyrins as compared to meso-tetraphenylporphyrin. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006;8(20):2402-2412. doi:10.1039/b600010j
92. Spodine E, Moreno Y, Garland MT, Pena O, Baggio R. Molecular structure and magnetic properties of gadolinium, samarium complexes and binuclear copper complexes of the Schiff base ligand derived from 4 methyl 2,6 diformylphenol and 1,3 diaminopropanol. *Inorganica Chim. Acta*. 2000;309(1-2):57-64. doi:10.1016/S0020-1693(00)00232-2
93. Stephenson CJ, Shimizu KD. A fluorescent diastereoselective molecular sensor for 1,2-aminoalcohols based on the rhodamine B lactone-zwitterion equilibrium. *Org. Biomol. Chem.* 2010;8(5):1027-1032. doi:10.1039/b918823a

94. Zhao J, Huang L, Zhao S, Xu S. Eu³⁺ doped transparent germanate glass ceramic scintillators containing LaF₃ nanocrystals for X-ray detection. *Opt. Mater Express.* 2019;9(2):576. doi:10.1364/ome.9.000576
95. Lis S. *Luminescence Spectroscopy of Lanthanide(III) Ions in Solution.* Vol 341.; 2002. www.elsevier.com/locate/jallcom
96. Manzur J, Poblete C, Morales J, Costa de Santana R, June Queiroz Maia L, Vega A, Fuentealba P, Spodine E. Enhancement of Terbium(III)-Centered Luminescence by Tuning the Triplet Energy Level of Substituted Pyridylamino-4-R-Phenoxy Tripodal Ligands. *Inorg. Chem.* 2020;59(8):5447-5455. doi:10.1021/acs.inorgchem.0c00023
97. Vishwakarma A, Sengupta SK, Pandey OP. Characterizations and photo-physical properties of synthesized Europium(III) and Terbium(III) complexes with mercapto-triazole Schiff base ligands. *J. Lumin.* 2021;229. doi:10.1016/j.jlumin.2020.117659
98. Kalyani NT, Swart H, Dhoble SJ, Kalyani NT, Swart H, Dhoble SJ. *Luminescence: Basic Principles and Applications.* 2017. doi:10.1016/B978-0-08-101213-0.00001-1
99. Latva M, Takalo H, Mikkala VM, Matachescu C, Rodríguez-Ubis JC, Kankare J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *J. Lumin.* 1997;75(2):149-169. doi:https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00113-0
100. Meisner QJ, Accardo J v., Hu G, Clark RJ, Jiang DE, Zhu L. Fluorescence of Hydroxyphenyl-Substituted “click” Triazoles. *J. Phys. Chem. A.* 2018;122(11):2956-2973. doi:10.1021/acs.jpca.8b00577
101. Rousset E, Piccardo M, Gable RW, Massi M, Sorace L, Soncini A, Boskovic C. Elucidation of LMCT Excited States for Lanthanoid Complexes: A Theoretical and Solid-State Experimental Framework. *Inorg. Chem.* 2022;61(35):14004-14018. doi:10.1021/acs.inorgchem.2c01985
102. Wrighton MS, Ginley DS, Morse DL. A technique for the determination of absolute emission quantum yields of powdered samples. *J. Phys. Chem.* 1974;78(22):2229-2233. doi:10.1021/j100615a009
103. De Oliveira Maciel JW, Lemes MA, Valdo AK, Rabelo R, Terra Martins F, June Queiroz Maia L, Costa de Santana R, Lloret F, Julve M, Cangussu D. Europium(III), Terbium(III), and Gadolinium(III) Oxamate-Based Coordination Polymers: Visible Luminescence and Slow Magnetic Relaxation. *Inorg. Chem.* 2021;60(9):6176-6190. doi:10.1021/acs.inorgchem.0c03226
104. Kleinerman M. Energy migration in lanthanide chelates. *J. Chem. Phys.* 1969;51(6):2370-2381. doi:10.1063/1.1672355

105. Aquino LEDN, Barbosa GA, Ramos JDL, Giese SOK, Santana FS, Hughes DL, Nunes GG, Fu L, Fang M, Poneti G, Carneiro Neto AN, Moura Jr. RT, Ferreira RAS, Carlos LD, Macedo AG, Soares JF. Seven-Coordinate Tb³⁺ Complexes with 90% Quantum Yields: High-Performance Examples of Combined Singlet- And Triplet-to-Tb³⁺ Energy-Transfer Pathways. *Inorg. Chem.* 2021;60(2):892-907. doi:10.1021/acs.inorgchem.0c03020
106. Kasprzycka E, Trush VA, Amirkhanov VM, Jerzykiewicz L, Malta OL, Legendziewicz J, Gawryszewska P. Contribution of Energy Transfer from the Singlet State to the Sensitization of Eu³⁺ and Tb³⁺ Luminescence by Sulfonylamidophosphates. *Chem. Eur. J.* 2017;23(6):1318-1330. doi:10.1002/chem.201603767
107. Alaoui IM. *Nonparticipation of the Ligand's First Triplet State in Intramolecular Energy Transfer in Eu³⁺ and Tb³⁺ Ruhemann's Purple Complexes.* Vol 99.; 1995.
108. Moura RT, Oliveira JA, Santos IA, de Lima EM, Carlos LD, Aguiar EC, Carneiro Neto AN. Theoretical Evidence of the Singlet Predominance in the Intramolecular Energy Transfer in Ruhemann's Purple Tb(III) Complexes. *Adv. Theory Simul.* 2021;4(3). doi:10.1002/adts.202000304
109. Yang C, Fu LM, Wang Y, Zhang JP, Wong WT, Ai XC, Qiao YF, Zou BS, Gui LL. A Highly Luminescent Europium Complex Showing Visible-Light-Sensitized Red Emission: Direct Observation of the Singlet Pathway. *Angew. Chem.* 2004;116(38):5120-5123. doi:10.1002/ange.200454141
110. Rodríguez-Cortiñas R, Avecilia F, Platas-Iglesias C, Imbert D, Bünzli JCG, de Blas A, Rodríguez-Blas T. Structural and photophysical properties of heterobimetallic 4f-Zn iminophenolate cryptates. *Inorg. Chem.* 2002;41(21):5336-5349. doi:10.1021/ic025587s
111. Ramya AR, Varughese S, Reddy MLP. Tunable white-light emission from mixed lanthanide (Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺) coordination polymers derived from 4-(dipyridin-2-yl)aminobenzoate. *Dalton Trans.* 2014;43(28):10940-10946. doi:10.1039/c4dt00871e
112. Zhou X, Chen L, Feng Z, Jiang S, Lin J, Pang Y, Li L, Xiang G. Color tunable emission and low-temperature luminescent sensing of europium and terbium carboxylic acid complexes. *Inorganica Chim. Acta.* 2018;469:576-582. doi:10.1016/j.ica.2017.10.014

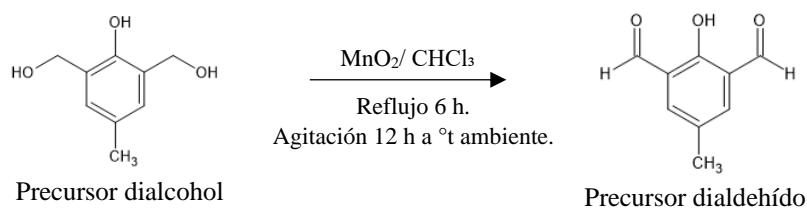
9. ANEXOS

ÍNDICE

1. Precursor 2-hidroxi-5-metil- 1,3- bencenodicarboxialdehído.....	114
2. Precursor 3-amino-1,2,4-triazol.....	117
3. FTIR en KBr de los complejos de europio(III), terbio(III) e itrio(III) con el ligando md3tmp.....	119
4. Difracción de rayos X del polímero homometálico de europio(III) con el ligando LMeTr.....	120
5. Análisis EDX de los polímeros heterometálicos de europio(III)/itrio(III) y terbio(III)/itrio(III) con el ligando LMeTr.....	125
6. Análisis EDX de los polímeros heterometálicos de europio(III)/terbio(III) con el ligando LMeTr.....	126
7. Difracción de rayos X del polímero heterometálico de 4/6 europio(III)/terbio(III) con el ligando LMeTr.....	129
8. Análisis por espectroscopia UV-Visible del ligando md3tmp y precursores.....	132
9. Análisis por espectroscopia UV-Visible del ligando LMeTr.....	137
10. Análisis por espectroscopia UV-Visible de los complejos de europio(III), terbio(III) e itrio(III) con el ligando md3tmp.....	138
11. Análisis por espectroscopia UV-Visible de los polímeros homometálicos de europio(III), terbio(III) e itrio(III) con el ligando LMeTr.....	139
12. Estudios de fotoluminiscencia de los polímeros heterometálicos de europio(III)/terbio(III) con el ligando LMeTr.....	140
13. Decaimientos radiativos de los polímeros heterometálicos de europio(III)/terbio(III) con el ligando LMeTr.....	144
Bibliografía.....	147

1. Precursor 2-hidroxi-5-metil- 1,3- bencenodicarboxialdehído

El precursor dialdehído fue preparado en cloroformo mediante la oxidación del dialcohol primario 2,6-bishidroximetil-p-cresol con dióxido de manganeso activado, según la metodología descrita por Papadopoulos y colaboradores ¹. Para lo cual, se disolvieron 6,9 g del dialcohol primario en 250 mL de cloroformo en un balón de 1 L. Una vez disueltos, se agregaron 60 g de dióxido de manganeso activado (MnO₂) y se adicionaron 250 mL más de cloroformo. La mezcla de reacción se sometió a reflujo durante 6 h. Posteriormente, se dejó en agitación durante 12 h a temperatura ambiente. La suspensión resultante se filtró para retirar el catalizador MnO₂, y la solución obtenida fue llevada a sequedad mediante un rotavapor, obteniéndose como producto un sólido amarillo. Una vez seco, el producto fue purificado mediante sublimación para obtener un sólido de color amarillo tenue correspondiente al dialdehído 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxialdehído, el cual fue caracterizado mediante espectroscopia infrarroja (FTIR) y resonancia magnética nuclear de protones (¹H-RMN).



A continuación, se presenta la caracterización FTIR del precursor dialdehído.

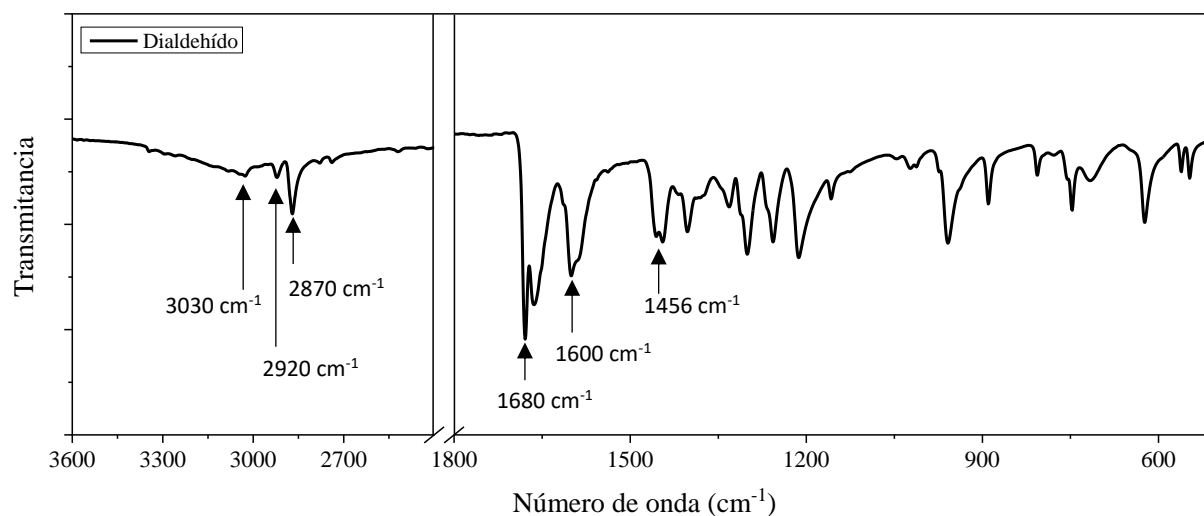


Figura A1. Espectro FTIR-ATR del precursor dialdehído.

Tabla A1. Asignación de las bandas del espectro FTIR del precursor dialdehído.

Señal	Número de onda (cm ⁻¹)
Enlaces de hidrógeno O-H	3400 - 3000
<i>stretching</i> =C-H aromático	3030
<i>stretching</i> asimétrico de -CH ₃	2920
<i>stretching</i> C-H aldehído	2870
<i>stretching</i> de C=O del aldehído	1680
<i>stretching</i> C=C	1600
<i>bending</i> asimétrico -CH ₃	1456

La banda vibracional de *bending* de C-O-H del fenol debiera aparecer como una señal ancha y débil en la zona alrededor de 1440 cm⁻¹, pero esta banda es frecuentemente cubierta por las vibraciones de *bending* de los grupos metilo ².

A continuación, se presenta la caracterización ¹H-RMN del precursor dialdehído.

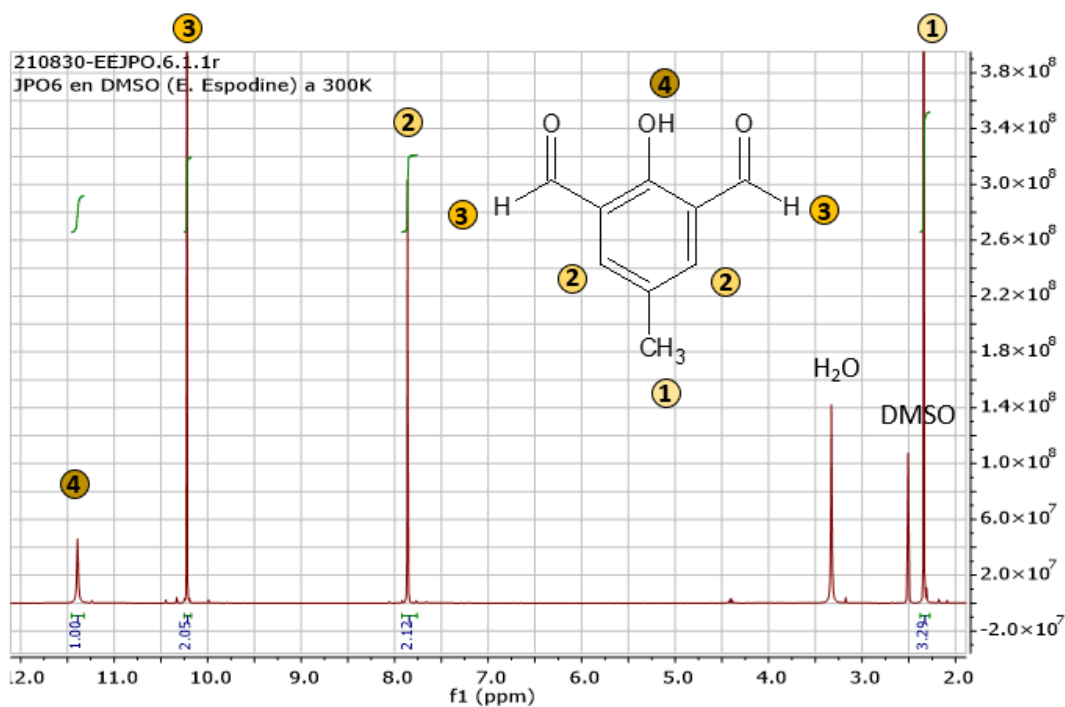


Figura A2. Espectro ¹H-RMN del precursor dialdehído.

Tabla A2. Señales $^1\text{H-RMN}$ integradas del precursor dialdehído.

Señal	Desplazamiento químico	No. de protones
1	2,3	3
2	7,9	2
3	10,3	2
4	11,4	1

Las señales de grupos aldehído en 1680 cm^{-1} en FTIR y $10,3\text{ ppm}$ en $^1\text{H-RMN}$, así como los correspondientes valores de integración de todas las señales del espectro $^1\text{H-RMN}$, permiten concluir que el precursor dialdehído fue exitosamente sintetizado a través de la reacción de oxidación del dialcohol.

A continuación, se presenta el termograma de descomposición (TGA) del precursor dialdehído.

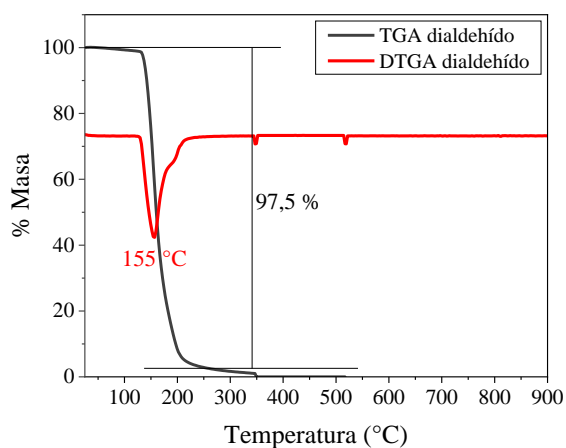


Figura A3. Análisis TGA y DTGA del precursor dialdehído.

El termograma de descomposición (TGA) y su primera derivada (DTGA) revelan que el precursor dialdehído presenta un proceso de descomposición térmica que se identifica a 155 °C y representa una pérdida del $97,5\%$ de su masa inicial.

2. Precursor 3-amino-1,2,4-triazol

A continuación, se presenta la caracterización FTIR del precursor 3-amino-1,2,4-triazol de procedencia comercial Sigma-Aldrich.

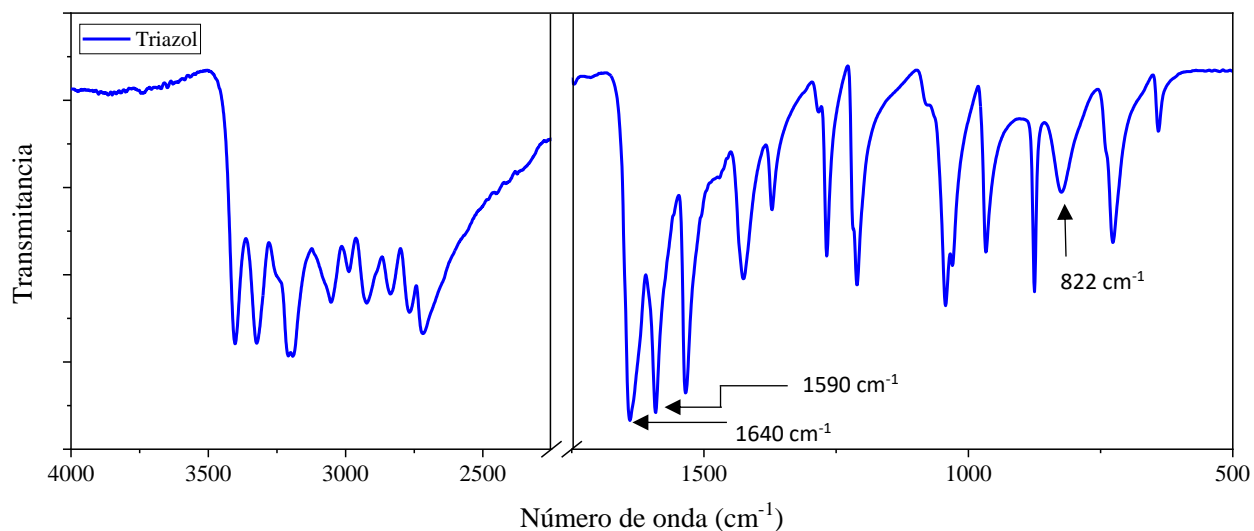


Figura A4. Espectro FTIR-ATR del precursor 3-amino-1,2,4-triazol.

Tabla A3. Asignación de las bandas del espectro FTIR del precursor 3-amino-1,2,4-triazol.

Señal	Número de onda (cm ⁻¹)
Enlaces de hidrógeno intermoleculares N-H...N, <i>stretching</i> -NH ₂ asimétrico y simétrico, <i>stretching</i> N-H amina secundaria, <i>stretching</i> =C-H	3400 - 2500
<i>stretching</i> C=N	1640
<i>stretching</i> C=C triazol	1590
<i>bending</i> fuera del plano N-H	822

En la zona de 3400 hasta 2500 cm⁻¹ se aprecian bandas vibracionales debidas principalmente a los grupos amino, los cuales presentan interacciones por enlace de hidrógeno intermoleculares. Estas interacciones pueden establecerse entre los hidrógenos de las aminas primarias y/o secundarias de las moléculas del triazol, y los nitrógenos de otras moléculas de triazol presentes en el sólido. Tales interacciones han sido estudiadas mediante la estructura cristalina del 3-amino-1,2,4-triazol, que muestra que las moléculas están unidas por enlaces de hidrógeno N-H...N estableciendo conformeros ³.

A continuación, se presenta el espectro ^1H -RMN del precursor 3-amino-1,2,4-triazol.

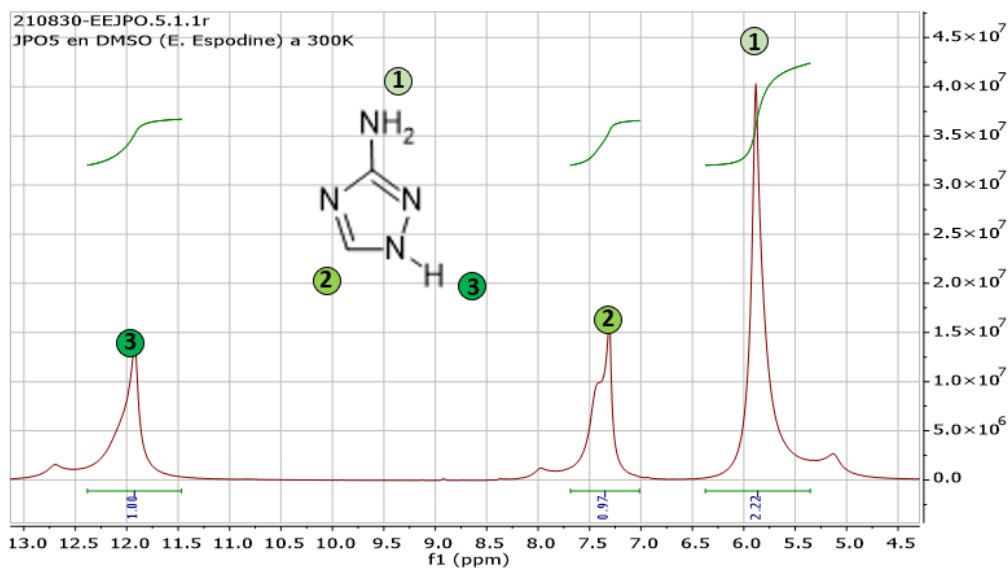


Figura A5. Espectro ^1H -RMN del precursor 3-amino-1,2,4-triazol (Sigma Aldrich, pureza 95%).

Tabla A4. Señales ^1H -RMN integradas del precursor 3-amino-1,2,4-triazol.

Señal	Desplazamiento químico	No. de protones
1	5,9	2
2	7,4	1
3	11,9	1

A continuación, se presenta el termograma de descomposición (TGA)

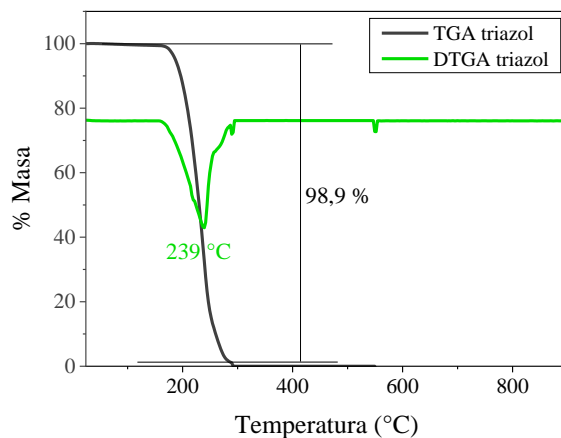


Figura A6. Análisis TGA y DTGA del precursor 3-amino-1,2,4-triazol.

El precursor 3-amino-1,2,4-triazol presenta un proceso de descomposición térmica, el cual se identifica a 239 °C y representa una pérdida del 98,9 % de su masa inicial.

3. FTIR en KBr de los complejos de europio(III), terbio(III) e itrio(III) con el ligando md3tmp

A continuación, se presentan los espectros FTIR de los complejos Eu^{III} -md3tmp, Tb^{III} - md3tmp e Y^{III} - md3tmp tomados con pastilla de KBr.

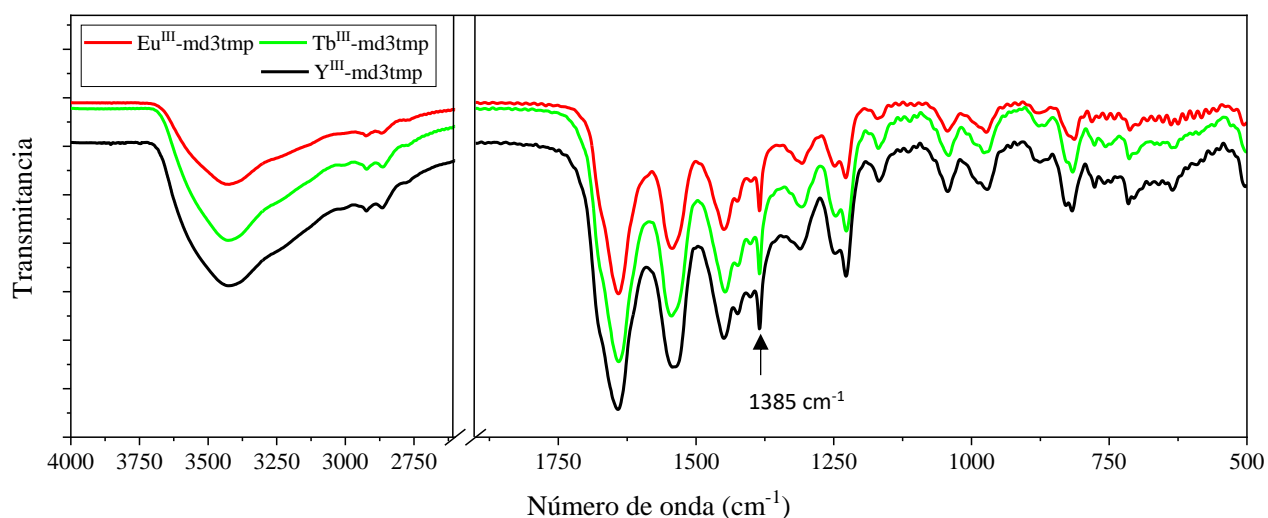


Figura A7. Espectros FTIR en KBr de los complejos Eu^{III} -md3tmp, Tb^{III} - md3tmp e Y^{III} - md3tmp.

Se puede observar la presencia de la señal la señal en 1385 cm^{-1} correspondiente a nitrato iónico proveniente del intercambio de ligandos nitrato de la primera esfera de coordinación por iones bromuro de la pastilla KBr.

4. Difracción de rayos X del polímero homometálico de europio(III) con el ligando LMeTr

Tabla A5. Datos del refinamiento cristalográfico de la estructura del polímero homometálico
Eu^{III}-LMeTr

	Eu^{III}-LMeTr
CSD	CCDC2179898
FW/uma	563.29
Fórmula	C ₁₃ H ₁₅ EuN ₈ O ₈
T / K	296
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> $\bar{1}$
a (Å)	7.0724(8)
b (Å)	10.7300(11)
c (Å)	13.8421(16)
a (°)	108.691(4)
b (°)	98.832(5)
g (°)	100.618(4)
V (Å³)	952.16(18)
Z (Z')	2(2)
d (g cm⁻³)	1.965
m (mm⁻¹)	3.36
F(000)	568
q	2.24 a 26.0
hkl	-8 ≤ h ≤ 8
	-13 ≤ k ≤ 13
	-17 ≤ l ≤ 17
N_{tot}, N_{uniq} (R_{int}), N_{obs}	7470, 3735 (0.074), 2884
No. de Parámetros Refinados	281
GOF	0.99
R1, wR2 (obs)	0.042, 0.086
Máx. y min. Dr e Å⁻³	1.10, -0.76

Tabla A6. Ángulos, ángulos de torsión y distancias de enlace del polímero homometálico Eu^{III}-LMeTr.

Eu^{III}-LMeTr			
Eu1—O10 ⁱ	2.159(4)	N11—C58	1.488(9)
Eu1—O31W	2.419(5)	N12—C13	1.309(8)
Eu1—O25	2.463(6)	N14—C15	1.318(9)
Eu1—O22	2.500(5)	N14—C13	1.343(8)
Eu1—O21	2.512(5)	N14—Eu1 ⁱⁱ	2.609(5)
Eu1—N4	2.540(5)	C3—H3	0.9300
Eu1—O24	2.591(5)	C5—H5	0.9300
Eu1—N14 ⁱⁱ	2.609(6)	C13—H13	0.9300
Eu1—N2 ⁱ	2.622(5)	C15—H15	0.9300
O10—C51	1.328(7)	C51—C56	1.396(9)
O10—Eu1 ⁱⁱⁱ	2.159(4)	C51—C52	1.408(8)
O21—N21	1.253(8)	C52—C53	1.396(9)
O22—N21	1.273(8)	C52—C57	1.498(8)
O23—N21	1.221(7)	C53—C54	1.379(9)
O24—N22	1.292(8)	C53—H53	0.9300
O25—N22	1.327(9)	C54—C55	1.366(10)
O26—N22	1.195(8)	C54—C59	1.513(10)
O31W—H1W	0.8500	C55—C56	1.410(9)
O31W—H2W	0.8499	C55—H55	0.9300
N1—C5	1.329(7)	C56—C58	1.484(9)
N1—N2	1.358(7)	C57—H57A	0.9700
N1—C57	1.471(8)	C57—H57B	0.9700
N2—C3	1.313(8)	C58—H58A	0.9700
N2—Eu1 ⁱⁱⁱ	2.622(5)	C58—H58B	0.9700
N4—C5	1.310(8)	C59—H59A	0.9600
N4—C3	1.359(8)	C59—H59B	0.9600
N11—C15	1.304(8)	C59—H59C	0.9600
N11—N12	1.347(8)		
O10 ⁱ —Eu1—O31W	88.56(18)	C15—N14—C13	102.3(6)
O10 ⁱ —Eu1—O25	150.58(18)	C15—N14—Eu1 ⁱⁱ	125.5(5)

O31W—Eu1—O25	84.7(2)	C13—N14—Eu1 ⁱⁱ	131.8(5)
O10 ⁱ —Eu1—O22	130.80(17)	O23—N21—O21	123.0(8)
O31W—Eu1—O22	138.26(18)	O23—N21—O22	121.7(7)
O25—Eu1—O22	67.0(2)	O21—N21—O22	115.4(6)
O10 ⁱ —Eu1—O21	83.59(17)	O26—N22—O24	120.5(8)
O31W—Eu1—O21	144.51(18)	O26—N22—O25	122.4(8)
O25—Eu1—O21	117.41(18)	O24—N22—O25	116.9(7)
O22—Eu1—O21	50.43(18)	N2—C3—N4	113.5(6)
O10 ⁱ —Eu1—N4	79.98(17)	N2—C3—H3	123.2
O31W—Eu1—N4	72.89(18)	N4—C3—H3	123.2
O25—Eu1—N4	124.62(19)	N4—C5—N1	110.8(6)
O22—Eu1—N4	97.86(19)	N4—C5—H5	124.6
O21—Eu1—N4	71.67(17)	N1—C5—H5	124.6
O10 ⁱ —Eu1—O24	148.86(15)	N12—C13—N14	114.3(7)
O31W—Eu1—O24	70.04(17)	N12—C13—H13	122.8
O25—Eu1—O24	52.34(18)	N14—C13—H13	122.8
O22—Eu1—O24	68.41(16)	N11—C15—N14	111.2(7)
O21—Eu1—O24	100.60(17)	N11—C15—H15	124.4
N4—Eu1—O24	72.37(18)	N14—C15—H15	124.4
O10 ⁱ —Eu1—N14 ⁱⁱ	80.01(18)	O10—C51—C56	121.5(6)
O31W—Eu1—N14 ⁱⁱ	71.00(17)	O10—C51—C52	120.1(6)
O25—Eu1—N14 ⁱⁱ	70.71(19)	C56—C51—C52	118.4(6)
O22—Eu1—N14 ⁱⁱ	122.30(19)	C53—C52—C51	119.1(6)
O21—Eu1—N14 ⁱⁱ	140.32(17)	C53—C52—C57	120.5(6)
N4—Eu1—N14 ⁱⁱ	138.83(17)	C51—C52—C57	120.3(6)
O24—Eu1—N14 ⁱⁱ	112.00(18)	C54—C53—C52	123.3(7)
O10 ⁱ —Eu1—N2 ⁱ	79.66(16)	C54—C53—H53	118.4
O31W—Eu1—N2 ⁱ	140.93(18)	C52—C53—H53	118.4
O25—Eu1—N2 ⁱ	87.68(19)	C55—C54—C53	116.7(7)
O22—Eu1—N2 ⁱ	70.54(17)	C55—C54—C59	122.1(7)
O21—Eu1—N2 ⁱ	71.32(16)	C53—C54—C59	121.2(7)
N4—Eu1—N2 ⁱ	139.29(18)	C54—C55—C56	122.9(7)

O24—Eu1—N2 ⁱ	131.10(16)	C54—C55—H55	118.6
N14 ⁱⁱ —Eu1—N2 ⁱ	70.32(17)	C56—C55—H55	118.6
C51—O10—Eu1 ⁱⁱⁱ	151.0(4)	C51—C56—C55	119.4(6)
N21—O21—Eu1	97.0(5)	C51—C56—C58	120.6(6)
N21—O22—Eu1	97.0(4)	C55—C56—C58	120.0(6)
N22—O24—Eu1	92.4(5)	N1—C57—C52	112.4(5)
N22—O25—Eu1	97.4(5)	N1—C57—H57A	109.1
Eu1—O31W—H1W	116(4)	C52—C57—H57A	109.1
Eu1—O31W—H2W	131(3)	N1—C57—H57B	109.1
H1W—O31W—H2W	112(5)	C52—C57—H57B	109.1
C5—N1—N2	108.9(6)	H57A—C57—H57B	107.8
C5—N1—C57	128.3(6)	C56—C58—N11	111.8(5)
N2—N1—C57	122.8(5)	C56—C58—H58A	109.3
C3—N2—N1	103.5(5)	N11—C58—H58A	109.3
C3—N2—Eu1 ⁱⁱⁱ	126.5(4)	C56—C58—H58B	109.3
N1—N2—Eu1 ⁱⁱⁱ	128.8(4)	N11—C58—H58B	109.3
C5—N4—C3	103.3(5)	H58A—C58—H58B	107.9
C5—N4—Eu1	123.5(4)	C54—C59—H59A	109.5
C3—N4—Eu1	131.0(5)	C54—C59—H59B	109.5
C15—N11—N12	109.4(6)	H59A—C59—H59B	109.5
C15—N11—C58	128.5(7)	C54—C59—H59C	109.5
N12—N11—C58	122.1(6)	H59A—C59—H59C	109.5
C13—N12—N11	102.8(6)	H59B—C59—H59C	109.5
C5—N1—N2—C3	-0.3(7)	Eu1 ⁱⁱ —N14—C15—N11	174.0(4)
C57—N1—N2—C3	-177.6(6)	Eu1 ⁱⁱⁱ —O10—C51—C56	-120.6(8)
C5—N1—N2—Eu1 ⁱⁱⁱ	167.7(4)	Eu1 ⁱⁱⁱ —O10—C51—C52	58.3(11)
C57—N1—N2—Eu1 ⁱⁱⁱ	-9.6(8)	O10—C51—C52—C53	-175.5(6)
C15—N11—N12—C13	0.2(7)	C56—C51—C52—C53	3.4(10)
C58—N11—N12—C13	-178.2(5)	O10—C51—C52—C57	7.1(9)
Eu1—O21—N21—O23	-174.1(6)	C56—C51—C52—C57	-174.0(6)
Eu1—O21—N21—O22	4.8(6)	C51—C52—C53—C54	-1.3(11)
Eu1—O22—N21—O23	174.1(6)	C57—C52—C53—C54	176.1(7)

Eu1—O22—N21—O21	-4.8(6)	C52—C53—C54—C55	-2.4(11)
Eu1—O24—N22—O26	-166.1(6)	C52—C53—C54—C59	178.0(7)
Eu1—O24—N22—O25	9.6(6)	C53—C54—C55—C56	4.1(11)
Eu1—O25—N22—O26	165.4(6)	C59—C54—C55—C56	-176.3(7)
Eu1—O25—N22—O24	-10.1(7)	O10—C51—C56—C55	177.0(6)
N1—N2—C3—N4	0.5(7)	C52—C51—C56—C55	-1.8(10)
Eu1 ⁱⁱⁱ —N2—C3—N4	-167.9(4)	O10—C51—C56—C58	-1.8(10)
C5—N4—C3—N2	-0.5(8)	C52—C51—C56—C58	179.3(6)
Eu1—N4—C3—N2	162.7(4)	C54—C55—C56—C51	-2.1(11)
C3—N4—C5—N1	0.3(7)	C54—C55—C56—C58	176.8(7)
Eu1—N4—C5—N1	-164.6(4)	C5—N1—C57—C52	-95.0(7)
N2—N1—C5—N4	0.0(7)	N2—N1—C57—C52	81.7(7)
C57—N1—C5—N4	177.1(6)	C53—C52—C57—N1	98.4(7)
N11—N12—C13—N14	0.0(8)	C51—C52—C57—N1	-84.3(7)
C15—N14—C13—N12	-0.2(8)	C51—C56—C58—N11	96.9(7)
Eu1 ⁱⁱ —N14—C13—N12	-173.2(4)	C55—C56—C58—N11	-82.0(8)
N12—N11—C15—N14	-0.4(8)	C15—N11—C58—C56	61.7(9)
C58—N11—C15—N14	177.9(5)	N12—N11—C58—C56	-120.2(7)
C13—N14—C15—N11	0.4(7)		

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

Tabla A7. Geometría de los enlaces de hidrógeno (Å, °) del polímero homometálico Eu^{III}-LMeTr.

$D-H\cdots A$	$D\cdots A$
O31W—H1W \cdots N12 ⁱ	2.800(8)
O31W—H2W \cdots O26 ^{iv}	2.805(8)
C3—H3 \cdots O24	3.098(9)
C5—H5 \cdots O23 ^v	3.330(10)
C15—H15 \cdots O25 ⁱⁱ	2.992(9)
C57—H57A \cdots O21 ⁱⁱⁱ	3.315(9)

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

5. Análisis EDX de los polímeros heterometálicos de europio(III)/itrio(III) y terbio(III)/itrio(III) con el ligando LMeTr

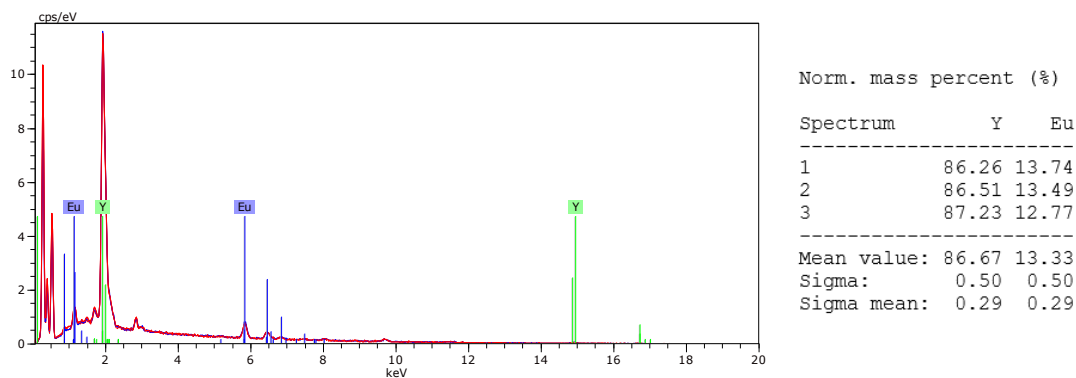


Figura A8. Análisis EDX del polímero 1/9 Eu^{III}/Y^{III}-LMeTr.

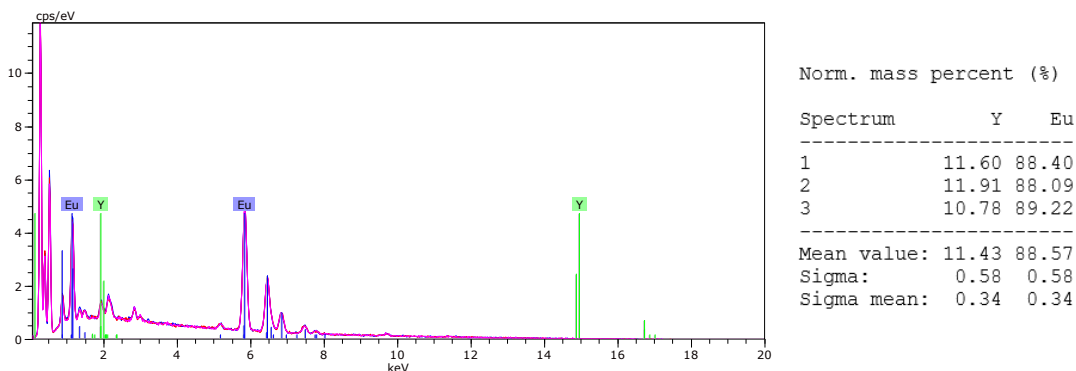


Figura A9. Análisis EDX del polímero 9/1 Eu^{III}/Y^{III}-LMeTr.

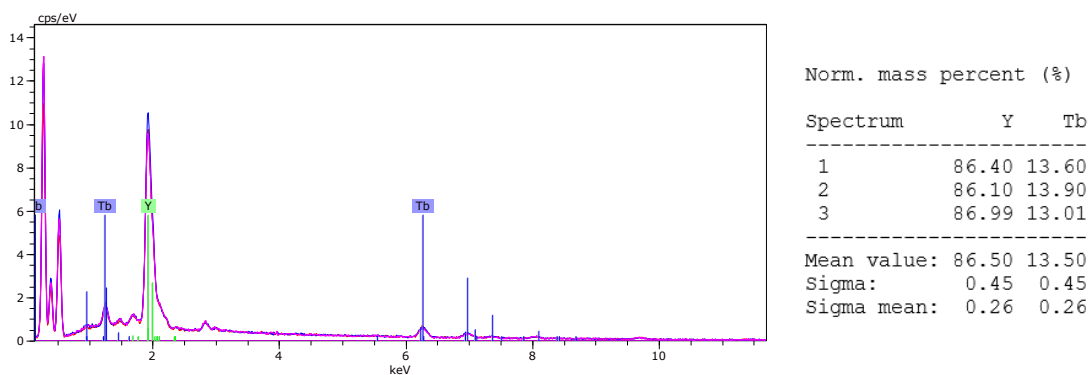


Figura A10. Análisis EDX del polímero 1/9 Tb^{III}/Y^{III}-LMeTr.

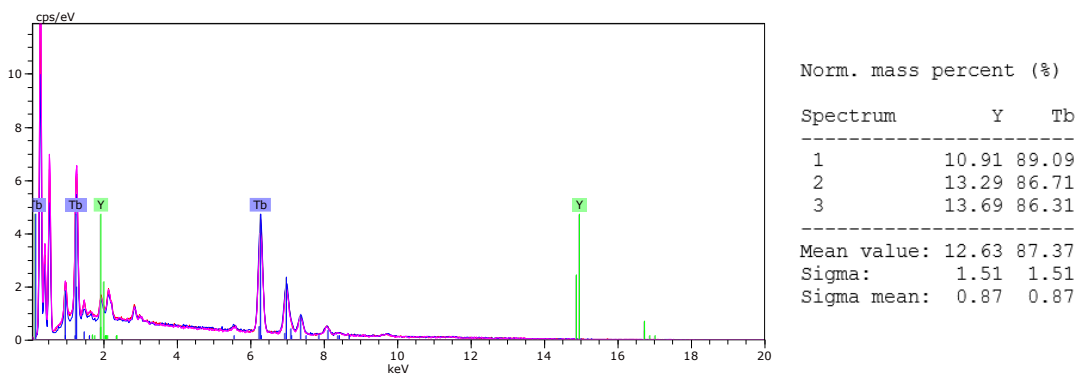


Figura A11. Análisis EDX del polímero 9/1 Tb^{III}/Y^{III}-LMeTr.

6. Análisis EDX de los polímeros heterometálicos de europio(III)/terbio(III) con el ligando LMeTr

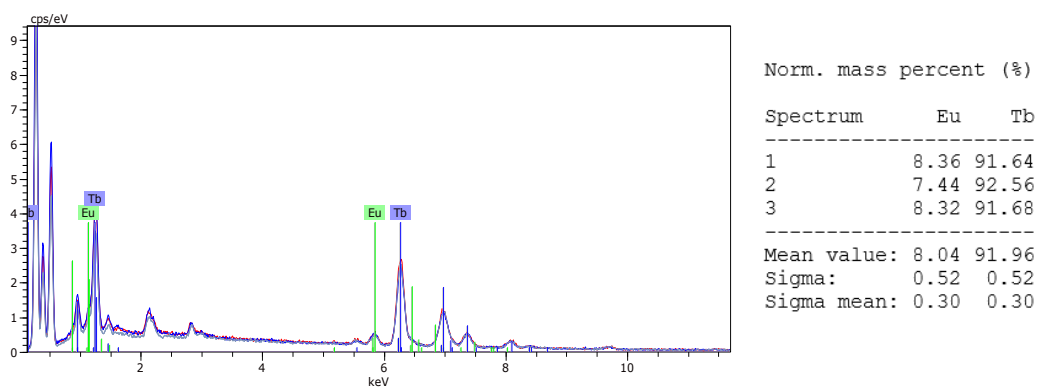


Figura A12. Análisis EDX del polímero 1/9 Eu^{III}/Tb^{III}-LMeTr.

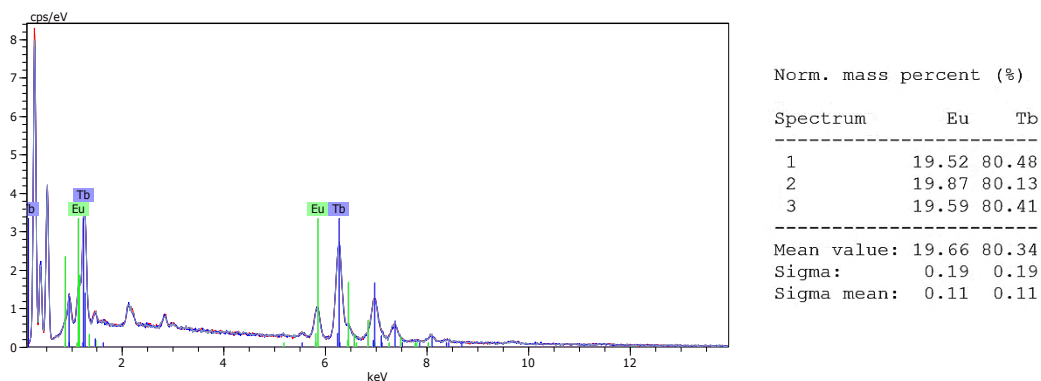
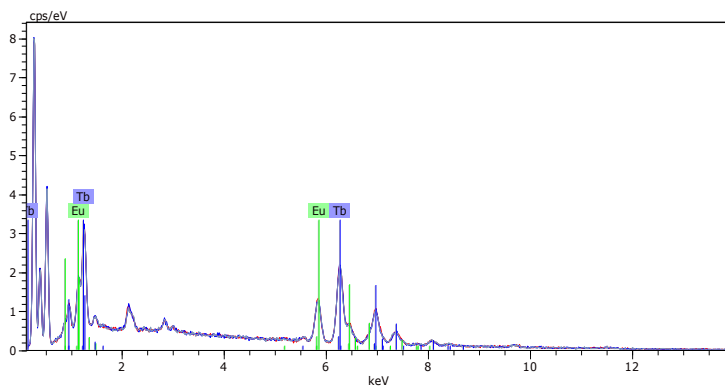


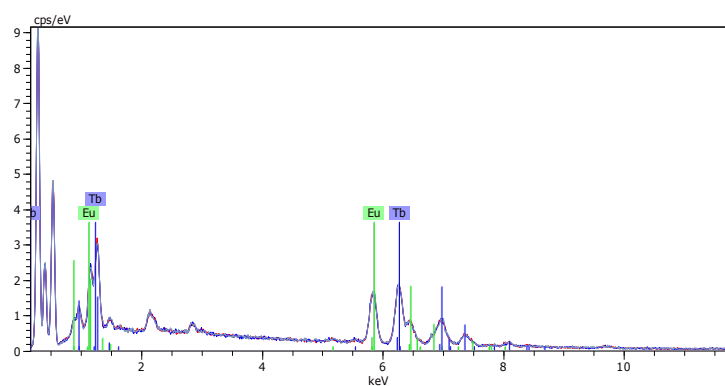
Figura A13. Análisis EDX del polímero 2/8 Eu^{III}/Tb^{III}-LMeTr.



Norm. mass percent (%)		
Spectrum	Eu	Tb
1	30.26	69.74
2	30.95	69.05
3	30.89	69.11

Mean value:	30.70	69.30
Sigma:	0.38	0.38
Sigma mean:	0.22	0.22

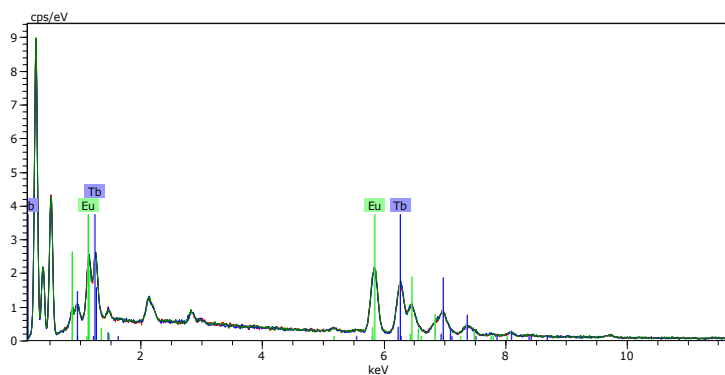
Figura A14. Análisis EDX del polímero 3/7 Eu^{III}-Tb^{III}/LMeTr.



Norm. mass percent (%)		
Spectrum	Eu	Tb
1	41.73	58.27
2	41.72	58.28
3	42.53	57.47

Mean value:	41.99	58.01
Sigma:	0.47	0.47
Sigma mean:	0.27	0.27

Figura A15. Análisis EDX del polímero 4/6 Eu^{III}/Tb^{III}-LMeTr.



Norm. mass percent (%)		
Spectrum	Eu	Tb
1	52.43	47.57
2	52.47	47.53
3	52.79	47.21

Mean value:	52.56	47.44
Sigma:	0.20	0.20
Sigma mean:	0.11	0.11

Figura A16. Análisis EDX del polímero 5/5 Eu^{III}/Tb^{III}-LMeTr.

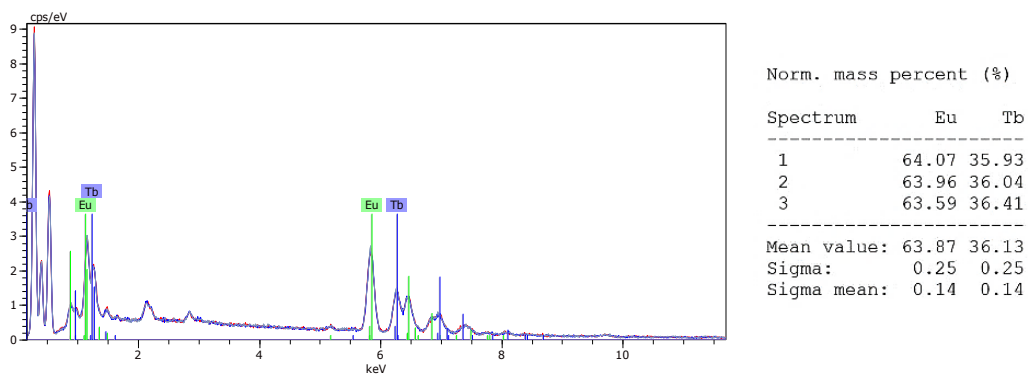


Figura A17. Análisis EDX del polímero 6/4 Eu^{III}/Tb^{III}-LMeTr.

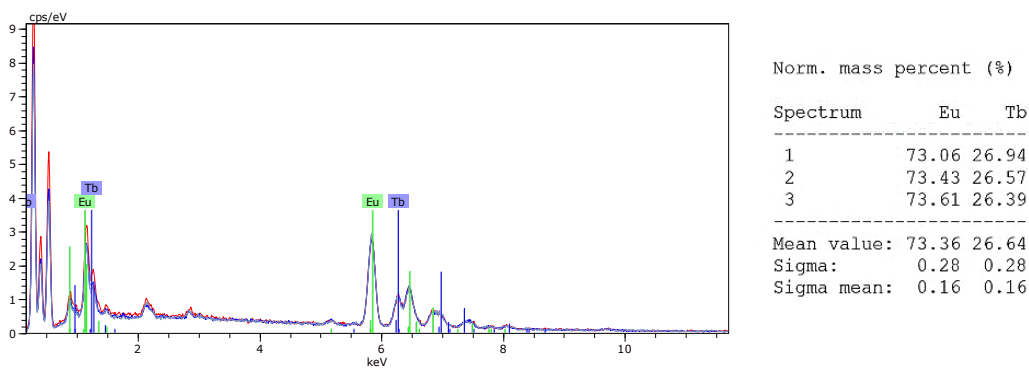


Figura A18. Análisis EDX del polímero 7/3 Eu^{III}/Tb^{III}-LMeTr.

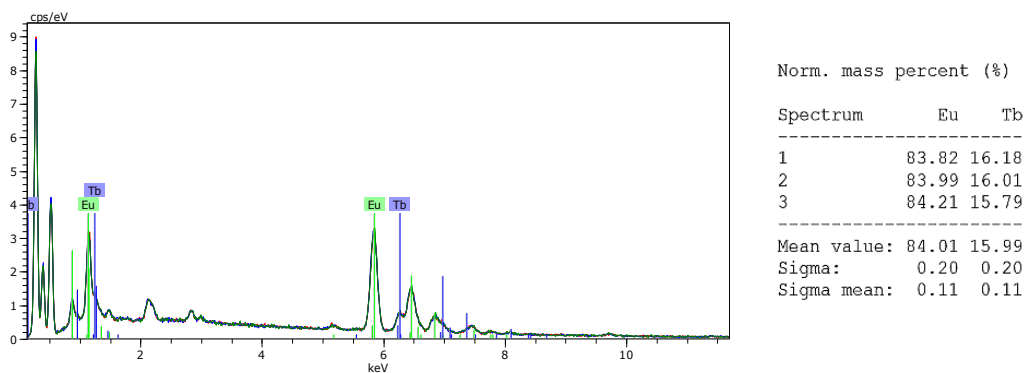


Figura A19. Análisis EDX del polímero 8/2 Eu^{III}/Tb^{III}-LMeTr.

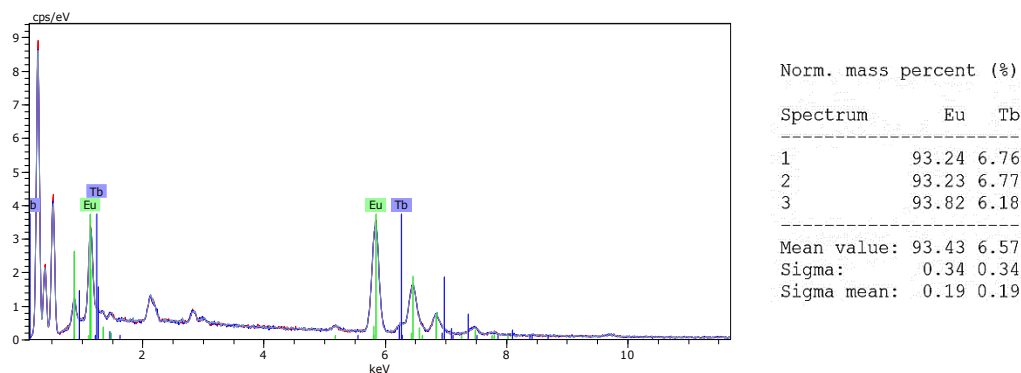


Figura A20. Análisis EDX del polímero 9/1 $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ -LMeTr.

7. Difracción de rayos X del polímero heterometálico de 4/6 europio(III)/terbio(III) con el ligando LMeTr

Se determinó la estructura cristalina del polímero de coordinación 4/6 $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ -LMeTr mediante difracción de rayos X de monocristal. Se recolectó un conjunto de datos adecuado para este compuesto en un difractómetro CCD SMART-APEX II a temperatura ambiente. Los datos se redujeron utilizando SAINT ⁴, mientras que la estructura se resolvió mediante métodos directos y posteriormente se completó mediante “*Difference Fourier Synthesis*” y luego se refinó mediante mínimos cuadrados utilizando SHELXL ^{5,6}. Se aplicaron correcciones de absorción numéricas o de múltiples exploraciones utilizando SADABS ⁴. Dado que la unidad asimétrica del compuesto tiene un solo sitio de ion metálico, se introdujo la idea de una composición mixta $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ en las últimas etapas del refinamiento, incluyendo dos posiciones equivalentes para ambos cationes cuyas ocupaciones se suman a uno. Estas se refinaron y finalmente se fijaron constantes en 0.40 y 0.60 para Eu^{III} y Tb^{III} respectivamente para el refinamiento final.

La tabla A8 muestra los principales detalles de la recopilación de datos y el refinamiento de cada compuesto, los cuales se prepararon con la ayuda del software Publicif ⁷.

Tabla A8. Datos del refinamiento cristalográfico de la estructura del polímero 4/6 $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ -LMeTr.

	4/6 $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$-LMeTr
CSD	CCDC2263167
FW/uma	569.50
Formula	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{Eu}_{0.40}\text{N}_8\text{O}_8\text{Tb}_{0.60}$
T / K	296

Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	$P\bar{1}$
a (Å)	7.049(5)
b (Å)	10.719(7)
c (Å)	13.834(9)
a (°)	108.759(9)
b (°)	98.791(8)
g (°)	100.770(7)
V (Å³)	946.6(11)
Z (Z')	2(2)
d (g cm⁻³)	1.984
m (mm⁻¹)	3.63
F(000)	568
q	1.60 a 26.0
hkl	-8 ≤ h ≤ 8
	-13 ≤ k ≤ 13
	-17 ≤ l ≤ 17
N_{tot}, N_{uniq} (R_{int}), N_{obs}	7423, 3712(0.108), 2456
No. de Parámetros Refinados	272
GOF	0.98
R1, wR2 (obs)	0.055, 0.1166
Máx. y min. Dr e Å⁻³	0.82, -1.37

Tabla A9. Ángulos, ángulos de torsión y distancias de enlace del polímero 4/6 Eu^{III}/Tb^{III}-LMeTr.

Ln1—O10	2.142 (7)	Ln1—N9 ⁱ	2.534 (7)
Ln1—O7	2.424 (6)	Ln1—O1	2.562 (7)
Ln1—O2	2.461 (7)	Ln1—N5 ⁱⁱ	2.577 (9)
Ln1—O4	2.487 (8)	Ln1—N1	2.600 (7)
Ln1—O5	2.509 (8)		
O10—Ln1—O7	88.2 (2)	O4—Ln1—O1	68.4 (2)

O10—Ln1—O2	151.4 (3)	O5—Ln1—O1	101.1 (2)
O7—Ln1—O2	84.5 (3)	N9 ⁱ —Ln1—O1	72.4 (3)
O10—Ln1—O4	131.2 (3)	O10—Ln1—N5 ⁱⁱ	80.2 (3)
O7—Ln1—O4	138.5 (2)	O7—Ln1—N5 ⁱⁱ	71.1 (2)
O2—Ln1—O4	66.4 (3)	O2—Ln1—N5 ⁱⁱ	71.2 (3)
O10—Ln1—O5	83.5 (3)	O4—Ln1—N5 ⁱⁱ	121.4 (3)
O7—Ln1—O5	144.8 (2)	O5—LnLn1—N5 ⁱⁱ	139.8 (2)
O2—Ln1—O5	117.4 (3)	N9 ⁱ —Ln1—N5 ⁱⁱ	139.4 (3)
O4—Ln1—O5	51.0 (3)	O1—Ln1—N5 ⁱⁱ	111.8 (3)
O10—Ln1—N9 ⁱ	80.1 (2)	O10—Ln1—N1	79.7 (2)
O7—Ln1—N9 ⁱ	73.1 (3)	O7—Ln1—N1	140.4 (2)
O2—Ln1—N9 ⁱ	123.5 (3)	O2—Ln1—N1	88.5 (3)
O4—Ln1—N9 ⁱ	98.2 (3)	O4—Ln1—N1	70.5 (2)
O5—Ln1—N9 ⁱ	71.8 (2)	O5—Ln1—N1	71.3 (2)
O10—Ln1—O1	148.8 (2)	N9 ⁱ —Ln1—N1	139.5 (3)
O7—Ln1—O1	70.3 (2)	O1—Ln1—N1	131.1 (2)
O2—Ln1—O1	51.2 (2)	N5 ⁱⁱ —Ln1—N1	69.7 (3)

Códigos de simetría: (i) $x+1, y, z$; (ii) $-x, -y, -z$.

Tabla A10. Geometría de los enlaces de hidrógeno (Å, °) del polímero 4/6 Eu^{III}/Tb^{III}-LMeTr.

<i>D—H</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>
C7—H7B···O5	3.303 (12)
C12—H12···O2 ⁱⁱ	2.995 (13)
C13—H13···O1 ⁱⁱⁱ	3.121 (12)
C14—H14···O9 ^{iv}	3.332 (14)

Códigos de simetría: (ii) $-x, -y, -z$; (iii) $x-1, y, z$; (iv) $-x, -y+1, -z+1$.

8. Análisis por espectroscopia UV-Visible del ligando md3tmp y precursores

Ligando md3tmp

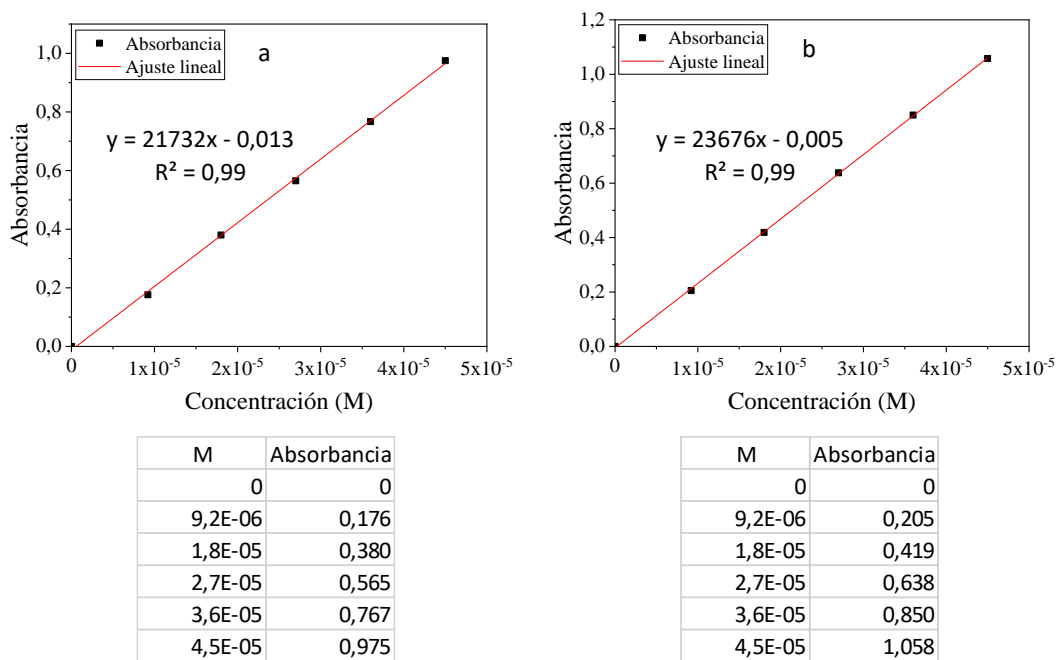


Figura A21. Regresión lineal ley de Lambert-Beer para el ligando md3tmp en metanol.

(a). $\lambda_{\text{máx}} = 285 \text{ nm}$. (b). $\lambda_{\text{máx}} = 285 \text{ nm}$ (duplicado).

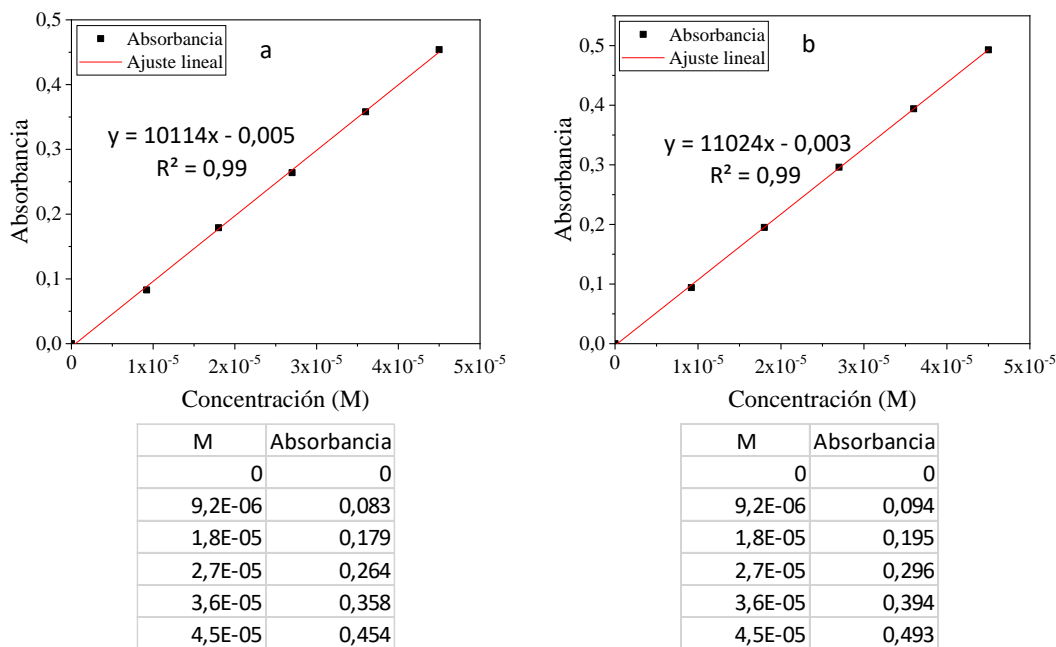


Figura A22. Regresión lineal ley de Lambert-Beer para el ligando md3tmp en metanol.

(a). $\lambda_{\text{máx}} = 376 \text{ nm}$. (b). $\lambda_{\text{máx}} = 376 \text{ nm}$ (duplicado).

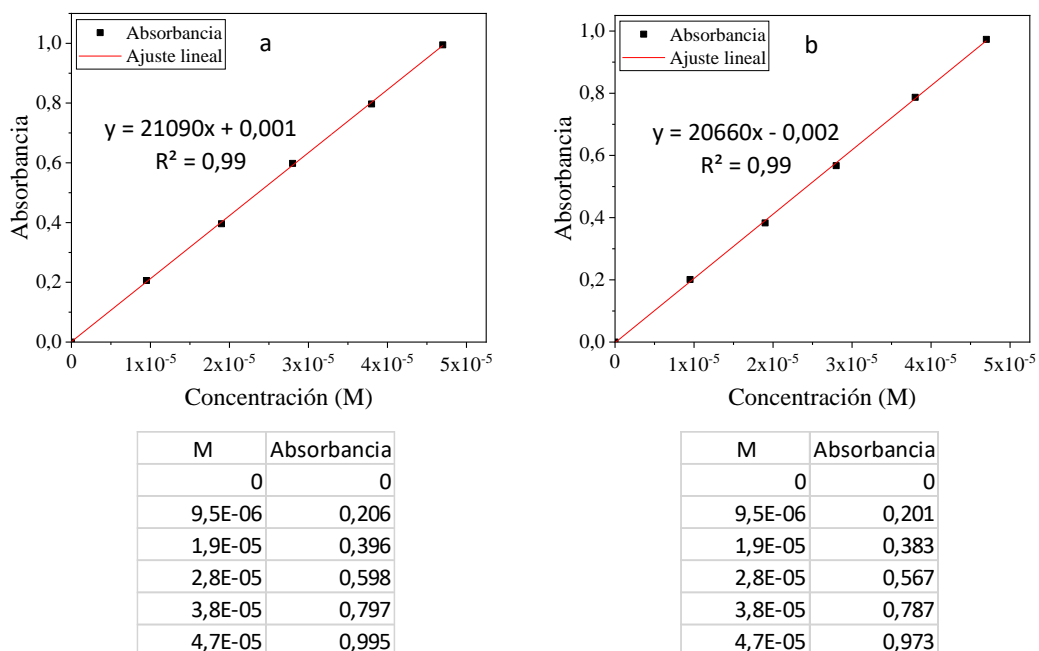


Figura A23. Regresi3n lineal ley de Lambert-Beer para el ligando md3tmp en DMSO.
(a). $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 288 \text{ nm}$. (b). $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 288 \text{ nm}$ (duplicado).

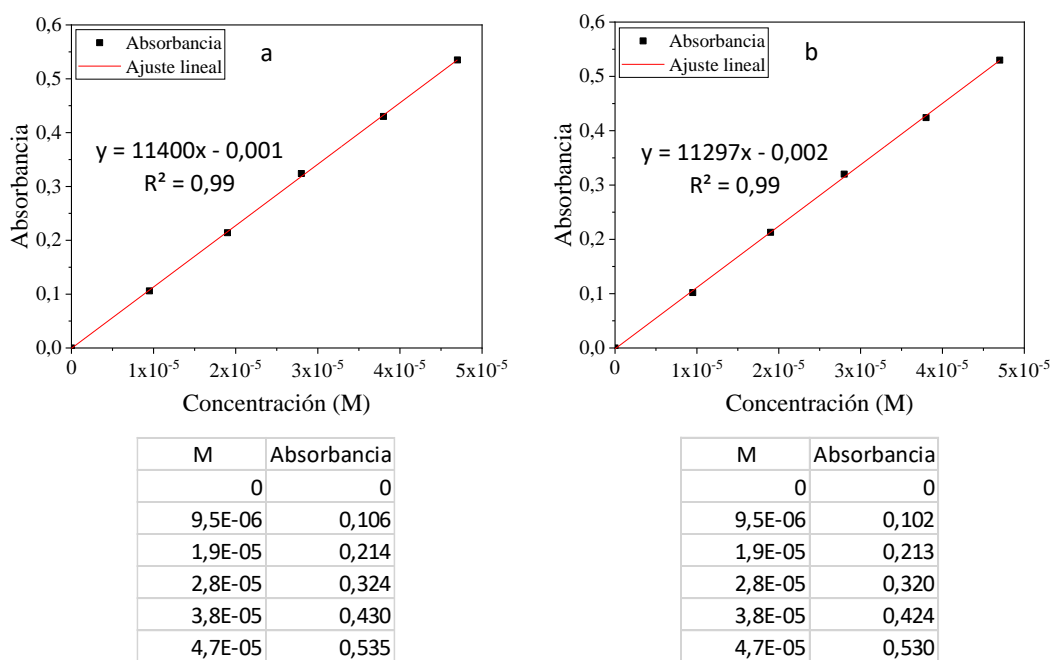


Figura A24. Regresi3n lineal ley de Lambert-Beer para el ligando md3tmp en DMSO.
(a). $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 377 \text{ nm}$. (b). $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 377 \text{ nm}$ (duplicado).

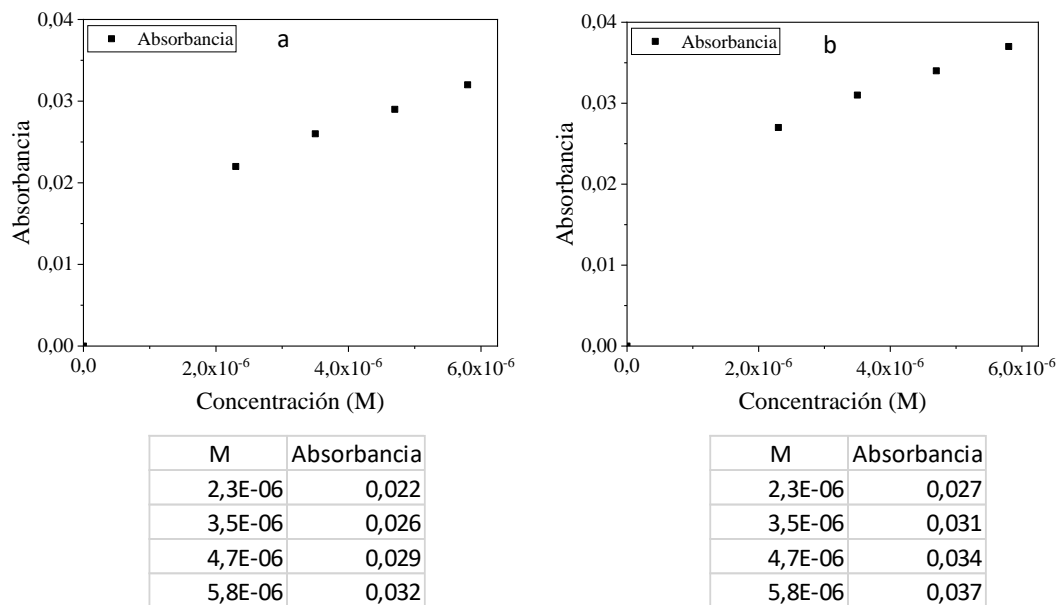


Figura A25. Absorbancia versus concentración analítica del ligando md3tmp en DMSO.

(a). $\lambda_{\text{máx}} = 546 \text{ nm}$. (b). $\lambda_{\text{máx}} = 546 \text{ nm}$ (duplicado).

Los datos no siguen una tendencia lineal y su intercepto no está en (0,0), por lo tanto, no se cumple la ley de Lambert-Beer.

Precursor 3-amino-1,2,4-triazol

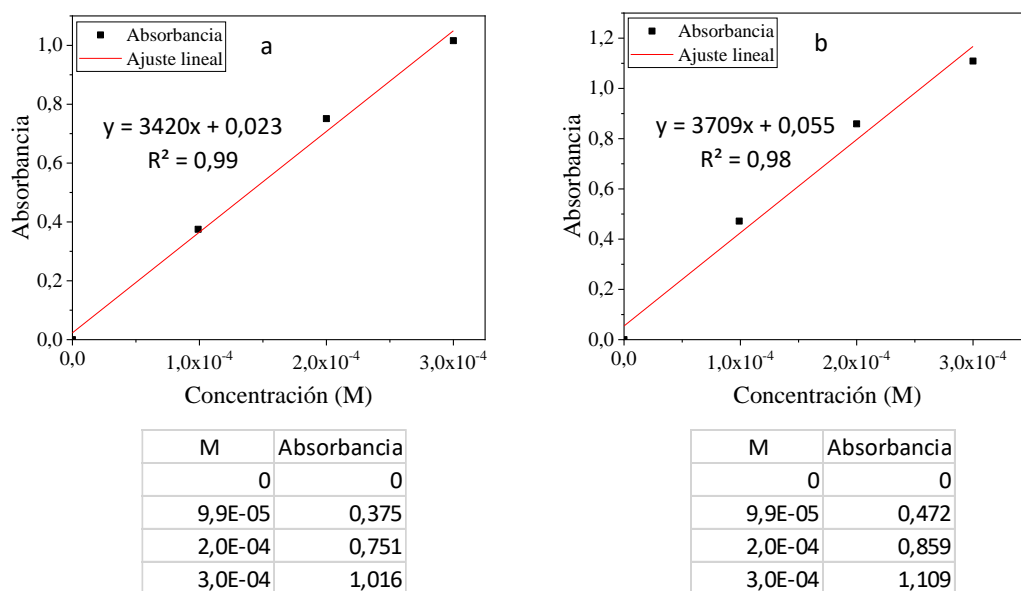


Figura A26. Regresión lineal ley de Lambert-Beer para el precursor 3-amino-1,2,4-triazol en metanol.

(a). $\lambda_{\text{máx}} = 208 \text{ nm}$. (b) $\lambda_{\text{máx}} = 208 \text{ nm}$ (duplicado).

Precursor dialdehído

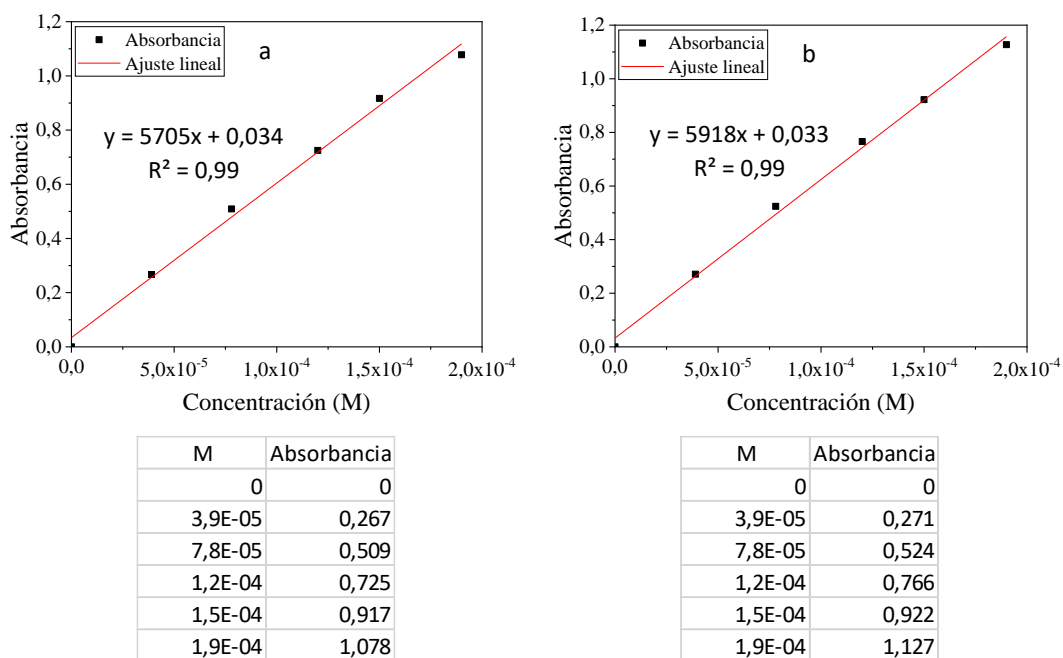


Figura A27. Regresión lineal ley de Lambert-Beer para el precursor dialdehído en DMSO.

(a). $\lambda_{\text{máx}} = 261 \text{ nm}$. (b). $\lambda_{\text{máx}} = 261 \text{ nm}$ (duplicado).

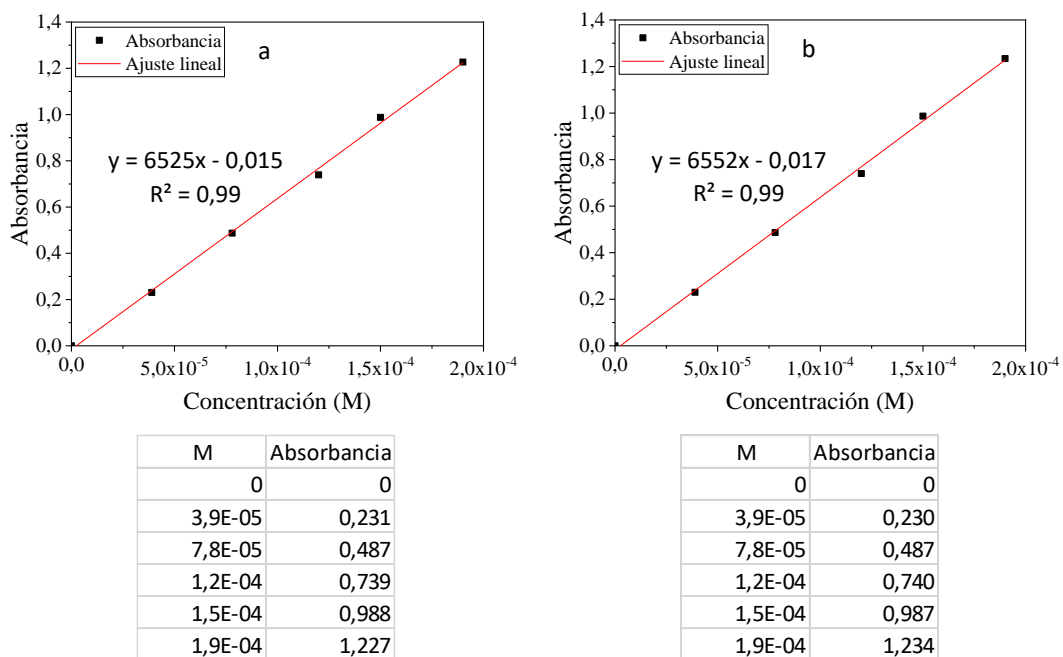


Figura A28. Regresión lineal ley de Lambert-Beer para el precursor dialdehído en DMSO.

(a). $\lambda_{\text{máx}} = 354 \text{ nm}$. (b). $\lambda_{\text{máx}} = 354 \text{ nm}$ (duplicado).

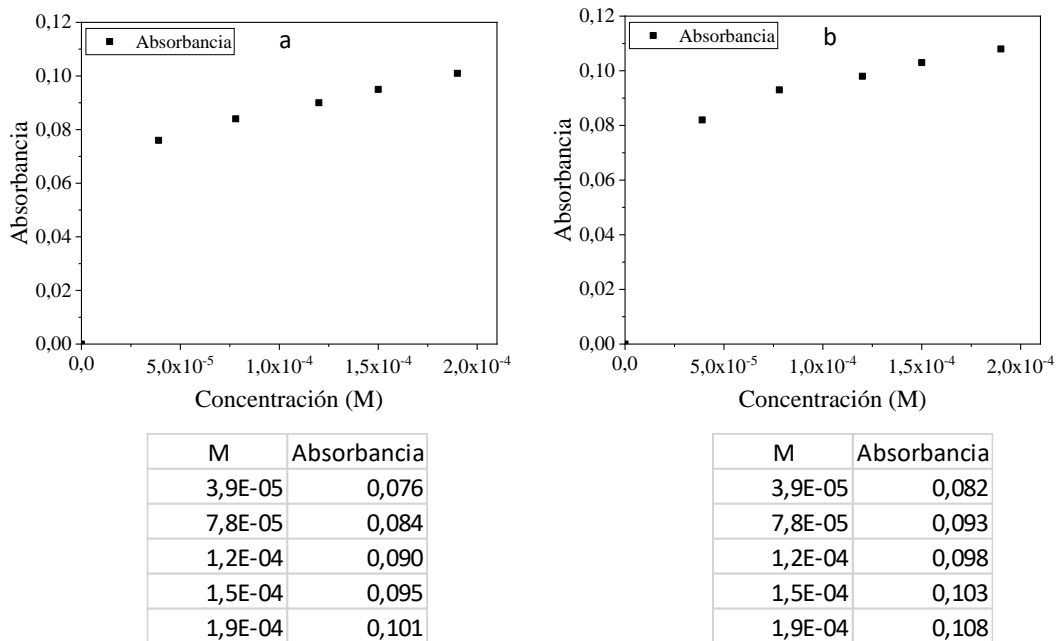


Figura A29. Absorbancia versus concentración analítica del precursor dialdehído en DMSO.

(a). $\lambda_{\text{máx}} = 489 \text{ nm}$. (b). $\lambda_{\text{máx}} = 489 \text{ nm}$ (duplicado).

Los datos no siguen una tendencia lineal y su intercepto no está en (0,0).

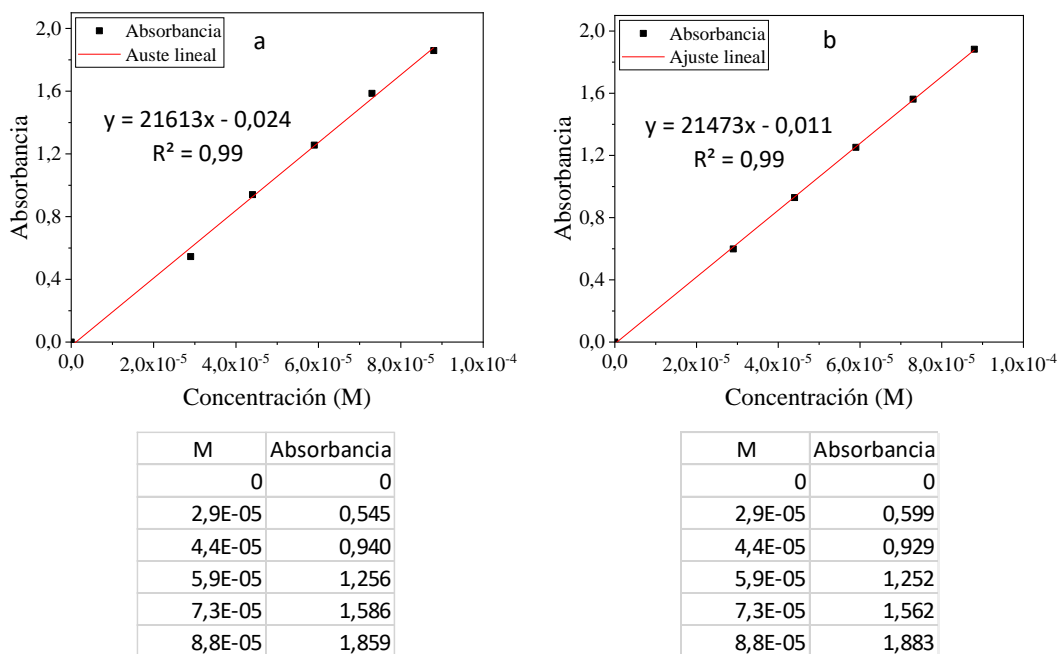


Figura A30. Regresión lineal ley de Lambert-Beer para el precursor dialdehído en metanol.

(a). $\lambda_{\text{máx}} = 233 \text{ nm}$. (b). $\lambda_{\text{máx}} = 233 \text{ nm}$ (duplicado).

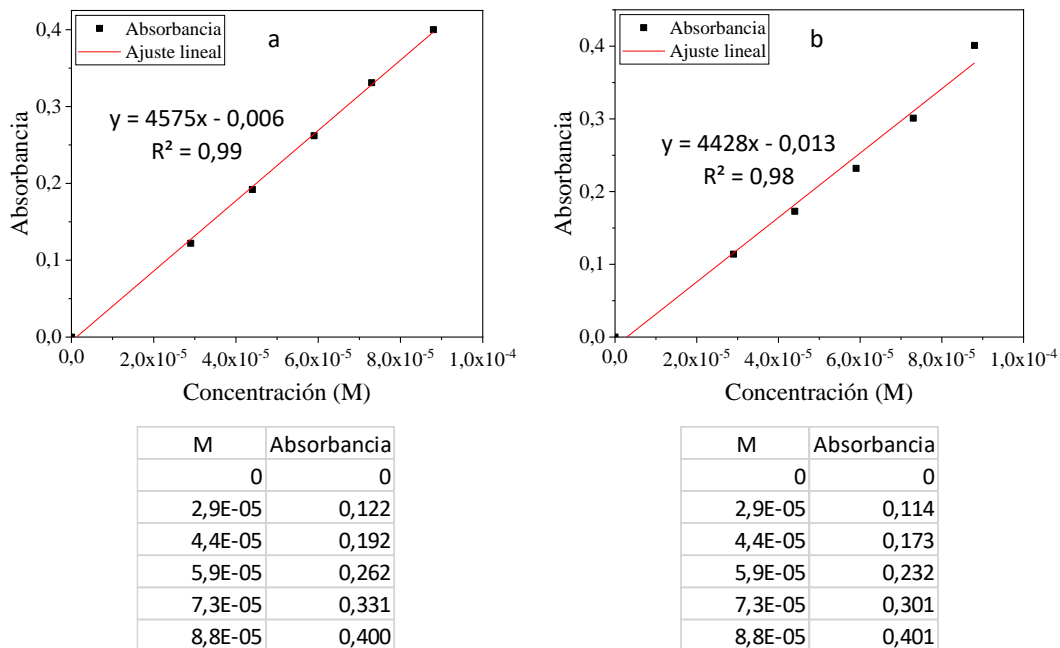


Figura A31. Regresión lineal ley de Lambert-Beer para el precursor dialdehído en metanol.

(a). $\lambda_{\text{máx}} = 352 \text{ nm}$. (b). $\lambda_{\text{máx}} = 352 \text{ nm}$ (duplicado).

9. Análisis por espectroscopia UV-Visible del ligando LMeTr

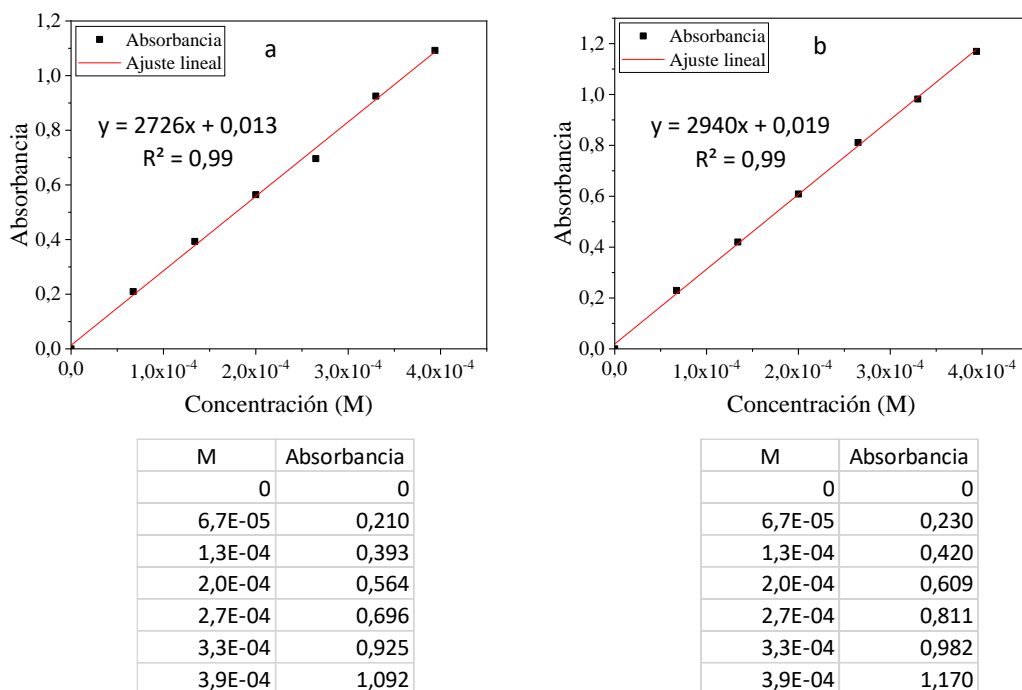
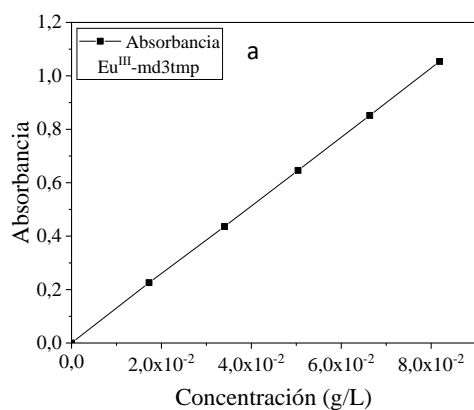


Figura A32. Regresión lineal ley de Lambert-Beer para el ligando LMeTr en DMSO.

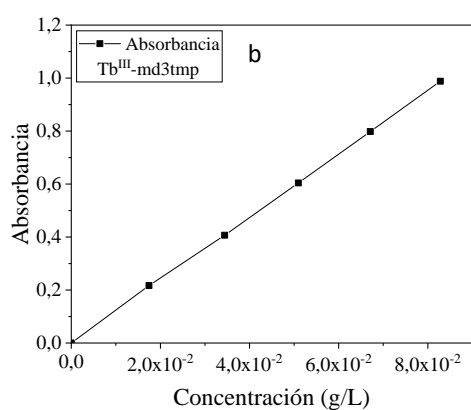
(a). $\lambda_{\text{máx}} = 285 \text{ nm}$. (b). $\lambda_{\text{máx}} = 285 \text{ nm}$ (duplicado).

10. Análisis por espectroscopia UV-Visible de los complejos de europio(III), terbio(III) e itrio(III) con el ligando md3tmp

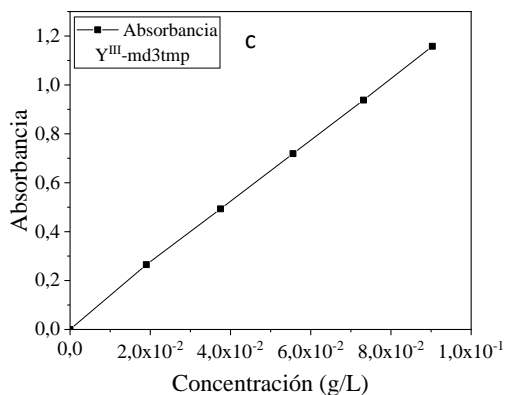
Por no conocerse la fórmula estequiométrica del complejo, no se dispone del peso molecular y no es posible calcular el coeficiente de absortividad molar de la banda en 403 nm. Sin embargo, se observa que las gráficas siguen tendencia lineal de la Ley de Lambert Beer.



g/L	Absorbancia
0	0
1,7E-02	0,226
3,4E-02	0,436
5,0E-02	0,646
6,6E-02	0,852
8,2E-02	1,054



g/L	Absorbancia
0	0
1,7E-02	0,217
3,4E-02	0,407
5,1E-02	0,604
6,7E-02	0,798
8,3E-02	0,988



g/L	Absorbancia
0	0
1,9E-02	0,265
3,8E-02	0,493
5,6E-02	0,719
7,3E-02	0,938
9,0E-02	1,158

Figura A33. Gráfica de absorbancia de $\lambda_{m\acute{a}x} = 403$ nm versus concentración (g/L).

(a). $\text{Eu}^{\text{III}}\text{-md3tmp}$. (b). $\text{Tb}^{\text{III}}\text{-md3tmp}$. (c). $\text{Y}^{\text{III}}\text{-md3tmp}$.

11. Análisis por espectroscopia UV-Visible de los polímeros homometálicos de europio(III), terbio(III) e itrio(III) con el ligando LMeTr

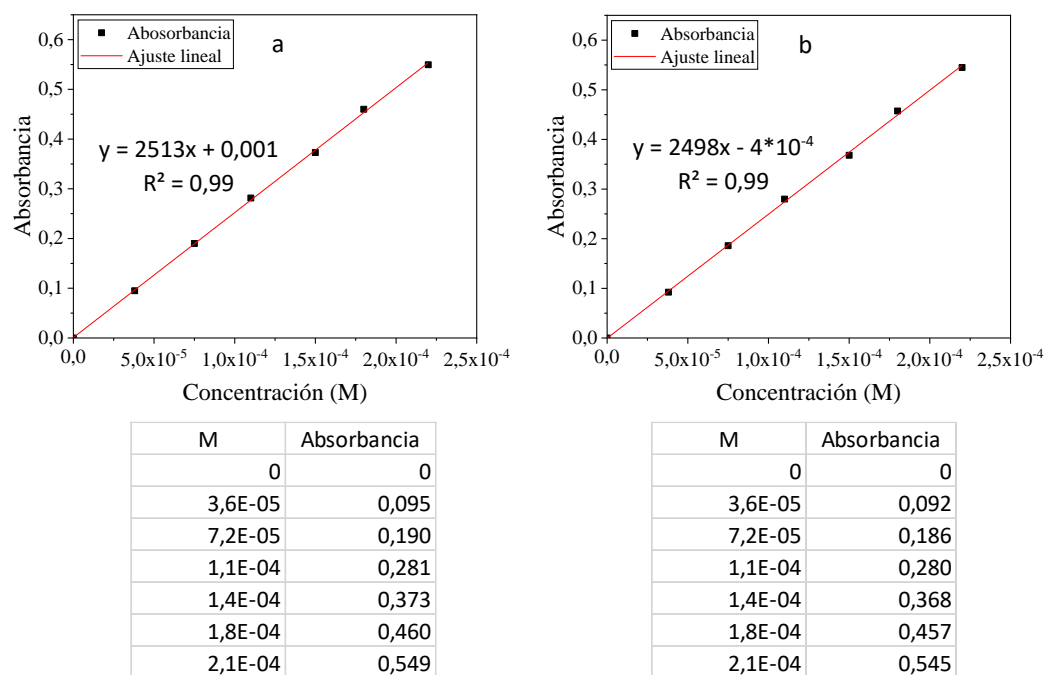


Figura A34. Regresión lineal ley de Lambert-Beer para el complejo Eu^{III} -LMeTr en DMSO.

(a). $\lambda_{\text{máx}} = 290 \text{ nm}$. (b). $\lambda_{\text{máx}} = 290 \text{ nm}$ (duplicado).

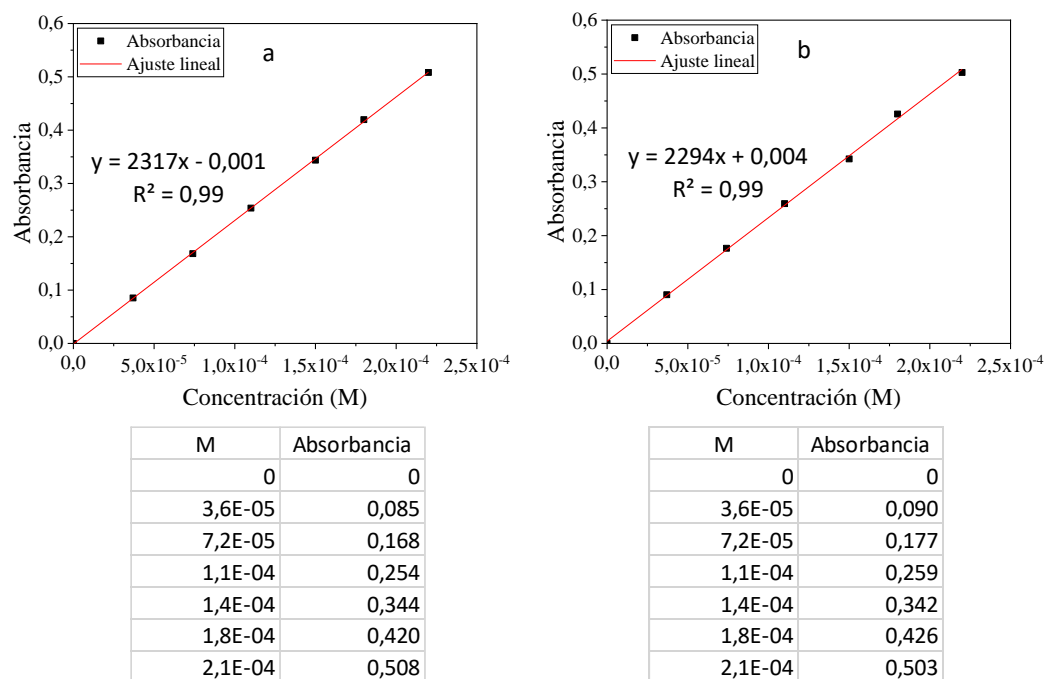


Figura A35. Regresión lineal ley de Lambert-Beer para el complejo Tb^{III} -LMeTr en DMSO.

(a). $\lambda_{\text{máx}} = 290 \text{ nm}$. (b). $\lambda_{\text{máx}} = 290 \text{ nm}$ (duplicado).

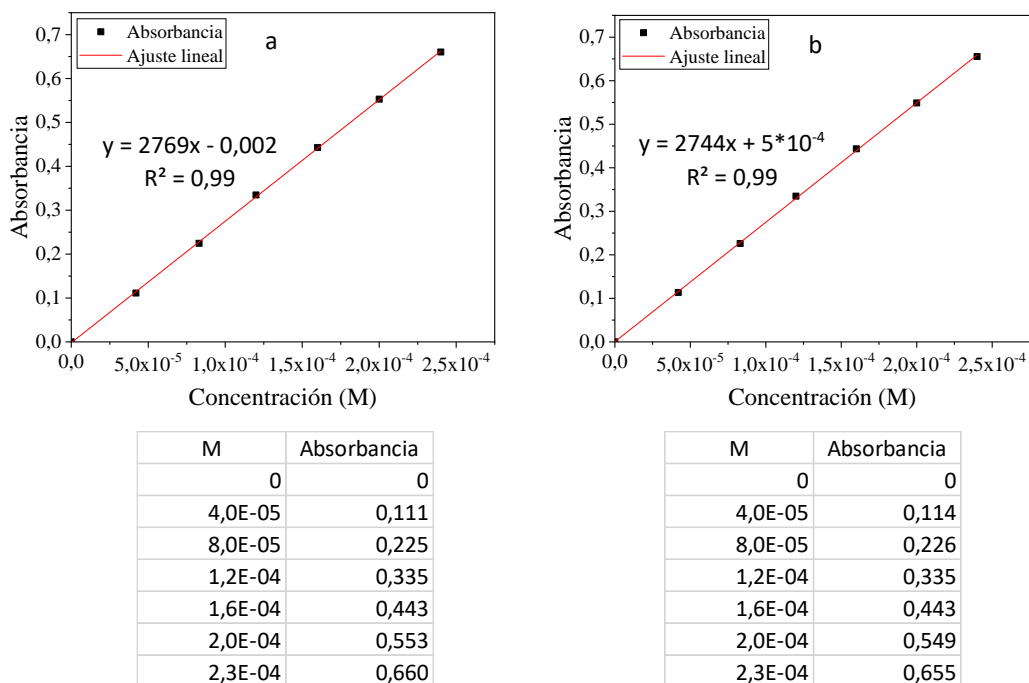


Figura A36. Regresión lineal ley de Lambert-Beer para el complejo Y^{III}-LMeTr en DMSO.

(a). $\lambda_{\text{máx}} = 290$ nm. (b). $\lambda_{\text{máx}} = 290$ nm (duplicado).

12. Estudios de fotoluminiscencia de los polímeros heterometálicos de europio(III)/terbio(III) con el ligando LMeTr

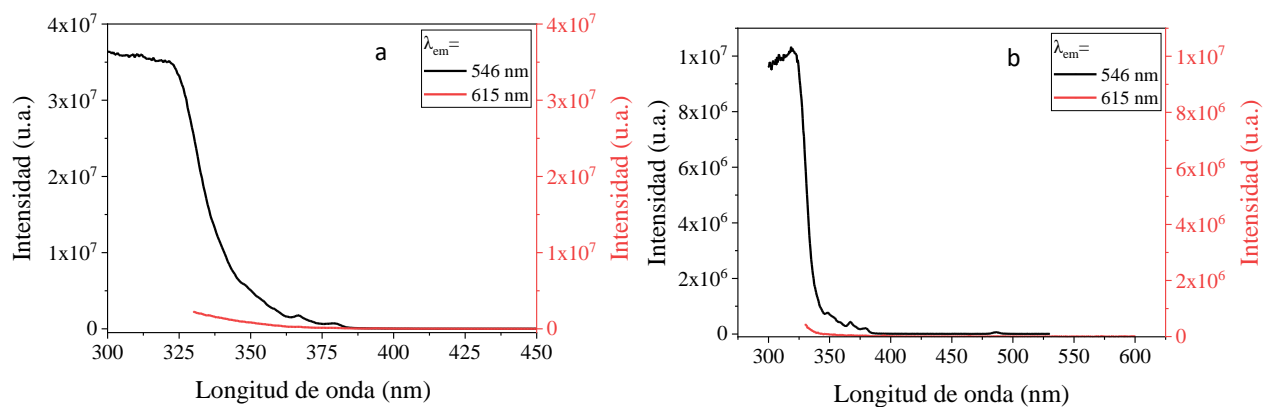


Figura A37. Espectros de excitación de los polímeros Eu^{III}/Tb^{III}-LMeTr (a). 1/9. (b). 2/8.

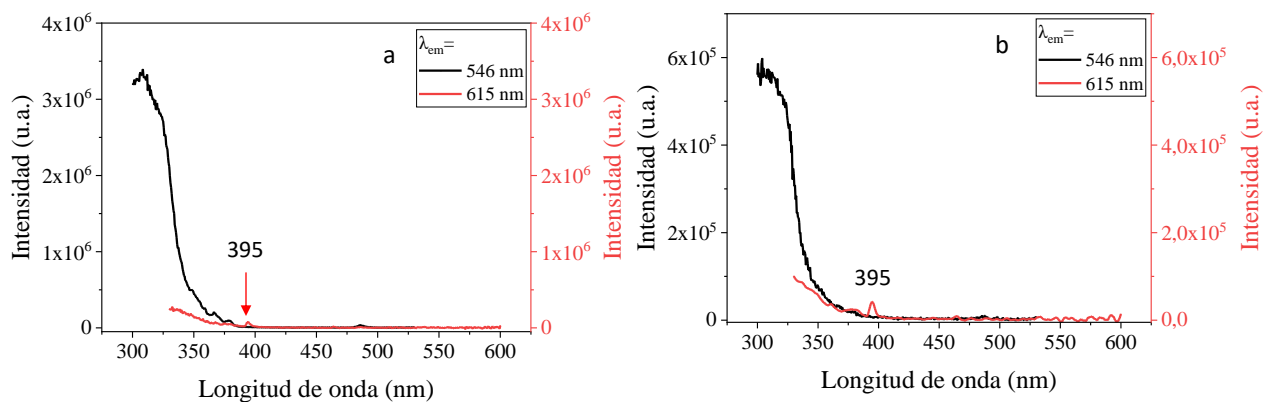


Figura A38. Espectros de excitación de los polímeros $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$ (a). 3/7. (b). 4/6.

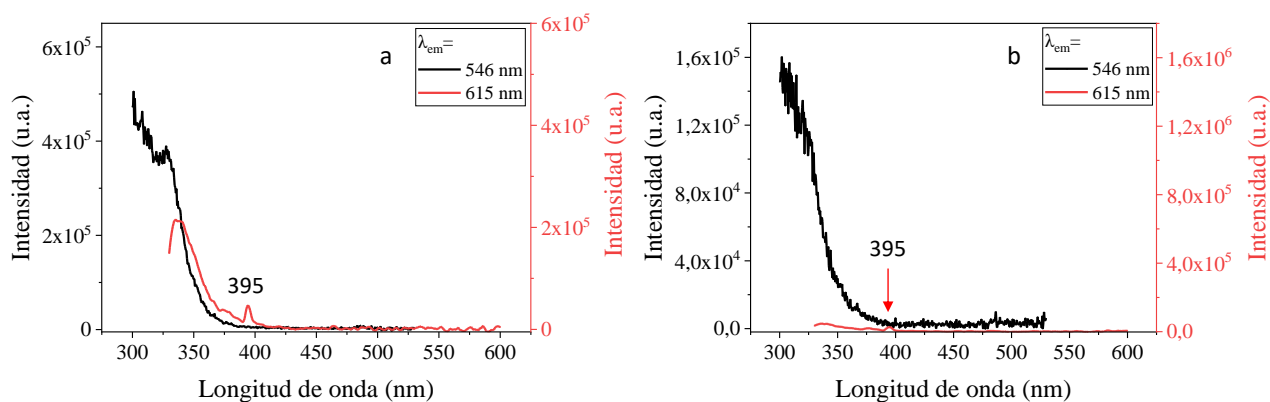


Figura A39. Espectros de excitación de los polímeros $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$ (a). 5/5. (b). 6/4.

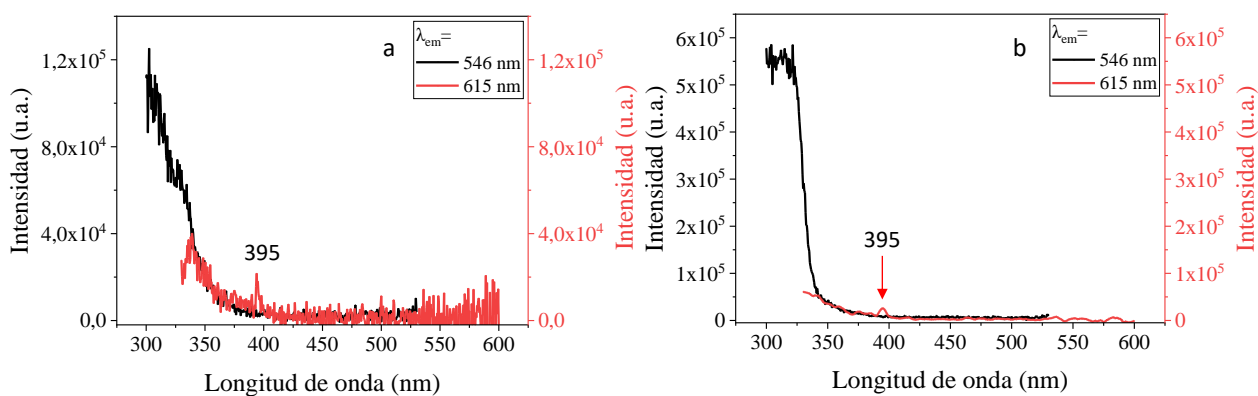


Figura A40. Espectros de excitación de los polímeros $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}\text{-LMeTr}$ (a). 7/3. (b). 8/2.

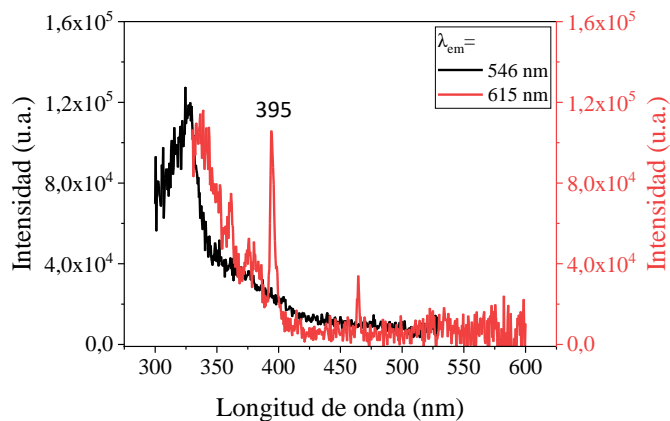


Figura A41. Espectros de excitación de los polímeros 9/1 $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ -LMeTr.

En general, para los polímeros $\text{Eu}^{\text{III}}\text{-Tb}^{\text{III}}$ -LMeTr cuando se monitorea la emisión en 546 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ del Tb^{III}) aproximadamente a partir de 325 nm la intensidad decae significativamente. Por otra parte, cuando se monitorea la emisión en 617 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ del Eu^{III}) se observa un máximo de absorción en 395 nm, el cual corresponde a una excitación directa del centro Eu^{III} desde su nivel fundamental $^7\text{F}_0$ hasta el nivel excitado $^5\text{L}_6$.

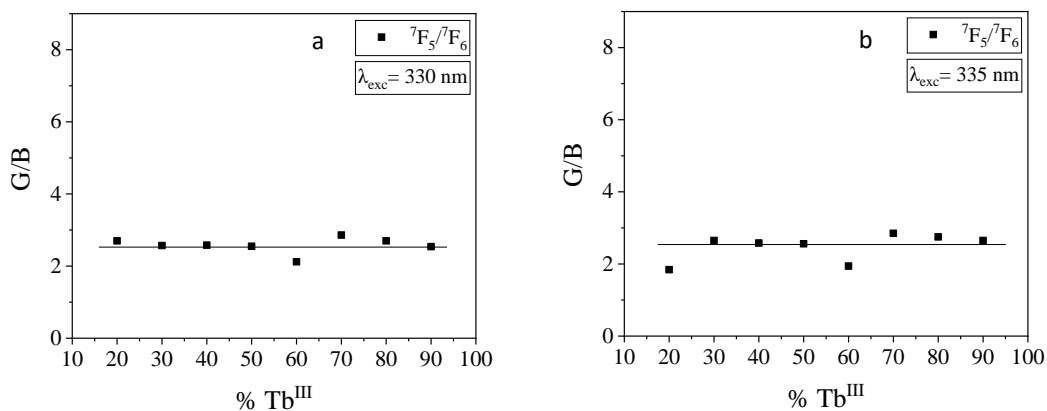


Figura A42. Relación de áreas G/B en función de la concentración de Tb^{III}

(a). $\lambda_{\text{exc}} = 330\text{nm}$. (b). $\lambda_{\text{exc}} = 335\text{nm}$.

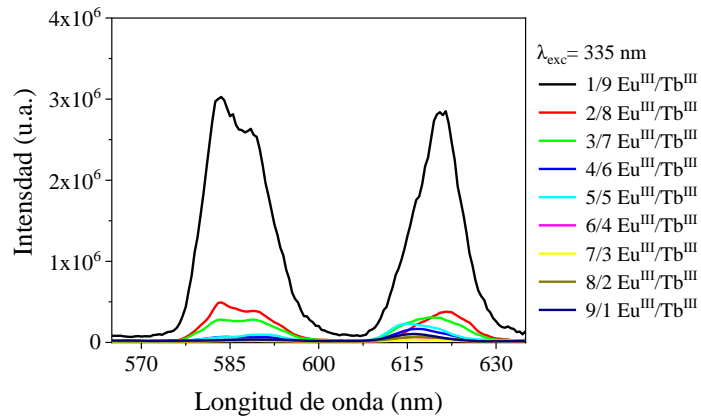


Figura A43. Variación de posición e intensidad de las bandas de emisión de Eu^{III} y Tb^{III} en la región entre 570 a 630 nm.

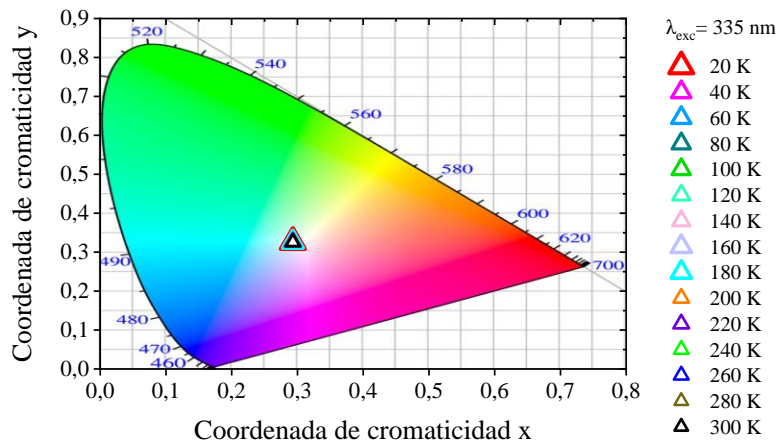


Figura A44. Coordenadas CIE del polímero 8/2 Eu^{III} / Tb^{III} -LMeTr $\lambda_{\text{exc}} = 335 \text{ nm}$ a diferentes temperaturas.

13. Decaimientos radiativos de los polímeros heterometálicos de europio(III)/terbio(III) con el ligando LMeTr

Los símbolos representan los datos experimentales, y las líneas continuas el ajuste matemático.

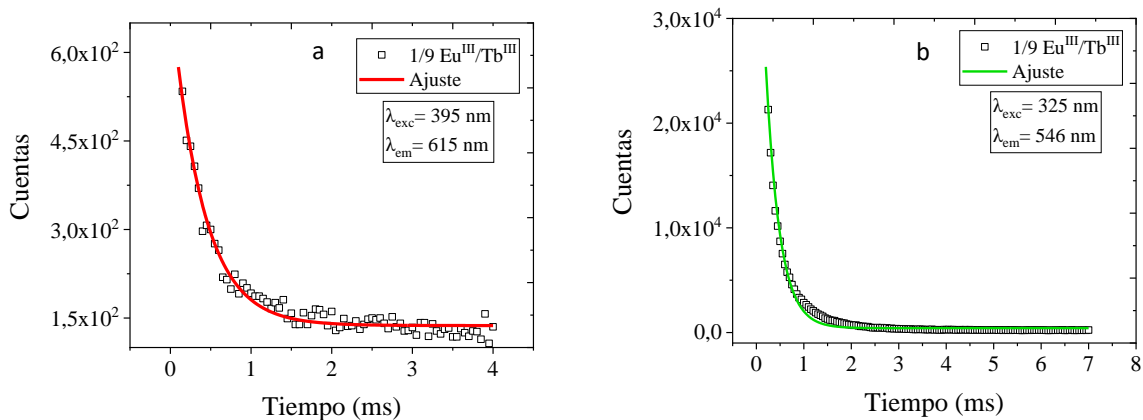


Figura A45. Curvas de decaimiento radiativo del polímero 1/9 $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ -LMeTr (a). Eu^{III} (b). Tb^{III} .

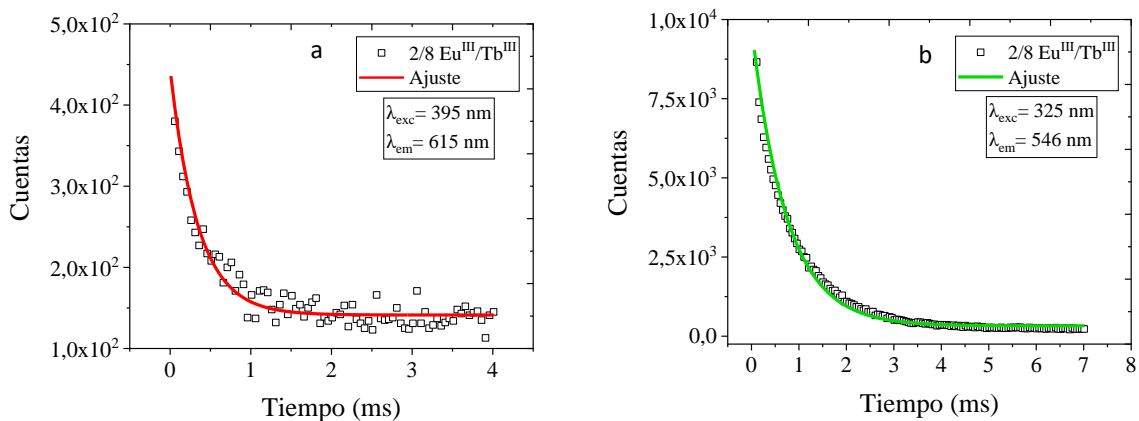


Figura A46. Curvas de decaimiento radiativo del polímero 2/8 $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ -LMeTr (a). Eu^{III} (b). Tb^{III} .

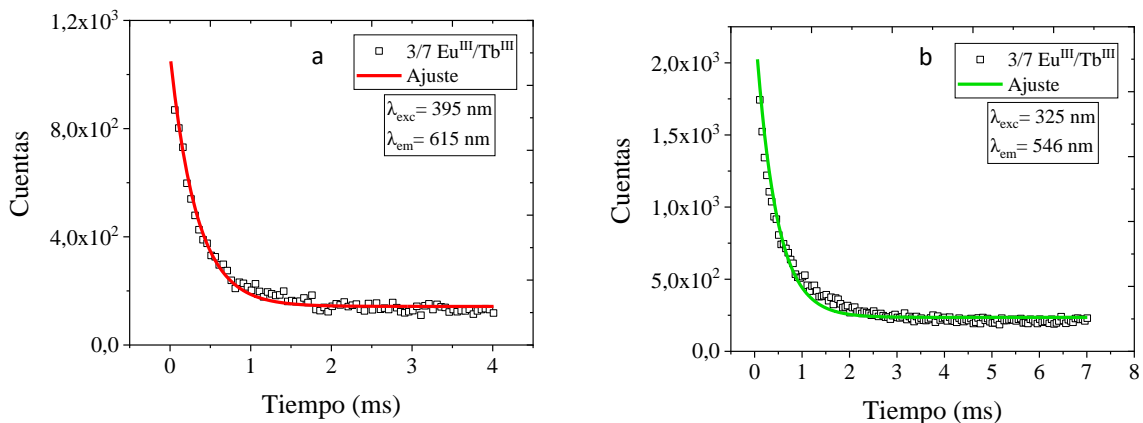


Figura A47. Curvas de decaimiento radiativo del polímero 3/7 Eu^{III}/Tb^{III}-LMeTr (a). Eu^{III} (b). Tb^{III}.

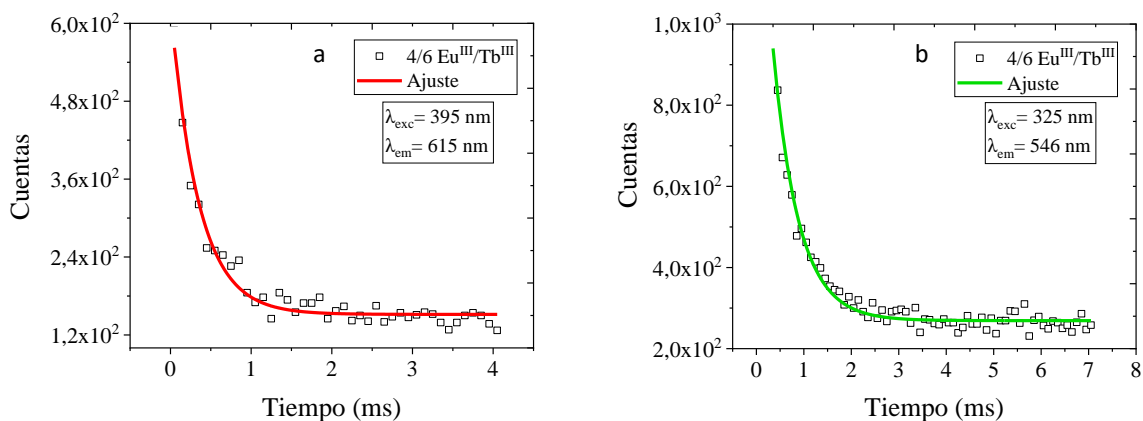


Figura A48. Curvas de decaimiento radiativo del polímero 4/6 Eu^{III}/Tb^{III}-LMeTr (a). Eu^{III} (b). Tb^{III}.

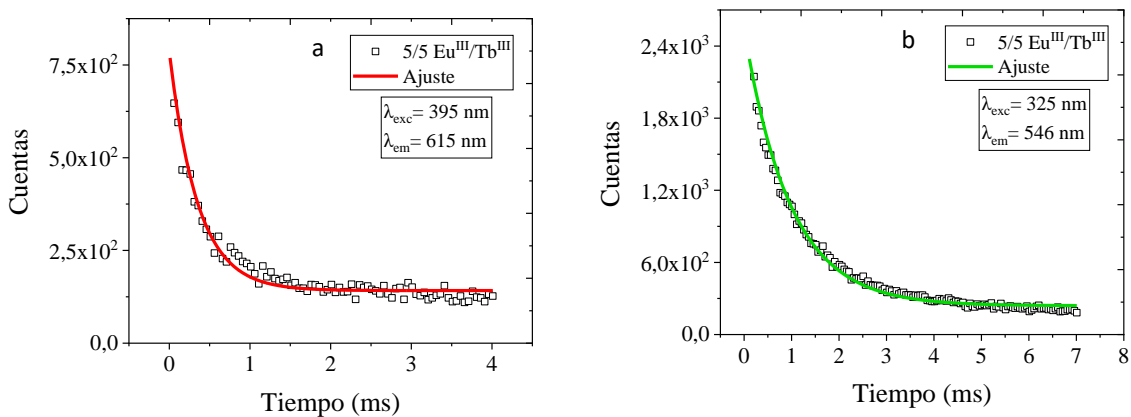


Figura A49. Curvas de decaimiento radiativo del polímero 5/5 Eu^{III}/Tb^{III}-LMeTr (a). Eu^{III} (b). Tb^{III}.

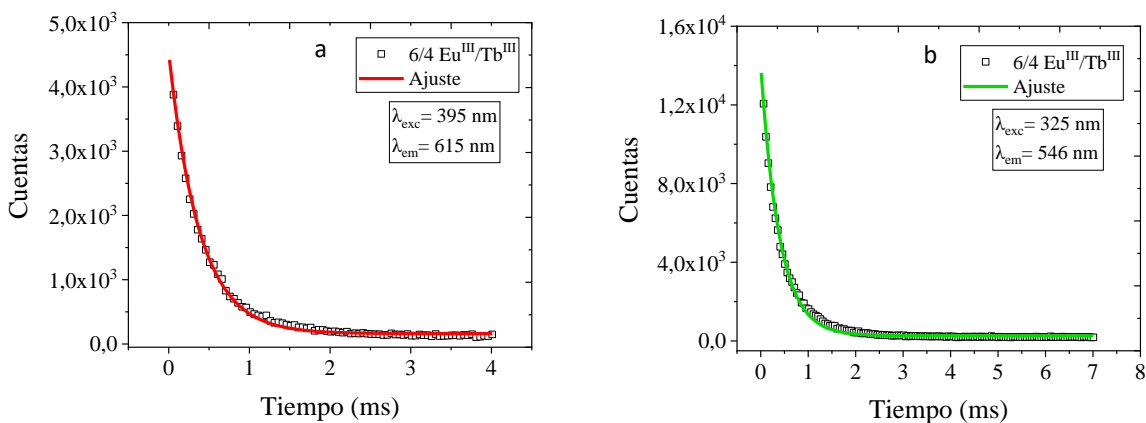


Figura A50. Curvas de decaimiento radiativo del polímero 6/4 $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ -LMeTr (a). Eu^{III} (b). Tb^{III} .

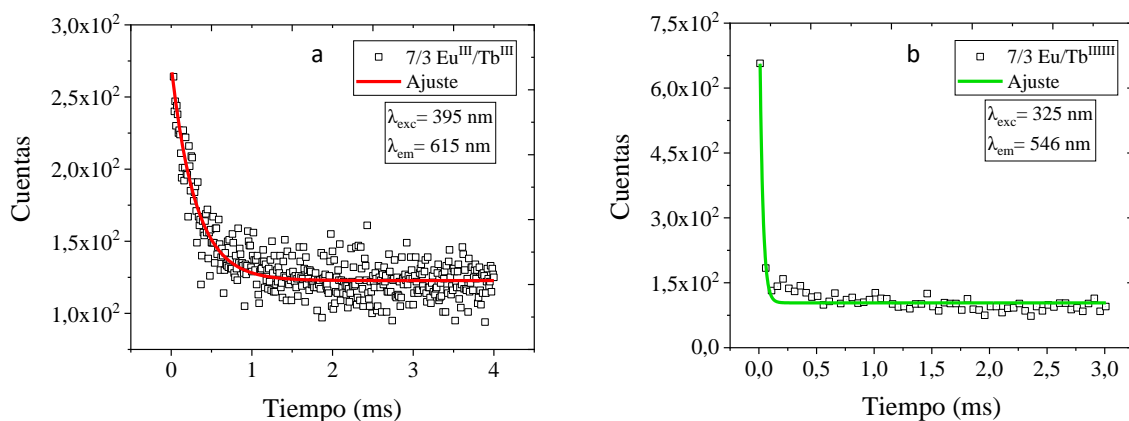


Figura A51. Curvas de decaimiento radiativo del polímero 7/3 $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ -LMeTr (a). Eu^{III} (b). Tb^{III} .

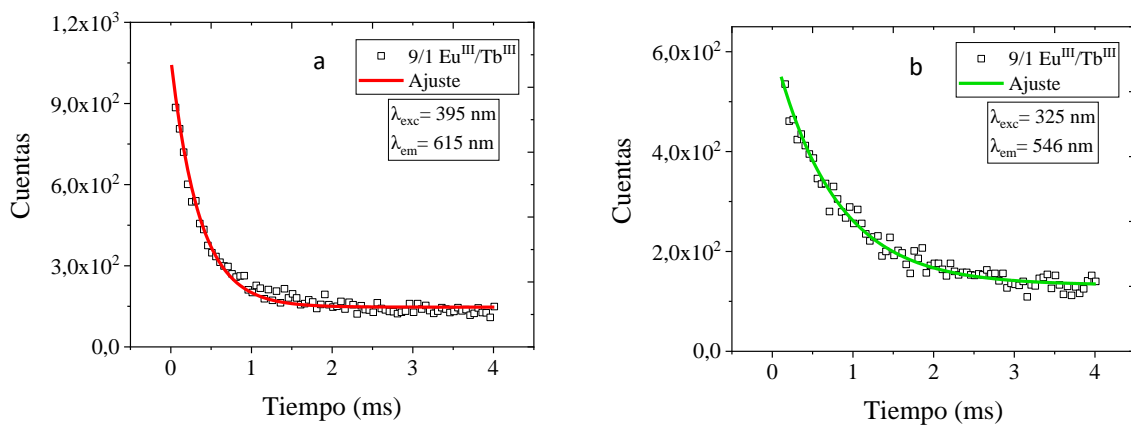


Figura A52. Curvas de decaimiento radiativo del polímero 9/1 $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ -LMeTr (a). Eu^{III} (b). Tb^{III} .

BIBLIOGRAFÍA

1. Papadopoulos EP, Jarrar A, Issidorides CH. Oxidations with Manganese Dioxide. *J. Org. Chem.* 1966;31(2):615-616. doi:10.1021/jo01340a520
2. L Pavia D, Lampman G, S. Kriz G, Vyvyan J. *Introduction to Spectroscopy/ Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, George S. Kriz, and James R. Vyvyan.*; 2015.
3. Pagacz-Kostrzewa M, Bronisz R, Wierzejewska M. Theoretical and matrix isolation FTIR studies of 3-amino-1,2,4-triazole and its isomers. *Chem. Phys. Lett.* 2009;473(4-6):238-246. doi:10.1016/j.cplett.2009.03.079
4. Bruker, APEX2, SAINT and SADABS. 2012, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
5. Sheldrick GM. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr. A.* 2008;64:112–22. doi: 10.1107/S0108767307043930.
6. Sheldrick GM. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr. A.* 2015;71:3–8. doi: 10.1107/S2053273314026370
7. Westrip SP. PubCIF: Software for editing, validating, and formatting crystallographic information files. *J. Appl. Crystallogr.* 2010;43:920–925. doi:10.1107/S0021889810022120