

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS



***MATERIALES EMISORES DE LUZ EN ESTADO SÓLIDO:
Caracterización y estudio de propiedades ópticas de
compuestos de coordinación de europio(III) y terbio(III)***

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

ANANDAMAYI GABRIELA BUSTAMANTE MATUS

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

Santiago-CHILE

Noviembre 2023

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

INFORME DE APROBACIÓN DE TESIS DE MAGÍSTER

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

ANANDAMAYI GABRIELA BUSTAMANTE MATUS

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

Director de Tesis:

Dra. Evgenia Spodine Spiridonova _____

Dr. Pablo Fuentealba Castro _____

Comisión Evaluadora de Tesis:

Dr. Germán Gunther Sapunar _____

Dra. Sandra Fuentes Villalobos _____

Dr. Néstor Novoa Serrano _____

Financiamiento

- Proyecto FONDECYT 1200033
- Financiamiento Basal FB180001 (CEDENNA)
- Proyecto FONDECYT 11200919
- Beca ANID Magister Nacional año 2022

Presentaciones

- XVIII Encuentro de Química Inorgánica (EQI), Olmué 2022, formato póster: "*Estudios de luminiscencia de nuevos compuestos de europio*", Anandamayi Bustamante Matus, Evgenia Spodine Spiridonova, Pablo Fuentealba Castro.

Tabla de contenido

1. Introducción	1
1.1 Marco Teórico	3
1.1.1 Elementos Lantánidos, características generales y propiedades ópticas.	3
1.1.2 Iones trivalentes europio(III) y terbio(III)	5
1.1.3 Luminiscencia de Lantánidos por “efecto antena” (Sensibilización).....	7
1.1.4 Ligandos macrocíclicos del tipo base de Schiff	10
1.1.5 Luz blanca, estrategias de generación y caracterización	13
1.1.6 Materiales de iluminación en estado sólido	16
1.1.7 Emisión de luz blanca sintonizable por combinación o codopaje de complejos Ln ^{III}	19
2. Hipótesis y Objetivos	22
2.1 Hipótesis	22
2.2 Objetivo General	22
2.3 Objetivos Específicos	22
3. Metodología de trabajo	23
3.1 Metodología de síntesis.....	23
3.1.1 Síntesis de complejos precursores basados en Eu ^{III} y Tb ^{III} mediante “ <i>template reaction</i> ”	23
3.1.2 Síntesis de compuestos de coordinación homometálicos y heterometálicos....	25
3.2 Metodología de caracterización.....	28
3.2.1 Caracterización general de las especies sintetizadas	28
3.2.2 Estudio de las propiedades ópticas de los compuestos	29
4. Resultados y discusiones.....	31
4.1 Productos sintetizados	31
4.2 Caracterización de los compuestos de coordinación sintetizados	32
4.2.1 Espectroscopia Infrarroja mediante reflectancia total atenuada FTIR-ATR	32
4.2.2 Difracción de rayos-X (DRX)	38
4.2.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)	49
4.3 Estudio de las propiedades ópticas de los compuestos.....	54
4.3.1 Espectros de Reflectancia Difusa	54
4.3.2 Estudios de Luminiscencia.....	58
4.3.3 Rendimiento Cuántico de Luminiscencia	73
4.3.4 Tiempos de Vida de Luminiscencia.....	77
4.3.5 Diagramas CIE y Coordenadas de Color	82

4.3.6 Diagramas de Energía	87
5. Conclusiones	91
6. Bibliografía.....	93
7. Material suplementario.....	98

Resumen

Los materiales emisores de luz basados en iones lantánidos han sido ampliamente estudiados durante los últimos años, debido a sus aplicaciones en diversas áreas de la ciencia y la tecnología, siendo utilizados por ejemplo en pantallas de dispositivos electrónicos, iluminación LED, sondas luminiscentes, imagenología, etc. Se ha comprobado que, al ajustar las proporciones de los componentes de emisiones roja y verde en un compuesto basado en iones lantánidos, se pueden obtener múltiples colores, e incluso la emisión de luz blanca. En el contexto del estudio de este tipo de materiales, en el presente trabajo se abordan las síntesis, caracterizaciones y estudios de propiedades luminiscentes de distintos compuestos de coordinación basados en Eu^{III} y/o Tb^{III} con ligandos macrocíclicos tipo Base de Schiff.

Se presentan 4 compuestos de coordinación homometálicos, denominados complejos precursores, que constan de un centro metálico de europio(III) o de terbio(III), los cuales presentan emisiones rojas y verdes, respectivamente.

Se presentan además distintos compuestos de coordinación preparados mediante la combinación de los complejos precursores mencionados con el ligando puente 1,4-bencenodicarboxilato (BDC), formando así compuestos dinucleares homometálicos y heterometálicos. Los compuestos de coordinación dinucleares heterometálicos se prepararon con distintas proporciones de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$, con la finalidad de que mediante la combinación de las emisiones de sus componentes los materiales obtenidos se comporten como emisores de luz blanca.

Los compuestos fueron caracterizados en estado sólido y a temperatura ambiente mediante espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, reflectancia difusa y espectroscopia de emisión, y además se realizaron cálculos de parámetros de energía utilizando el software LUMPAC (1.4.1).

En los estudios de las propiedades luminiscentes de los compuestos sintetizados se identifican las señales características de emisión de los centros metálicos de europio(III) y de terbio(III), lo que indica que los ligandos utilizados son capaces de sensibilizar a estos iones metálicos. Todos los compuestos heterometálicos estudiados presentaron emisiones de colores cercanos al blanco ideal (definido en CIE como 0,333, 0,333), lo cual corrobora que, en compuestos de coordinación de este tipo, la combinación de centros metálicos de europio(III) y terbio(III) en las proporciones adecuadas permite obtener emisiones blancas.

Abstract

Lanthanide-based light-emitting materials have been widely studied in recent years due to their applications in different areas of science and technology, being used in displays of electronic devices, LED lighting, luminescent probes, imaging, etc. It has been found that by adjusting the proportions of the components with red and green emission in a lanthanide-based compound, multiple colors and even white light emission can be obtained. In this context, the synthesis, characterizations, and studies of luminescent properties of several coordination compounds based on Eu^{III} and/or Tb^{III} , with Schiff Base-type macrocyclic ligands are addressed.

Herein, four homometallic coordination compounds are presented, named as “precursor complexes”, consisting of a europium(III) or terbium(III) metal center, which present red and green emission, respectively.

In addition, several coordination compounds were prepared by combining these precursor complexes with a bridging ligand (1,4-benzenedicarboxylate, BDC), thus forming homometallic and heterometallic dinuclear coordination compounds. The heterometallic dinuclear compounds were prepared using different proportions of $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$, aiming to obtain white-light emitting materials by the combination of the emission of their components.

The compounds were characterized in solid state at room temperature by infrared spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, diffuse reflectance, and emission spectroscopy. Also, some energy parameter calculations were performed using the LUMPAC software (1.4.1).

Through luminescence studies, the characteristic emission bands of both metal centers, europium(III) and terbium(III), were identified. This fact indicates that the used ligands were capable to sensitize the mentioned lanthanide ions. All the studied heterometallic compounds showed color emissions near to the “ideal white” (in CIE defined as 0.333, 0.333), which corroborates that in this type of coordination compounds, the combination of the appropriate proportions of europium(III) and terbium(III) metal centers allows to obtain white emission.

1. Introducción

Con el avance de la tecnología, la luminiscencia ha pasado a ser un fenómeno común en la vida cotidiana: la luminaria de áreas interiores y exteriores, las pantallas de televisión, computadores, celulares y relojes, los láseres en dispositivos médicos son solo algunos de los ejemplos donde vemos que la aplicación de los materiales luminiscentes es amplia, y en crecimiento. En la actualidad, la iluminación representa un factor fundamental de la vida cotidiana, y representa un gran porcentaje del consumo mundial de electricidad. [1-4]

El alto consumo energético de algunas tecnologías de iluminación hace necesaria la constante búsqueda de nuevas alternativas de generación de luz, que puedan presentar un mayor rendimiento y un menor consumo energético. Actualmente se continúa en la búsqueda de materiales para incorporar y mejorar estas tecnologías. El primer paso para esto es encontrar compuestos que presenten mejores propiedades ópticas y electrónicas. [5]

Los materiales en estado sólido para iluminación ("*solid-state lighting materials*", SSLs) son una de las apuestas que ha evolucionado rápidamente en los últimos años, debido a ventajas como su larga vida útil y ahorro de energía significativo frente a las fuentes de luz tradicionales (lámparas incandescentes y fluorescentes, por ejemplo). [4, 6-8]

Los diodos emisores de luz blanca ("*White light emitting diodes*", WLED) han recibido mucha atención en las últimas décadas, ya que han comenzado a reemplazar a las fuentes de luz menos eficientes. La mayoría de los WLED se fabrican con materiales cuyos componentes son capaces de emitir luminiscencia dentro del rango visible, de modo que generan luz blanca por combinaciones cromáticas determinadas. [8, 9] Dentro de este contexto, se han estudiado materiales luminiscentes orgánicos e inorgánicos con la finalidad de perfeccionar estos dispositivos. [7]

Los compuestos basados en iones lantánidos trivalentes han sido ampliamente utilizados en el campo de la iluminación debido a que poseen propiedades ópticas destacables, como espectros de emisión característicos y bien definidos, que abarcan desde la región ultravioleta hasta el infrarrojo cercano, pasando por el rango visible; además presentan largos tiempos de vida y altos rendimientos cuánticos de luminiscencia, por lo que sus aplicaciones en esta área se siguen desarrollando y optimizando. [10-12]

La luz blanca se puede generar por combinación de dos o más componentes de color. La importancia de utilizar iones que presenten emisiones coloreadas radica en que la combinación de éstas permite diseñar materiales que presenten emisión de luz blanca. Esta forma de generar luz blanca a través de la combinación de emisiones de color es uno de los enfoques más utilizados cuando se trabaja con compuestos basados en iones lantánidos trivalentes. La combinación de emisiones de colores rojo, verde y azul es de las más utilizadas, y se denomina estrategia tricromática. En esta estrategia una de las opciones es combinar tres iones metálicos con emisiones roja, verde y azul, y otra alternativa es que los ligandos aporten la emisión en el rango azul (o UV cercano), mientras que los centros metálicos emiten verde y rojo (R/G/B).^[4, 6, 13]

El europio(III) y el terbio(III) son iones lantánidos que emiten en la región del rojo y del verde, respectivamente.^[6] Al combinar estos centros metálicos con un ligando adecuado, es posible obtener compuestos con capacidad de generar luz blanca mediante la mencionada estrategia tricromática.

Los ligandos tipo base de Schiff son cromóforos ideales para los iones Ln(III) ya que son capaces de sensibilizarlos de manera eficaz en la región visible e infrarroja cercana.^[14] Además, pueden presentar emisión en la región UV-azul del espectro. Algunos de estos ligandos son fácilmente obtenidos mediante “*template reactions*”, es decir, se pueden sintetizar siguiendo un protocolo sencillo en que todos los precursores (dialdehído, diamina y sal de lantánido) se incorporan en un solo recipiente (“*one-pot reaction*”), y así, el producto de la reacción suele ser el complejo buscado, sin subproductos.^[10]

En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización y estudios de luminiscencia de una serie de compuestos de coordinación, basados en centros metálicos de europio(III) y terbio(III) en distintas proporciones, con ligandos macrocíclicos tipo base de Schiff, y un ligando puente orgánico (1,4-bencenodicarboxilato, BDA), cuya finalidad es generar emisión de luz blanca mediante la combinación tricromática de las emisiones de sus componentes.

1.1 Marco Teórico

1.1.1 Elementos Lantánidos, características generales y propiedades ópticas.

Los Lantánidos son un grupo de 15 elementos químicos que van desde el Lantano ($Z=57$) hasta el Lutecio ($Z=71$), y corresponden al 6^o periodo de la tabla periódica. Forman parte de los elementos llamados de “transición interna” debido a que presentan electrones que se encuentran llenando los orbitales f . Su estado de oxidación más común es el 3+.^[6] Estas iones trivalentes de la serie de los lantánidos se caracterizan por llenar gradualmente los orbitales $4f$ (configuración electrónica general $[\text{Xe}]4f^n$ ($n = 0-14$)).^[15]

Esta serie de elementos tiene propiedades químicas y radios iónicos similares. Sin embargo, presentan importantes diferencias en sus propiedades magnéticas y ópticas. Gracias a esto, su utilización permite el diseño de materiales con propiedades ajustables mediante la elección adecuada del ion lantánido.^[10]

En átomos multielectrónicos, cuando una subcapa electrónica se llena para un periodo, los radios atómicos disminuyen. La disminución del radio atómico es parcialmente compensada por la repulsión electrostática entre electrones existentes. Esto provoca un efecto de “protección”, en que los electrones internos protegen a los más externos de la carga nuclear. Esta disminución de los radios atómicos es más pronunciada en los elementos lantánidos, efecto que se conoce como “contracción lantánida”, la cual ocurre porque los orbitales $4f$ son internos, y su efecto de “protección” es menos capaz de contrarrestar la disminución de los radios provocada por el aumento de la carga nuclear. La “contracción lantánida” es muy útil para diferenciar los distintos elementos de esta serie, ya que su comportamiento químico es similar pero las diferencias en sus radios atómicos e iónicos afectan algunas de sus propiedades como, por ejemplo, sus potenciales de ionización.^[10, 12]

La particularidad de las propiedades de los lantánidos es originada por el fenómeno de apantallamiento que generan los orbitales $6s$ y $5p$ sobre los orbitales $4f$. Como resultado de este apantallamiento, cuando estos iones forman un complejo la interacción con los orbitales de los ligandos es mínima. La estereoquímica de los complejos está dirigida principalmente por las propiedades estéricas de los ligandos, y los efectos de campo de ligando son pequeños; esto resulta en que sus propiedades espectroscópicas y magnéticas son poco influenciadas por el entorno del ion metálico.^[10]

Los iones lantánidos trivalentes tienen en común varias propiedades de coordinación. Todos ellos se clasifican como ácidos “duros” según el esquema de Pearson, por lo que se observa que su preferencia de enlace sigue el patrón O>N>S. Los complejos de cationes lantánidos presentan números de coordinación que van desde 6 hasta 12 (en estado sólido y en solución), siendo 8 y 9 los más comunes. [16] La preferencia de los iones lantánidos por los átomos dadores oxígeno y nitrógeno es uno de los factores que influyen en la estabilidad de los complejos. Así, por ejemplo, las amidas alifáticas, sililamidas, ligandos basados en piridina o bencimidazol, porfirinas, bases de Schiff (iminas), entre otros, constituyen bloques de construcción de gran interés para el diseño de complejos y materiales con propiedades magnéticas y/u ópticas específicas. [10]

Debido a sus similitudes en comportamiento químico y distribución de tamaños, los lantánidos por lo general forman complejos isoestructurales. [6]

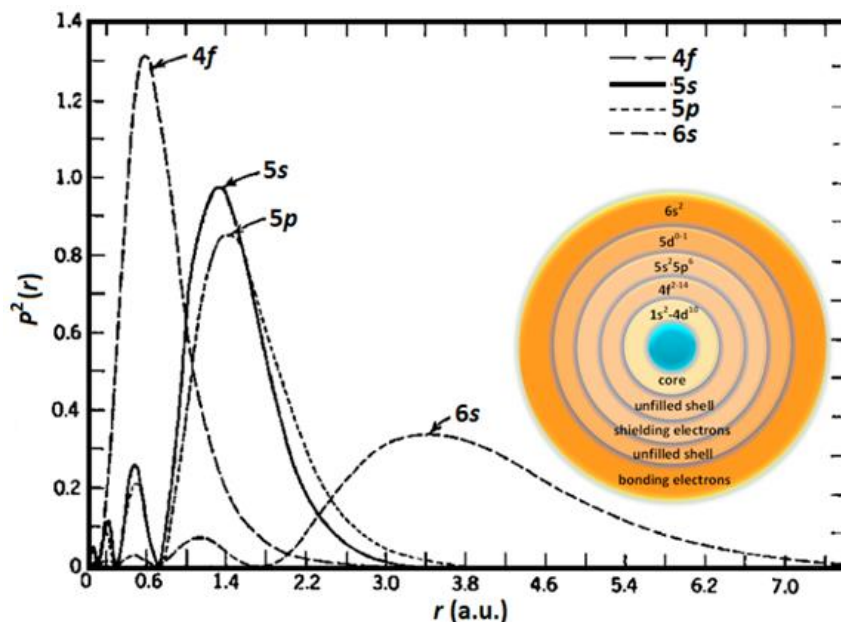


Figura 1. Funciones de probabilidad radial para los orbitales $4f$, $5s-p$, $6s$.

Como se menciona anteriormente, uno de los efectos del fenómeno de apantallamiento es que el campo cristalino tenga una influencia débil sobre los orbitales f cuando estos iones Ln^{III} forman un complejo (Figura 3), lo que provoca que las transiciones $f-f$ generen espectros de emisión característicos para cada ion con bandas muy finas. Estas transiciones están prohibidas por paridad (regla de selección de Laporte), por lo que presentan bajos coeficientes de absorción molar. [6]

Tras la irradiación con luz ultravioleta, varios iones lantánidos presentan luminiscencia en las regiones visible o del infrarrojo cercano. [15] La emisión observada es característica para cada lantánido, teniendo, por ejemplo, en la región visible del espectro electromagnético para los iones Eu^{III} (rojo), Tb^{III} (verde), Sm^{III} (naranja) y Tm^{III} (azul), en la región UV para Gd^{III} , y para Pr^{III} , Nd^{III} , Ho^{III} , Er^{III} e Yb^{III} en el infrarrojo cercano (NIR). [12, 17]

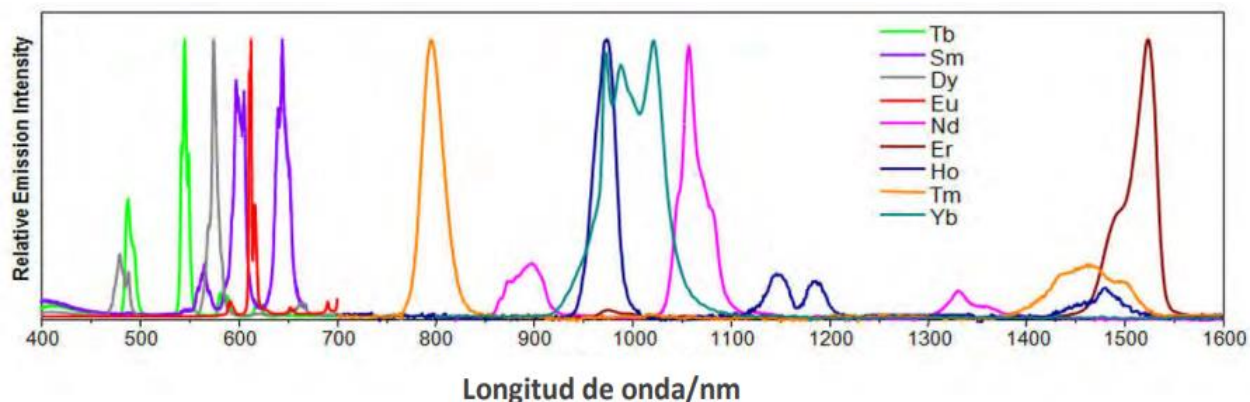


Figura 2. Espectros de emisión normalizados de los principales iones Ln(III) luminiscentes.

1.1.2 Iones trivalentes europio(III) y terbio(III)

El europio(III) y el terbio(III) son dos iones lantánidos trivalentes que presentan emisiones en la región visible del espectro, por lo que su aplicación en compuestos emisores de luz ha sido ampliamente estudiada.

Tabla 1. Características electrónicas de europio(III) y terbio(III). [15]

Elemento	Nº Atómico	Configuración Electrónica Ln^{III}	Números cuánticos S, L, J	Estado Basal $\text{Ln}^{\text{III}} ({}^{2\text{S}+1}\text{L}_\text{J})$
Europio	63	$[\text{Xe}]4f^6$	3, 3, 0	${}^7\text{F}_0$
Terbio	65	$[\text{Xe}]4f^8$	3, 3, 6	${}^7\text{F}_6$

El europio(III) y el terbio(III) presentan emisiones intensas en las regiones del rojo y del verde, respectivamente. [6] Ambos iones presentan luminiscencia en solución acuosa, y generalmente ambos mantienen esta luminiscencia al unirse a ligandos, formando complejos. Además, ambos exhiben múltiples emisiones (múltiples transiciones electrónicas) cuyas intensidades relativas y patrones de desdoblamiento son levemente sensibles a la naturaleza del entorno de coordinación. [16]

En el caso del europio(III), sus líneas espectrales se ubican en la región del rojo-anaranjado, y corresponden a las transiciones del estado excitado 5D_0 al 7F_J ($J= 0 - 6$), siendo generalmente la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ la más intensa, ubicada en aproximadamente 615 nm. En algunos casos se pueden observar emisiones de niveles de energía más altos (5D_J , $J= 1, 2, 3$). Debido a que el nivel 5D_0 no se desdobla por efecto del campo cristalino ($J=0$), el desdoblamiento del nivel 7F_J , que se refleja en las transiciones de emisión, permite en algunos casos predecir la simetría del grupo puntual del entorno del ion europio(III). [12, 15]

Para el caso del terbio(III), sus emisiones se originan a partir de las transiciones desde el estado excitado 5D_4 al 7F_J ($J= 6 - 0$), y se encuentran en la región del azul-verde. La emisión generalmente más intensa corresponde a la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, la cual se ubica aproximadamente en 545 nm. En algunos casos es posible observar transiciones desde estados excitados de mayor energía como $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$, que aparecen principalmente en la región azul, pero estos estados se desactivan fácilmente. [12, 16]

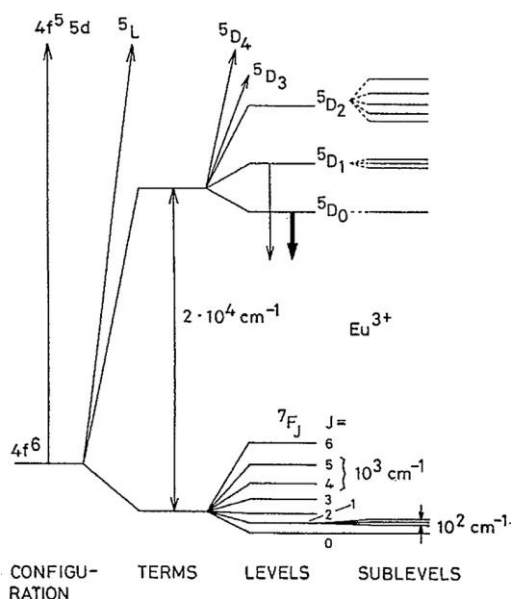


Figura 3. Diagrama de niveles de energía de Eu^{III} , que muestra la magnitud relativa de: (1) repulsión interelectrónica (términos); (2) acoplamiento espín-órbita (niveles); y (3) efecto de campo cristalino (subniveles o niveles de Stark). [19]

En la tabla 2 se presentan con mayor detalle las transiciones electrónicas comúnmente observadas en los espectros de emisión de europio(III) y de terbio(III), con sus longitudes de onda e intensidades relativas.

Tabla 2. Transiciones electrónicas en espectros de emisión de compuestos de europio(III) y de terbio(III). [16, 18, 19]

Europio(III)			
Transición	Longitud de onda (nm)	Intensidad relativa	Origen banda*
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	570-585	Débil	DE
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	585-600	Fuerte	DM
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	610-630	Fuerte	DE
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	640-660	Débil	DE
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	680-710	Media	DE
Terbio(III)			
Transición	Longitud de onda (nm)	Intensidad relativa	Origen banda*
$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	485-500	Media-fuerte	DE
$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	540-555	Fuerte	DM
$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	580-595	Media	DE
$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$	615-625	Media-débil	DE
$^5D_4 \rightarrow ^7F_2$	645-655	Débil	DE

*DE= dipolo eléctrico inducido; DM= dipolo magnético

Las propiedades luminiscentes de estos iones son la razón por la cual ambos hayan sido ampliamente combinados para modular propiedades como el color de emisión y la eficiencia de los procesos de transferencia de energía. [6] En fósforos co-dopados con Eu^{III} / Tb^{III} se puede obtener una emisión sintonizable al modificar las concentraciones relativas de Eu^{III} y Tb^{III} . [20]

1.1.3 Luminiscencia de Lantánidos por “efecto antena” (Sensibilización)

Cuando se habla de emisión de luz a partir de moléculas orgánicas se emplean los términos fluorescencia y fosforescencia. Estos términos indican diferentes mecanismos de emisión: la fluorescencia corresponde a un proceso de emisión permitido por espín (originado desde un nivel con la misma multiplicidad, ej: singlete-singlete), y la fosforescencia corresponde a uno prohibida por espín (originado desde un estado con distinta multiplicidad, ej: triplete-singlete). En el caso de los iones lantánidos las emisiones observadas se deben a otro fenómeno: transiciones intraconfiguracionales, que ocurren dentro de la capa $4f$, por lo tanto, se utiliza el término luminiscencia para referirse a este fenómeno. [7, 15, 21]

La luminiscencia se suele caracterizar mediante: espectros de emisión, que son medidas de intensidad de luminiscencia en función de la longitud de onda de excitación; rendimiento cuántico de luminiscencia, que da cuenta de la eficiencia del proceso de emisión,

considerando los fotones emitidos en relación a los absorbidos; y el tiempo de vida de luminiscencia, que corresponde al tiempo que las moléculas permanecen en el estado excitado antes de decaer a su estado basal, o, en el caso de un decaimiento simple (monoexponencial), el tiempo en el cual la intensidad de fotoluminiscencia decae a $1/e$ de su máximo.^[7]

Dependiendo del método de excitación, la luminiscencia se puede categorizar en diferentes tipos: la electroluminiscencia (emisión por recombinación de electrones y huecos bajo la influencia de un campo eléctrico), la quimioluminiscencia (emisión de luz por una reacción química), la triboluminiscencia (emisión generada al aplicar estrés mecánico a los cristales de un material), y la fotoluminiscencia (emisión provocada a partir de excitación con radiación electromagnética).^[15] Es esta última en la que se hará énfasis en esta tesis.

Es difícil que los iones lantánidos se comporten como materiales luminiscentes por sí mismos, debido a que todos ellos presentan una absorción de luz muy débil. Esto se debe a que las transiciones $f-f$ de estos iones se encuentran prohibidas (por regla de selección de Laporte), por lo que presentan coeficientes de absorción molar muy bajos (menores a $10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), y esto resulta en que una cantidad muy limitada de la luz incidente es absorbida por excitación directa de los orbitales $4f$.^[6, 12, 15, 22]

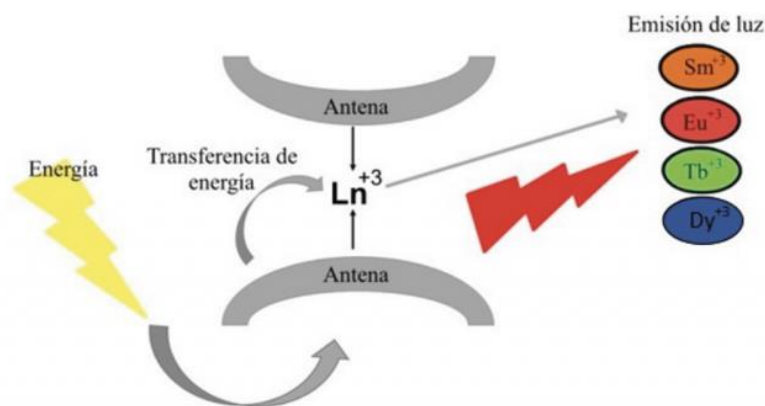


Figura 4. Representación del "efecto antena" en compuestos de coordinación de iones lantánidos.^[24]

Por supuesto, una absorción débil de luz da como resultado una luminiscencia débil. Tratando de superar este problema, Weissman notó que en complejos de lantánidos con ligandos orgánicos se podía observar una intensa luminiscencia centrada en el ion metálico, tras la excitación en una banda de absorción del ligando. Así, se descubre el denominado "efecto antena" o sensibilización, fenómeno que se basa en la excitación de los ligandos orgánicos coordinados al centro metálico (llamados también sensibilizadores o antenas),

los cuales luego de absorber esta energía, internamente la transfieren a los iones lantánidos, los cuales finalmente la pueden emitir de manera radiativa. [6, 12, 15, 23]

El mecanismo de transferencia de energía por efecto antena comúnmente se presenta de la siguiente manera: tras la irradiación del compuesto con radiación ultravioleta de la longitud de onda adecuada, los ligandos orgánicos del complejo pasan de su estado basal (S_0) a un estado excitado de mayor energía (S_1). La molécula experimenta una rápida conversión interna (IC) hacia los niveles vibracionales más bajos del estado S_1 .

Este estado singlete excitado S_1 puede desactivarse de manera radiativa, volviendo a su estado fundamental (S_0) mediante fluorescencia molecular, o puede experimentar un cruce entre sistemas (ISC) no radiativo hacia su estado triplete T_1 . Nuevamente, el estado triplete T_1 puede desactivarse de manera radiativa hacia el estado S_0 , mediante fosforescencia molecular, o puede ocurrir la transferencia de energía hacia un nivel excitado del ion lantánido. Una vez poblado el este estado excitado, el ion lantánido puede perder esta energía mediante procesos no radiativos, o mediante fotoluminiscencia. [6,15] Estos procesos se encuentran representados en la Figura 5.

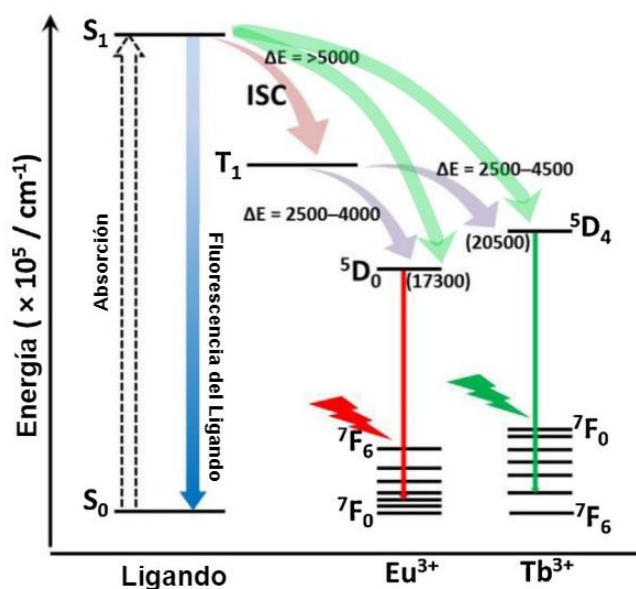


Figura 5. Esquema de los procesos de absorción y transferencia de energía, y emisión en complejos de lantánidos, con Eu^{III} y Tb^{III} . También se proporcionan las condiciones ideales de energía. [6]

A pesar de que este mecanismo es comúnmente aceptado, M. Kleinerman demostró que tanto el estado triplete (T_1) como el singlete excitado (S_1) pueden estar implicados en la transferencia de energía, y que la ruta principal de esta transferencia depende de

parámetros cinéticos (de la velocidad de transferencia de energía singlete-iones metálicos en comparación con la velocidad asociada a ISC).^[13, 25, 26]

Según la regla empírica de Reinhoudt, para que un cruce entre sistemas (ISC) sea eficiente, la diferencia de energía entre el estado singlete excitado (S_1) y el estado triplete excitado T_1 de un ligando ($\Delta E(\text{singlete-triplete})$) debe ser mayor a 5000 cm^{-1} ,^[27, 28] y de acuerdo a la regla empírica de Latva, la brecha de energía entre el sensibilizador y el estado excitado del ion lantánido debe encontrarse entre 2000 y 4000 cm^{-1} para que la transferencia de energía sea óptima, y no ocurra el “*back energy transfer*” (transferencia de energía inversa, de vuelta al sensibilizador)^[29]. Más específicamente, para el ion Eu^{III} la transferencia de energía ligando-metal es eficiente cuando se cumple que la diferencia de energía $\Delta E(E(T_1)-E(^5D_J))$ se encuentra entre $2500-4000 \text{ cm}^{-1}$, y para el ion Tb^{III} entre $2500-4500 \text{ cm}^{-1}$.^[6]

1.1.4 Ligandos macrocíclicos del tipo base de Schiff

La elaboración de complejos con propiedades luminiscentes basadas en el diseño del ligando suele ser un desafío; por esto, la síntesis de nuevos ligandos orgánicos es una de las principales tareas para avanzar en el desarrollo de compuestos de coordinación con propiedades fotofísicas destacables.^[28, 30, 31]

Debido a la naturaleza de los iones lantánidos, como sus altos y variables números de coordinación y su falta de preferencias angulares, mantener el control sobre su coordinación a la hora de formar un complejo es una tarea complicada. Una forma de obtener complejos bien definidos de iones lantánidos es utilizando ligandos macrocíclicos.^[32] Los ligandos macrocíclicos tienen la capacidad de coordinar centros metálicos, y en el caso de los iones lantánidos, producir el efecto antena descrito anteriormente.

Las bases de Schiff son compuestos fundamentales en el área de la química de coordinación, debido a su capacidad para formar complejos estables con una gran cantidad de iones de metales de transición y lantánidos con diferentes estados de oxidación. Debido a sus propiedades únicas, como flexibilidad, selectividad y sensibilidad hacia una amplia gama de iones metálicos, y a su amplia variabilidad estructural, las bases de Schiff y sus complejos metálicos ofrecen un enorme alcance de utilización en varios campos.^[30]

Una base de Schiff es un grupo funcional orgánico obtenido de una reacción de condensación entre aminas primarias y aldehídos o cetonas. Se caracteriza por presentar un doble enlace C=N (grupo imina) y actuar como una base de Lewis. [33]

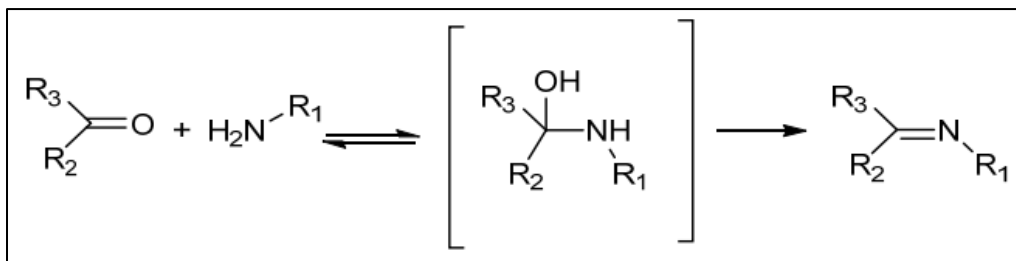


Figura 6. Esquema general de síntesis de una base de Schiff.

La condensación clásica utiliza compuestos monocarbonílicos y aminas primarias como compuestos de partida (Figura 6), dando lugar a una reacción con altos rendimientos. La formación de las iminas se favorece cuando el doble enlace carbono-nitrógeno se encuentra conjugado con algún sustituyente, típicamente grupos arilo. [34] También se pueden obtener ligandos de complejidad superior haciendo reaccionar diaminas con compuestos dicarbonílicos. Estas reacciones son complejas debido a que dan lugar a una gran variedad de productos, como se puede ver representado en la Figura 7. [35, 36]

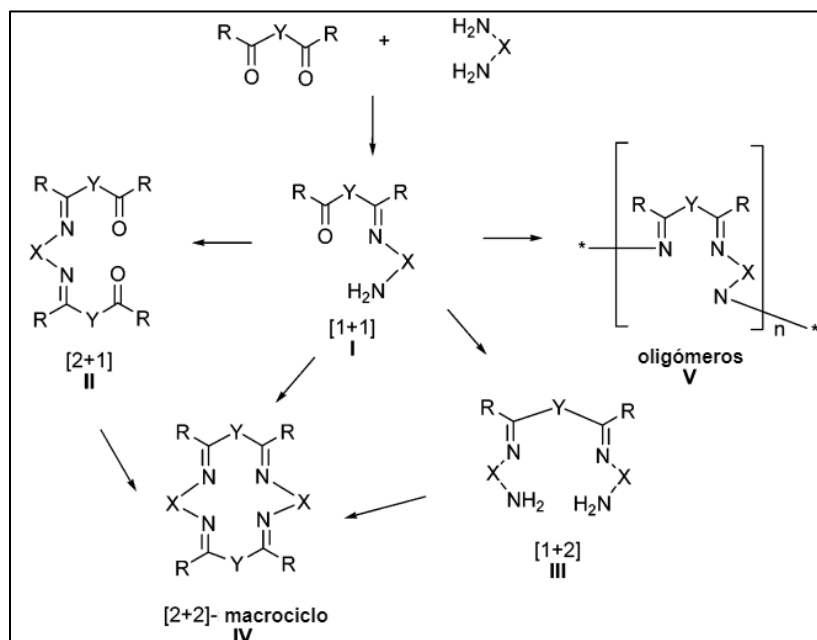


Figura 7. Posibles productos de la reacción entre dicarbonilos y diaminas. [35]

Para orientar la formación del ligando hacia un producto macrocíclico deseado, uno de los métodos más usados es la introducción de un “agente molde” que dirija el proceso de

síntesis. A este tipo de reacción se le conoce como “*template reaction*”, y consta de un protocolo sencillo en que los precursores del ligando se introducen en un mismo recipiente en presencia de un catión metálico (agente molde). En este proceso los compuestos de partida interactúan con el catión metálico en una coordinación preliminar, y es esto lo que finalmente orienta la formación de los enlaces C=N, por lo que el cierre del macrociclo ocurre en la esfera de coordinación del ion. [35, 37] Así, se logra un control de la estructura, obteniéndose ligandos macrocíclicos simétricos, por ejemplo, tipo [2+2] generalmente sin subproductos. De esta manera se pueden sintetizar complejos mono y polimetálicos, ya sean *4f-4f*, *4f-5f*, *4f-nd*, etc., los cuales muestran la gama completa de propiedades luminiscentes y magnéticas de estos iones metálicos. [10, 30]

Además, cabe destacar que los complejos con bases de Schiff macrocíclicas simétricas del tipo [2+ 2] que incorporan anillos aromáticos en sus unidades laterales y/o cabeza muestran flexibilidad moderada y forman complejos más estables que los complejos de macrociclos altamente flexibles derivados de precursores alifáticos. [38]

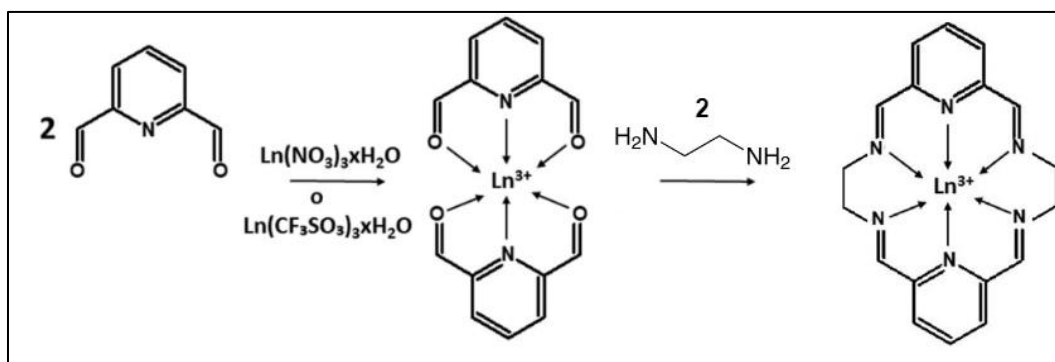


Figura 8. Esquema general de síntesis de ligando tipo base de Schiff mediante “*template reaction*” en presencia de un ion metálico Ln^{III} . La formación de ligando es orientada a [2+2].

En general, los ligandos tipo base de Schiff se consideran cromóforos ideales para los iones lantánidos trivalentes, ya que son capaces de sensibilizarlos de manera eficaz en la región visible e infrarroja cercana. Se ha reportado ampliamente que los ligandos y los complejos de ligandos tipo base de Schiff muestran excelentes propiedades luminiscentes, debido a que presentan grupos conjugados que son apropiados para la transferencia de energía. Además, al formar moléculas grandes, los ligandos macrocíclicos del tipo base de Schiff que coordinan un ion Ln^{III} son capaces de aislarlos de las moléculas de solvente y reducir la vibración térmica, disminuyendo así las transiciones no radiativas y aumentando así su rendimiento cuántico de luminiscencia. [14, 30]

1.1.5 Luz blanca, estrategias de generación y caracterización

La luz blanca se puede entender como la superposición de las longitudes de onda que componen el rango visible del espectro electromagnético. La luz natural del sol contiene radiación electromagnética de diferentes longitudes de onda, incluyendo el rango visible completo que abarca desde 400 nm a 700 nm.^[6, 39]

Durante muchos años el desarrollo de materiales luminiscentes de luz blanca que intentan imitar la luz solar natural no se ha detenido.^[39] En este contexto, se entienden como fósforos aquellos materiales luminiscentes, ya sean polvos, pinturas, recubrimientos, películas delgadas o pulverizadas, que se encuentran dopados con pequeñas cantidades de impurezas metálicas, como metales de transición o lantánidos (centros activadores), y cuando se excitan correctamente, emiten.^[40, 41]

El fenómeno de fotoluminiscencia presentado por estos fósforos puede ocurrir mediante "up-conversion" o "down-shifting". En el proceso de "up-conversion" (UC) el fósforo absorbe radiación de baja energía, como infrarroja o infrarroja cercana, y la emite como radiación de mayor energía, generalmente del rango visible. Esto ocurre mediante un proceso anti-Stokes no lineal de absorción sucesiva de dos o más fotones. En el proceso de "down-shifting" (DS) el fósforo absorbe radiación de alta energía, como radiación UV, y la emite en forma de radiación de menor energía, como luz visible. Este fenómeno es el más comúnmente observado.^[2, 41]

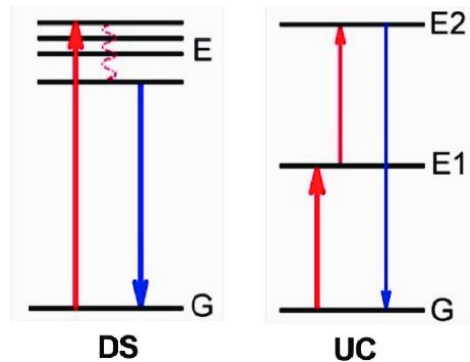


Figura 9. Esquema de los procesos luminiscentes de "down-shifting" y "up-conversion". Las flechas rojas indican absorción de fotones, y las azules emisión. La flecha punteada representa procesos no radiativos.^[41]

Los fósforos para uso en LEDs deben cumplir con algunos requisitos como alta eficiencia de conversión, alta estabilidad química (principalmente frente a factores ambientales como

oxígeno, dióxido de carbono, humedad, etc.), baja desactivación térmica, tamaño de partícula pequeño y uniforme, y colores de emisión apropiados. [42]

Dada la importancia de la luz blanca y sus aplicaciones, las estrategias y métodos que se han adoptado para generarla son muy variadas y están en constante desarrollo, por lo que muchas veces es difícil abarcarlos todos en una única clasificación.

En general, la luz blanca artificial se consigue mediante la combinación de dos componentes de color: azul y amarillo (B/Y); de tres: rojo, verde y azul (R/G/B), o de cuatro: rojo, verde, azul y cian (R/G/B/C). [39, 43-45] Estas combinaciones de componentes pueden lograrse de diferentes formas. Así, la primera distinción que se puede hacer se relaciona con la cantidad de fases que tenga el material emisor: si consta de más de una fase, como una mezcla de pigmentos o una combinación de varios fósforos individuales que aporten estas distintas componentes de color, o si corresponde a un material emisor de una única fase, que por combinación de sus componentes logra la emisión buscada. [44, 46]

Otra forma de clasificar las fuentes de luz blanca es según la estrategia de combinación cromática utilizada. Como ya se mencionó, la luz blanca se genera por combinación de varias componentes de color, y así las estrategias se pueden clasificar en dicromática, tricromática y tetracromática. [6, 28]

Esta clasificación aplica tanto para fuentes emisoras de varias fases como para emisores de fase única. Cuando son varias fases, la mezcla cromática viene de varias fuentes o fósforos, mientras que cuando corresponde a una sola fase, los componentes del material deben tener la capacidad de generar estos distintos colores simultáneamente.

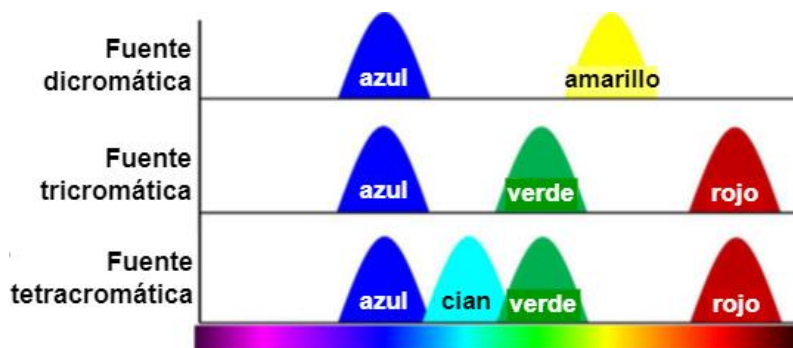


Figura 10. Estrategias di, tri y tetracromáticas de obtención de luz blanca. [6]

La luz blanca se caracteriza principalmente por tres parámetros: La cromaticidad (CIE), la temperatura de color correlacionada (CCT) y el índice de reproducción cromática (CRI).^[6, 47]

La cromaticidad se relaciona con la definición exacta de un color, en función de su composición y calidad, independiente de su luminancia. Para determinar este parámetro uno de los sistemas más utilizados es el sistema de coordenadas de cromaticidad, definido por la *Commission Internationale de l'Éclairage* (CIE). Este diagrama se construye basándose en el principio de síntesis aditiva del color, por lo que define los colores primarios (rojo, azul, verde), y todos los puntos intermedios entre éstos. Utilizando este sistema, un color se expresa en términos de coordenadas (x, y) dentro del diagrama de cromaticidad CIE. El color blanco o punto acromático en este espacio corresponde a la coordenada (0,333, 0,333) del diagrama. ^[2, 6, 43, 48]

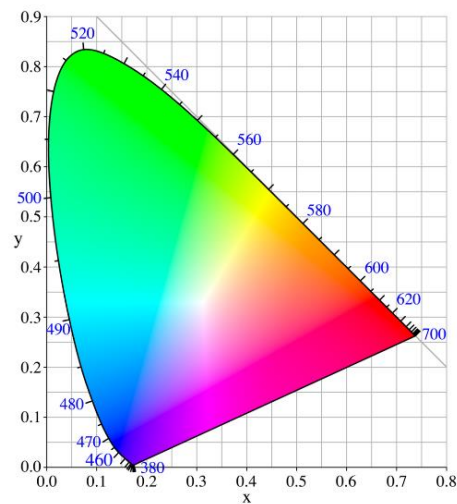


Figura 11. Diagrama de cromaticidad CIE 1931.

La temperatura de color correlacionada (CCT) es un indicador de la apariencia o tonalidad del color de la fuente de luz en cuestión, y corresponde al color de la luz que emitiría un cuerpo negro calentado a una temperatura determinada. Este parámetro se expresa en Kelvin (K). Una temperatura de color baja (2700-3000 K) implica una luz cálida (luz blanca amarillenta o rojiza), mientras que temperaturas de color más altas (mayores a 5000 K) son indicadoras de colores fríos (luz blanca azulada). ^[1, 2, 6, 48, 50]



Figura 12. Escala de temperaturas de color (K) y ejemplos de fuentes de luz.

El índice de reproducción cromática (CRI) corresponde a una medida de la capacidad de una fuente de luz para reproducir los colores verdaderos de un objeto. Se basa en la comparación del color que presentan los objetos al ser iluminados por una fuente de luz de prueba y una de referencia. Este parámetro se expresa en una escala de 0 a 100. Un valor alto de CRI indica que la fuente de luz evaluada es capaz de representar de manera correcta los colores de los objetos. [1, 2, 6, 47]

Una luz blanca de alta calidad para uso en iluminación se caracteriza por tener coordenadas de color CIE de (0,333, 0,333), con una temperatura de color correlacionada (CCT) entre 2500 y 6500 K, y un índice de reproducción cromática sobre 80. [1, 7, 49, 51]

1.1.6 Materiales de iluminación en estado sólido

Los materiales sólidos de iluminación (SSLs) han surgido como una solución ecológica y energéticamente eficiente frente a los materiales comunes, especialmente en la iluminación blanca.[52, 53] Estos materiales se dividen principalmente en tres grandes tipos: diodos emisores de luz (“*Light-emitting diodes*”, LEDs), diodos orgánicos emisores de luz (“*Organic light-emitting diodes*”, OLEDs) y celdas electroquímicas emisoras de luz (“*Light-emitting electrochemical cells*”, LECs)[54], aunque algunas veces se utiliza indistintamente el término LED.

Los SSLs, como los LEDs, presentan ventajas importantes como una alta eficiencia lumínica, tamaño pequeño, estabilidad y capacidad de control del color, larga vida útil y gran ahorro de energía comparados con las fuentes convencionales. [39, 55]

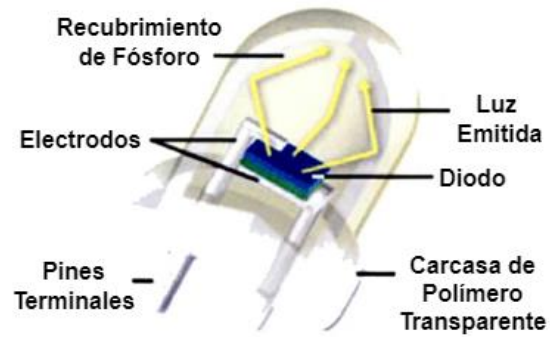


Figura 13. Diseño general de un diodo emisor de luz (LED).

Con el avance de la investigación en esta área han surgido innumerables métodos de fabricación de dispositivos de iluminación blanca en estado sólido, con variaciones tanto en los métodos como en los materiales utilizados. [6, 55]

En general, existen dos tipos de fuentes de luz en los dispositivos LED: la primera es la emisión proveniente únicamente de chips LED, y la otra se obtiene por la utilización conjunta de chips LED y fósforos adecuados. El extenso desarrollo de chips LED que proporcionan emisión en el rango UV cercano y azul ha atraído gran interés en el estudio y perfeccionamiento de fósforos capaces de absorber en estos rangos. [56, 57]

Basándose en la combinación de estas fuentes de luz, se distinguen las tres estrategias clásicas para crear un dispositivo de iluminación blanca en estado sólido (y que han servido de base para las nuevas estrategias):

La primera, y más antigua, corresponde a la combinación de varios chips LED dentro de un mismo dispositivo (Figura 14a), en donde cada LED emite una longitud de onda diferente, y la combinación de éstas genera el color blanco. El ejemplo más común consta de un dispositivo con un led rojo, uno verde y uno azul que emiten simultáneamente.

La segunda corresponde a un dispositivo que contiene un chip LED UV y una combinación de fósforos tipo “*down-shifting*” con emisiones roja, verde y azul (RGB, “*red*”, “*green*”, “*blue*”) (Figura 14b). Este método se clasifica como “de conversión total” ya que toda la energía generada por el LED es transformada por los fósforos presentes en el material.

La tercera consta de un chip LED azul en combinación con un fósforo amarillo tipo “*down-shifting*”, donde parte de la energía del LED es convertida por el fósforo presente, y otra parte se filtra hacia el exterior (Figura 14c). Este método se denomina “de conversión parcial”. [42, 46, 57, 58]

Si se analizan estas estrategias de diseño de los dispositivos, finalmente convergen en los mismos enfoques principales ya abordados: combinación de fuentes de luz de colores ya sea en una o varias fases, combinadas o separadas, y conversión de energía (“*up/down-conversion*”) por parte de los fósforos utilizados. [6]

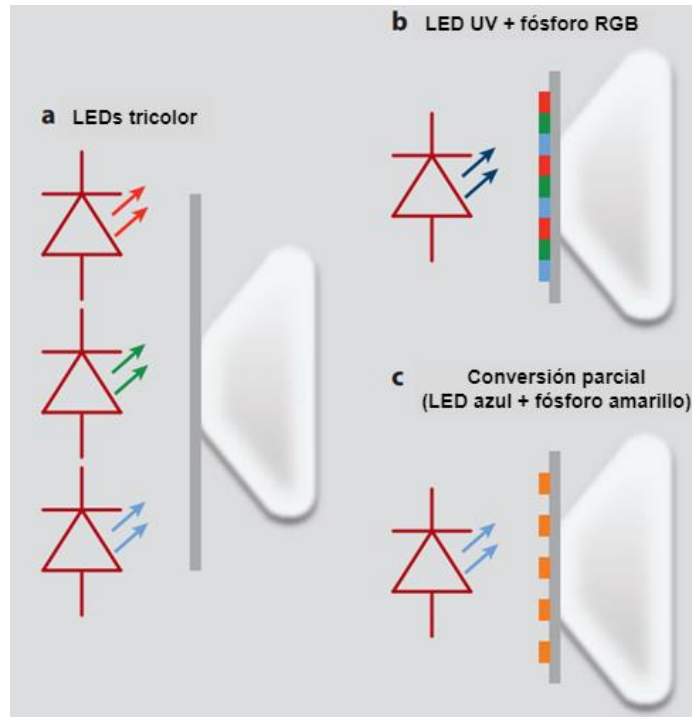


Figura 14. Esquema de las tres estrategias clásicas de obtención de dispositivos de iluminación blanca en estado sólido. [58]

Actualmente se ha demostrado que los métodos físicos de mezcla de colores primarios no ha resultado ser la mejor estrategia, ya que a la larga suele ocurrir una pérdida de estabilidad debido a la separación de fases.[6] Por otro lado, la utilización de fósforos en fases individuales dentro de un mismo dispositivo presenta desventajas como la pérdida de eficiencia por autoabsorción de la luz, y la poca durabilidad de la calidad de color en el tiempo debido a la diferencia en las tasas de degradación de los fósforos individuales. [2,44] Finalmente, la estrategia de un fósforo amarillo excitado por un LED azul presenta bajos índices de reproducción de color (CRI) y temperaturas de color correlacionadas (CCT) muy altas, debido a la falta de una componente roja. [56]

La mayoría de los problemas mencionados se pueden evitar utilizando fósforos emisores de luz blanca de un solo componente, ya que presentan mayor estabilidad y

reproducibilidad, ausencia de separación de fases, y procesos de fabricación sencillos, por lo que han sido la apuesta de los últimos años. [2, 6, 8, 44]

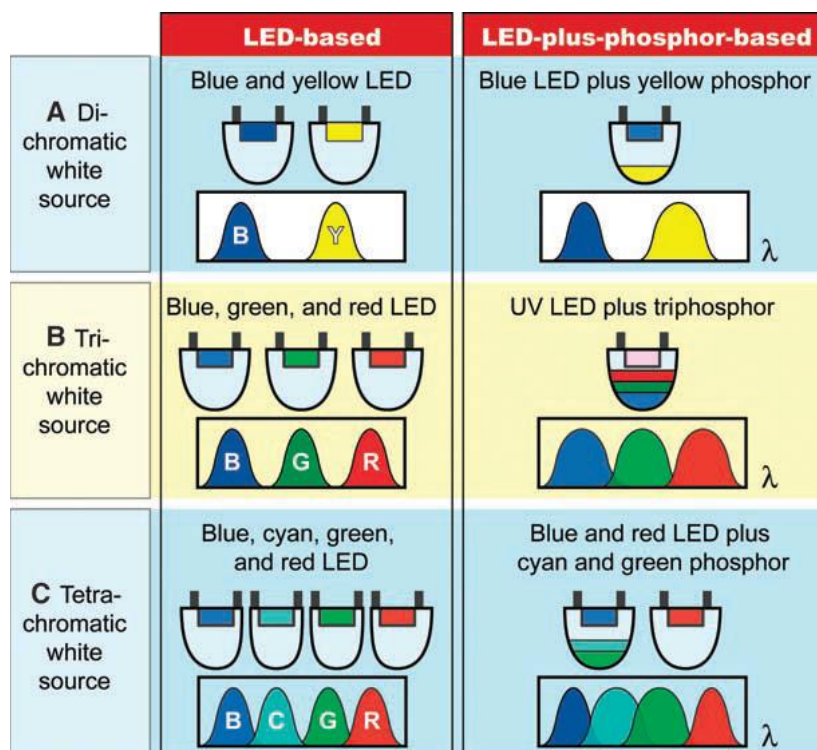


Figura 15. Ejemplos generales de diferentes estrategias de diseño de dispositivos LED emisores de luz blanca. Se observan los enfoques de combinación cromática y las estrategias de combinación de fuentes emisoras (multichip LED o combinación de fósforos). [55]

1.1.7 Emisión de luz blanca sintonizable por combinación o codopaje de complejos Ln^{III}

Los materiales de iluminación en estado sólido cuya emisión es sintonizable o ajustable brindan una perspectiva muy atractiva.^[6] El color de la emisión de un determinado fósforo se puede modular fácilmente manipulando factores químicos, como el tipo y concentración del metal activador, la estructura de los ligandos, la coordinación, el tipo de material huésped si es que es el caso, entre otros; y también por factores físicos, como la longitud de onda de excitación y la temperatura.^[7]

Como se discutió previamente, las propiedades luminiscentes excepcionales que presentan los iones lantánidos trivalentes (Ln^{III}) y sus complejos (emisiones características, alta pureza de color, larga vida útil de luminiscencia, altos rendimientos cuánticos de

luminiscencia, emisiones en los rangos visible e infrarrojo cercano, etc.), los convierten en candidatos perfectos para su implementación en el desarrollo de fósforos para materiales de iluminación en estado sólido. [4, 6]

La isoestructuralidad que presentan los complejos de iones lantánidos permite codopar diferentes centros metálicos sin alterar la estructura original del material. Debido a que muchos presentan emisiones características en el rango visible, una correcta elección de centros metálicos combinados, o codopados en un huésped adecuado, permitiría generar una luminiscencia sintonizable dentro de todo el espectro visible con alta pureza de color. [6] Por ello, se han discutido y diseñado varios métodos para ajustar la luminiscencia modificando la concentración de los iones lantánidos presentes en el compuesto. [7]

Algunos de los métodos utilizados para la obtención de luz blanca, en un huésped de una sola fase mediante el uso de centros lantánidos, consisten en dopar un material adecuado con un solo tipo de centro metálico (Ej: Eu^{III} , Eu^{II} , Dy^{III}); o combinando varios iones lantánidos con emisiones roja, verde y azul (Ej: $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}/\text{Tm}^{\text{III}}$, $\text{Yb}^{\text{III}}/\text{Er}^{\text{III}}/\text{Tm}^{\text{III}}$); o amarilla y azul (Ej: $\text{Sm}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$, $\text{Tm}^{\text{III}}/\text{Dy}^{\text{III}}$). [2]

Los complejos de lantánidos que combinan iones con emisiones rojas (como Eu^{III} , Sm^{III}) y verdes (como Tb^{III}) y cromóforos orgánicos emisores de azul/verde, han sido claves para el desarrollo de materiales sólidos emisores de luz blanca mediante la estrategia tricromática. [4, 59] Por ejemplo, el europio(III), que tiene una emisión roja intensa, y el terbio(III), que tiene una emisión verde intensa, han sido ampliamente codopados para modular el color de emisión final del material en función de sus concentraciones y sus procesos de transferencia de energía. [6]

Para obtener una emisión blanca, los compuestos de iones lantánidos deben presentar un ligando que actúe como sensibilizador (antena) de los centros metálicos presentes, y los centros lantánidos deben presentar las bandas de emisión requeridas. En algunos casos los complejos presentan dos tipos de ligandos: uno sensibilizador, y uno que actúa como cromóforo emisor de luz (azul/verde), y los centros metálicos involucrados aportan bandas rojas/naranjas/amarillas. Se han reportado, por ejemplo, MOFs de lantánidos sintetizados por combinación de ligando emisor azul/ La^{III} , con centros emisores de terbio(III) y europio(III), que generaron luz blanca por estrategia tricromática. [4, 59]

El codopaje de iones Ln^{III} en un mismo material huésped ha resuelto varios problemas, como por ejemplo la separación de fases. Además, muchas veces la transferencia de energía entre los mismos iones Ln^{III} permite mejoras en la intensidad de emisión del material. [6]

Así, los fósforos con lantánidos trivalentes (Ln^{III}) como centros activadores han sido ampliamente utilizados en láseres de estado sólido, lámparas luminiscentes, pantallas planas, sistemas de comunicación de fibra óptica y otros dispositivos fotónicos. [41, 60]

El mayor desafío de la implementación de este tipo de materiales es compensar de manera precisa los diferentes colores de emisión, modificando las proporciones de los componentes emisivos y modular los procesos de transferencia de carga, de modo que la emisión finalmente se transforme en luz blanca. [6]

En base a esto, en este trabajo se propone sintetizar compuestos de coordinación con centros de $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ con ligandos macrocíclicos del tipo base de Schiff y 1,4-bencenodicarboxilato (BDA) como ligando auxiliar, que actuaría como puente entre los centros metálicos, cuya composición favorezca la emisión de luz blanca mediante estrategia tricromática.

2. Hipótesis y Objetivos

2.1 Hipótesis

Los compuestos de coordinación heterometálicos con centros de europio(III) y terbio(III), unidos por un ligando puente, y ligandos macrocíclicos tipo base de Schiff presentarán propiedades luminiscentes tales que, estando los centros metálicos en la proporción adecuada, generarán emisión de luz blanca.

2.2 Objetivo General

Sintetizar compuestos de coordinación heterometálicos con distintas proporciones de europio(III) y terbio(III), para estudiar sus propiedades ópticas con la finalidad de generar emisión de luz blanca mediante estrategia tricromática.

2.3 Objetivos Específicos

1. Sintetizar complejos homometálicos, que serán utilizados como precursores, con centros de Eu^{III} a partir de distintas sales de europio(III), ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Eu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$).
2. Sintetizar complejos homometálicos, que serán utilizados como precursores, con centros de Tb^{III} a partir de distintas sales de terbio(III), ($\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Tb}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$).
3. Caracterizar los complejos mediante espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR), análisis termogravimétrico (TGA) y difracción de rayos-X (DRX) de monocristal.
4. Sintetizar compuestos de coordinación homometálicos y heterometálicos a partir de los complejos de Eu^{III} y Tb^{III} y el ligando puente 1,4-bencenodicarboxilato.
5. Caracterizar los compuestos de coordinación mediante espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR), análisis termogravimétrico (TGA) y difracción de rayos-X (DRX) de monocristal.
6. Estudiar las propiedades ópticas de los materiales sintetizados mediante estudios de luminiscencia, determinación de coordenadas de color y parámetros de transferencia de energía.

3. Metodología de trabajo

3.1 Metodología de síntesis

3.1.1 Síntesis de complejos precursores basados en Eu^{III} y Tb^{III} mediante "template reaction"

Para estas síntesis se utilizaron como sales de partida nitratos ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y triflatos ($\text{Eu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{Tb}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$). Para la formación del ligando de tipo base de Schiff se utilizó 2,6-piridindicarbaldehído y etilendiamina (EDA).

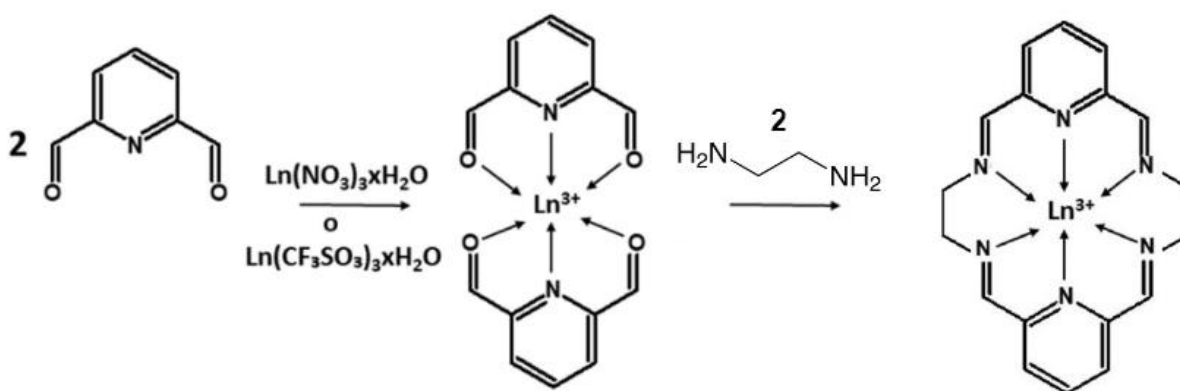


Figura 16. Esquema general de la "template reaction". Aniones y moléculas de agua presentes en los complejos han sido omitidas.

- Los complejos precursores sintetizados a partir de nitratos de lantánido se prepararon de la siguiente manera:
Se disuelve en un balón de 50mL (Fig.17, A) 1mmol de 2,6-piridindicarbaldehído en 10mL de acetonitrilo seco (ACN). Por otro lado, se disuelve en un tubo de ensayo (Fig.17, B) 0,5mmol del nitrato de lantánido correspondiente en 5mL de acetonitrilo seco, y una vez disuelto se incorpora al balón. Se mezclan las dos soluciones y una vez homogeneizadas las dos soluciones, se agrega directamente al balón 1mmol de etilendiamina (EDA), y se deja la reacción con agitación constante, y cubierta de la luz, durante 3 horas a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo de reacción, se obtiene un precipitado, el cual se filtra, y las aguas madres se reservan para esperar la cristalización.

- Los complejos sintetizados a partir de triflato de lantánido se prepararon de la siguiente manera:

En un balón de 100mL (Fig.17, A) se disuelve 1mmol de 2,6-piridindicarbaldehído en 30mL de acetonitrilo seco. A la vez, se disuelve en un vaso de precipitado (Fig. 17, B) 1mmol del correspondiente triflato de lantánido en 20mL de etanol, y en otro vaso precipitado 1,5mmol de tiocianato de tetrabutilamonio en 10mL de etanol (Fig. 17, C). Una vez disuelto todo, se incorpora la solución de triflato de lantánido en el balón y sobre esta mezcla se agrega directamente 1mmol de EDA. Finalmente, se agrega al balón la solución de la sal de tiocianato de amonio, y se deja la reacción con agitación constante, y cubierta de la luz, durante 3 horas a temperatura ambiente. El anión tiocianato se agrega para desplazar al triflato como ligando axial en el complejo. La solución resultante se deja en un cristalizador, obteniéndose cristales del producto en aproximadamente 1 semana.

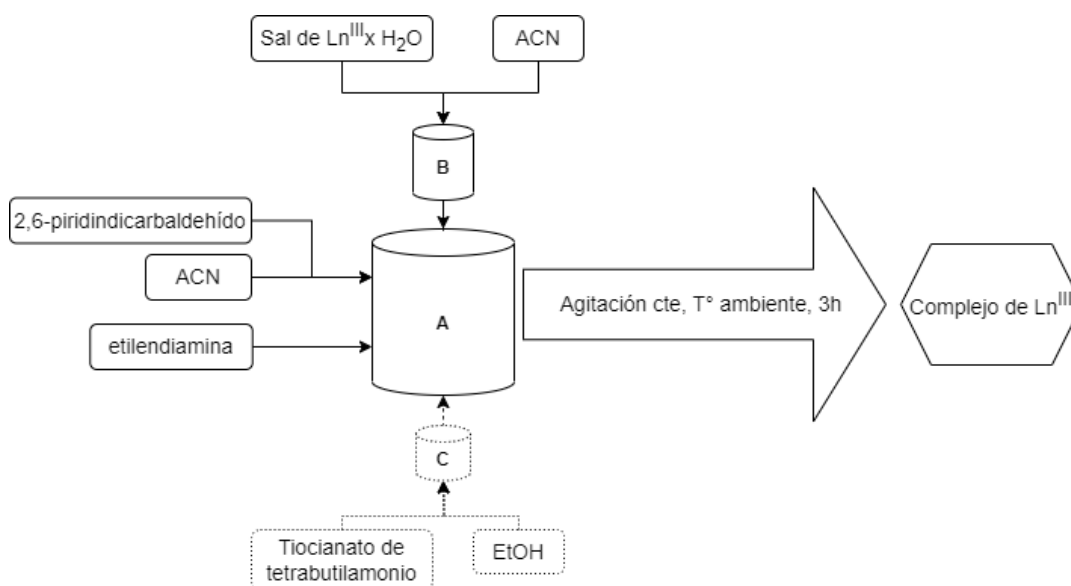


Figura 17. Esquema general del proceso de síntesis de complejos.

Los 4 complejos precursores obtenidos se denominaron de la siguiente manera:

Comp. **Eu/NO₃**: complejo con centro de europio(III) y NO₃ como ligando axial

Comp. **Tb/NO₃**: complejo con centro de terbio(III) y NO₃ como ligando axial

Comp. **Eu/NCS**: complejo con centro de europio(III) y NCS como ligando axial (obtenido a partir de triflato)

Comp. **Tb/NCS**: complejo con centro de terbio(III) y NCS como ligando axial (obtenido a partir de triflato)

3.1.2 Síntesis de compuestos de coordinación homometálicos y heterometálicos

Los compuestos de coordinación dinucleares se sintetizaron a partir de la combinación de los complejos obtenidos, con un ligando puente, cuya función era conectar los complejos entre sí con la intención de formar una estructura extendida. Como ligando puente se utilizó el anión 1,4-bencenodicarboxilato (BDC). De esta forma se obtuvieron compuestos de coordinación homometálicos y heterometálicos.

Los homometálicos fueron sintetizados por combinación de uno de los complejos precursores (de Eu^{III} o de Tb^{III}) con el ligando puente. Se realizaron síntesis con distintas proporciones de centro metálico frente al ligando puente para evaluar el efecto sobre la estructura y dimensionalidad del producto obtenido, y así optimizar el proceso de síntesis y seleccionar una proporción de trabajo para los compuestos heterometálicos.

Los heterometálicos se sintetizaron a partir de una mezcla de complejos de Eu^{III} y de Tb^{III} con el ligando puente. Para esto se fijó en 1:1 la proporción entre los centros metálicos totales frente al ligando puente, y se consideró que los complejos usados tuvieran el mismo anión, por ej: combinando el complejo Eu/NO_3 con Tb/NO_3 . Se hicieron mezclas con distintas proporciones $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ para estudiar cómo cambiaba el color de emisión del producto final.

- *Compuestos de coordinación homometálicos:*

En un balón de 50mL (Fig.18, A) se disuelven 0,5mmol del complejo metálico a utilizar en 5mL de agua nanopura. Por otro lado, en un tubo de ensayo (Fig.18, B) se disuelven 0,5mmol de ácido 1,4-bencenodicarboxílico (ácido tereftálico) con 1mmol de trietilamina (TEA) actuando como base, en 2,5mL de agua nanopura, y cuando se haya solubilizado se agrega sobre la primera solución. La reacción se cubre de la luz y se deja a reflujo con agitación constante durante 3 horas. El producto obtenido se recupera mediante centrifugación o filtración al vacío, y se deja secar. Las aguas madres se conservan para esperar la cristalización del producto. Para las síntesis con una mayor proporción de ligando puente respecto a los centros metálicos se siguió el mismo proceso recién mencionado, dejando fija la cantidad de ligando puente (0,5mmol) y disminuyendo la cantidad de complejo metálico que se agregaba a la reacción.

- *Compuestos de coordinación heterometálicos:*

Se combinaron cantidades de complejos de europio(III) y terbio(III) de modo que sumaran 0,5mmol, y se fijó en 0,5mmol la cantidad de ligando puente. Así se varió la proporción de los metales entre sí, sin variar la proporción total de centros metálicos frente al ligando BDC (relación 1:1 centros metálicos:puente). El resto del proceso de síntesis fue el mismo descrito para los compuestos homometálicos.

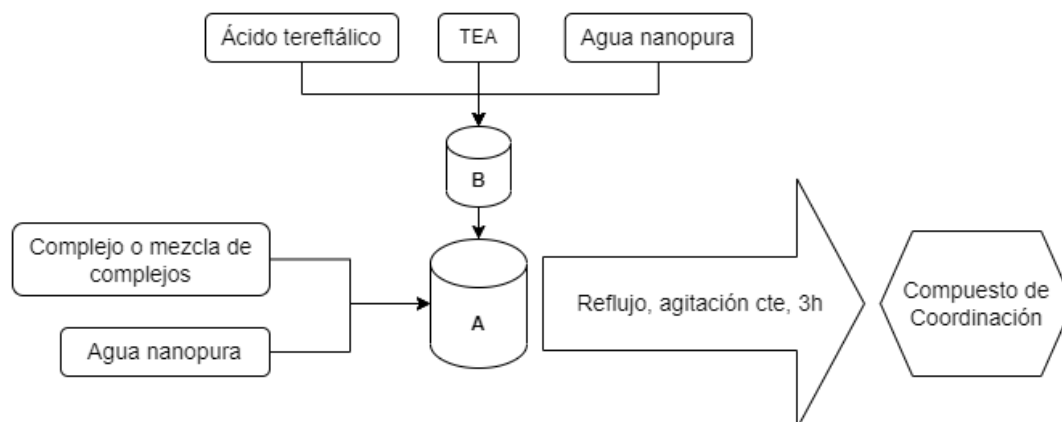


Figura 18. Diagrama general de síntesis de compuestos de coordinación.

Para estos compuestos se utilizó una nomenclatura que indica con un prefijo el tipo de compuesto (homo o hetero), el centro metálico (si es necesario), y se numeraron los compuestos similares en función de la disminución de europio(III) presente en la muestra.

De este modo, se sintetizaron 4 compuestos en base al compuesto Eu/NO_3 , los cuales se denominaron **HomoEu(n)** ($n= 1 - 4$), siendo el 1 el que contenía mayor proporción de ion europio(III). En el desarrollo del trabajo se hace referencia únicamente al compuesto **HomoEu1** de este conjunto, ya que éste es el que presenta las proporciones de síntesis que finalmente se establecieron para trabajar (las otras proporciones sintetizadas se detallan en la tabla S1 del material suplementario). Para el caso del terbio(III), se sintetizó solo un compuesto homometálico, **HomoTb1**, el cual también fue en base a su complejo con nitrato. El compuesto de europio(III) basado en el complejo de isotiocianato se etiquetó como **HomoEuNCS**, y al ser solo uno no se numeró. Los compuestos de este tipo se presentan en la tabla N°3. La proporción entre centros metálicos y ligando puente se encuentra indicada entre paréntesis junto al tipo compuesto.

Tabla 3. Compuestos de coordinación dinucleares homometálicos.

Nombre compuesto	Tipo de compuesto
HomoEu1	Eu/NO ₃ /BDC (1/1)
HomoTb1	Tb/NO ₃ /BDC (1/1)
HomoEuNCS	Eu/NCS/BDC (0.25/1)

Del mismo modo se numeraron los compuestos heterometálicos basados en complejos de nitrato (tabla 4), siendo **Hetero1** el compuesto con mayor proporción de europio(III), y **Hetero5** el que presenta la menor cantidad de éste. La cantidad de terbio(III) aumenta al disminuir la de europio(III) para mantener constante la suma de ambos centros. En base a complejos de isotiocianato se preparó uno, el cual se etiquetó como **HeteroNCS**. El paréntesis en este caso indica la relación entre (centros metálicos de Eu^{III}/centros metálicos de Tb^{III}/ligado puente).

Tabla 4. Compuestos de coordinación dinucleares heterometálicos.

Nombre compuesto	Tipo
HeteroNCS	Eu/Tb/NCS/BDC (0.5/0.5/1)
Hetero1	Eu/Tb/NO ₃ /BDC (0.5/0.5/1)
Hetero2	Eu/Tb/NO ₃ /BDC (0.4/0.6/1)
Hetero3	Eu/Tb/NO ₃ /BDC (0.33/0.67/1)
Hetero4	Eu/Tb/NO ₃ /BDC (0.25/0.75/1)
Hetero5	Eu/Tb/NO ₃ /BDC (0.17/0.83/1)

3.2 Metodología de caracterización

3.2.1 Caracterización general de las especies sintetizadas

Todos los compuestos sintetizados se caracterizaron inicialmente mediante espectroscopia infrarroja, utilizando un accesorio de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). Además, se realizaron análisis termogravimétricos (TGA), y difracción de rayos-X (DRX) de monocristal.

- Se realizó análisis de espectroscopia infrarroja mediante reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) a todos los compuestos sintetizados como primer indicador de la correcta formación de éstos, debido a que permite la identificación de grupos funcionales claves de los distintos ligandos de cada estructura. Para esto se utilizó un espectrómetro Perkin Elmer FT-IR Spectrum Two con accesorio de reflectancia total atenuada Pike Technologies IRIS ATR, en el que se colocó una pequeña cantidad de muestra pulverizada directamente en el cristal del accesorio de ATR, y se hizo un barrido en el rango de 4000-400 nm.
- Se realizaron análisis termogravimétricos (TGA), usando una Termobalanza Netzsch - TG 209 F1 Iris, para estudiar la estabilidad térmica de los compuestos obtenidos, e identificar la presencia de moléculas de agua o solvente coordinadas a los iones metálicos o de solvatación. Para este análisis se utilizaron 5-12 mg de muestra pulverizada dentro de un crisol que es insertado en el equipo. Se mide la pérdida de masa de la muestra con un programa de 10 °C/min en un rango de temperatura de 25 a 1000 °C.
- Se utilizó la técnica de difracción de rayos-X de monocristal (DRX) para dilucidar la estructura y parámetros de celda cristalina de los compuestos que formaron monocristales aptos para ser difractados. Estos análisis se realizaron en el Laboratorio de Análisis de Sólidos de la Universidad Andrés Bello (L.A.S-UNAB).

3.2.2 Estudio de las propiedades ópticas de los compuestos

Para el cumplimiento de este objetivo se realizaron estudios de reflectancia difusa, espectroscopia de emisión, curvas de decaimiento, y se calcularon los parámetros de tiempo de vida y rendimiento cuántico de luminiscencia, coordenadas de color (Diagrama CIE1931), y algunos parámetros de transferencia de energía ligando-metal.

- Los espectros de reflectancia difusa se registraron con un espectrómetro UV-Visible Perkin Elmer Lambda 35, utilizando un portamuestras para muestra sólida, el cual se monta con una pequeña cantidad de muestra pulverizada y se mide directamente. Se registró la reflectancia difusa en el rango de 200-1000 nm. Los espectros obtenidos fueron tratados utilizando la función de Kubelka-Munk (K-M), la cual permite tratar los datos de reflectancia difusa de modo que el resultado sea proporcional a la absorbancia.

- Los espectros de emisión y excitación a temperatura ambiente se registraron utilizando un Fluorímetro Perkin-Elmer L55 con accesorio para muestras sólidas. Para esto se colocó una pequeña cantidad de muestra pulverizada en el portamuestras, el cual se inserta en el accesorio y se realiza la medición directamente. Se utilizaron los filtros de luz incorporados en el equipo para poder tomar espectros de emisión completos (rango de 310-800 nm) sin la interferencia de los armónicos del haz de excitación. Estas medidas permitieron identificar las señales características de los centros lantánidos en estudio y la zona de emisión del ligando. Los espectros de excitación se registraron monitoreando la banda de emisión más intensa del centro metálico correspondiente.

También se registraron medidas de emisión a temperatura variable y curvas de decaimiento radiativo a temperatura ambiente, utilizando un Fluorímetro Fluorolog FL3-221-Horiba Jovin-Yvon, utilizado durante una estadía de investigación, en el Instituto de Física de la Universidad Federal de Goiás, Brasil. Este equipo contaba con accesorio y portamuestras para muestras sólidas en polvo, y con esfera de integración.

- Se calculó el rendimiento cuántico de luminiscencia (interno y externo) a partir de las áreas integradas de los espectros de emisión a temperatura ambiente.

- Se midieron las curvas de decaimiento de luminiscencia para los distintos compuestos. El cálculo de los tiempos de vida de luminiscencia (τ) se hizo mediante el ajuste exponencial de estas curvas de decaimiento de emisión en función del tiempo. Para esto se utilizaron ajustes mono y biexponenciales según fuera necesario.

- Utilizando el software LUMPAC (1.4.1) se obtuvieron las coordenadas de color (Diagrama CIE 1931) de las emisiones de los compuestos sintetizados, y parámetros de transferencia de energía Ligando-Metal.

4. Resultados y discusiones.

4.1 Productos sintetizados

• Complejos precursores: compuestos de coordinación de Eu^{III} o Tb^{III}

Se sintetizaron complejos con centros metálicos de europio(III) y de terbio(III) con ligandos macrocíclicos tipo base de Schiff. La síntesis de los complejos se llevó a cabo mediante “*template reaction*”, ya que este método orienta la formación de ligandos tipo [2+2] (dos equivalentes de dialdehído y dos equivalentes de diamina), lo que permite la formación in situ de un ligando macrocíclico en forma de “cinturón” alrededor del centro metálico (figura 19, Ligando “L”), y deja libres las posiciones axiales, que son ocupadas por los aniones provenientes de la sal de partida. Además, estos ligandos axiales son fácilmente intercambiables, lo que permite la posterior modificación de los complejos.

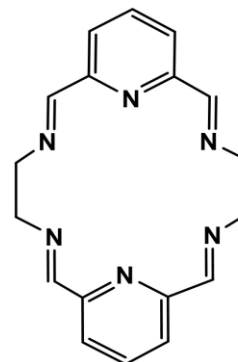


Figura 19. Ligando macrocíclico hexadentado “L”.

• Compuestos de coordinación dinucleares: Complejos precursores conectados entre sí por el ligando puente BDC.

Respecto a los compuestos de coordinación dinucleares, formados por la reacción de los complejos precursores con el ligando puente, se obtuvieron especies homometálicas y heterometálicas.

Se prepararon varios compuestos de coordinación homometálicos con el fin de optimizar el proceso de síntesis. La relación 1:1 de complejo precursor y ligando puente generó cristales aptos para la difracción de rayos-X de monocristal, y fue la utilizada para los estudios posteriores.

Los compuestos de coordinación heterometálicos, se prepararon con la proporción seleccionada (1:1) entre centros metálicos y ligando puente, variando la relación entre los centros metálicos de europio(III) y terbio(III).

4.2 Caracterización de los compuestos de coordinación sintetizados

4.2.1 Espectroscopia Infrarroja mediante reflectancia total atenuada FTIR-ATR

Se registraron los espectros FTIR-ATR de todos los compuestos sintetizados para corroborar la correcta formación del ligando macrocíclico, mediante la “*template reaction*”. El FTIR permite confirmar la presencia de los ligandos axiales, del ligando macrocíclico (base de Schiff), a través de la presencia de la señal del grupo imino y el ligando puente (en el caso de los compuestos de coordinación dinucleares). Las bandas de los grupos funcionales de mayor interés se presentan en la tabla N°5.

Tabla 5. Bandas características de los grupos de interés en FTIR.^[61]

Grupo funcional	Señal (cm ⁻¹)	Tipo
Imino (RR'C=NR'')	1615-1660	<i>Stretching</i> C=N
Piridil	1580-1600	<i>Stretching</i> C=N aromático
Nitrato (NO ₃ ⁻)	1490-1500	<i>Stretching</i> N=O (bidentado)
	1270-1290	<i>Stretching</i> a NO ₂ (bidentado)
	~1025	<i>Stretching</i> s NO ₂ (bidentado)
	~1384	NO ₃ (no coordinado)
Isotiocianato (NCS ⁻)	~2040	<i>Stretching</i> CN
	860-780	<i>Stretching</i> CS
	~480	<i>Bending</i> NCS
Carboxilato (RCOO ⁻)	1540-1560	<i>Stretching</i> a C-O
	1380-1390	<i>Stretching</i> s C-O
Vibraciones aromáticas	~3010	<i>Stretching</i> C-H
	1650-1580	<i>Stretching</i> C=C

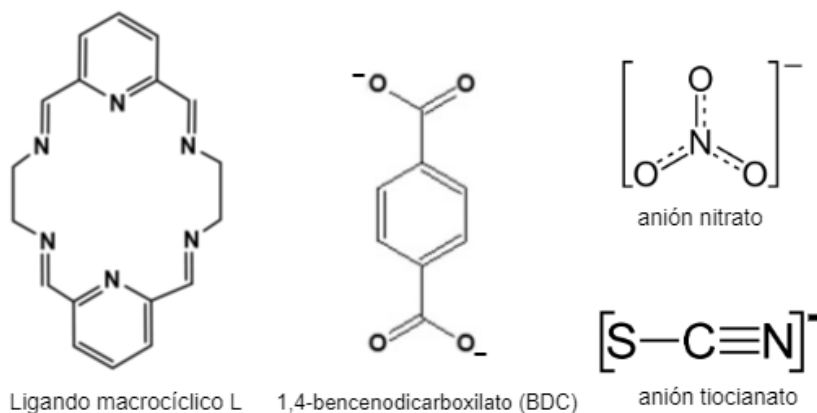


Figura 20. Ligando macrocíclico y ligandos axiales utilizados.

En todos los espectros FTIR-ATR registrados se identificaron las bandas propias del ligando macrocíclico: señales de los grupos imina y piridil, y de los ligandos axiales: nitratos o isotiocianatos coordinados. Además, en los espectros de los compuestos de coordinación dinucleares se identificaron bandas del grupo carboxilato perteneciente al ligando puente 1,4-bencenodicarboxilato (BDC).

En el caso de los complejos precursores, se puede observar que los espectros de Eu/NO_3 y Tb/NO_3 (Fig. 21) presentan las mismas bandas, destacando la de la imina en 1657 cm^{-1} y del grupo piridil en 1595 cm^{-1} , principales grupos funcionales del ligando macrocíclico. Además, se logran identificar las bandas de los nitratos coordinados de manera bidentada (en 1496 cm^{-1} y 1273 cm^{-1}) y nitrato iónico (en 1380 cm^{-1}).

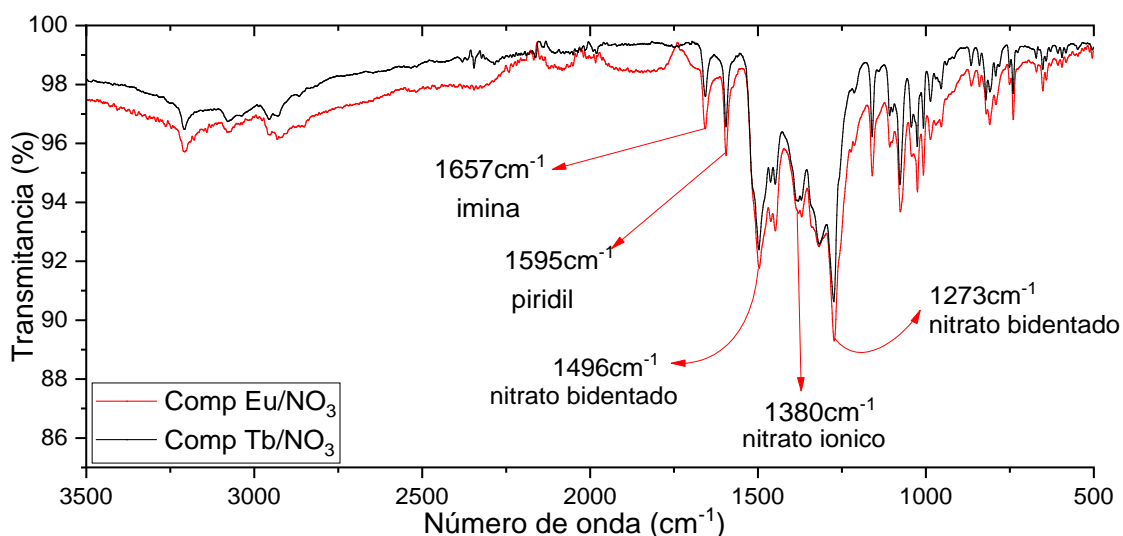


Figura 21. Espectro FTIR-ATR de los complejos precursores Eu/NO_3 y Tb/NO_3 .

Lo mismo ocurre en el caso de Eu/NCS y Tb/NCS (Fig. 22), donde se identifica de la misma manera el macrociclo, presentando la banda del grupo imina en 1648 cm^{-1} y del grupo piridil en 1590 cm^{-1} . Se identifican además las vibraciones correspondientes al ligando axial, en este caso isotiocianato, con el *stretching* C=N en 2038 cm^{-1} y el *stretching* C=S en 813 cm^{-1} .

Tal como se muestra en los espectros (Fig. 21 y 22) la principal diferencia entre las bandas presentadas por Eu/NO_3 , Tb/NO_3 , Eu/NCS y Tb/NCS es debida al ligando axial que tiene cada complejo, pero las bandas del ligando macrocíclico se encuentran presentes en todos los espectros. Por lo tanto, se deduce que la formación del macrociclo por “*template*

reaction” ocurre correctamente en todos los casos, y que el cambio de ligando axial entre nitrato e isotiocianato no influye en ésta.

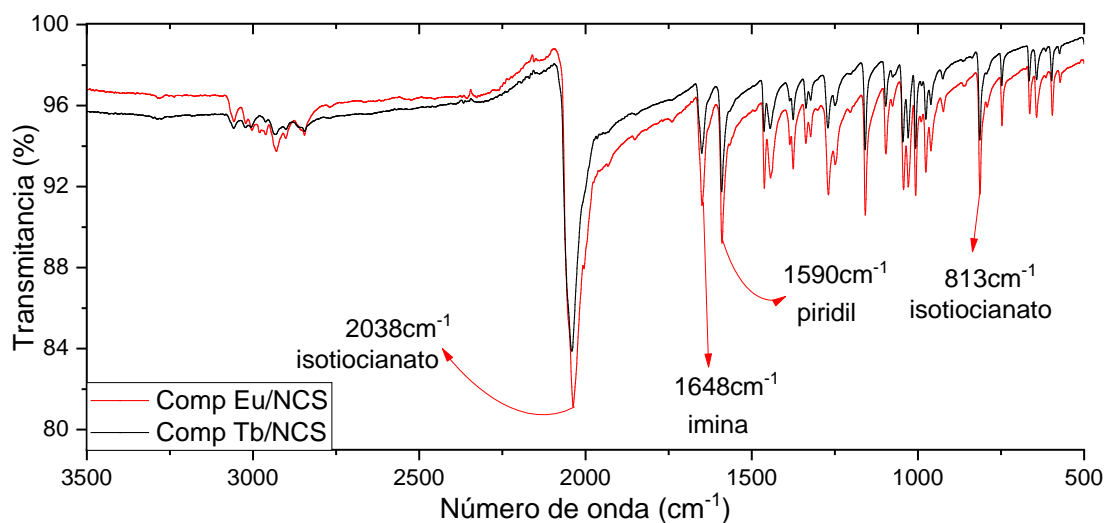


Figura 22. Espectro FTIR-ATR de los complejos precursores Eu/NCS y Tb/NCS.

Al comparar los espectros FTIR de los complejos con el mismo ligando axial y con distinto centro metálico, europio(III) o terbio(III), se observa que las bandas del ligando macrocíclico y de los ligandos nitratos aparecen en la misma posición.

Por otro lado, se observan pequeñas variaciones en la posición de las señales del macrociclo cuando se comparan los complejos con distinto ligando axial. Por ejemplo, la banda de la imina se desplaza de 1655 cm⁻¹ en los complejos con nitrato a 1648 cm⁻¹ en los con isotiocianato como ligandos axiales (ver figuras 21 y 22). Queda así en evidencia la influencia de los ligandos axiales sobre las vibraciones de los enlaces del macrociclo.

Al comparar los compuestos de coordinación dinucleares con sus respectivos complejos precursores (Fig. 23) se puede ver que todos presentan las señales de los grupos funcionales pertenecientes al ligando macrocíclico, indicando que este ligando sigue presente después del proceso de síntesis del compuesto de coordinación dinuclear. Además de esto, en los espectros de los tres compuestos de coordinación dinucleares se observó la aparición de vibraciones del grupo carboxilato, propias del ligando puente 1,4-bencenodicarboxilato (BDC).

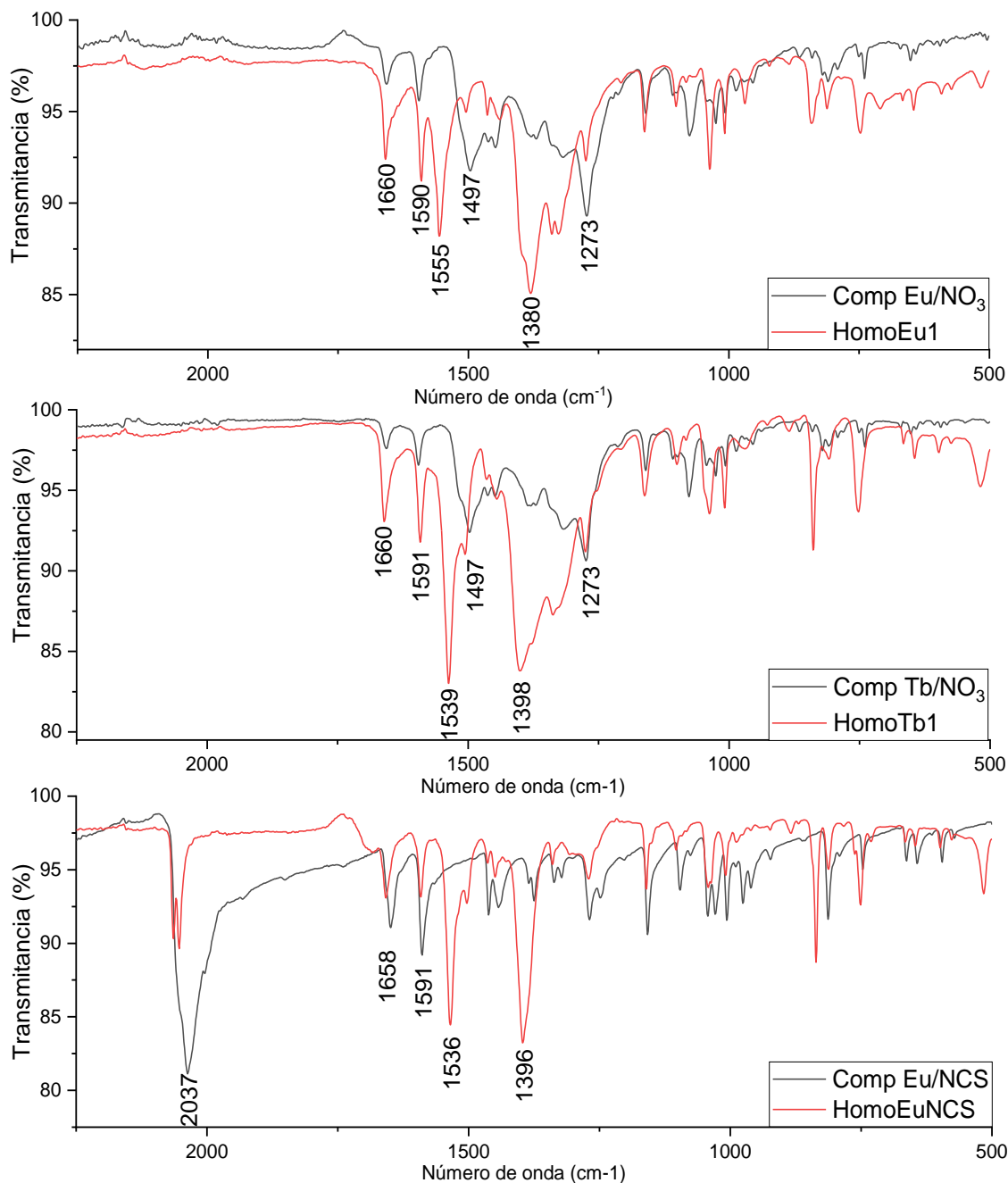


Figura 23. Comparación entre los compuestos homometálicos y sus respectivos complejos precursores.

En los espectros de los tres compuestos de coordinación homometálicos la señal de imina aparece alrededor de 1660 cm^{-1} y la del piridil alrededor de 1590 cm^{-1} .

Las bandas del grupo carboxilato (*stretching* C=O) aparecen en todos los espectros de los compuestos homometálicos (Fig. 23, en rojo), pero a diferencia de las señales del ligando macrocíclico, éstas presentan mayor variación en su posición. El *stretching* asimétrico C=O aparece en 1555 cm^{-1} en el compuesto HomoEu1, en 1539 cm^{-1} en el compuesto HomoTb1,

y en 1536 cm^{-1} en el compuesto HomoEuNCS, indicando que este ligando puente es más susceptible al entorno químico que los otros ligandos presentes.

También en los espectros de compuestos homometálicos se observa una disminución en la intensidad que presentan las señales de los ligandos axiales frente a las del ligando macrocíclico, lo cual sería un indicador de que algunos ligandos axiales fueron efectivamente desplazados por el ligando puente. Esto se ejemplifica en los espectros mostrados a en la figura 23, donde al comparar las señales en 1497 cm^{-1} del nitrato bidentado y en 2037 cm^{-1} del isotiocianato se observa la variación mencionada.

Con respecto a los compuestos de coordinación heterometálicos, se observó que sus espectros infrarrojos presentan el mismo perfil que los homometálicos con respecto a la posición y cantidad de señales. Se deduce que el cambio en la proporción de los centros metálicos de europio(III)/terbio(III) no provoca cambios en la estructura de los compuestos de coordinación. En la figura 24 se muestran los espectros del compuesto Hetero1 y Hetero5, que dan cuenta del perfil general de todos los compuestos heterometálicos obtenidos. La comparación completa se presenta en el material suplementario (Figura S3).

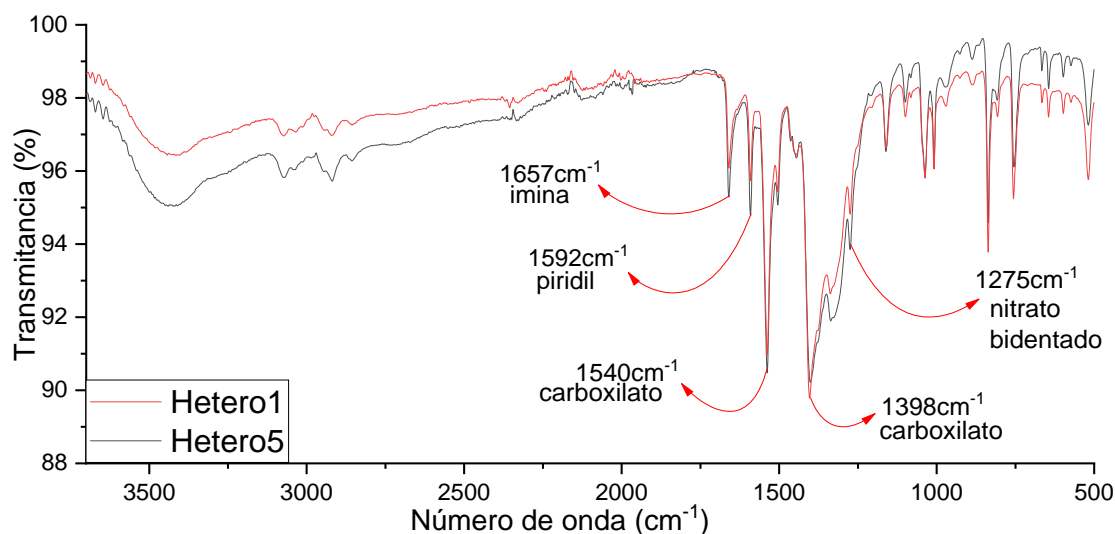


Figura 24. Espectro FTIR-ATR de los compuestos heterometálicos Hetero1 y Hetero5.

Al comparar los espectros de los compuestos homometálicos y heterometálicos (Figura 25) se observa que en ambos las vibraciones pertenecientes al ligando macrocíclico aparecen en las mismas posiciones, con el grupo imina en 1660 cm^{-1} y piridil en 1591 cm^{-1} . Las señales del ligando nitrato también mantienen sus posiciones en los espectros comparados,

en 1505 cm^{-1} y 1273 cm^{-1} . Sin embargo, las señales del grupo carboxilato perteneciente al ligando puente BDC presentan variaciones.

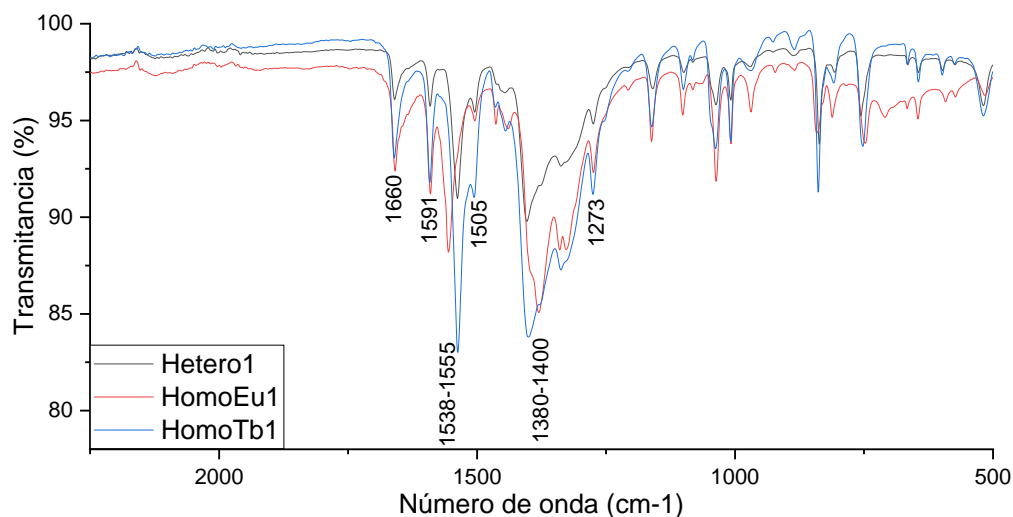


Figura 25. Comparación entre compuestos homometálicos y heterometálicos.

En el compuesto heterometálico, el *stretching* asimétrico C=O se observa en 1538 cm^{-1} , al igual que en el compuesto homometálico de terbio(III), pero en el compuesto homometálico de europio(III) esta señal aparece en 1555 cm^{-1} . Por otro lado, el *stretching* simétrico C=O aparece en 1400 cm^{-1} en los espectros de Hetero1 y HomoTb1, mientras que en el compuesto HomoEu1 se presenta en 1380 cm^{-1} . De esto se puede inferir que las vibraciones del enlace del ligando puente 1,4-bencenodicarboxilato son más susceptibles al entorno que las del ligando macrocíclico.

4.2.2 Difracción de rayos-X (DRX)

Los compuestos que dieron cristales adecuados para la difracción de rayos-X de monocristal fueron caracterizados mediante esta técnica. Así, se consiguió dilucidar la estructura de los cuatro complejos precursores. La estructura del complejo Tb/NO₃ había sido publicada previamente por Villagra et al. (2021).^[62] También se obtuvo la estructura de uno de los compuestos dinucleares homometálicos (HomoEu1) y de uno de los heterometálicos (Hetero2). Los resultados se presentan a continuación.

• Complejo Eu/NO₃

Contrario a lo esperado, el complejo macrocíclico con europio(III) e iones nitratos, Eu/NO₃, resultó ser una especie dinuclear, con un nitrato como ligando puente, tal como lo muestra la Figura 26.

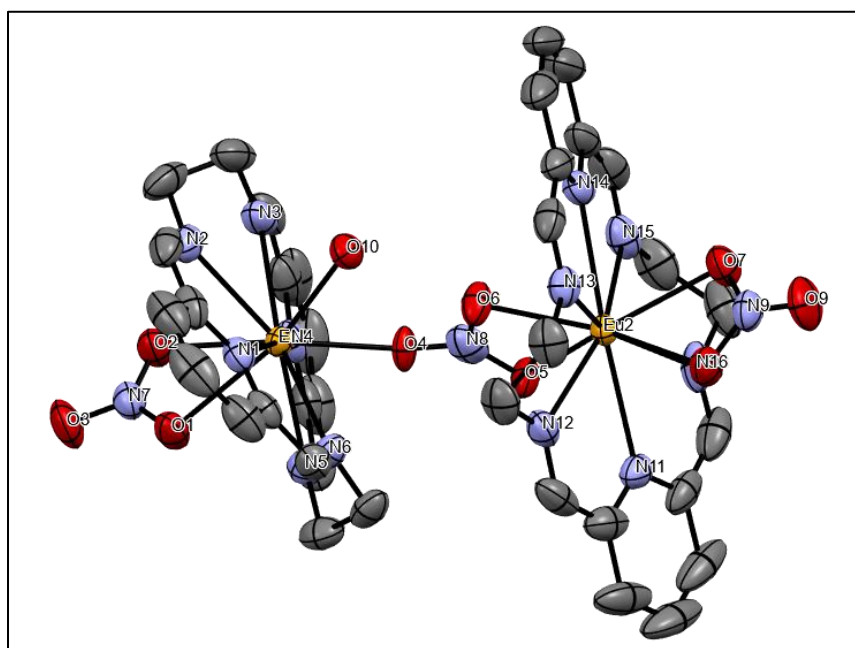


Figura 26. Estructura del complejo Eu/NO₃. Átomos de europio(III) en naranja, oxígeno en rojo, nitrógeno en violeta y carbono en gris. Se omiten los hidrógenos para mayor claridad, al igual que los contraiones nitrato existentes en la red cristalina.

El complejo cristaliza en un sistema triclinico con grupo espacial $P\bar{1}$ (2). La estructura obtenida corresponde a un dímero, el cual presenta dos centros de europio(III) (Eu1, Eu2, naranja). Cada centro de europio(III) está coordinado por los seis nitrógenos del ligando macrocíclico “L”, y por dos átomos de oxígeno de un ion nitrato por el extremo axial externo.

Los centros de europio(III) están enlazados mediante un anión nitrato, que coordina mediante sus átomos de oxígeno (rojo) al centro Eu1 de manera monodentada y a Eu2 de manera bidentada. Además, el centro Eu1 tiene una molécula de agua en su esfera de coordinación (representada por O10, en rojo). Por lo tanto, considerando todos los átomos coordinados a cada centro, tanto Eu1 como Eu2 tienen número de coordinación 10. La red cristalina presenta además 3 iones nitrato, los cuales actúan como contraiones, compensando la carga residual +3 del complejo.

Tabla 6. Parámetros de celda complejo Eu/NO₃.

Fórmula molecular	C ₃₆ H ₃₆ Eu ₂ N ₁₅ O ₁₀
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$ (2)
a (Å)	12,4179(13)
b (Å)	13,2004(14)
c (Å)	15,8414(17)
α (°)	87,029(3)
β (°)	85,151(3)
γ (°)	65,310(3)
V (Å ³)	2350,51
Z / Z'	2 / 1
Factor R (%)	3,71

Las distancias de enlace Eu1-N(piridil) son de 2,655 y 2,662 Å, mientras que las de Eu2-N(piridil) son un poco más cortas, de 2,646 y 2,653 Å. Las distancias de los enlaces Eu1-N(imina) están entre 2,606-2,648 Å, y las de Eu2-N(imina) entre 2,592-2,616 Å, siendo igualmente más cortos los enlaces para Eu2. Se repite esta tendencia en los enlaces centro metálico-ligando axial, donde las distancias Eu1-O1 y Eu1-O2 son 2,540 Å y 2,521 Å respectivamente, mientras que Eu2-O7 y Eu2-O8 son 2,506 y 2,519 Å respectivamente. Finalmente, la distancia de enlace Eu1-O4 (del nitrato puente) es de 2,352 Å, y las de Eu2-O5 y Eu2-O6 (del nitrato puente) son respectivamente 2,411 Å y 2,357 Å. Las distancias y ángulos de enlace del complejo Eu/NO₃ se encuentran detalladas en el material suplementario (Tablas S2 y S3).

• Complejo Tb/NO₃

El complejo macrocíclico con terbio(III) e iones nitratos, Tb/NO₃, resultó ser una especie mononuclear, tal como lo muestra la Figura 27.

La estructura del complejo Tb/NO₃ presenta una celda triclínica con grupo espacial $P\bar{1}$ (2). Su centro metálico de terbio(III) (verde, Tb1) se encuentra coordinado por seis átomos de

nitrógeno (azul) pertenecientes al ligando macrocíclico, y por cuatro átomos de oxígeno (rojo), provenientes de los dos ligandos nitrato que se encuentran en las posiciones axiales, cada uno coordinando de manera bidentada. Por lo tanto, el centro de terbio(III) exhibe un número de coordinación 10. Al ser un complejo catiónico (+1), la red cristalina presenta un nitrato iónico, el cual compensa la carga residual del complejo.

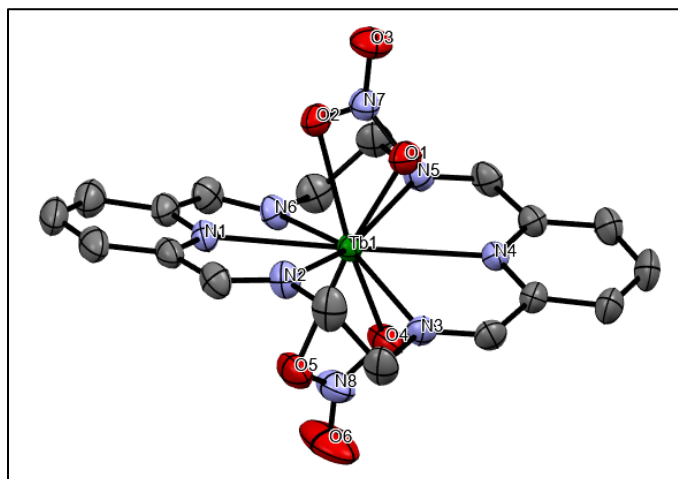


Figura 27. Estructura del complejo Tb/NO₃. Átomos de terbio(III) en verde, oxígeno en rojo, nitrógeno en azul, carbono en gris e hidrógeno en blanco. Se omiten los hidrógenos y el contraión nitrato existente en la red cristalina.^[62]

Tabla 7. Parámetros de celda complejo Tb/NO₃.

Fórmula molecular	C ₁₈ H ₁₈ N ₈ O ₆ Tb
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 1̄ (2)
a (Å)	8,743(3)
b (Å)	9,359(3)
c (Å)	15,389(5)
α (°)	96,233(3)
β (°)	104,038(3)
γ (°)	95,205(3)
V (Å ³)	1205,4(6)
Z / Z'	2 / 1
Factor R (%)	2,25

Las distancias de enlace entre el centro metálico y los nitrógenos de los grupos piridil, Tb1-N1 y Tb1-N4, son 2,646 Å y 2,634 Å respectivamente. Las distancias Tb1-N(imina) son ligeramente más cortas, van desde 2,574 Å hasta 2,628 Å. Los enlaces del centro metálico con los oxígenos de los nitratos bidentados, Tb1-O(nitrato), van de 2,410 Å a 2,466 Å. Al comparar estas distancias con su contraparte de europio(III) (Tabla 8), se observa que las

distancias de enlace del centro Tb1 son similares, aunque ligeramente menores que las del centro Eu2, mientras que las distancias de enlace que presenta el centro Eu1 son en general mayores. Las distancias y ángulos de enlace se encuentran como material suplementario (Tablas S4 y S5).

Tabla 8. Comparación de las distancias para europio(III) y terbio(III) en los compuestos con nitrato.

Enlace	Eu/NO ₃		Tb/NO ₃
	Eu1 (Å)	Eu2 (Å)	Tb1 (Å)
M-N piridil	2,655	2,646	2,646
	2,662	2,653	2,634
M-N imina	2,648	2,616	2,628
	2,647	2,609	2,599
	2,613	2,601	2,583
M-O nitrato axial	2,606	2,592	2,574
	2,540	2,519	2,466
	2,521	2,506	2,410

• Complejo Eu/NCS

A diferencia de los complejos precursores con ligandos axiales nitrato, las estructuras con isotiocianato como ligandos axiales resultan ser asimétricas con respecto a estos ligandos apicales. A un lado del anillo formado por los 6 nitrógenos del ligando macrocíclico, en posición apical se encuentra un ligando isotiocianato, estando trans a dos ligandos isotiocianato del otro lado del anillo (ver figura 28).

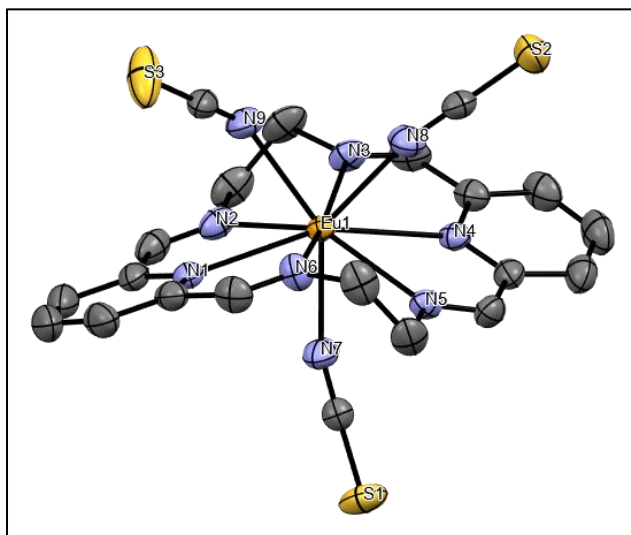


Figura 28. Estructura del complejo Eu/NCS. Átomos de europio en naranja, nitrógeno en violeta, azufre en amarillo y carbono en gris. Se omiten los hidrógenos para mayor claridad.

El complejo Eu/NCS se presenta como un monómero con un sistema cristalino triclinico $P\bar{1}$ (2). El centro de europio(III) (naranja, Eu1) se encuentra coordinado por nueve átomos de nitrógeno (violeta), siendo seis del complejo macrocíclico “L” que se encuentran a su alrededor en forma de “cinturón”, y los otros tres de los ligandos axiales isotiocianato. La red cristalina no presenta contraiones por tratarse de un complejo neutro.

Tabla 9. Parámetros de celda del complejo Eu/NCS.

Fórmula molecular	C ₂₁ H ₁₈ Eu N ₉ S ₃
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	$P\bar{1}$ (2)
a (Å)	7,9452(8)
b (Å)	12,8585(13)
c (Å)	12,9338(14)
α (°)	100,821(2)
β (°)	98,197(2)
γ (°)	103,924(2)
V (Å ³)	1235,06
Z / Z'	2 / 1
Factor R (%)	2,11

Respecto a sus distancias de enlace, los enlaces entre el catión metálico y los nitrógenos de los grupos piridil, Eu1-N1 y Eu1-N4, son de 2,630 Å y 2,649 Å respectivamente, mientras que las distancias para los enlaces entre Tb1-N(imina) van entre 2,578 Å y 2,653 Å. Estas distancias de enlace presentan valores muy similares a las del complejo Tb/NO₃. Finalmente, las distancias de enlace Eu1-N(isotiocianato) van desde 2,418 Å hasta 2,459 Å, siendo también similares a las distancias que presentó el complejo anterior para sus correspondientes ligandos axiales. Las distancias y ángulos de enlace se presentan como material suplementario (Tablas S6 y S7).

• Complejo Tb/NCS

Para el complejo macrocíclico mononuclear de terbio(III) con isotiocianato como ligandos axiales se observa una primera esfera de coordinación similar a la que presenta Eu/NCS, como se puede ver en la figura 29.

El complejo Tb/NCS presenta el mismo tipo de estructura que el complejo anterior, con un sistema triclinico $P\bar{1}$ (2), y concuerda con la estructura previamente reportada por Fuentealba et al. (2021).^[63] Al igual que su equivalente de europio(III), el centro de terbio(III)

se encuentra coordinado por el ligando macrocíclico a través de sus 6 átomos de nitrógeno, y además lo coordinan los nitrógenos de tres isotiocianatos, teniendo así número de coordinación 9. El complejo al ser neutro no presenta contraiones.

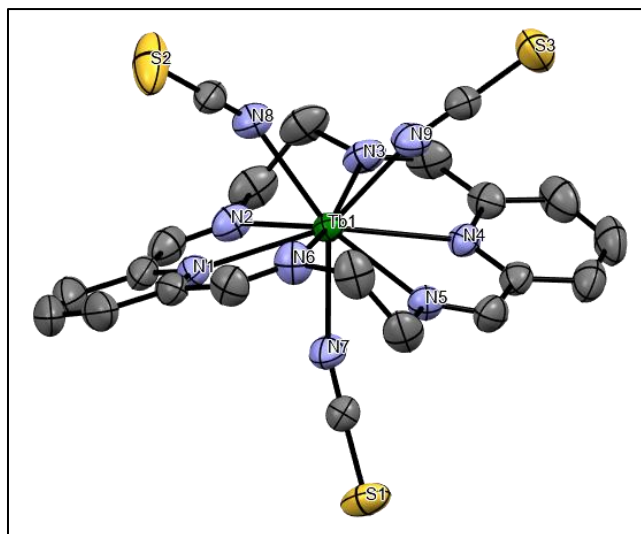


Figura 29. Estructura del complejo Tb/NCS. Átomos de terbio en verde, nitrógeno en violeta, azufre en amarillo, carbono en gris. Se omiten los hidrógenos para mayor claridad.

Tabla 10. Parámetros de celda del complejo Tb/NCS.

Fórmula molecular	C ₂₁ H ₁₈ N ₉ S ₃ Tb
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$ (2)
a (Å)	8,0001 (15)
b (Å)	12,905 (2)
c (Å)	12,923 (2)
α (°)	99,966 (2)
β (°)	98,374 (2)
γ (°)	104,284 (2)
V (Å ³)	1248,39
Z / Z'	2 / 1
Factor R (%)	3,03

Las distancias de enlace entre el centro metálico Tb1 y los nitrógenos de los grupos piridil del macrociclo N1 y N4 son 2,615 Å y 2,636 Å respectivamente. Las distancias Tb1-N(imina) varían entre 2,561 Å y 2,635 Å. Las distancias entre el centro de terbio(III) y los nitrógenos de los ligandos isotiocianato, Tb1-N(isotiocianato) van entre 2,390 Å y 2,440 Å. Las distancias y ángulos de enlace están dados como material suplementario (Tablas S8 y S9).

En la tabla 11 se presenta la comparación de las distancias de enlace de los compuestos con isotiocianato como ligando axial, Eu/NCS y Tb/NCS.

Tabla 11. Comparación de las distancias para europio(III) y terbio(III) en los compuestos con isotiocianato.

	Eu/NCS	Tb/NCS
Enlace	Eu1 (Å)	Tb1 (Å)
M-N piridil	2,630	2,615
	2,649	2,636
M-N imina	2,578	2,561
	2,580	2,582
	2,635	2,623
	2,652	2,635
M-N isotiocianato	2,418	2,390
	2,445	2,422
	2,459	2,440

En los complejos con nitrato se observó que las estructuras de Eu/NO₃ y Tb/NO₃ no eran equivalentes como se esperaba, ya que el complejo de Eu^{III} resultó ser un dímero, mientras que la del complejo de Tb^{III} (Villagra et al. (2021)) es mononuclear. En el caso de los complejos con isotiocianato sí se obtuvieron estructuras mononucleares equivalentes para el europio(III) y el terbio(III).

• **Compuesto de Coordinación Dinuclear Homometálico de Europio(III): HomoEu1**

La figura 30 muestra la primera esfera de coordinación del compuesto dinuclear HomoEu1, donde se puede apreciar la presencia del ligando puente 1,4-benzenodicarboxilato.

El compuesto de coordinación HomoEu1 es un dímero que cristaliza en un sistema ortorrómbico con grupo espacial tipo Fddd(70). En este dímero los dos centros de europio(III) presentes (naranja, Eu1) son equivalentes entre sí, por existir un centro de inversión, y se encuentran unidos por el ligando puente 1,4-benzenodicarboxilato, el cual coordina a cada uno de los centros metálicos mediante dos oxígenos (rojo, ambos denominados O3) pertenecientes a los grupos carboxilato. Además, cada centro está coordinado mediante seis átomos de nitrógeno (violeta) del ligando macrocíclico “L”, y por dos átomos de oxígeno (rojo, ambos etiquetados como O1) de un anión nitrato bidentado

en posición trans al ligando puente. Así, cada europio(III) presenta número de coordinación 10.

El compuesto es catiónico (+2), por lo que la red cristalina presenta dos nitratos iónicos que compensan la carga residual del compuesto dinuclear. Además, se observaron densidades electrónicas residuales que corresponden a un número indeterminado de moléculas de agua de solvatación.

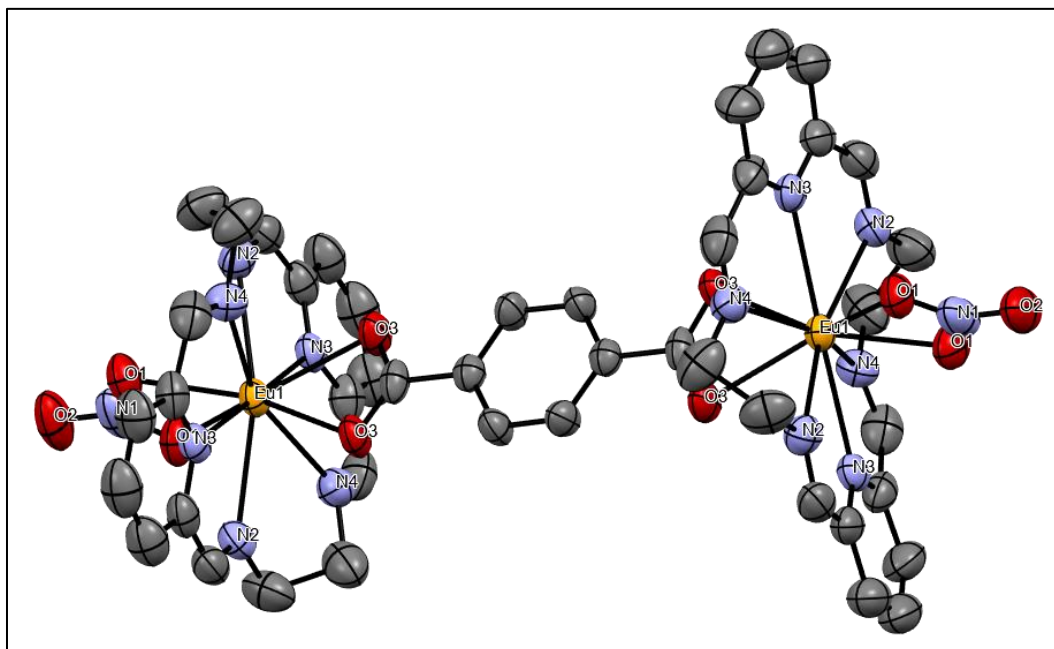


Figura 30. Estructura del compuesto de coordinación HomoEu1. Átomos de europio en naranja, oxígeno en rojo, nitrógeno en violeta y carbono en gris. Se omiten los hidrógenos y los contraiones nitrato para mayor claridad.

Tabla 12. Parámetros de celda del compuesto HomoEu1.

Fórmula molecular	C ₄₄ H ₄₀ N ₁₄ O ₁₀ Eu ₂
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Fddd (70)
a (Å)	14,0285(9)
b (Å)	30,360(2)
c (Å)	31,274(2)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å ³)	13319,8
Z / Z'	8 / 1/4
Factor R (%)	4,64

Los enlaces Eu1-N3, correspondientes al enlace centro metálico-N(piridil), presentan distancias de 2,649 Å; los enlaces correspondientes al enlace Eu1-N(imina) son un poco más cortos y van de 2,587 Å a 2,627 Å. Por otra parte, los enlaces con los nitratos axiales son aún más cortos con una distancia de 2,385 Å. Los enlaces con los oxígenos de los grupos carboxilato del ligando puente, Eu1-O3 tienen una distancia de 2,506 Å.

Al revisar estos valores para HomoEu1 se observa que las distancias de enlaces de coordinación del ligando macrocíclico hacia el centro metálico son muy similares a las que presentó el complejo precursor, mientras que los enlaces con los ligandos axiales son más cortos para este compuesto. En el material suplementario se pueden revisar tablas detalladas de distancias y ángulos de enlace (Tablas S10 y S11).

• Compuesto de Coordinación Dinuclear Heterometálico: Compuesto Hetero2

En la figura 31 se presenta la primera esfera de coordinación del compuesto heterometálico Hetero2, donde se puede apreciar la presencia del ligando puente 1,4-benzenodicarboxilato, que une un centro metálico de europio (III) con uno de terbio(III).

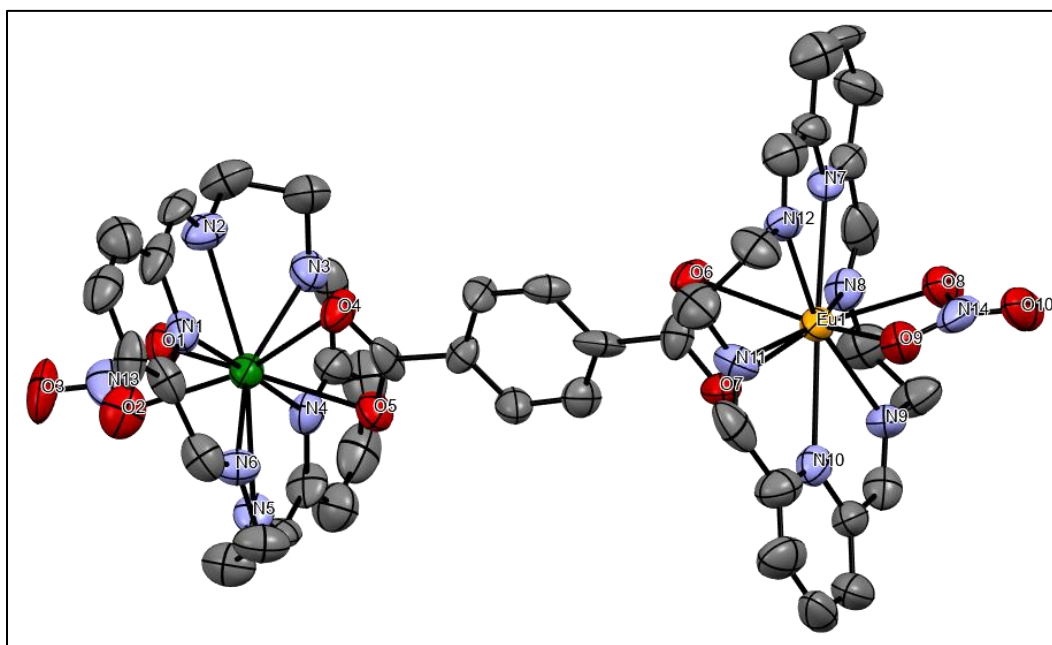


Figura 31. Estructura del compuesto de coordinación Hetero2. Átomo de europio en naranja, terbio en verde, oxígeno en rojo, nitrógeno en violeta y carbono en gris. Se omiten los hidrógenos y los contraiones nitrato para mayor claridad.

El compuesto Hetero2 corresponde a un dímero, al igual que el compuesto HomoEu1. Hetero2 cristaliza en un sistema triclinico con grupo espacial tipo $P\bar{1}$ (2). En este compuesto existen dos centros metálicos distintos, uno de europio(III) (naranja, Eu1) y uno de terbio(III) (esfera verde), los cuales se encuentran unidos por el ligando puente 1,4-benzenodicarboxilato que coordina a cada uno de estos centros metálicos con dos oxígenos (rojo) pertenecientes a los grupos carboxilato. Cada centro metálico se encuentra coordinado por seis átomos de nitrógeno del ligando macrocíclico “L” (violeta), y por dos átomos de oxígeno de un anión nitrato bidentado (rojos, denotados como O1, O2, O8 y O9), el cual se encuentra en posición trans al ligando puente. Así, ambos iones metálicos presentan número de coordinación 10.

El compuesto Hetero2 tiene carga residual +2, la cual es compensada por dos nitratos iónicos presentes en la red cristalina. Al igual que en el otro compuesto dinuclear, se observaron densidades electrónicas residuales correspondientes a moléculas de agua de solvatación. El detalle de las distancias y ángulos de enlace está dado como material suplementario (Tablas S12 y S13).

Tabla 13. Parámetros de celda del compuesto Hetero2.

Fórmula molecular	C ₄₄ H ₄₀ N ₁₄ O ₁₀ Eu Tb
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	$P\bar{1}$ (2)
a (Å)	14,037(3)
b (Å)	16,668(5)
c (Å)	17,073(5)
α (°)	79,990(14)
β (°)	65,728(7)
γ (°)	65,107(8)
V (Å ³)	3303,14
Z / Z'	2 / 1
Factor R (%)	7,61

Las distancias de enlace del centro metálico de europio(III) con los nitrógenos de los grupos piridil del macrociclo, Eu1-N(piridil) son de 2,635 Å y 2,549 Å, mientras que las distancias Eu1-N(imina) van desde 2,572 Å hasta 2,634 Å. El centro metálico de terbio(III) presenta distancias de enlace Tb1-N(piridil) ligeramente más cortos: 2,620 Å y 2,630 Å, mientras que sus enlaces Tb1-N(imina) son ligeramente más largos, yendo de 2,600 Å hasta 2,658 Å. Respecto a los ligandos axiales nitrato, las distancias de los enlaces Eu1-O(nitrato) son de 2,372 Å y 2,381 Å, mientras que para los enlaces Tb1-O(nitrato) las distancias son de 2,351 Å y 2,364 Å, por lo que los enlaces del centro de terbio(III) son más cortos. Finalmente, las

distancias de enlace entre los centros metálicos y los átomos de oxígeno del ligando puente son de 2,491 Å y 2,500 Å para Eu1-O(carboxilato), y de 2,463 Å y 2,489 Å para Tb1-O(carboxilato), siendo nuevamente más cortos los enlaces relacionados al ion terbio(III). Todas estas distancias de enlace se resumen en la tabla 14, donde además se realiza la comparación con el compuesto HomoEu1.

En todos los compuestos estudiados, al comparar las distancias de enlace para un mismo grupo de ligandos frente a los centros metálicos, se pudo notar que los enlaces con terbio(III) tienden a ser más cortos que los de europio(III), lo cual es concordante con lo esperado debido al fenómeno de contracción lantánida, según la cual los radios iónicos de estos cationes trivalentes disminuyen a medida que aumenta su número atómico.^[10, 12]

Tabla 14. Comparación de distancias de enlace de los compuestos dinucleares.

Enlace	Compuesto Hetero2		Compuesto HomoEu1
	Eu1 (Å)	Tb1 (Å)	Eu1 (Å)
M-N piridil	2,635	2,620	2,649
	2,649	2,630	2,649
M-N imina	2,572	2,600	2,587
	2,581	2,616	2,587
	2,613	2,642	2,627
M-O nitrato axial	2,634	2,658	2,627
	2,372	2,351	2,385
	2,381	2,364	2,385
M-O carboxilato	2,491	2,463	2,506
	2,500	2,489	2,506

No se logró dilucidar la estructura de todos los compuestos estudiados, pero en base a las características de los compuesto HomoEu1 y Hetero2, y a las similitudes en otras caracterizaciones como la espectroscopia infrarroja (sección 4.2.1) y el comportamiento térmico (sección 4.2.3) se concluye que todos los compuestos de coordinación corresponden al mismo tipo de dímeros.

Los compuestos de coordinación obtenidos no cumplieron con el objetivo buscado, ya que no se formaron estructuras extendidas como se esperaba, sino que se obtuvieron dímeros conectados a través del ligando puente BDC. Es posible que la rigidez del ligando puente utilizado fuera la causante de esta limitación en la extensión de las estructuras.

4.2.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se realizó análisis termogravimétrico a cada complejo precursor, a un compuesto de coordinación homometálico (HomoEu1) y a uno heterometálico (Hetero1).

• Complejos precursores

El análisis termogravimétrico del complejo Eu/NO₃ (Fig. 32) presenta más de un proceso de pérdida de masa.

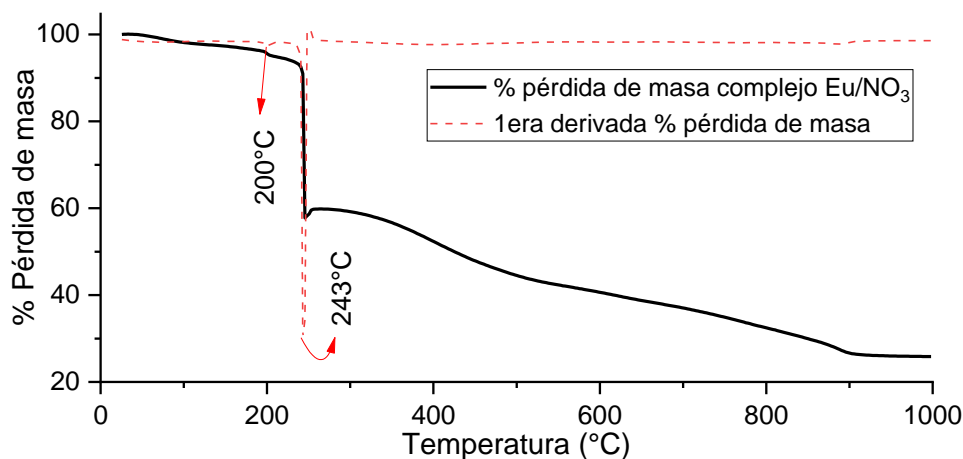


Figura 32. Termograma del complejo precursor Eu/NO₃.

La primera derivada de la curva TGA muestra mejor estos procesos. Se distinguen aquí dos mínimos, uno en los 200 °C, y uno en 243 °C.

La primera zona del termograma, hasta alrededor de 190 °C, representa el proceso de estabilización de la muestra, en el cual pierde humedad. La pérdida de masa que ocurre alrededor de los 200 °C se atribuye a la presencia de una molécula de agua de coordinación, lo cual concuerda con la estructura obtenida mediante DRX de monocristal. La pérdida de masa abrupta cercana a 240 °C corresponde a la descomposición de los nitratos iónicos y coordinados. Por último, la zona final del termograma representa el proceso de descomposición térmica del ligando orgánico, y a cualquier otra especie formada en los procesos previos.

El análisis planteado se encuentra en concordancia con la estructura obtenida mediante el análisis de difracción de rayos-X de monocristal (Fig. 26), ya que los procesos de

descomposición térmica observados son asignables a los ligandos que se encuentran presentes en el compuesto según la estructura cristalina.

El termograma correspondiente al complejo precursor Tb/NO₃ parece presentar un perfil más complejo que el obtenido para el complejo de europio(III) (Figuras 32 y 33), pero se distinguen los mismos tres procesos que en el anterior: la estabilización inicial de la muestra, la descomposición de los nitratos iónicos y coordinados, y la descomposición del ligando macrocíclico.

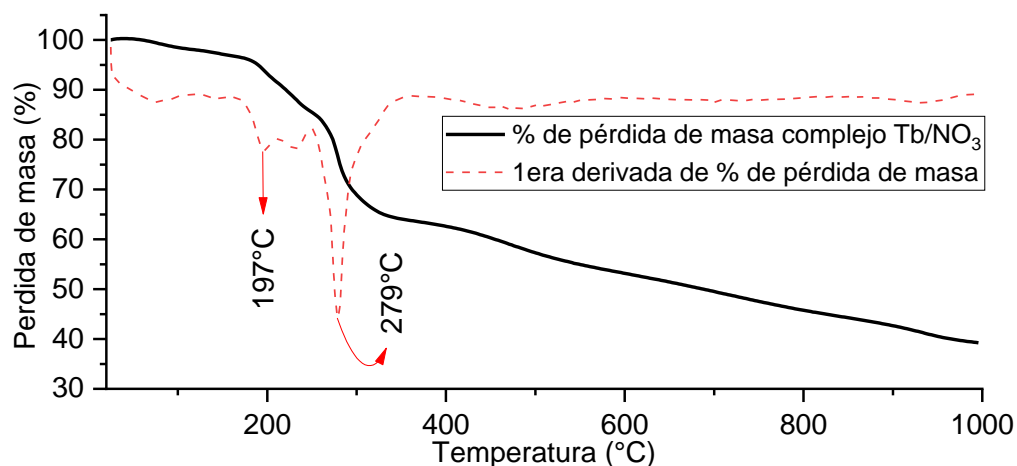


Figura 33. Termograma del complejo precursor Tb/NO₃.

La primera región del termograma, entre 20 °C y 160 °C, corresponde a la estabilización y pérdida de humedad de la muestra. La siguiente zona del termograma que abarca desde 160 °C a 350 °C representa una de pérdida de masa asignada a la descomposición de los nitratos presentes. Finalmente, la descomposición térmica observada desde 350 °C en adelante correspondería al ligando orgánico, y a restos de especies formadas en los procesos previos. Este perfil termogravimétrico es concordante con la estructura previamente reportada (Villagra et al. (2021)) para el complejo Tb/NO₃ (Fig. 27).

En el termograma obtenido para el complejo Eu/NCS (Fig. 34) la curva de pérdida de masa presenta tres procesos, el primero de estabilización de la muestra, seguido de una pérdida de masa abrupta, y finalmente un proceso de pérdida gradual. La primera derivada de la curva refleja estos procesos de manera más clara.

El primer proceso reflejado en el termograma corresponde a la estabilización de la muestra al igual que en los complejos anteriores. El segundo proceso que se puede observar comienza en 290 °C aproximadamente, y es donde ocurre la pérdida de masa más abrupta, que se asignó a la descomposición térmica de los ligandos isotiocianato, y concuerda con lo revisado en bibliografía. ^[64] Finalmente, se distingue un proceso de pérdida de masa gradual que se atribuye a la descomposición del ligando macrocíclico. Con esta información se logra concluir que el termograma es concordante con la estructura del complejo Eu/NCS que se obtuvo mediante difracción de rayos-X de monocristal (Fig. 28).

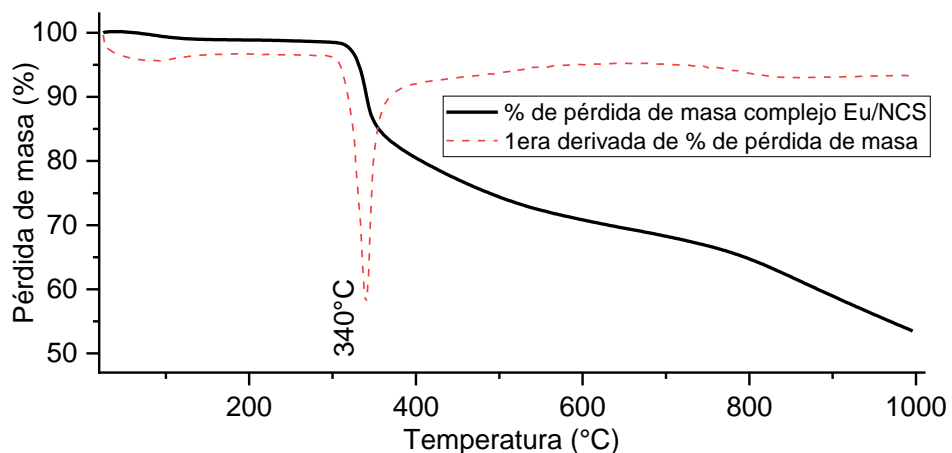


Figura 34. Termograma del complejo Eu/NCS.

El termograma obtenido para el complejo precursor Tb/NCS (Fig. 35) presenta un perfil similar al obtenido para Eu/NCS (Fig. 34).

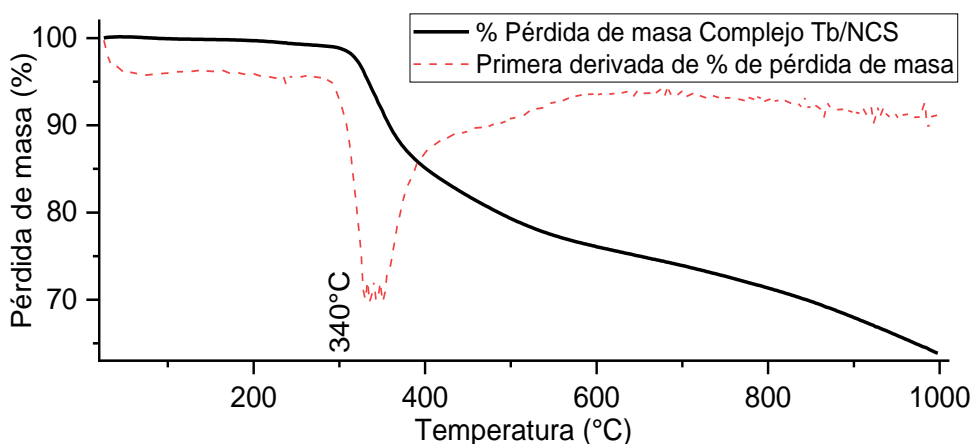


Figura 35. Termograma del complejo Tb/NCS.

Al igual que los complejos anteriores, este termograma presenta una curva que refleja tres procesos. El primero es la estabilización y pérdida de humedad de la muestra. Alrededor de

los 290 °C comienza el segundo proceso que corresponde a la descomposición térmica de los ligandos isotiocianatos, representado en la curva mediante una pérdida de masa abrupta. El tercer proceso reflejado en el termograma es la descomposición térmica del ligando macrocíclico, la cual ocurre de manera gradual al igual que en los otros termogramas revisados. De este modo se concluye que el termograma corresponde a la estructura obtenida por difracción de rayos-X de monocristal (Fig. 29), la cual es equivalente a su contraparte de europio(III).

• Compuestos de coordinación dinucleares

El compuesto homometálico HomoEu1 (Fig. 36) presenta un termograma en el cual algunos procesos ocurren en paralelo.

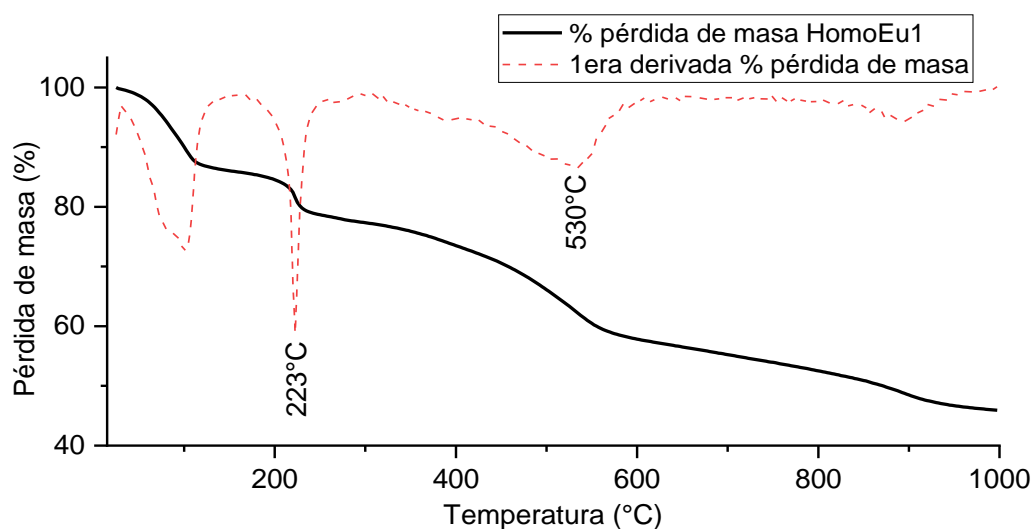


Figura 36. Termograma del compuesto homometálico HomoEu1.

Se distinguen los siguientes procesos importantes:

Al igual que para los complejos precursores, la zona inicial del termograma representa una estabilización de la muestra en la que ocurre la pérdida de humedad. En este caso la pérdida es mayor que en el caso de los complejos precursores, lo que puede atribuirse a la síntesis en medio acuoso de este compuesto. La difracción de rayos-X mostró un número apreciable de moléculas de agua en la red cristalina. El proceso que comienza alrededor de los 200 °C corresponde a la descomposición térmica de los nitratos coordinados e iónicos. En la zona que va desde 300 °C en adelante se observan dos procesos casi en paralelo, que corresponden a la descomposición del ligando macrocíclico, al igual que en los complejos precursores, y la descomposición del ligando puente (1,4-

bencenodicarboxilato) la cual comienza alrededor de los 330 °C, concordando con lo informado en bibliografía. [65]

El termograma es coherente con la estructura obtenida para este compuesto mediante difracción de rayos-X (Fig. 30), y confirma la presencia del ligando puente y de agua en la red cristalina.

El termograma del compuesto heterometálico Hetero1 (Fig. 37) refleja el mismo comportamiento térmico que el del compuesto homometálico anterior (HomoEu1, Fig. 36).

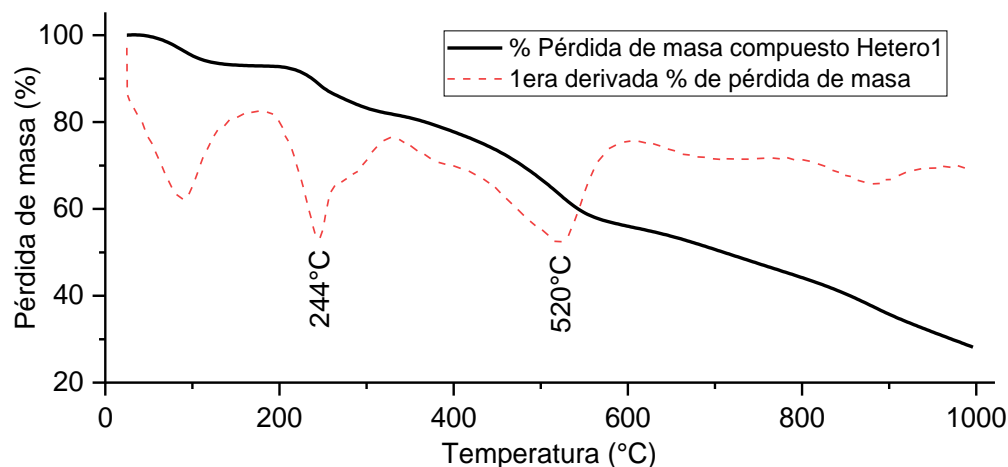


Figura 37. Termograma del compuesto heterometálico Hetero1 (0,5Eu/0,5Tb).

En base a los termogramas obtenidos se determinó que los complejos precursores que contienen nitratos son térmicamente estables hasta ca. 200 °C, mientras que los que contienen ligandos axiales isotiocianato son estables hasta temperaturas más altas de ca. 330 °C.

Los dos compuestos de coordinación medidos, homometálico y heterometálico, son estables hasta ca. 200 °C y presentaron el mismo comportamiento térmico, lo que corrobora que poseen una estructura similar.

4.3 Estudio de las propiedades ópticas de los compuestos

4.3.1 Espectros de Reflectancia Difusa

Los espectros de reflectancia difusa fueron transformados en absorbancia utilizando la relación de Kubelka-Munk, para estudiar la zona de absorción de los ligandos presentes en los compuestos sintetizados. [66] La relación matemática utilizada para este fin es (Ecuación 1):

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

Para este tipo de muestras, la relación considera que:

$$K = 2 \alpha \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde:

K corresponde al coeficiente de absorción de K-M

S corresponde al coeficiente de dispersión de K-M

α corresponde al coeficiente de absorción lineal del material

R_{∞} representa: $R_{muestra}/R_{estándar}$, donde R corresponde al porcentaje de reflectancia

Mediante esta relación se logra expresar la reflectancia obtenida, en términos de absorbancia. Estos resultados se utilizaron principalmente para reconocer las zonas de mayor absorción de los ligandos presentes, así como las señales de absorción típicas de los lantánidos utilizados.

En la figura 38 se presentan los espectros de absorción de los complejos precursores Eu/NO₃ y Tb/NO₃ contrastados con sus correspondientes sales de partida. La comparación de los complejos con isotiocianato no se presenta debido a que su sal de partida es un triflato y por lo tanto tiene un contraión distinto al del complejo precursor.

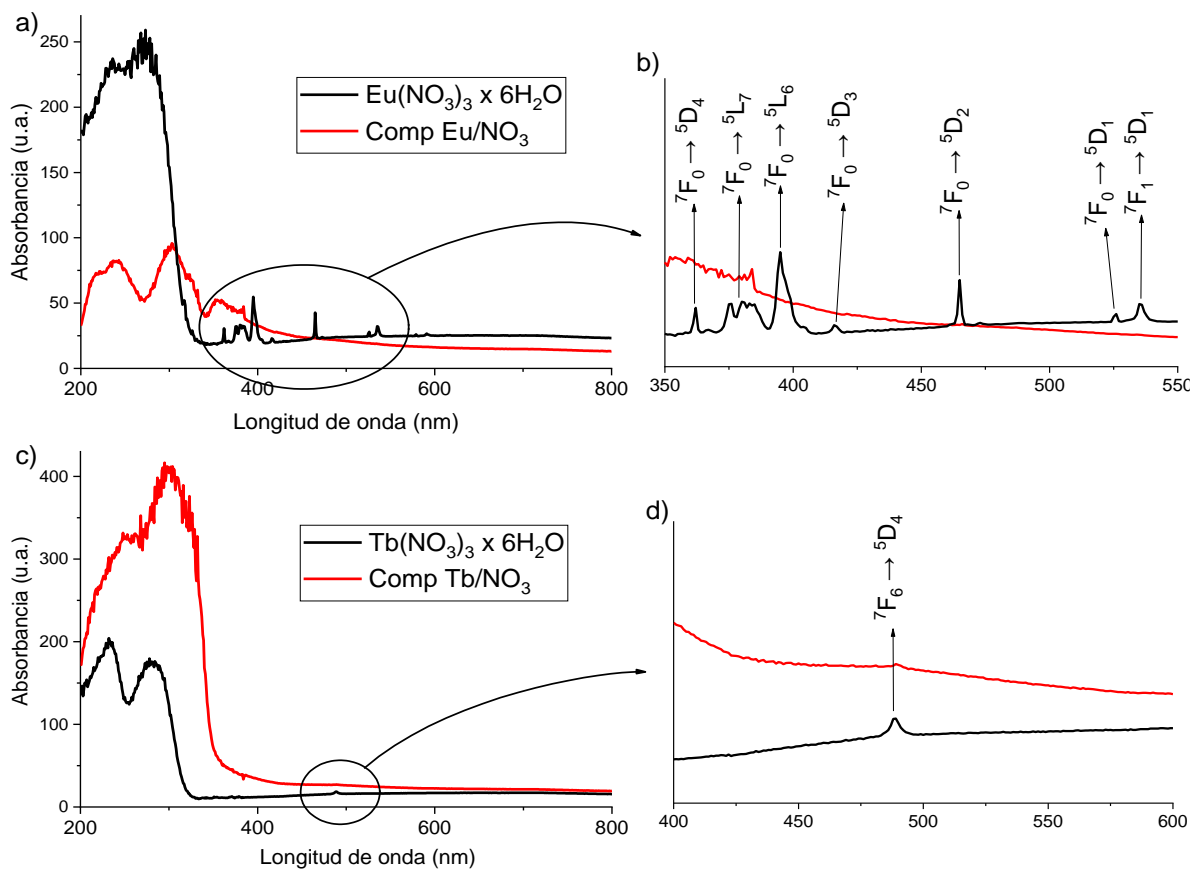


Figura 38. a) Espectros de absorción de nitrato de europio(III) y el complejo precursor Eu/NO₃; b) ampliación del espectro a) en la zona entre 350-550nm; c) espectros de absorción de nitrato de terbio (III) y el complejo precursor Tb/NO₃; d) ampliación del espectro c) en la zona entre 400-600nm.

Los espectros de absorción de los dos nitratos hidratados, de europio(III) y de terbio(III), presentan una banda ancha de absorción que abarca desde aproximadamente los 200 nm hasta los 320 nm.

En el espectro del nitrato de europio(III) es posible distinguir varias señales de absorción del ion metálico, detalladas en la figura 38 (b). En la misma figura, en el espectro del complejo Eu/NO₃ se distingue una menor cantidad de señales del centro metálico, ya que éstas se superponen con la absorción del ligando.

El espectro de absorción del nitrato de terbio(III) presenta una señal de absorción del centro metálico, correspondiente a la transición ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$, y al igual que en el caso del complejo de europio(III), esta señal es menos definida en el espectro del complejo Tb/NO₃, debido a la absorción del ligando presente en esa zona (figura 38(d)).

La posición de las señales de absorción observadas tanto para europio(III) como para terbio(III) se encuentran en concordancia con lo informado en bibliografía. [67]

La banda de absorción en ambos complejos precursores abarca una zona mayor del espectro en comparación a la banda de absorción de su respectiva sal de partida, ya que los complejos presentan además la absorción del ligando macrocíclico en esa zona del espectro.

La figura 39 presenta los espectros de los complejos precursores (a), y los espectros de absorción de un compuesto homometálico (HomoEu1) y de uno heterometálico (Hetero1) (b).

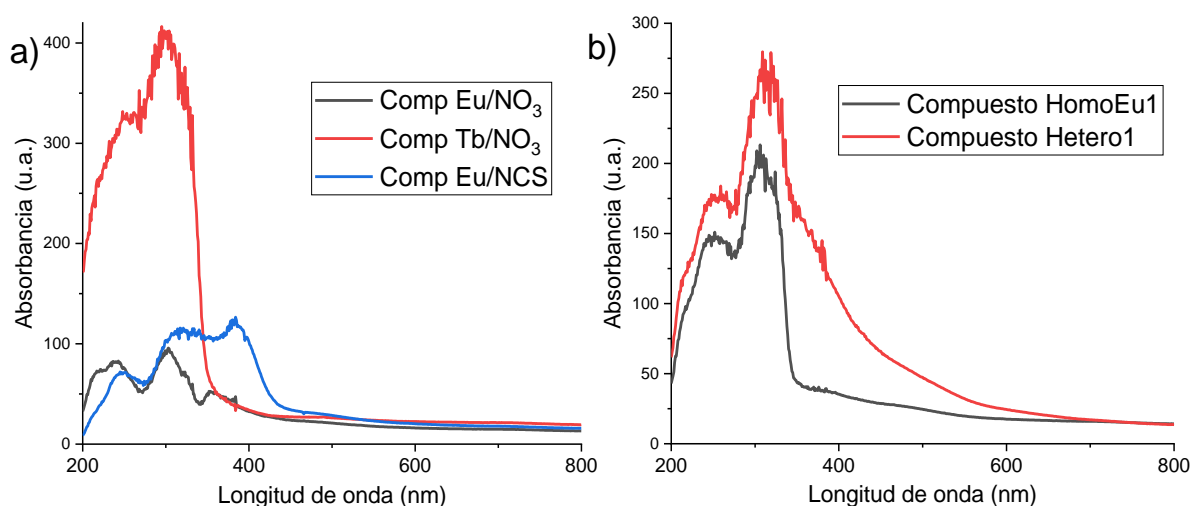


Figura 39. Espectros de absorción de a) complejos precursores; b) compuestos homometálicos.

En la figura 39 (a) se observa que el complejo Eu/NO₃ presenta un espectro de absorción con una banda ancha que abarca entre los 200 nm y 350 nm (curva negra), la cual presenta varios máximos de absorción dentro de ese rango. El espectro de absorción del complejo Tb/NO₃ (curva roja) abarca el mismo rango que el complejo anterior, siendo los máximos más intensos, pero menos definidos. Por otra parte, el espectro del complejo Eu/NCS consta de una banda ancha entre 200 nm y 430 nm, presentando también varios máximos de absorción. El máximo a menores energías, ca. 400 nm, correspondería a una absorción del ligando isotiocianato.

Al igual que en los complejos, en el espectro de absorción del compuesto de coordinación HOMOEU1 la región de mayor intensidad de absorción se encuentra en el rango de los 200-360 nm. En el espectro del compuesto de coordinación Hetero1, nuevamente la región de

mayor intensidad de absorción se encuentra a altas energías, en el rango de los 200-550 nm (Figura 39 (b)).

Basándose en la información registrada respecto a la zona de absorción de los ligandos, los espectros de emisión de todos los compuestos sintetizados fueron registrados con una longitud de onda de excitación de entre 290 y 350 nm.

4.3.2 Estudios de Luminiscencia

Para estudiar las propiedades luminiscentes de los compuestos se registraron sus espectros de excitación y emisión.

Espectros de Excitación

El espectro de excitación muestra la zona de absorción del ligando que genera la emisión del ion metálico por efecto antena. Estos espectros se tomaron monitoreando la banda de emisión de mayor intensidad: $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ para el europio(III) y $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ para el terbio(III).

En la figura 40 se presentan los espectros de excitación de los 4 complejos precursores.

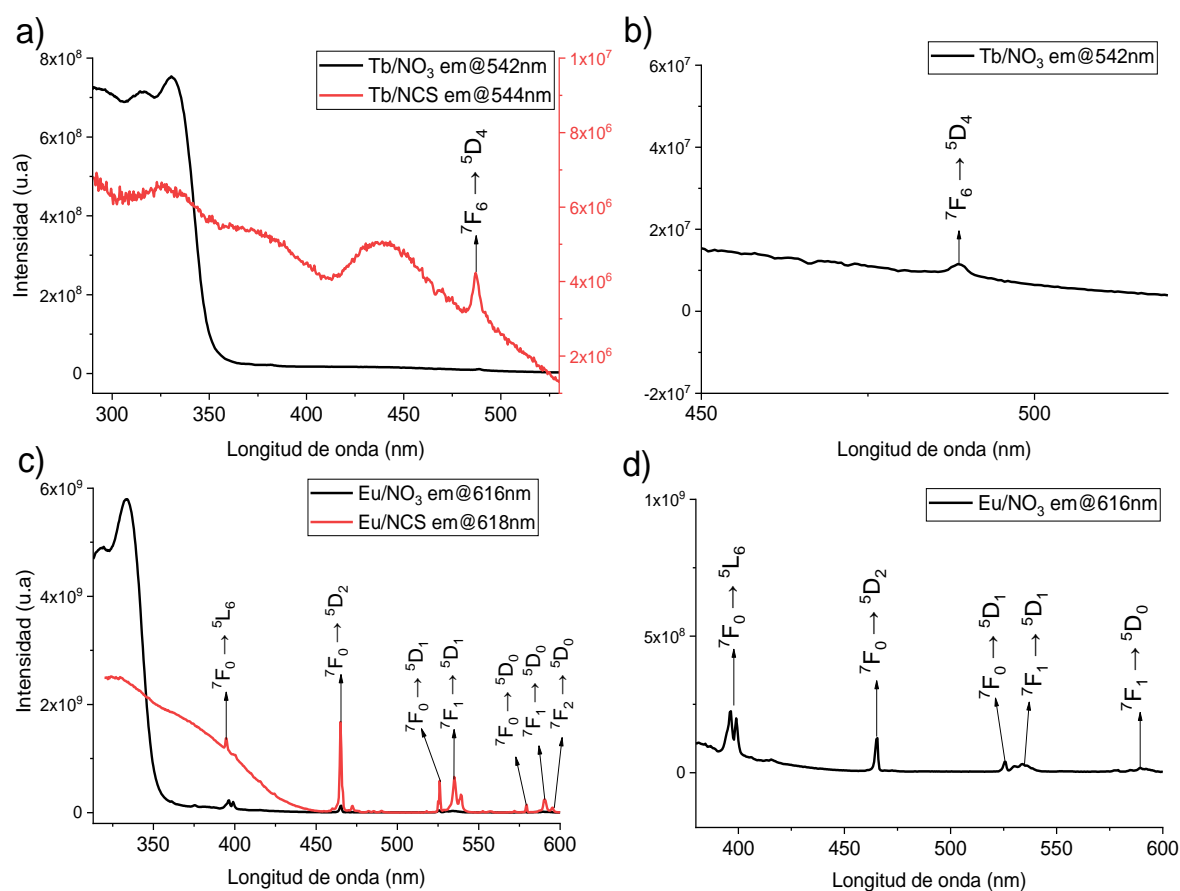


Figura 40. Espectros de excitación de a) complejos de terbio(III); b) ampliación de la zona de 450-550 nm, espectro Tb/NO₃; c) complejos de europio(III); d) ampliación de la zona de 400-600 nm, espectro Eu/NO₃.

El complejo Tb/NO₃ (curva negra; figura 40a) presenta en su espectro de excitación una banda ancha que abarca desde los 290 nm hasta 350 nm aproximadamente. Además, en 489 nm presenta una señal apenas distinguible perteneciente a la transición $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$.

En el espectro de excitación del complejo Tb/NCS (curva roja; figura 40a) también se observa una banda ancha, pero esta abarca una zona mayor del espectro, encontrándose entre 290 nm y 500 nm. En este espectro nuevamente se distingue la transición ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ en 487 nm, de manera más clara que en el espectro de Tb/NO₃.

El espectro de excitación del complejo Eu/NO₃ (curva negra; figura 40c) presenta un perfil similar al de Tb/NO₃, con una banda ancha que abarca entre 300-350 nm. En este espectro es posible además distinguir las transiciones ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$ (375 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (397 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (465 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (526 nm), y ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ (534 nm).

En el espectro de excitación del complejo Eu/NCS (curva roja; figura 40c) se observa una banda ancha entre 300-450 nm, y se distinguen varias transiciones del centro metálico, siendo las más intensas: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (396 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (465 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (526 nm), y ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ (535 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ (580 nm), y ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ (591 nm).

Los espectros de excitación de los compuestos de coordinación dinucleares homometálicos se presentan en la figura 41.

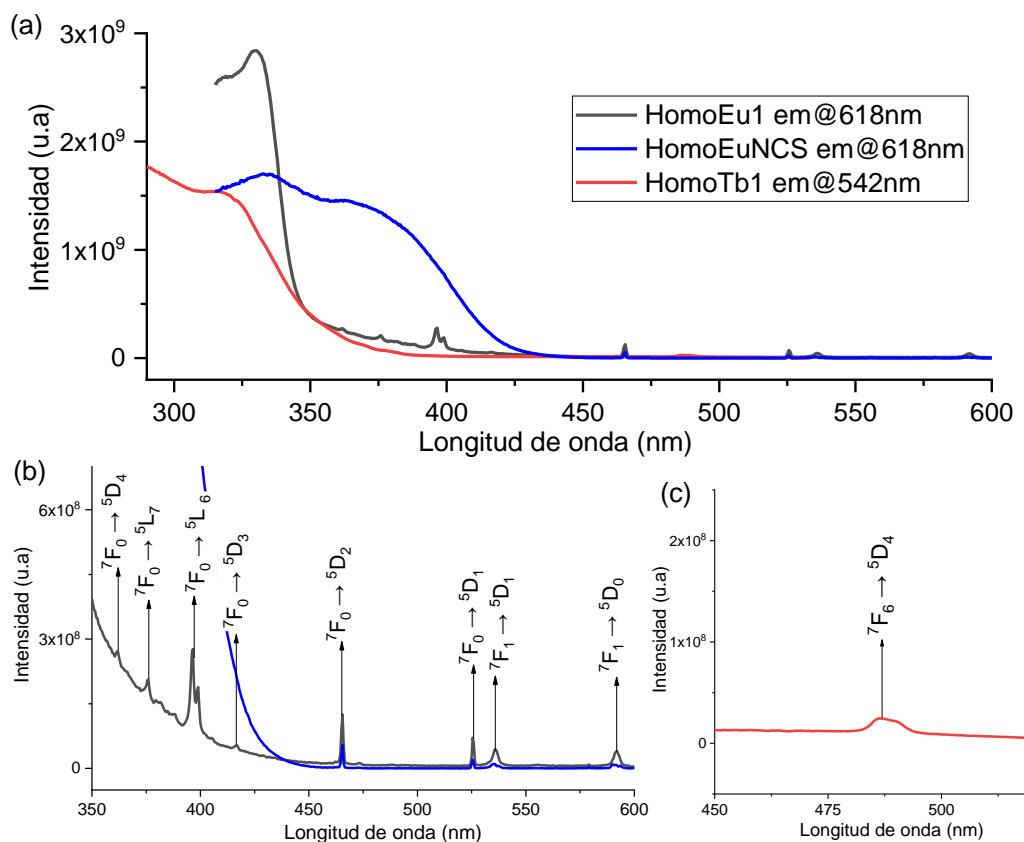


Figura 41. (a) Espectros de excitación de los compuestos de coordinación homometálicos; (b) ampliación espectros HomoEu1 y HomoEuNCS; (c) ampliación espectro HomoTb1.

El espectro de los compuestos homometálicos con nitrato, HomoEu1 y HomoTb1, presentan una señal que abarca desde aproximadamente 300 nm hasta los 350 nm. Por otra parte, el espectro del compuesto HomoEuNCS abarca desde los 290 nm hasta aproximadamente 420 nm. En los tres espectros siguen siendo visibles las transiciones pertenecientes al centro metálico, las cuales se encuentran asignadas en la figura 41 (b) y (c).

En la figura 42 se pueden ver los espectros de excitación de los compuestos heterometálicos tomados monitoreando la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (618 nm) para el europio(III) y en la figura 43 se presentan los mismos espectros esta vez tomados monitoreando la señal $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (542 nm) para el terbio(III).

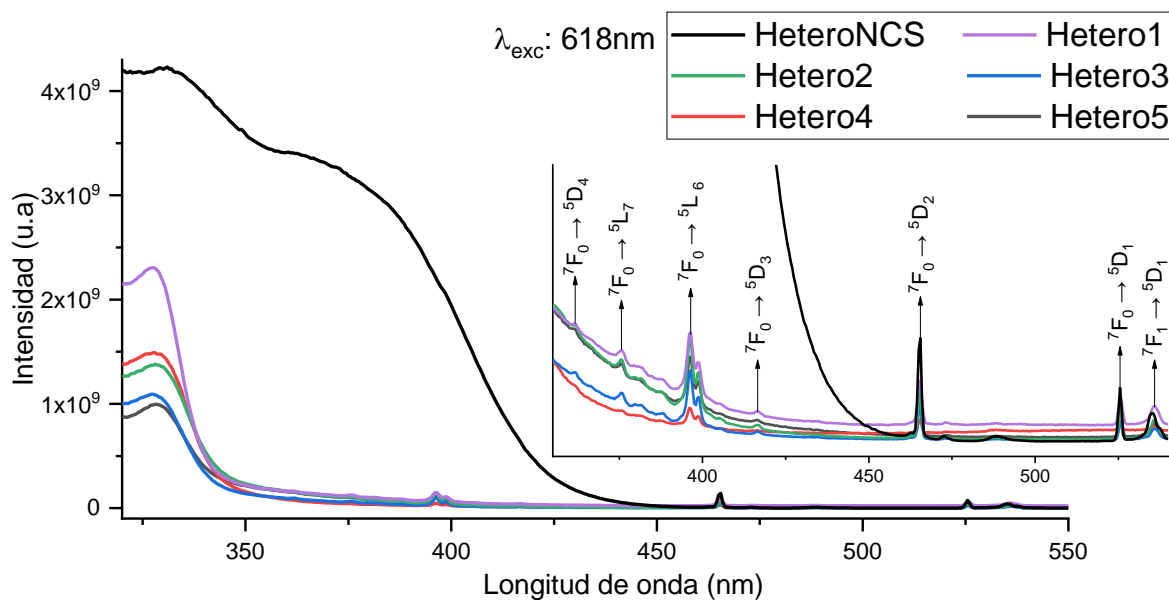


Figura 42. Espectros de excitación de los compuestos de coordinación heterometálicos, a $\lambda_{mon.}$: 618 nm.

En los compuestos de coordinación heterometálicos, al monitorear la señal de la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (618 nm) (Fig. 42) perteneciente al europio(III), los espectros de los compuestos Hetero1 al Hetero5 presentan el mismo perfil. El compuesto HeteroNCS al tener otro ligando axial, presenta un espectro diferente, en el cual se ve la contribución de la absorción del grupo NCS. En estos espectros aún se logran distinguir algunas de las transiciones del centro metálico, las cuales se encuentran detalladas en la ampliación de la figura.

Al monitorear la señal de terbio(III) perteneciente a la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (542 nm) (Figura 43), los espectros Hetero1 al Hetero5 muestran un perfil similar en la zona que abarca entre

290 nm y 350 nm. En estos ya no se distinguen transiciones del centro metálico de terbio(III).

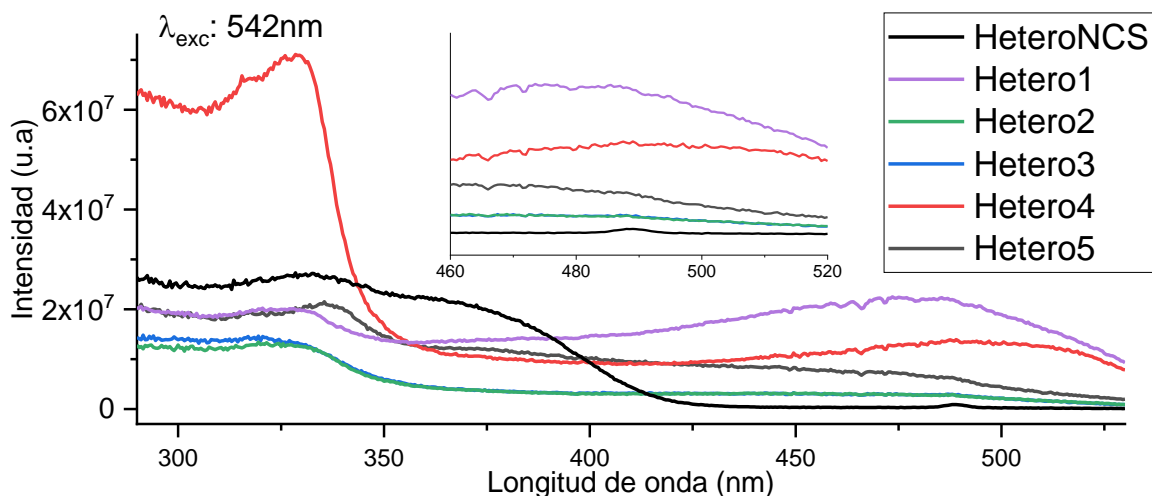


Figura 43. Espectros de excitación de los compuestos de coordinación heterometallicos, a) $\lambda_{mon.}$: 542 nm.

Espectros de Emisión

En los espectros de emisión se pueden identificar las señales características de las transiciones electrónicas de los centros metálicos de europio(III) y/o terbio(III). Las transiciones comúnmente observadas se resumen en la tabla 15.

Tabla 15. Transiciones electrónicas observadas en espectros de emisión de compuestos de europio(III) y de terbio(III).^[16, 18, 19, 68]

Europio(III)			
Transición	Longitud de onda (nm)	Intensidad relativa	Origen banda*
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	570-585	Débil	DE
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	585-600	Fuerte	DM
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	610-630	Fuerte	DE
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	640-660	Débil	DE
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	680-710	Media	DE
Terbio(III)			
Transición	Longitud de onda (nm)	Intensidad relativa	Origen banda*
$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	485-500	Media-fuerte	DE
$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	540-555	Fuerte	DM
$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	580-595	Media	DE
$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$	615-625	Media-débil	DE
$^5D_4 \rightarrow ^7F_2$	645-655	Débil	DE

*DE= dipolo eléctrico inducido; DM= dipolo magnético

• **Complejos precursores:**

En los espectros de emisión registrados para los complejos de europio(III) se logran observar las señales correspondientes a las primeras 5 transiciones electrónicas, las cuales se detallan en la tabla 16. Ambos complejos presentan las señales características en la región del rojo-anaranjado (590-700 nm), pero el desdoblamiento de las señales es diferente en ambos espectros. Esto se debería al campo cristalino diferente producido por los ligandos axiales.

Tabla 16. Máximos correspondientes a las señales registradas de las distintas transiciones electrónicas de los complejos precursores de europio(III).

Transición	Eu/NO₃ (nm)	Eu/NCS (nm)
⁵ D ₀ → ⁷ F ₀	580	580
⁵ D ₀ → ⁷ F ₁	590	591
⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	616	618
⁵ D ₀ → ⁷ F ₃	647	649
⁵ D ₀ → ⁷ F ₄	682	684

En los espectros de emisión de los dos complejos de terbio(III) se pueden ver las señales de 4 de sus transiciones electrónicas, las cuales se presentan detalladas en la tabla 17. Ambos complejos presentan estas señales en las mismas zonas del espectro, que corresponde a la región del verde-azulado y amarillo (480-600 nm), pero difieren en sus desdoblamientos. Nuevamente, se observa el efecto del campo cristalino sobre las bandas de emisión.

Tabla 17. Máximos correspondientes a las señales registradas de las distintas transiciones electrónicas de los complejos precursores de terbio(III).

Transición	Tb/NO₃ (nm)	Tb/NCS (nm)
⁵ D ₀ → ⁷ F ₆	489	487
⁵ D ₀ → ⁷ F ₅	542	544
⁵ D ₀ → ⁷ F ₄	582	583
⁵ D ₀ → ⁷ F ₃	623	621

La información resumida en las tablas 16 y 17 se deriva de la figura 44, que presenta los espectros de emisión de los 4 complejos precursores estudiados, en donde se señalan también las distintas transiciones electrónicas observadas en cada caso.

Análisis de los espectros de emisión de los complejos precursores de europio(III).

En el espectro de emisión del complejo Eu/NO_3 (Fig. 44 a)) se observan las señales correspondientes a las 5 primeras transiciones electrónicas del europio(III).

La señal perteneciente a la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ es de muy baja intensidad, con un máximo de emisión en 580 nm. Esta señal es raramente observada ya que pertenece a una transición prohibida por la teoría de Judd-Ofelt (la regla de selección ΔJ prohíbe las transiciones 0-0). Binnemans^[19] refiere que una de las explicaciones aceptadas para la ocurrencia de esta transición se debe a la mezcla de estados J, la cual se origina por la perturbación del campo cristalino. Así, por ejemplo, la observación clara de esta señal puede ser indicador de que el ion Eu^{III} ocupa un sitio con grupo puntual C_{nv} , C_n o C_s . Menciona también que esta transición se logra observar en compuestos con baja simetría cristalina, debido a que esto favorece la mezcla de estados J. En el caso de este compuesto, análisis previos indicaron que su grupo puntual era del tipo C_i (grupo espacial $\text{P1}(2)$), que es de baja simetría y esto permite que la transición sea distinguible, aunque no con una intensidad comparable a la de las otras señales presentes.

La transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, la cual tiene un carácter de dipolo magnético, presenta una señal multiplete de intensidad media con un máximo en 590 nm. La intensidad de esta señal es considerada generalmente independiente del entorno del centro metálico. Sin embargo, en los espectros de los complejos estudiados, su desdoblamiento refleja la división producida por el campo cristalino del nivel ${}^7\text{F}_1$. La magnitud del desdoblamiento resulta mayor para compuestos con baja simetría^[19]. En la Figura 44 (a) el espectro muestra una señal que es un multiplete. La bibliografía indica que la presencia de más de tres líneas pertenecientes a esta transición es un indicador de la presencia de más de un centro de Eu^{III} no equivalente, tal como ocurre en este complejo (Fig. 26).

La transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ se presenta como un doblete con máximos de intensidad en 616 nm y 619 nm, y es la señal de mayor intensidad en este espectro. Esta transición se conoce por ser “hipersensible”, debido a que su intensidad es la más influenciada por la simetría local del centro metálico y la naturaleza de los ligandos. Que la señal sea de gran intensidad es indicador de un centro de baja simetría.

La transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ presenta una señal de muy baja intensidad, con un máximo en 647 nm. La baja intensidad de esta señal puede indicar una perturbación de campo cristalino débil.

Finalmente, la señal perteneciente a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ tiene una intensidad media y su máximo de intensidad está en los 682 nm.

En el espectro del complejo Eu/NCS (Fig. 44 c)) la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ también es visible con una intensidad muy baja, con su máximo ubicado en 580 nm. Este compuesto presentó un grupo puntual del tipo C_i al igual que el complejo Eu/NO₃ previamente mencionado, lo que permitió la observación de esta señal, aunque con intensidad muy baja.

La señal de la segunda transición electrónica, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, es de intensidad media y se presenta como un doblete con máximos en 591 nm y 596 nm. En este caso el desdoblamiento de la señal es menor que en Eu/NO₃, porque solamente hay un centro metálico. El doblete no está bien definido, por lo que podría haber señales solapadas, lo que dificulta la interpretación del tipo de campo cristalino al que se encuentra sometido el centro de europio(III). Sin embargo, vale la pena mencionar que la presencia de un desdoblamiento ya es indicador de un campo cristalino no-simétrico.

La transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ aparece como un triplete, a diferencia de lo observado para Eu/NO₃, donde se la banda de emisión de mayor energía figura como un doblete. Esta emisión presenta su intensidad máxima en 618 nm, siendo la más intensa al igual que en el otro complejo de europio(III). Nuevamente, la gran intensidad de la señal concuerda con la baja simetría local del centro metálico (grupo puntual C_i).

La señal de ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ es de baja intensidad y tiene su máximo en 649 nm.

La última señal que se logra observar en este espectro es también de intensidad baja y corresponde a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, la cual tiene su intensidad máxima en los 684 nm.

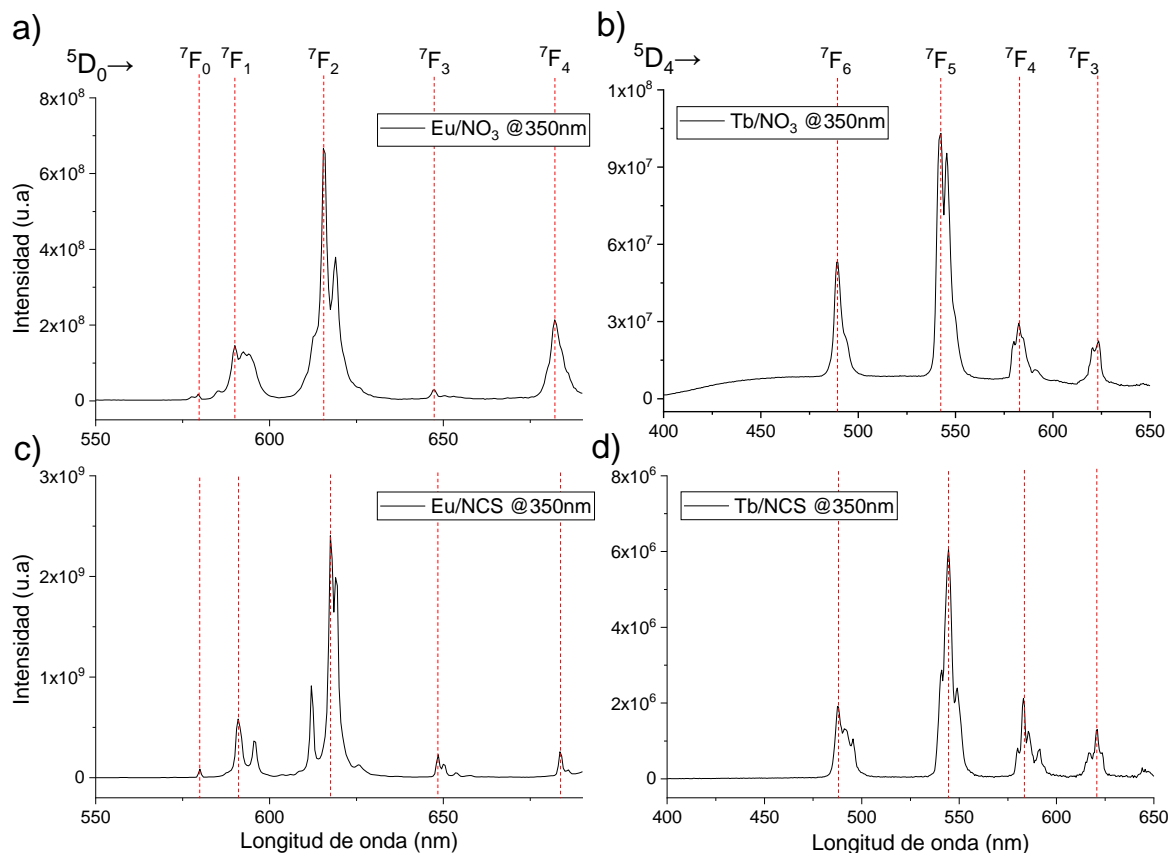


Figura 44. Espectros de emisión de los 4 complejos precursores.

Análisis de los espectros de emisión de los complejos precursores de terbio(III).

En el espectro de emisión del complejo Tb/NO₃ (Fig. 44 (b)) se observan las señales correspondientes a las 5 primeras transiciones electrónicas del centro metálico terbio(III).

La primera señal es de intensidad media y pertenece a la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, la cual se presenta como un singlete con máximo de intensidad en 489 nm.

La siguiente señal pertenece a la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ y su origen es por dipolo magnético; se presenta como un doblete de intensidad media-fuerte, con máximos en 542 nm y 545 nm. Esta transición es “pseudo-hipersensible” por lo que se ve influenciada por la simetría y naturaleza de los ligandos.

La tercera señal que aparece en este espectro corresponde a la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, es de intensidad baja y su máximo se encuentra en 582 nm.

Finalmente, la última señal del espectro pertenece a la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ es un doblete de intensidad baja con máximos en 621 nm y 623 nm.

En el espectro del complejo Tb/NCS (Figura 44 (d)) la señal de la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ es de intensidad media y corresponde a un multiplete con un máximo en 487 nm.

La señal de $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ originada por dipolo magnético, aparece como un triplete con su máximo de intensidad en 544 nm, siendo la más intensa del espectro. La multiplicidad de esta señal “hipersensible” no es la misma que la presentada por Tb/NO₃, lo que refleja la diferencia en el entorno químico de ambos centros de terbio(III), debido a que presentan distintos ligandos axiales.

La transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ presenta una señal multiplete de intensidad media-baja cuyo máximo está en los 583 nm.

La señal perteneciente a la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ aparece como un triplete con una intensidad baja y su máximo se encuentra en 621 nm.

• Compuestos de Coordinación Homometálicos:

La figura 45 presenta el espectro de emisión del compuesto homometálico HomoEu1 comparado con el de su complejo precursor, Eu/NO₃.

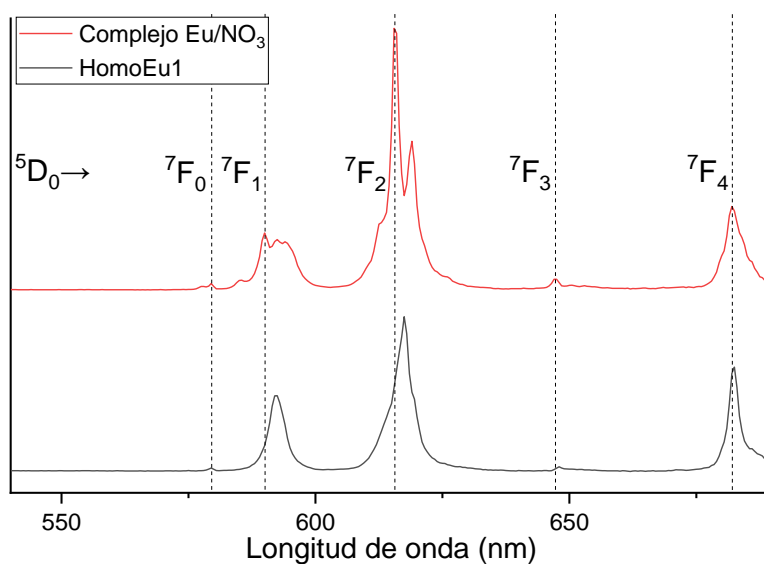


Figura 45. Espectro de emisión del compuesto de coordinación HomoEu1 comparado con su complejo precursor. λ de excitación 350 nm. Se remarca el desplazamiento de los máximos de emisión.

Al comparar el compuesto HomoEu1 con su complejo precursor, se observa una diferencia en la multiplicidad de las señales, y además un corrimiento en los máximos de intensidad de éstas. La comparación detallada de estas señales se presenta en la tabla 18.

Tabla 18. Comparación entre los máximos de emisión del complejo Eu/NO₃ y del compuesto HomoEu1.

Transición	Eu/NO ₃ (nm)	Multiplicidad	HomoEu1 (nm)	Multiplicidad de señal
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	580	Singlete	580	Singlete
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	590	Multiplete	592	Singlete
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2^*$	616	Doblete	618	Singlete
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	647	Singlete	648	Singlete
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	682	Singlete	683	Singlete

*Señal "hipersensible"^[69]

La disminución en la multiplicidad de las señales pertenecientes al compuesto HomoEu1 sugiere que en este compuesto los centros de europio(III) se encuentran en un sitio de mayor simetría que en el caso de su complejo precursor.

En la figura 46 se presenta el espectro de emisión del compuesto HomoEuNCS, comparado con el espectro de su complejo precursor, Eu/NCS.

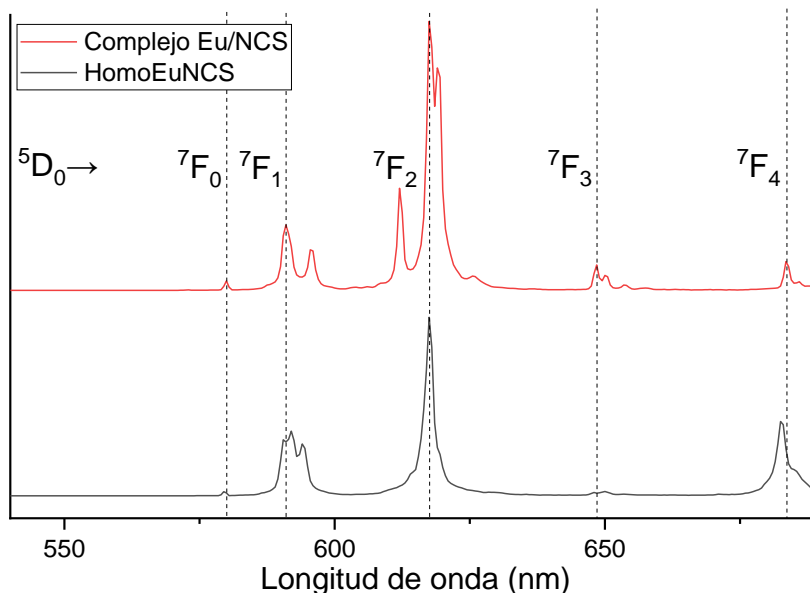


Figura 46. Espectro de emisión del compuesto de coordinación HomoEuNCS comparado con su complejo precursor. λ_{exc} : 350 nm. Se remarca el desplazamiento de los máximos de emisión.

En el espectro de emisión del compuesto homometálico HomoEuNCS también se observan diferencias con el espectro de su complejo precursor, tanto en la multiplicidad de las señales como en el corrimiento en los máximos de intensidad de éstas. La comparación detallada de estas señales se presenta en la tabla 19.

Tabla 19. Comparación entre los máximos de emisión del complejo Eu/NCS y del compuesto HomoEuNCS.

Transición	Eu/NCS (nm)	Multiplicidad	HomoEuNCS (nm)	Multiplicidad de señal
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	580	Singlete	580	Singlete
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	591	Doblete	592	Triplete
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2^*$	618	Multiplete	618	Singlete
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	649	Multiplete	650	Doblete
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	684	Singlete	683	Singlete

*Señal "hipersensible"^[69]

Al igual que en el compuesto HomoEu1, el compuesto homometálico HomoEuNCS presentó diferencias en la multiplicidad de sus señales respecto a las de su complejo precursor. El cambio más relevante es el de la señal hipersensible ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), cuya disminución de multiplicidad es un posible indicador de que los centros de europio(III) se encuentran en un sitio de mayor simetría ^[19] en el compuesto HomoEuNCS, tal como se discutió en los análisis de los espectros presentados previamente.

La figura 47 presenta el espectro de emisión del compuesto homometálico HomoTb1 comparado con el de su complejo precursor, Tb/NO₃.

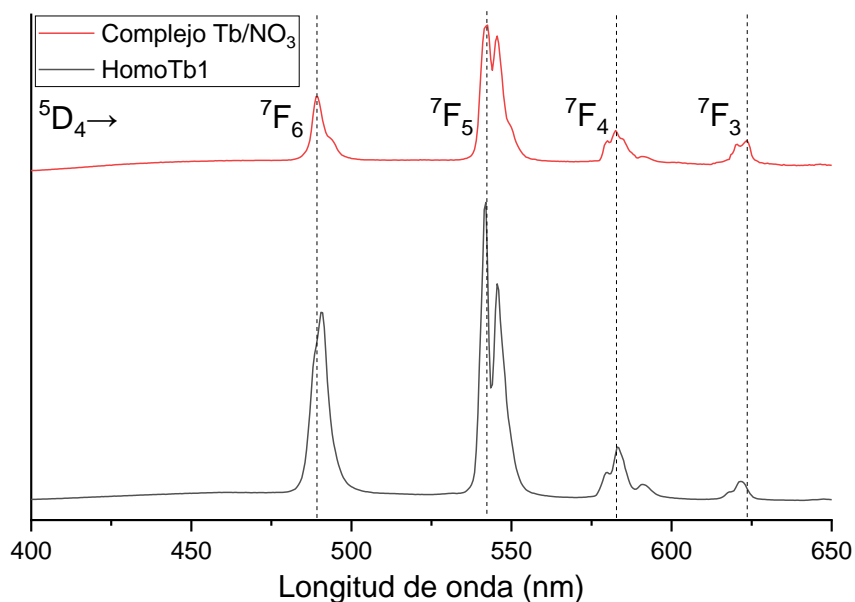


Figura 47. Espectro de emisión del compuesto de coordinación HomoTb1 comparado con su complejo precursor, λ_{exc} : 350 nm. Se remarca el desplazamiento de los máximos de emisión.

Al hacer la comparación entre el espectro de emisión del compuesto HomoTb1 con el del complejo precursor Tb/NO₃ se puede notar que las señales en ambos espectros presentan la misma multiplicidad, a excepción de la transición ⁵D₄→⁷F₃, la cual presenta un doblete, aunque no muy definido en el caso del complejo precursor, y un singlete con un pequeño hombro en el caso del compuesto homometálico. Por otro lado, los máximos de intensidad de las señales casi no presentan corrimiento. La comparación detallada se presenta en la tabla 20.

Tabla 20. Comparación entre los máximos de emisión del complejo Tb/NO₃ y del compuesto HomoTb1.

Transición	Tb/NO ₃ (nm)	Multiplicidad	HomoTb1 (nm)	Multiplicidad de señal
⁵ D ₀ → ⁷ F ₆	489	Singlete	491	Singlete
⁵ D ₀ → ⁷ F ₅ *	542	Doblete	542	Doblete
⁵ D ₀ → ⁷ F ₄	582	Triplete	583	Triplete
⁵ D ₀ → ⁷ F ₃	623	Doblete	622	Singlete

*Señal "pseudo-hipersensible inducida por ligando" [18]

• Compuestos de Coordinación Heterometálicos:

En la figura 48 se presentan los espectros de emisión de los compuestos heterometálicos Hetero1, Hetero3 y Hetero5, para ejemplificar el comportamiento del conjunto de compuestos heterometálicos.

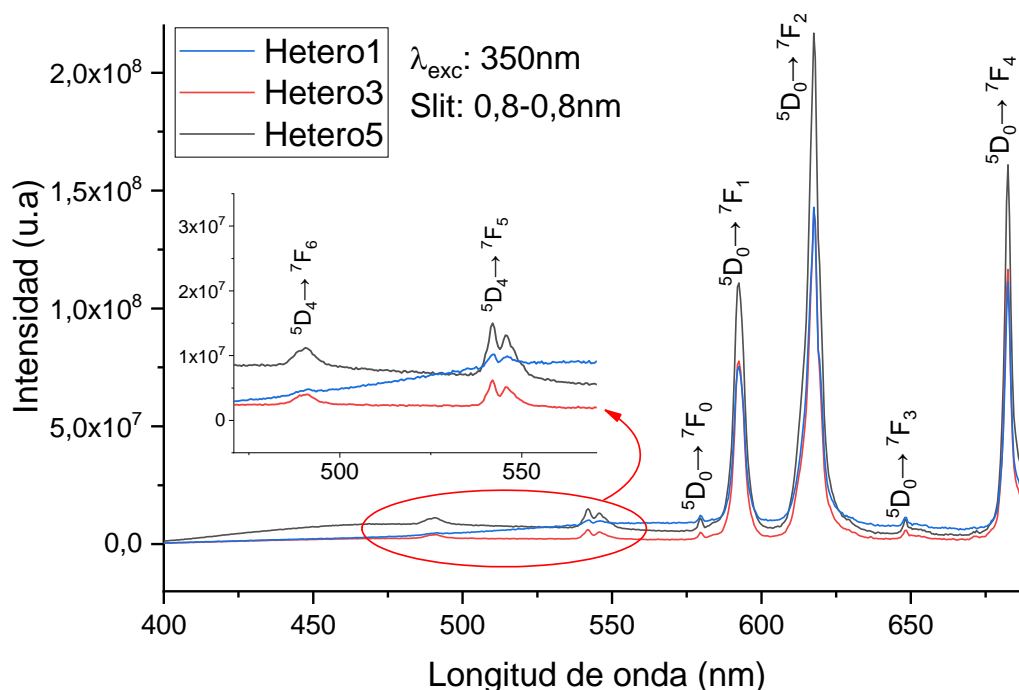


Figura 48. Espectros de emisión de compuestos de coordinación heterometálicos europio(III)/terbio(III).

Todos los espectros de emisión de los compuestos de coordinación heterometálicos Hetero1 a Hetero5 presentan el mismo perfil. En ellos se pueden distinguir tanto señales de las transiciones de europio(III) como las de terbio(III), pero la intensidad de las señales de europio(III) es mucho mayor en comparación, siendo las señales de terbio(III) del orden de 10^7 y las de europio(III) del orden de 10^8 (u.a.).

Al comparar las posiciones de los máximos de intensidad de cada transición, los compuestos Hetero1 a Hetero5 no presentaron ningún corrimiento, teniendo todas sus señales en la misma posición (detalle en material suplementario, figuras S4 y S5), por lo que en la tabla comparativa N°21 se presenta únicamente el compuesto Hetero1.

Tabla 21. Comparación entre los máximos de emisión de los compuestos Hetero1, HeteroNCS, HomoEu1 y HomoTb1, a 350 nm.

Transición Eu^{III}	Hetero1	HeteroNCS	HomoEu1
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	582	580	580
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	593	592	592
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	618	618	618
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	649	650	648
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	683	683	683
Transición Tb^{III}	Hetero1	HeteroNCS	HomoTb1
$^5D_0 \rightarrow ^7F_6$	491	-	491
$^5D_0 \rightarrow ^7F_5$	542	542	542
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	-	-	583
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	-	-	622

En los compuestos heterometálicos no se observa un corrimiento significativo de los máximos de intensidad cada señal, ya sean de europio(III) o terbio(III), respecto a los que presentaron los compuestos homometálicos. Las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_{4,3}$ de los centros de terbio(III) quedan solapadas con las primeras dos transiciones de los centros de europio(III), por lo que no se logran distinguir en el espectro de emisión.

También, para los compuestos heterometálicos se estudió el efecto de la temperatura sobre la intensidad de emisión. Para esto se registraron espectros de emisión en un rango de temperatura de 25 a 55 °C, registrando cada aproximadamente 5 °C, como el que se presenta en la figura 49.

Generalmente la luminiscencia es un fenómeno dependiente de la temperatura debido a la distribución de Boltzmann que presentan los electrones dentro del nivel del estado excitado.

[70] A primera vista en la figura 49 se observa una disminución de la intensidad de emisión a medida que aumenta la temperatura, cambio que es particularmente más notorio en las señales pertenecientes a las transiciones de europio(III) (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$), cuyas intensidades son mucho mayores que las presentadas por los centros de terbio(III).

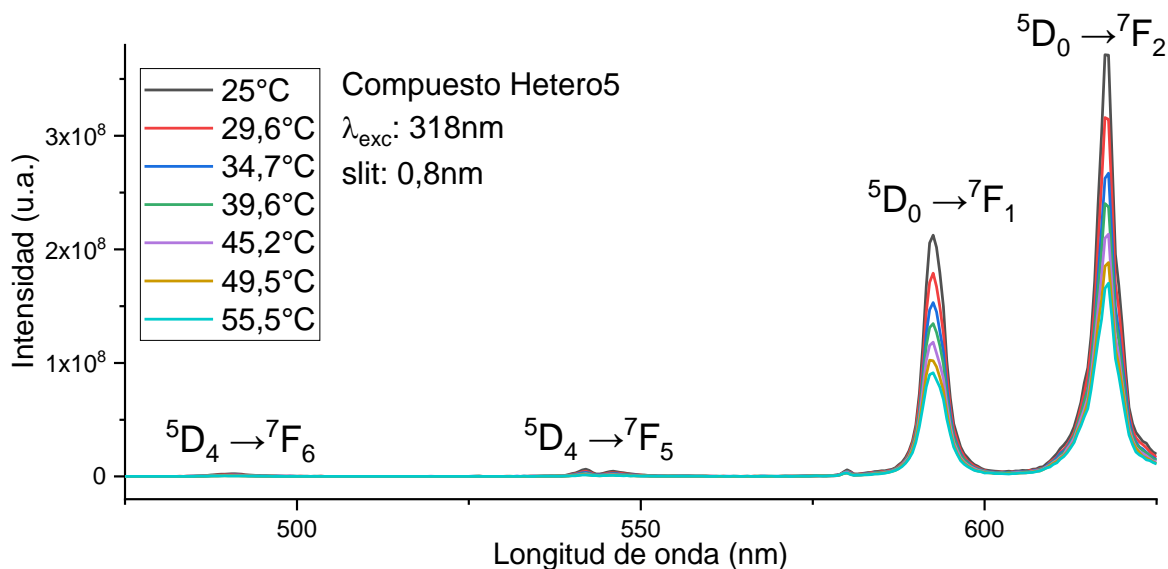


Figura 49. Espectro de emisión del compuesto Hetero5 a distintas temperaturas.

La forma de los espectros (posición y multiplicidad de las señales) de los 6 compuestos heterometálicos no presentó ningún cambio significativo en el rango de temperatura estudiado.

Con el conjunto de espectros tomados a distintas temperaturas para cada complejo, se estudió la variación en la intensidad de la emisión mediante el área integrada de las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, y la razón de éstas $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$, como se muestra en la figura 50. No fue posible utilizar para este fin ninguna de las transiciones del terbio(III), debido a su baja intensidad.

En la figura 50(a) se puede ver la tendencia que presenta la variación de intensidad en función de la temperatura para la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, mientras que en (b) se presenta esta misma tendencia, pero para la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. En ambos casos se observa una disminución de la intensidad de emisión a medida que aumenta la temperatura. Esta tendencia concuerda con el comportamiento de la luminiscencia de complejos de europio reportado en la literatura. [71, 72]

La razón entre las intensidades integradas $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ (figura 50 (c)) no mostró una dependencia significativa con la temperatura en este rango de trabajo.

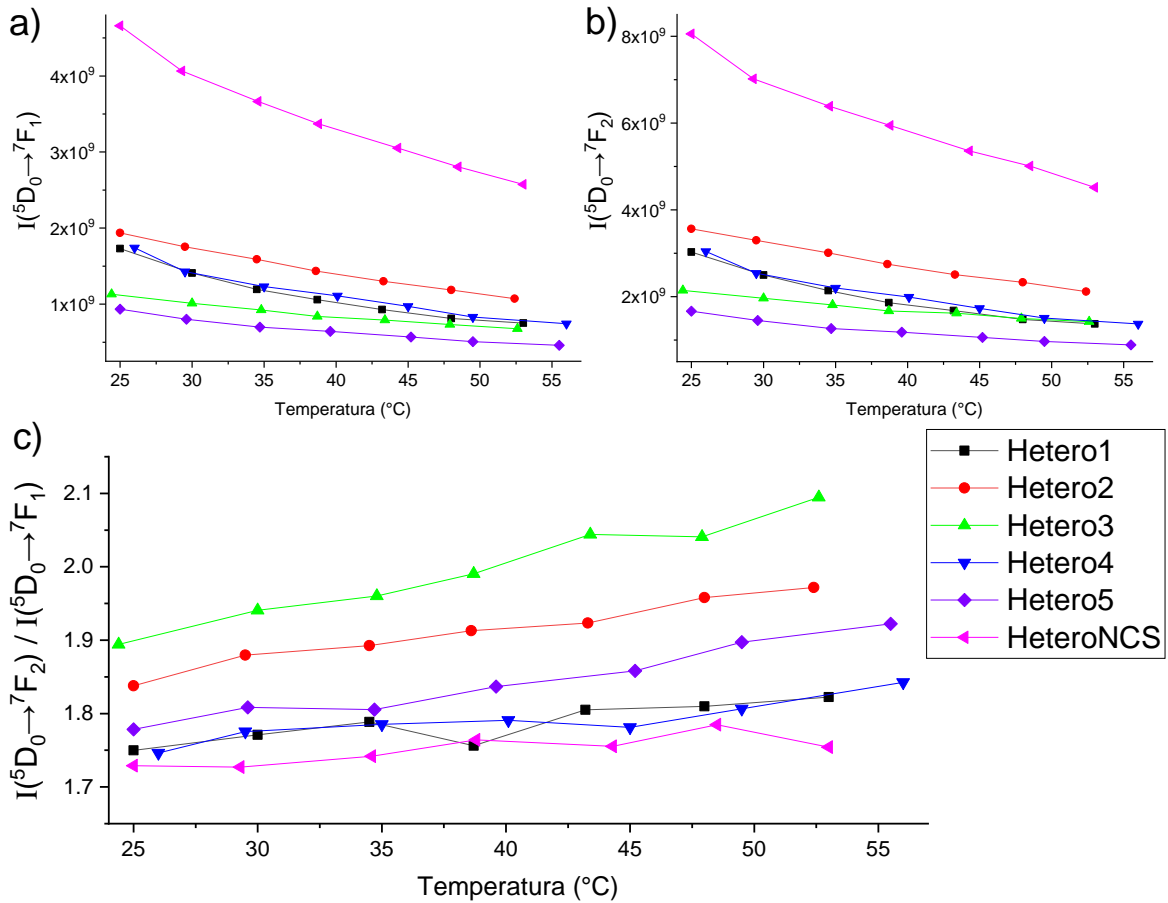


Figura 50. a) Variación de la intensidad de emisión de $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ en función de la temperatura; b) variación de la intensidad de emisión de $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ en función de la temperatura; c) variación de la razón de intensidades en función de la temperatura.

4.3.3 Rendimiento Cuántico de Luminiscencia

El rendimiento cuántico de luminiscencia (ϕ), que refleja la eficiencia de la emisión, fue calculado integrando los espectros registrados. Se calcularon los rendimientos cuánticos de luminiscencia externos (Φ_{ext}), e internos (Φ_{int}). El rendimiento cuántico externo (Ecuación 3) representa la eficiencia de la emisión respecto a la totalidad de fotones incidentes, mientras que el rendimiento cuántico interno (Ecuación 4) corresponde a una medida de la eficiencia de emisión con respecto a los fotones efectivamente absorbidos por la muestra.^[73] Se calculan mediante las ecuaciones:

$$\Phi_{ext}(\%) = \frac{E_s}{R_{std}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 3})$$

$$\Phi_{int}(\%) = \frac{E_s}{(R_{std} - R_s)} \times 100 \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde:

E_s : N° de fotones emitidos por la muestra

R_s : N° de fotones reflejados por la muestra

R_{std} : N° de fotones reflejados por el estándar

Se registraron espectros de emisión con longitudes de onda de excitación de 318 nm y 333 nm, ya que con éstas se consiguió la mayor intensidad de emisión de los centros metálicos en todos los compuestos estudiados. Se normalizaron los espectros en función de su banda de máxima intensidad, y con estos datos se realizaron los cálculos. Los resultados obtenidos para estas dos longitudes de onda resultaron ser concordantes entre sí.

Con estos resultados se evaluó la eficiencia de emisión de los compuestos sintetizados. Los resultados se resumen en la tabla 22.

Tabla 22. Rendimientos cuánticos de luminiscencia internos y externos de los compuestos estudiados a

$\lambda_{exc} = 333 \text{ nm.}$

Compuesto	$\Phi_{int}(\%)$	$\Phi_{ext}(\%)$
Eu/NO ₃	4,77	3,90
Eu/NCS	3,71	3,19
Tb/NO ₃	1,79	1,48
Tb/NCS	0,11	0,09
HomoEu1	3,70	3,00
HomoEuNCS	4,60	3,84
HomoTb1	0,89	0,74
Hetero1	1,10	0,93
Hetero2	0,87	0,72
Hetero3	0,70	0,54
Hetero4	0,55	0,46
Hetero5	0,59	0,48
HeteroNCS	3,53	3,04

A pesar de que las señales obtenidas en los espectros de emisión eran de una intensidad muy grande, los rendimientos cuánticos de luminiscencia que se obtuvieron fueron bajos. Por lo tanto, la emisión de los compuestos puede ser considerado como ineficiente.

Esto se explica porque el cálculo de este parámetro tiene relación con el área integrada de las señales de emisión, y, en el caso de estos compuestos, las señales obtenidas son muy delgadas, por lo que el área integrada es pequeña a pesar de que sean de gran intensidad.

El complejo precursor que presentó el mayor rendimiento cuántico de luminiscencia fue el complejo dinuclear Eu/NO₃, mientras que en los compuestos homometálicos y heterometálicos los mayores valores los presentaron HomoEuNCS y HeteroNCS respectivamente.

En la tabla 23, se presenta una comparación más detallada de los resultados obtenidos.

Tabla 23. Comparación de los rendimientos cuánticos de luminiscencia de los compuestos Eu/NO₃ y

HomoEu1 a λ_{exc} : 333 nm.

Compuesto	$\Phi_{int}(\%)$	$\Phi_{ext}(\%)$
Eu/NO ₃	4,77	3,90
HomoEu1	3,70	3,00

A pesar de que el complejo Eu/NO₃ presenta una molécula de agua coordinada, que debería actuar como desactivador de la emisión, y, por lo tanto, disminuir el rendimiento cuántico de luminiscencia según diversas bibliografías [74, 75], los valores que presentó este complejo resultaron ser mayores a los del compuesto HomoEu1. Esto sugiere que el ligando puente BDC (presente en el compuesto homometálico) produce mayor disminución en la eficiencia de emisión que el puente NO₃ (presente en el complejo Eu/NO₃), lo cual puede deberse a los enlaces C-H que el ligando BDC tiene en su estructura, los cuales actúan como desactivadores de la luminiscencia.

Se realizó la misma comparación, pero esta vez entre el complejo Tb/NO₃ y el compuesto HomoTb1.

Tabla 24. Comparación de rendimientos cuánticos de luminiscencia de los compuestos Tb/NO₃ y HomoTb1 a λ_{exc} : 333 nm.

Compuesto	$\Phi_{int}(\%)$	$\Phi_{ext}(\%)$
Tb/NO ₃	1,79	1,48
HomoTb1	0,89	0,74

Al comparar los resultados obtenidos para el complejo precursor Tb/NO₃ con los del compuesto homometálico HomoTb1 se ve nuevamente que la presencia del ligando puente BDC provocó una disminución de la eficiencia de la emisión.

También se compararon los rendimientos cuánticos de luminiscencia del compuesto HomoEuNCS con su complejo precursor Eu/NCS.

Tabla 25. Comparación de los rendimientos cuánticos de luminiscencia de los compuestos Eu/NCS y HomoEuNCS, a λ_{exc} : 333 nm.

Compuesto	$\Phi_{int}(\%)$	$\Phi_{ext}(\%)$
Eu/NCS	3,71	3,19
HomoEuNCS	4,60	3,84

Con respecto a los compuestos con europio(III) e isotiocianato, se observa que el complejo precursor Eu/NCS tuvo un menor rendimiento cuántico de luminiscencia que el compuesto HomoEuNCS, por lo que en este caso la presencia del ligando puente BDC provocó un aumento en la eficiencia de la emisión.

Finalmente, se compararon entre sí los resultados obtenidos para distintos compuestos con ligando puente.

Tabla 26. Comparación de los rendimientos cuánticos de luminiscencia de los compuestos HomoEu1, HomoTb1 y Hetero1 a λ_{exc} : 333 nm.

Compuesto	Φ_{int}(%)	Φ_{ext}(%)
HomoEu1	3,70	3,00
HomoTb1	0,89	0,74
Hetero1	1,10	0,93

Los complejos precursores de europio(III) y de terbio(III) presentaron rendimientos cuánticos de luminiscencia mayores que los compuestos homometálicos.

En todos los casos, los compuestos homometálicos de europio(III) presentaron rendimientos cuánticos de luminiscencia mayores que los compuestos homometálicos de terbio(III).

Comparando los resultados de los compuestos homometálicos de europio(III) y de terbio(III) con el compuesto heterometálico Hetero1 es posible notar que, en esta proporción, la combinación Eu^{III}/Tb^{III} mejoró el rendimiento cuántico de luminiscencia respecto al de un compuesto que solo contiene centros de terbio(III), pero disminuyó con respecto al compuesto que solo contiene centros de europio(III).

Por otro lado, se puede concluir que en los compuestos estudiados la combinación del ligando puente BDC con los ligandos axiales isotiocianatos (BDC/NCS, en HomoEuNCS) producen una mejor sensibilización hacia los centros de europio(III) que la combinación del mismo puente BDC con ligandos axiales nitratos (BDC/NO₃, en HomoEu1).

4.3.4 Tiempos de Vida de Luminiscencia

Se midieron las curvas de decaimiento de luminiscencia para los distintos compuestos. Las curvas de europio(III) se midieron monitoreando la banda de emisión de 618 nm, correspondiente a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, y en el caso del terbio(III) se monitoreó la señal de emisión de 542 nm correspondiente a la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$.

El cálculo de los tiempos de vida de luminiscencia (τ) se hizo mediante el ajuste exponencial de las curvas de decaimiento de emisión en función del tiempo, según la ecuación de decaimiento monoexponencial (Ecuación 5). [74, 76]

$$\frac{I(t)}{I_0} = A_1 \exp(-t/\tau_1) \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde:

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

I_0 : intensidad a tiempo $t=0$

$I(t)/I_0$: intensidad de luminiscencia normalizada

τ : tiempo de decaimiento de la luminiscencia

A : constante o factor de ponderación, asociado al tipo de decaimiento

t : tiempo de medición

La figura 51 muestra las curvas de decaimiento obtenidas para los complejos precursores Eu/NO₃, Tb/NO₃ y Eu/NCS. El complejo Tb/NCS presentó un tiempo de vida demasiado corto, por lo que no fue posible medir el decaimiento.

Las curvas de decaimiento fueron normalizadas, y los tiempos de vida de luminiscencia se obtuvieron mediante ajustes exponenciales de éstas. Todas las curvas obtenidas, tanto de complejos de europio(III) como de terbio(III), se ajustaron a un modelo monoexponencial ($R^2 > 0,991$ para medidas de europio(III), y $R^2 > 0,893$ para medidas de terbio(III)).

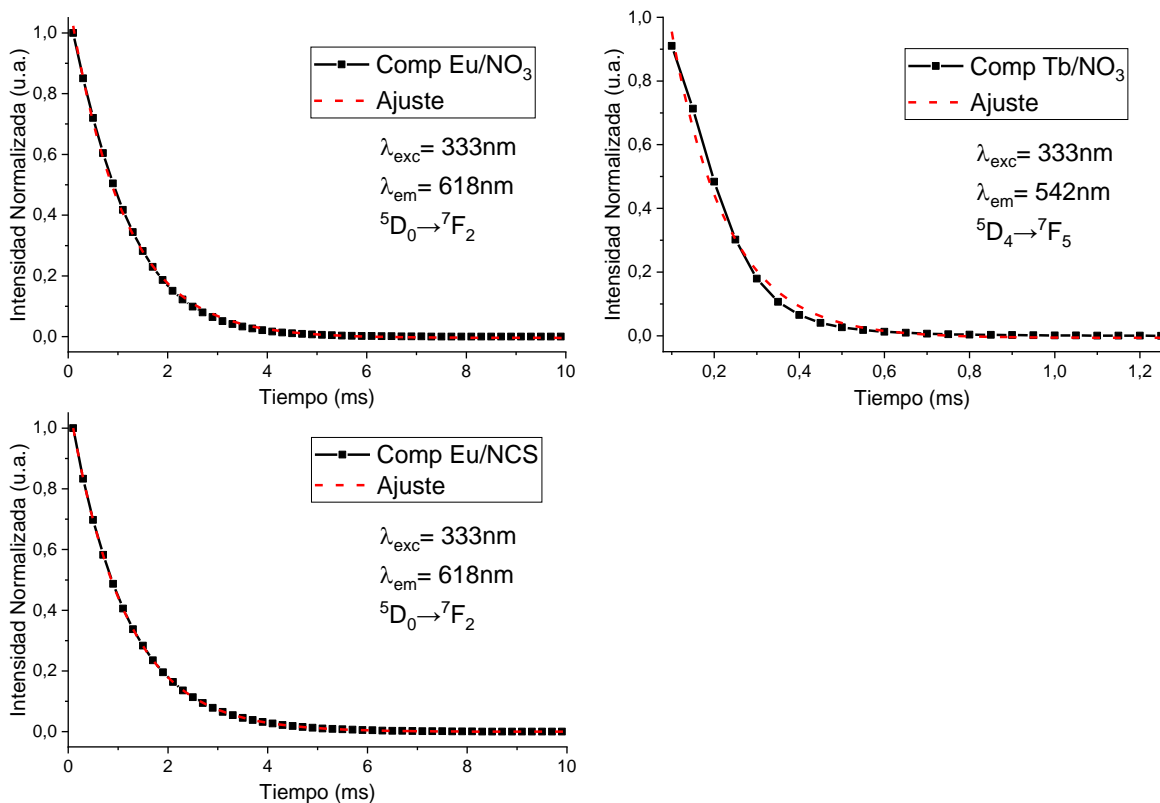


Figura 51. Curvas de decaimiento obtenidas para los complejos precursores

En la tabla 27 se resumen los resultados obtenidos de los ajustes exponenciales de las curvas de decaimiento radiativo de los compuestos precursores de europio(III) y de terbio(III).

Tabla 27. Tiempos de vida de luminiscencia y factores A de los complejos precursores ($\lambda_{exc}=333\text{nm}$).

Compuesto	$A_1 (x10^3)$	$\tau_{1 Eu^{III}} (\mu S)$
Eu/NO ₃	1	1215 ± 31
Eu/NCS	1	1208 ± 22
Compuesto	$A_1 (x10^3)$	$\tau_{1 Tb^{III}} (\mu S)$
Tb/NO ₃	1	235 ± 038
Tb/NCS	-	-

Los complejos EuNO₃ y Eu/NCS presentaron tiempos de decaimiento similares entre sí. El complejo Tb/NO₃ presentó un tiempo de vida mucho más corto que los compuestos de europio(III), siendo cerca de 5 veces menor que el de Eu/NO₃.

La tabla 28 resume los parámetros obtenidos de los ajustes exponenciales de las curvas de decaimiento de los compuestos de coordinación homometálicos.

Tabla 28. Tiempos de vida de luminiscencia y factores A de los compuestos homometálicos ($\lambda_{exc}=333\text{nm}$).

Compuesto	A₁ (x10³)	$\tau_{1\text{Eu}^{III}}$ (μs)
HomoEu1	1	1564 \pm 21
HomoEuNCS	1	1840 \pm 30
Compuesto	A₁ (x10³)	$\tau_{1\text{Tb}^{III}}$ (μs)
HomoTb1	1	737 \pm 17

En los compuestos de coordinación homometálicos, nuevamente las medidas de tiempo de vida obtenidas para compuestos de terbio(III) son menores que las obtenidas para compuestos de europio(III). Al comparar los tiempos de vida de los compuestos homometálicos HomoEu1 y HomoTb1, se observa que el de europio(III) (1564 μs) es aproximadamente el doble que el de terbio(III) (737 μs).

En la tabla 29 se presenta la comparación de los tiempos de vida obtenidos para los compuestos de coordinación homometálicos y para sus respectivos complejos precursores.

Tabla 29. Comparación tiempos de vida de complejos precursores y compuestos homometálicos.

Complejo precursor	$\tau_{\text{Eu}^{III}}$ (μs)	Compuesto homometálico	$\tau_{\text{Eu}^{III}}$ (μs)
Eu/NO ₃	1215	HomoEu1	1564
Eu/NCS	1208	HomoEuNCS	1840
Complejo precursor	$\tau_{\text{prom Tb}^{III}}$ (μs)	Compuesto homometálico	$\tau_{\text{prom Tb}^{III}}$ (μs)
Tb/NO ₃	235	HomoTb1	737

Al comparar estos datos se puede observar que en todos los casos el tiempo de vida aumentó en los compuestos de coordinación homometálicos con respecto a sus complejos precursores, evidenciando así la influencia del ligando puente en la luminiscencia de estos compuestos.

Además, el aumento del tiempo de vida fue mayor en los casos en los que la estructura pasaba de un monómero a un dímero. Cabe decir, el compuesto homometálico HomoEu1 tiene un tiempo de vida que es aproximadamente 350 μs mayor que su precursor, siendo ambos compuestos dinucleares, pero con distinto puente entre los centros metálicos. Pero en el caso de HomoEuNCS el tiempo de vida del compuesto es alrededor de 630 μs mayor que el de su complejo precursor, y lo mismo ocurre con el tiempo de vida de HomoTb1 y su

precursor, siendo esta diferencia de aproximadamente 500 μs . Esto demuestra la influencia de la estructura en los tiempos de vida.

Para los compuestos heterometálicos se monitoreó tanto la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ de europio(III) como la $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ de terbio(III), y se obtuvieron las curvas que se presentan en la figura 52.

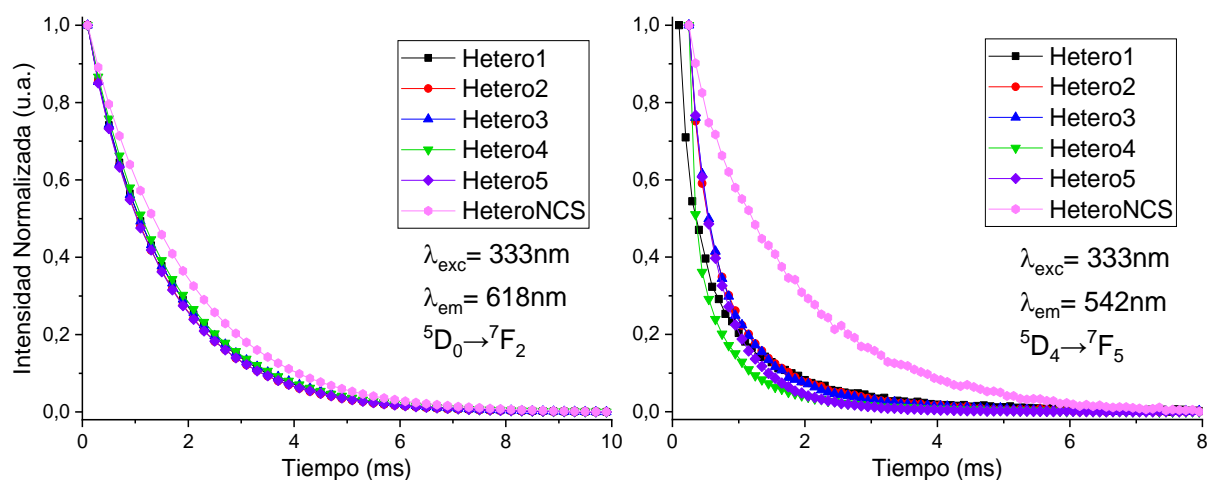


Figura 52. Curvas de decaimiento radiativo normalizadas de europio(III) y de terbio(III) de los compuestos heterometálicos Hetero1 a Hetero5.

Los tiempos de vida de luminiscencia y sus parámetros de ajuste obtenidos mediante el tratamiento de estas curvas se resumen en la tabla 30.

Tabla 30. Tiempos de vida de luminiscencia y factores A de los compuestos heterometálicos ($\lambda_{exc}=333\text{nm}$).

Compuestos heterometálicos	$A_1 (x10^3)$	$\tau_{1 Eu^{III}} (\mu\text{s})$
HeteroNCS	1	1894 ± 32
Hetero1	1	1540 ± 19
Hetero2	1	1488 ± 19
Hetero3	1	1547 ± 18
Hetero4	1	1599 ± 22
Hetero5	1	1480 ± 18
Compuestos heterometálicos	$A_1 (x10^3)$	$\tau_{1 Tb^{III}} (\mu\text{s})$
HeteroNCS	1	1705 ± 39
Hetero1	1	589 ± 13
Hetero2	1	769 ± 25
Hetero3	1	767 ± 26
Hetero4	1	528 ± 24
Hetero5	1	723 ± 28

Los tiempos de vida de emisión de europio(III) en los compuestos heterometálicos con nitrato (Hetero1 a Hetero5) son similares entre sí, y además son cercanos al presentado por el compuesto homometálico HomoEu1 (1564 μ s). En el caso del compuesto heterometálico HeteroNCS, también presentó un tiempo de vida cercano a HomoEuNCS al monitorear la transición del europio(III) (1894 μ s y 1840 μ s respectivamente).

Para los compuestos Hetero1 a Hetero5 los tiempos registrados al monitorear la emisión de terbio(III) fueron mucho menores que los registrados para europio(III) en los mismos compuestos (tabla 30). Aun así, sus valores no se alejan demasiado del obtenido para el compuesto HomoTb1 (737 μ s).

En los compuestos heterometálicos no se observó una tendencia clara en los tiempos de vida que se pueda relacionar con el cambio en la proporción de centros metálicos, es decir, el aumento de terbio(III) y disminución de europio(III) en los compuestos no marcó un aumento o disminución en los tiempos de vida registrados.

Los compuestos de coordinación ya sean homometálicos o heterometálicos, presentaron mayor tiempo de vida que sus respectivos complejos precursores, lo que significa que su luminiscencia es levemente más prolongada. Al analizar los resultados, se atribuye este aumento en los tiempos de vida al cambio de estructura de monómeros a dímeros y a la presencia del ligando puente 1,4-bencenodicarboxilato.

Tanto para los complejos precursores como para los compuestos de coordinación dinucleares, la combinación de europio(III)/isotiocianato fue la que presentó mayor tiempo de vida frente a sus equivalentes.

4.3.5 Diagramas CIE y Coordenadas de Color

Los datos de los espectros de emisión de rango completo (310-800 nm) se ingresaron en el software LUMPAC para obtener las coordenadas de color y diagramas CIE de dichas emisiones. Todos los espectros utilizados en esta sección fueron registrados con una longitud de onda de excitación de 290 nm, ya que se encuentra dentro del rango de absorción de los ligandos y permitió tomar un espectro lo más completo posible (se utilizó un slit de entrada y salida de 10 nm).

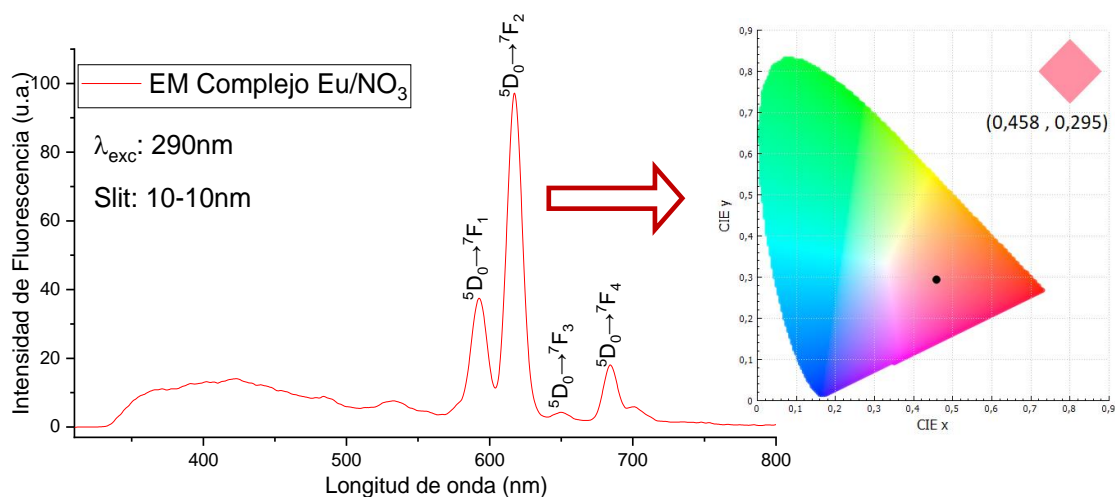


Figura 53. Espectro de emisión y sus correspondientes coordenadas de color en el espacio de color CIE (1931).

En la figura 54 se presenta un diagrama de cromaticidad CIE con las coordenadas de color obtenidas para los cuatro complejos precursores estudiados.

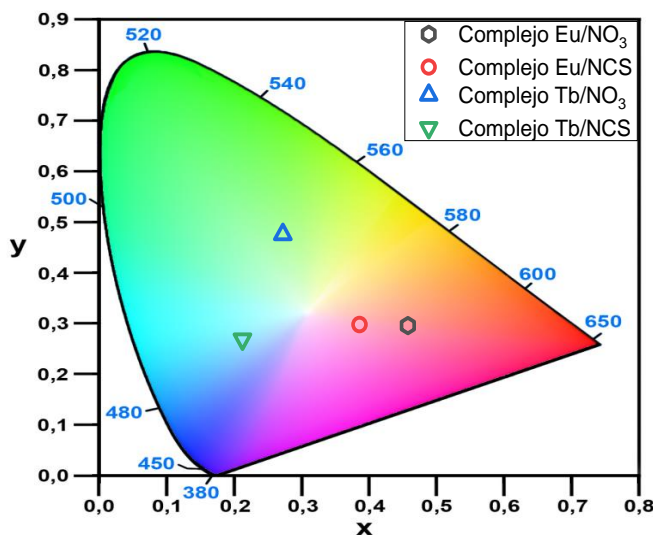

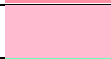




Figura 54. Diagrama CIE con coordenadas de color de los complejos precursores

Las coordenadas de color de las emisiones de los complejos precursores se presentan en la tabla 31, junto al color que estas coordenadas representan.

Tabla 31. Coordenadas de color de las emisiones de los complejos precursores.

Complejo	Coordenadas de color	Color obtenido
Eu/NO ₃	(0,458 , 0,295)	
Eu/NCS	(0,386 , 0,297)	
Tb/NO ₃	(0,272 , 0,475)	
Tb/NCS	(0,212 , 0,268)	

Para los complejos de europio(III) se obtuvieron emisiones ubicadas en la zona del rojo del diagrama CIE, mientras que para los complejos de terbio(III) se obtuvo una emisión en la zona del verde (Tb/NO₃) y una en la zona del azul (Tb/NCS). En el espectro de emisión del complejo Tb/NCS obtenido en estas condiciones de trabajo, la señal de emisión del ligando era mucho mayor en intensidad que las señales del centro metálico, lo que explica la desviación del color de esta emisión a la zona azul del diagrama. Así, se observa como la emisión del ligando macrocíclico (que se encuentra en la región del UV y azul del espectro) también contribuye al color final.

En la figura 55 se encuentran ubicadas en el espacio de color las coordenadas de color obtenidas para los compuestos homometálicos.

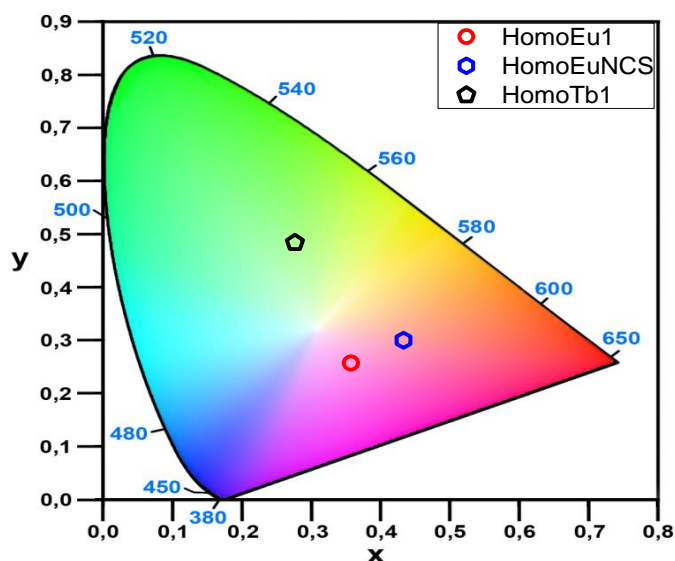





Figura 55. Diagrama CIE con coordenadas de color de los compuestos de coordinación homometálicos.

Las coordenadas de color de las emisiones de los compuestos homometálicos se presentan en la tabla 32, junto al color que estas coordenadas representan.

Tabla 32. Coordenadas de color de las emisiones de los compuestos de coordinación homometálicos.

Compuesto	Coordenadas de color	Color obtenido
HomoEu1	(0,358 , 0,256)	
HomoEuNCS	(0,434 , 0,299)	
HomoTb1	(0,277 , 0,483)	

Las emisiones de los compuestos de coordinación homometálicos de europio(III) se encuentran en la zona del rojo, mientras que compuesto de coordinación homometálico de terbio(III) presenta una emisión que se encuentra en la zona del verde, y también reflejan la contribución azul del ligando macrocíclico. Las coordenadas obtenidas para estos compuestos son muy similares a las de su correspondiente complejo precursor, lo que indica que el ligando BDC no provoca un cambio en el color de estas emisiones.

Para el caso de los compuestos heterometálicos, debido a la contribución de color de los centros de europio(III) (rojo), terbio(III) (verde) y a los ligandos presentes (azul), sus emisiones combinadas generan colores cuyas coordenadas se encuentran cercanas al color blanco (blanco (0,333, 0,333)), como se puede ver en la figura 56.

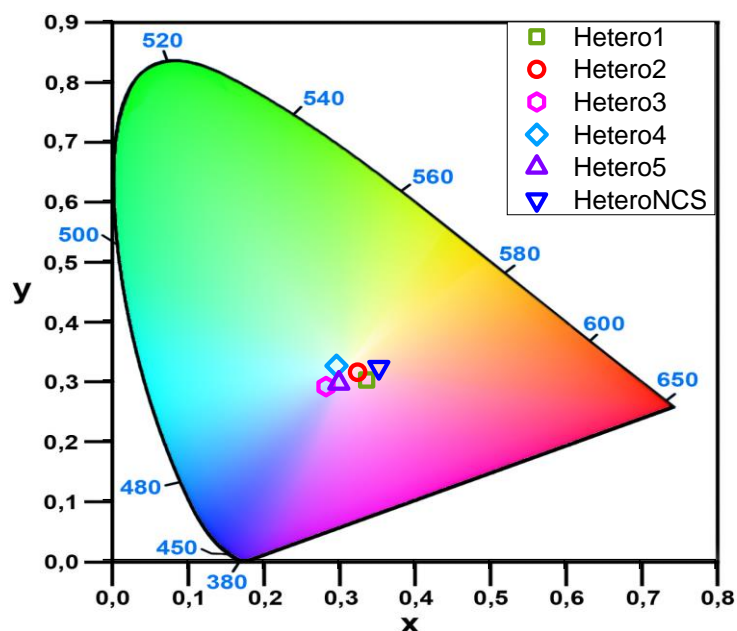


Figura 56. Diagrama CIE con coordenadas de color de los compuestos de coordinación heterometálicos.

Para las emisiones de estos compuestos se calculó también la temperatura de color correlacionada (CCT) de los colores obtenidos, mediante la fórmula de McCamy (ecuación N° 6)^[49, 77], que tiene la forma:

$$T = an^3 + bn^2 + cn + d \quad (\text{Ecuación 6})$$

$$n = (x - x_e)/(y - y_e) \quad (\text{Ecuación 7})$$

$$a = 449; b = 3525; c = 6823,3; d = 5520,33$$

$$(x_e, y_e) = (0,3320, 0,1858)$$


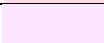
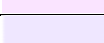

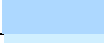

Donde:

(x_e, y_e) : coordenadas de convergencia del diagrama de cromaticidad

(x, y) : coordenadas de color obtenidas para la muestra

Estos resultados se resumen en la tabla 33, que presenta las coordenadas de color obtenidas para los compuestos heterometálicos, además del color que estas representan, y la temperatura de color correlacionada calculada.

Tabla 33. Coordenadas de color de las emisiones de los compuestos de coordinación heterometálicos.

Compuesto	Coordenadas de color	Color obtenido	CCT (K)
HeteroNCS	(0,354 , 0,321)		4454
Hetero1	(0,338 , 0,300)		5168
Hetero2	(0,326 , 0,313)		5849
Hetero3	(0,284 , 0,289)		9475
Hetero4	(0,298 , 0,323)		7373
Hetero5	(0,301 , 0,295)		7746

El compuesto heterometálico con mayor porcentaje de europio(III), Hetero1, presenta una emisión de un color rosa muy pálido, ya que esta mayor cantidad de europio se refleja en el leve desplazamiento del color hacia la zona del rojo. Por otro lado, el compuesto heterometálico que tiene el mayor porcentaje de terbio(III), Hetero5, presenta una emisión más azulada. Todos los compuestos heterometálicos presentaron emisiones de colores cercanos al blanco, con alguna leve tonalidad rosa o azulada.

De los compuestos estudiados, el compuesto cuya emisión posee el color más cercano al blanco (definido con coordenadas (0,333, 0,333)) corresponde al compuesto heterometálico Hetero2 (Eu^{III}:Tb^{III} 0.4:0.6), cuya emisión se encuentra en las coordenadas (0,326 , 0,313).

Se observa que al combinar la contribución roja de la emisión de europio(III) y verde del terbio(III), sumadas al azul del ligando macrocíclico “L”, se obtienen emisiones de colores muy cercanos al blanco. Esto corrobora la efectividad de la estrategia tricromática de generación de luz blanca.

Los valores de temperatura de color correlacionada (CCT) que presentaron estas emisiones se encuentran entre 4454 K hasta 9475 K. En bibliografía se indica que valores de CCT entre 2700 - 3000 K son considerados cálidos (blancos amarillentos o rojizos), y que valores que se encuentren sobre los 5000 K se definen como fríos (blancos azulados)^[6, 78]. Así, el rango de temperaturas de color que abarcan estos resultados es amplio y comprende desde blancos neutros (Hetero NCS 4454K, Hetero1 5168K, Hetero2 5849K) a fríos (Hetero4 7373K, Hetero5 7746K, Hetero3, 9475K).

4.3.6 Diagramas de Energía

Utilizando el software LUMPAC se calcularon los parámetros de energía de compuestos de europio (ya que este software solo trabaja con el ion Eu^{III}). Así, se pudieron determinar las energías de los estados excitados S_1 y T_1 de los ligandos, las velocidades de transferencia de energía ligandos-metal directa e inversa (W), velocidades de emisión y de decaimiento no radiativo, y la energía de las transiciones electrónicas del centro metálico. Sin embargo, para moléculas complejas el software presenta ciertas limitaciones, por lo que finalmente solo se pudo trabajar con los compuestos Eu/NCS , que presenta una estructura sencilla, y HomoEu1 , que a pesar de ser un dímero, presenta centros de europio(III) equivalentes, lo cual simplificó su análisis.

En la figura 57 se presenta el diagrama de energía del compuesto Eu/NCS construido con los parámetros obtenidos mediante las simulaciones del programa mencionado. En él se puede ver que existen procesos de transferencia de energía desde los niveles S_1 y T_1 de los ligandos, hacia los niveles 5D_4 , 5D_1 y 5D_0 del centro metálico de europio(III).

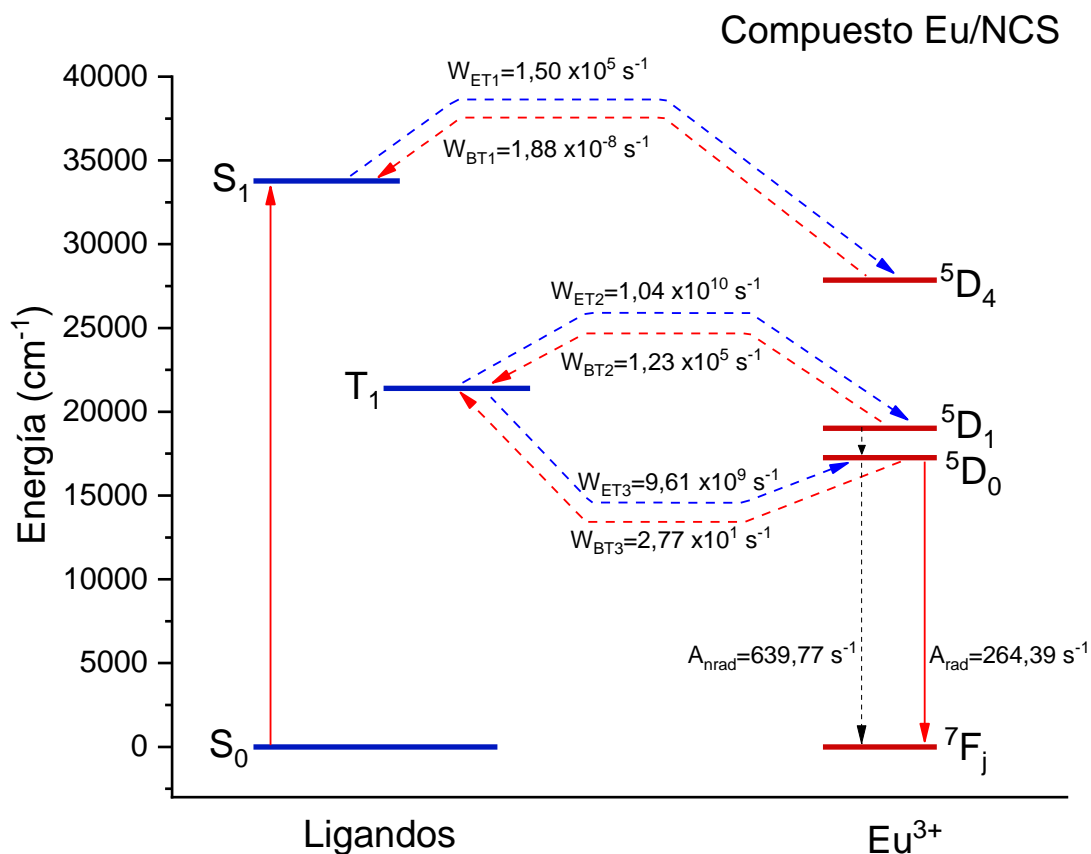


Figura 57. Diagrama de energía del compuesto Eu/NCS .

Los parámetros W_{ET} (ET: energy transfer) corresponden a las velocidades de transferencia de energía directas (Ligandos-Metal), y W_{BT} (BT: Back-energy transfer) corresponden a las velocidades de transferencia de energía inversas (Metal-Ligandos).

Se puede observar que, para este compuesto, en el intercambio de energía $S_1-^5D_4$ la transferencia de energía directa (Ligandos-Metal) está más favorecida que la inversa, ya que la directa presenta un W_{ET} de $1,5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, mientras que, para la transferencia de carga inversa, W_{BT} es de $1,88 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$. Lo mismo ocurre en el caso de las transferencias de energía $T_1-^5D_1$ y $T_1-^5D_0$, ya que en ambos casos la transferencia directa tiene una velocidad mucho mayor que la indirecta. Esto indica que la energía es transferida desde los ligandos hacia el centro de europio(III), como indica el denominado “efecto antena”, sensibilizando el centro metálico para que éste pueda presentar emisión.

Al analizar el diagrama, se puede notar que la velocidad de transferencia de energía que ocurren desde el estado T_1 de los ligandos es mayor que las de S_1 , lo cual indica que la transferencia de energía ligandos-metal ocurre principalmente desde el estado triplete T_1 . La velocidad de emisión radiativa (A_{rad}) es menor que la no radiativa (A_{nrad}), lo que indica que la fracción de energía que el centro metálico libera por procesos no radiativos es mayor que la fracción que emite como luz visible.

En la tabla 34 se presentan las energías de las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=1-4$) para el europio(III) y los valores de energía de los estados excitados de los ligandos, calculados con la ayuda del software mencionado.

Tabla 34. Valores de energía de las transiciones del centro de europio(III) y de los estados excitados de los ligandos del compuesto Eu/NCS.

Transición	Energía (cm⁻¹)
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	16856
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	16148
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	15356
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	14318
Estado	Energía (cm⁻¹)
Singlete S_1	33780
Triplete T_1	21394

La figura 58 presenta el diagrama de energía construido para el compuesto dinuclear homometálico HomoEu1. En éste se puede ver los mismos procesos de transferencia de energía que se vieron en Eu/NCS, desde los niveles S_1 y T_1 de los ligandos, hacia los niveles 5D_4 , 5D_1 y 5D_0 del centro metálico de europio(III).

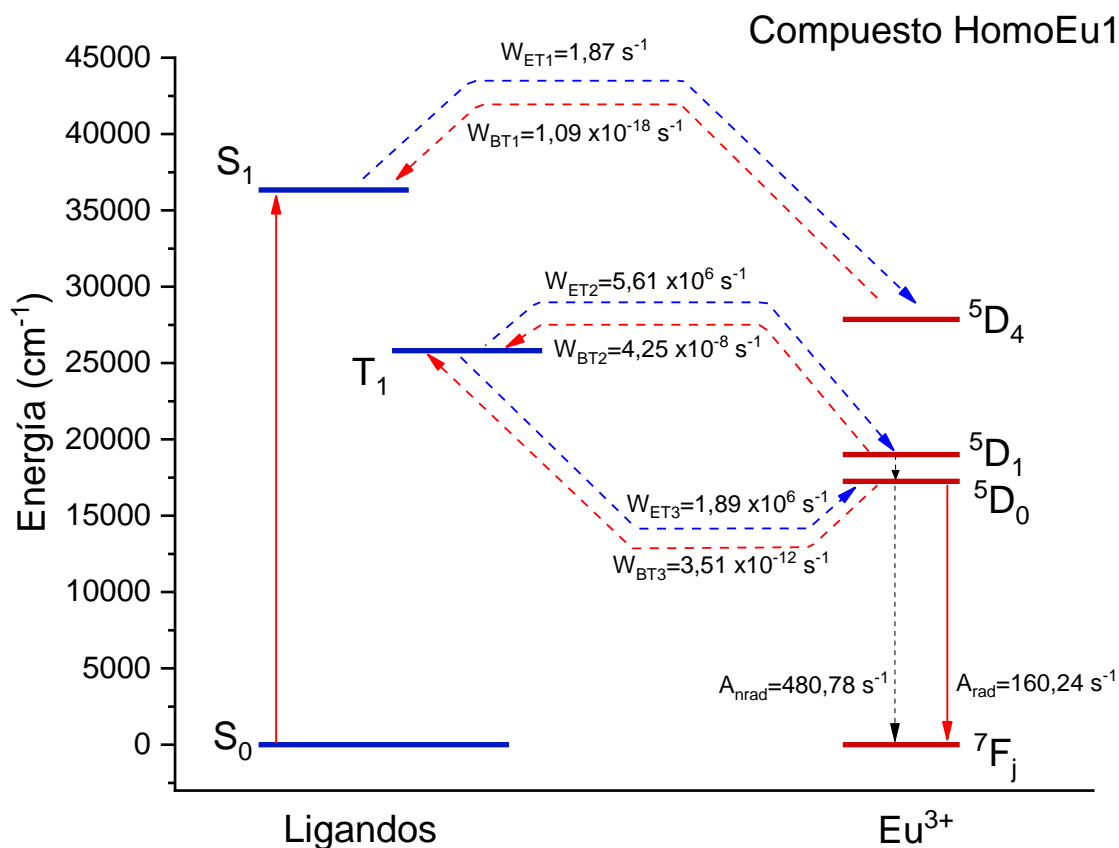


Figura 58. Diagrama de energía del compuesto homometálico HomoEu1.

En el compuesto HomoEu1 las transferencias de energía directas e inversas presentan valores menores que las presentadas por Eu/NCS.

Nuevamente, las velocidades de transferencia de energía ligando-metal son mayores que las metal-ligando, lo que indica que la transferencia de energía ocurre desde los ligandos hacia el ion metálico, y que así se logra su sensibilización.

Las velocidades de transferencia de energía desde el estado T_1 de los ligandos hacia el centro metálico de europio(III) presentan valores mayores que la que ocurre desde S_1 , por lo que para el caso de este compuesto el proceso de sensibilización ocurre principalmente desde el estado triplete T_1 .

Nuevamente, la velocidad de emisión no radiativa (A_{nrad}) es mayor que la radiativa (A_{rad}), lo que indica que la desactivación del ion es en mayor parte por procesos no radiativos, y una porción más pequeña de la energía es emitida como luz visible.

En la tabla 35 se presentan las energías de las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=1-4$) del centro de europio(III), y se detallan los valores de energía de los estados excitados de los ligandos.

Tabla 35. Valores de energía de las transiciones del centro de europio(III) y de los estados excitados de los ligandos del compuesto HomoEu1.

Transición	Energía (cm⁻¹)
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	16862
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	16150
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	-
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	14408
Estado	Energía (cm⁻¹)
Singlete S ₁	36340
Triplete T ₁	25806

En ambos casos las velocidades de transferencia de energía directas fueron mayores que las inversas, corroborando que los centros metálicos de europio(III) fueron sensibilizados por el conjunto de ligandos presentes en los compuestos estudiados. Además, los cálculos indicaron que el proceso de transferencia de energía que presentó mayor velocidad es el que ocurre desde el nivel T₁ de los ligandos hacia el nivel 5D_1 de los centros de europio(III). Finalmente, en ambos compuestos el proceso de desactivación no radiativa (A_{nrad}) presentó velocidades mayores que la radiativa (A_{rad}), indicando que gran parte de la energía absorbida por los centros metálicos no llega a emitirse como luz visible.

5. Conclusiones

La “*template reaction*” fue un método efectivo para la síntesis de complejos en los que el ligando macrocíclico hexadentado coordinó a los centros metálicos a modo de “cinturón”, y dejó las posiciones axiales disponibles para ser ocupadas por los contraiones de partida.

Los dos complejos precursores con ligandos nitrato no resultaron estructuralmente equivalentes entre sí como se esperaba: el compuesto Eu/NO₃ obtenido corresponde a un dímero con centros de europio(III) decacoordinados no equivalentes, mientras que Tb/NO₃ corresponde a un monómero con centro decacoordinado.

Las especies Eu/NCS y Tb/NCS sí presentan equivalencia estructural, siendo ambos monómeros con su centro metálico nonacoordinado.

El ligando puente escogido, 1,4-bencenodicarboxilato (BDC), permitió conectar entre sí los compuestos precursores al desplazar sus ligandos axiales, lo cual fue corroborado mediante espectroscopia infrarroja y difracción de rayos-X de monocristal. De este modo fue posible sintetizar compuestos de coordinación homometálicos y heterometálicos, basados en la combinación de los complejos precursores. Sin embargo, el ligando BDC no fue el adecuado para cumplir el objetivo de obtener compuestos de coordinación extendidos, ya que su rigidez no permitió conectar más de dos complejos precursores entre sí, generando dímeros en vez de estructuras extendidas 1D.

Mediante análisis termogravimétrico se corroboró que todos los compuestos de coordinación sintetizados presentaron estabilidad térmica hasta al menos 200°C.

Los ligandos utilizados presentaron la capacidad de sensibilizar a los centros metálicos de europio(III) y terbio(III), lo cual se evidencia en los espectros de emisión, en los cuales se identifican las señales de las transiciones electrónicas de estos centros metálicos.

El máximo rendimiento cuántico de luminiscencia interno (Φ_{int}) obtenido fue de 4,8% para compuestos de Eu^{III}, de 1,8% para compuestos de Tb^{III}, y de 3,5% para compuestos heterometálicos, por lo que la emisión de los compuestos puede ser considerada como poco eficiente. Los resultados indicaron que la presencia del ligando puente provocó una disminución del rendimiento cuántico de luminiscencia en todos los casos estudiados.

Todos los compuestos heterometálicos estudiados presentaron emisiones de colores cercanos al blanco, lo cual corrobora la hipótesis de que, en compuestos de coordinación de este tipo, la combinación de centros metálicos de europio(III) y terbio(III) en las

proporciones adecuadas y en presencia de un ligando con emisión en el rango UV-azul, permite obtener emisiones de radiación de color blanco.

De las 6 combinaciones estudiadas, el compuesto heterometálico con proporción $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ de 0,4/0,6 (compuesto Hetero2) fue el que presentó la emisión más cercana al “blanco ideal” (CIE 0,333, 0,333). Su emisión se encuentra en las coordenadas (CIE 0,326, 0,313), y presentó una temperatura de color correlacionada (TCC) de 5849 K, definiéndose como un color blanco neutro.

En general, a partir de los resultados obtenidos se puede concluir que es viable la generación de luz blanca mediante estrategia tricromática, utilizando centros metálicos de europio(III) y terbio(III) como emisores rojo y verde respectivamente, con ligandos que presenten emisión UV-azul. Sin embargo, es importante revisar aspectos relacionados a los ligandos utilizados, e intentar mejorar el rendimiento cuántico de luminiscencia antes de considerar su aplicación como materiales luminiscentes.

6. Bibliografía

1. Nardelli, A., Deuschle, E., de Azevedo, L. D., Pessoa, J. L. N., & Ghisi, E. (2017). *Assessment of Light Emitting Diodes technology for general lighting: A critical review. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 75, 368-379.
2. Shang, M., Li, C., & Lin, J. (2014). *How to produce white light in a single-phase host?. Chemical Society Reviews*, 43(5), 1372-1386.
3. Hussain, N., Ayoub, I., Mushtaq, U., Sehgal, R., Rubab, S., Sehgal, R., ... & Kumar, V. (2022). *Introduction to phosphors and luminescence. Rare-Earth-activated Phosphors, Elsevier*, 3-41.
4. Leng, J., Li, H., Chen, P., Sun, W., Gao, T., & Yan, P. (2014). *Aggregation-induced white-light emission from the triple-stranded dinuclear Sm (III) complex. Dalton Transactions*, 43(32), 12228-12235.
5. Aubouy, L., de la Varga, M., Bautista, L., Briz, A., de la Fuente, M., García, O., ... & Parra, J. (2006). *Europio: Naturaleza, luminiscencia y aplicaciones. Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 4, 40-45.
6. SeethaLekshmi, S.; Ramya, A.; Reddy, M.; Varughese, S., (2017) *Lanthanide complex-derived white-light emitting solids: A survey on design strategies, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 33, 109-131.
7. Cui, Y., Yue, Y., Qian, G., & Chen, B. (2012). *Luminescent functional metal-organic frameworks. Chemical reviews*, 112(2), 1126-1162.
8. Li, Y., Li, Q., Meng, S., Qin, Y., Cheng, D., Gu, H., ... & Tan, J. (2023). *Ultrabroadband, white light emission from carbon dot-based materials with hybrid fluorescence/phosphorescence for single component white light-emitting diodes. Chinese Chemical Letters*, 34(5), 107794.
9. Lee, J. H., Chen, C. H., Lee, P. H., Lin, H. Y., Leung, M. K., Chiu, T. L., & Lin, C. F. (2019). *Blue organic light-emitting diodes: current status, challenges, and future outlook. Journal of Materials Chemistry C*, 7(20), 5874-5888.
10. Bünzli, J. C. G. (2014). *Lanthanide coordination chemistry: from old concepts to coordination polymers. Journal of Coordination Chemistry*, 67(23-24), 3706-3733.
11. Fuentealba, P., Villagra, D., Gil, Y., Aguilar-Bolados, H., Costa de Santana, R., Gasparotto, G., ... & Spodine, E. (2021). *Thermal dependence of the luminescent properties of mononuclear Tb(III) macrocyclic complexes. European Journal of Inorganic Chemistry*, 2021(44), 4543-4551.
12. Yan, B. (2017). *Photofunctional rare earth hybrid materials. Singapore: Springer*, 251.
13. de Bettencourt-Dias, A. (Ed.). (2014). *Luminescence of lanthanide ions in coordination compounds and nanomaterials. John Wiley & Sons*.
14. Chi, S., Xu, Y., Xie, B., & Gao, T. (2022). *Luminescence of Zn-Yb dinuclear Schiff base complex: Enhanced NIR emission by modification with larger conjugated light-harvesting moieties. Journal of Molecular Structure*, 1260, 132715.
15. Binnemans, K. (2009). *Lanthanide-based luminescent hybrid materials. Chemical reviews*, 109(9), 4283-4374.
16. Richardson, F. S. (1982). *Terbium (III) and europium (III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems. Chemical Reviews*, 82(5), 541-552.
17. Knyazev, A., Karyakin, M., & Galyametdinov, Y. (2019, October). *Photostable anisometric lanthanide complexes as promising materials for optical applications. Photonics, MDPI*. 6(4), 110.
18. Bünzli, J. C., & Eliseeva, S. V. (2013). *Photophysics of lanthanoid coordination compounds*.

19. Binnemans, K. (2015). *Interpretation of europium (III) spectra*. *Coordination Chemistry Reviews*, 295, 1-45.
20. Li, L., Li, R., Zi, W., & Gan, S. (2015). *Hydrothermal synthesis and luminescent properties of color-tunable Dy³⁺ doped and Eu³⁺/Tb³⁺ co-doped M₂MoO₄ (M= Ca, Sr, Ba) phosphors*. *Physica B: Condensed Matter*, 458, 8-17.
21. Bünzli, J. C. G. (2016). *Lanthanide luminescence: from a mystery to rationalization, understanding, and applications*. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, 50, 141-176.
22. Bui, A. T., Grichine, A., Duperray, A., Lidon, P., Riobé, F., Andraud, C., & Maury, O. (2017). *Terbium (III) luminescent complexes as millisecond-scale viscosity probes for lifetime imaging*. *Journal of the American Chemical Society*, 139(23), 7693-7696.
23. Weissman, S. I. (1942). *Intramolecular Energy Transfer the Fluorescence of Complexes of Europium*. *The Journal of Chemical Physics*, 10(4), 214-217.
24. Flores, J. M., Romero, I. E., & Romero, H. (2022) ¿Cómo se origina la luminiscencia? *Ciencia UANL*, 115.
25. Bünzli, J. C. G. (2017). *Rising stars in science and technology: Luminescent lanthanide materials*. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017(44), 5058-5063.
26. Kleinerman, M. (1969). *Energy Migration in Lanthanide Chelates*. *The Journal of Chemical Physics*, 51(6), 2370-2381.
27. Yu, L., Feng, L., Xiong, L., Li, S., Xu, Q., Pan, X., & Xiao, Y. (2021). *Rational design of dual-emission lanthanide metal-organic framework for visual alkaline phosphatase activity assay*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(10), 11646-11656.
28. Zhang, J., Li, H., Chen, P., Sun, W., Gao, T., & Yan, P. (2015). *A new strategy for achieving white-light emission of lanthanide complexes: effective control of energy transfer from blue-emissive fluorophore to Eu (III) centers*. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(8), 1799-1806.
29. Xia, T., Shao, Z., Yan, X., Liu, M., Yu, L., Wan, Y., & Zhao, D. (2021). *Tailoring the triplet level of isomorphous Eu/Tb mixed MOFs for sensitive temperature sensing*. *Chemical Communications*, 57(25), 3143-3146.
30. Sarwar, A., Saharin, S. M., Bahron, H., & Alias, Y. (2020). *Synthesis, structures, luminescence, and thermal stability of Visible/NIR emitting binuclear azomethine-Zn (II) complexes*. *Journal of Luminescence*, 223, 117227.
31. Dong, Y. B., Jin, G. X., Smith, M. D., Huang, R. Q., Tang, B., & zur Loye, H. C. (2002). *[Ag₂(C₃₃H₂₆N₂O₂)(H₂O)₂(SO₃CF₃)₂]_{0.5}C₆H₆: A Luminescent Supramolecular Silver (I) Complex Based on Metal-Carbon and Metal-Heteroatom Interactions*. *Inorganic chemistry*, 41(19), 4909-4914.
32. Starynowicz, P., & Lisowski, J. (2015). *Monomeric, dimeric, and polymeric lanthanide (III) complexes of a hexaazamacrocyclic imine derived from 2, 6-diformylpyridine and ethylenediamine*. *Polyhedron*, 85, 232-238.
33. Tulcán Mejía, E. M., Galindo, J. F., & Pérez Figueredo, C. R. (2021). *Síntesis de una base de Schiff a partir de dopamina y cinamaldehído*. *Ciencia en Desarrollo*, 12(2), 119-128.
34. Popoca Morales, W. L., Carranza Téllez, V., Cortés Cerna, J., Trujillo García, P., & Peña Rosas, U. A. (2016). *Síntesis de Iminas*. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*.
35. Borisova, N. E., Reshetova, M. D., & Ustynyuk, Y. A. (2007). *Metal-free methods in the synthesis of macrocyclic Schiff bases*. *Chemical reviews*, 107(1), 46-79.
36. Fuentealba Castro, P. A. (2015). *Intercalación de complejos macrocíclicos de metales de transición y lantánidos en fases laminares MPS3*.

37. Nelson, S. M. (1980). *Developments in the synthesis and coordination chemistry of macrocyclic Schiff base ligands*. *Pure and Applied Chemistry*, 52(11), 2461-2476.
38. Kumar, D. S., & Alexander, V. (1995). *Macrocyclic complexes of lanthanides in identical ligand frameworks part 1. Synthesis of lanthanide (III) and yttrium (III) complexes of an 18-membered dioxatetraaza macrocycle*. *Inorganica chimica acta*, 238(1-2), 63-71.
39. Zhang, J., Zhao, X., Shen, H., Lam, J. W., Zhang, H., & Tang, B. Z. (2022). *White-light emission from organic aggregates: a review*. *Advanced Photonics*, 4(1), 014001-014001.
40. Allison, S. W. (2019). *A brief history of phosphor thermometry*. *Measurement Science and Technology*, 30(7), 072001.
41. Gao, G., Turshatov, A., Howard, I. A., Busko, D., Joseph, R., Hudry, D., & Richards, B. S. (2017). *Up-conversion fluorescent labels for plastic recycling: a review*. *Advanced Sustainable Systems*, 1(5), 1600033.
42. Xie, R. J., & Hirosaki, N. (2007). *Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs—A review*. *Science and technology of Advanced Materials*, 8(7-8), 588.
43. Mukherjee, S., & Thilagar, P. (2014). *Organic white-light emitting materials*. *Dyes and Pigments*, 110, 2-27.
44. Dohner, E. R., Hoke, E. T., & Karunadasa, H. I. (2014). *Self-assembly of broadband white-light emitters*. *Journal of the American Chemical Society*, 136(5), 1718-1721.
45. He, G., Guo, D., He, C., Zhang, X., Zhao, X., & Duan, C. (2009). *A color-tunable europium complex emitting three primary colors and white light*. *Angewandte Chemie*, 121(33), 6248-6251.
46. Cho, J., Park, J. H., Kim, J. K., & Schubert, E. F. (2017). *White light-emitting diodes: history, progress, and future*. *Laser & photonics reviews*, 11(2), 1600147.
47. Phillips, J. M., Coltrin, M. E., Crawford, M. H., Fischer, A. J., Krames, M. R., Mueller-Mach, R., ... & Tsao, J. Y. (2007). *Research challenges to ultra-efficient inorganic solid-state lighting*. *Laser & Photonics Reviews*, 1(4), 307-333.
48. Morente Montserrat, C. (n.d.). *Fundamentos de Iluminación. Curso de iluminación*. <https://grlum.dpe.upc.edu/manual/fundamentosiluminacion-colorimetria.php>
49. Suárez, F. (2015). *Temperatura de color correlacionada de la luz natural: análisis dinámico en espacios interiores*. *Informes de la Construcción*, 67(540): e123.
50. Monteoliva, J. M., Villalba, A. M., & Pattini, A. E. (2015). *Temperatura de color correlacionada de la luz natural: análisis dinámico en espacios interiores*.
51. Duggal, A. R., Shiang, J. J., Heller, C. M., & Foust, D. F. (2002). *Organic light-emitting devices for illumination quality white light*. *Applied physics letters*, 80(19), 3470-3472.
52. De Almeida, A., Santos, B., Paolo, B., & Quicheron, M. (2014). *Solid state lighting review—Potential and challenges in Europe*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 34, 30-48.
53. Cui, Y., Song, T., Yu, J., Yang, Y., Wang, Z., & Qian, G. (2015). *Dye encapsulated metal-organic framework for warm-white led with high color-rendering index*. *Advanced Functional Materials*, 25(30), 4796-4802.
54. Fresta, E. (2020). *Beyond traditional emitters in light-emitting electrochemical cells*.
55. Schubert, E. F., & Kim, J. K. (2005). *Solid-state light sources getting smart*. *Science*, 308(5726), 1274-1278.
56. Li, J., Yan, J., Wen, D., Khan, W. U., Shi, J., Wu, M., ... & Tanner, P. A. (2016). *Advanced red phosphors for white light-emitting diodes*. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(37), 8611-8623.
57. Shur, M. S., & Zukauskas, R. (2005). *Solid-state lighting: toward superior illumination*. *Proceedings of the IEEE*, 93(10), 1691-1703.

58. George, N. C., Denault, K. A., & Seshadri, R. (2013). *Phosphors for solid-state white lighting*. *Annual Review of Materials Research*, 43, 481-501.
59. Ma, M. L., Ji, C., & Zang, S. Q. (2013). *Syntheses, structures, tunable emission, and white light emitting Eu³⁺ and Tb³⁺ doped lanthanide metal-organic framework materials*. *Dalton Transactions*, 42(29), 10579-10586.
60. Liu, Y., Tu, D., Zhu, H., & Chen, X. (2013). *Lanthanide-doped luminescent nanoprobes: controlled synthesis, optical spectroscopy, and bioapplications*. *Chemical Society Reviews*, 42(16), 6924-6958.
61. Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry*. John Wiley & Sons.
62. Villagra, D., Fuentealba, P., Spodine, E., Vega, A., de Santana, R. C., Verdejo, R., ... & Aguilar-Bolados, H. (2021). *Effect of terbium (III) species on the structure and physical properties of polyurethane (TPU)*. *Polymer*, 233, 124209.
63. Fuentealba, P., Villagra, D., Gil, Y., Aguilar-Bolados, H., Costa de Santana, R., Gasparotto, G., ... & Spodine, E. (2021). *Thermal Dependence of the Luminescent Properties of Mononuclear Tb(III) Macrocyclic Complexes*. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2021(44), 4543-4551.
64. Young, J. L., Harris, J. D., Benjamin, J. A., Fitch, J. E., Nogales, D. F., Walker, J. R., & Punnoose, A. (2011). *Synthesis and characterization of chromium-isothiocyanate-4-methylpyridine complexes*. *Inorganica Chimica Acta*, 377(1), 14-19.
65. Lou, X., Hu, H., Li, C., Hu, X., Li, T., Shen, M., ... & Hu, B. (2016). *Capacity control of ferric coordination polymers by zinc nitrate for lithium-ion batteries*. *RSC advances*, 6(89), 86126-86130.
66. Morales, A. E., Mora, E. S., & Pal, U. (2007). *Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures*. *Revista mexicana de física*, 53(5), 18-22.
67. Wang, J., Song, M., & Seo, H. J. (2020). *Luminescence and energy transfer in BaY₂(MoO₄)₄: Tb³⁺, Eu³⁺ phosphors and bifunctional applications in thermometry and light emitting diodes*. *Journal of Luminescence*, 222, 117185.
68. Ala-Kleme, T., Latva, M., & Haapakka, K. (2000). *Study on the radiative 5D₄ → 7F_j relaxation dynamics of Tb (III) in electrochemically excited self-assembled dimeric heterodinuclear Tb (III)-Ln (III)' chelates*. *Analytica chimica acta*, 403(1-2), 161-171.
69. Görrler-Walrand, C., & Binnemans, K. (1998). *Spectral intensities of ff transitions*. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, 25, 101-264.
70. Cui, Y., Zhu, F., Chen, B., & Qian, G. (2015). *Metal-organic frameworks for luminescence thermometry*. *Chemical Communications*, 51(35), 7420-7431.
71. Feist, J. P., & Heyes, A. L. (2000). *Europium-doped yttria-stabilized zirconia for high-temperature phosphor thermometry*. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 214(1), 7-12.
72. Carlotto, A., Babetto, L., Carlotto, S., Miozzi, M., Seraglia, R., Casarin, M., ... & Armelao, L. (2020). *Luminescent Thermometers: From a Library of Europium (III) β-Diketonates to a General Model for Predicting the Thermometric Behaviour of Europium-Based Coordination Systems*. *ChemPhotoChem*, 4(9), 674-684.
73. Wrighton, M. S., Ginley, D. S., & Morse, D. L. (1974). *Technique for the determination of absolute emission quantum yields of powdered samples*. *The Journal of Physical Chemistry*, 78(22), 2229-2233.
74. Manzur, J., Poblete, C., Morales, J., De Santana, R. C., Queiroz Maia, L. J., Vega, A., ... & Spodine, E. (2020). *Enhancement of Terbium (III)-centered luminescence by tuning the triplet energy level of substituted pyridylamino-4-R-phenoxy tripodal ligands*. *Inorganic Chemistry*, 59(8), 5447-5455.

75. Lima, P. P., Paz, F. A. A., Brites, C. D. S., Quirino, W. G., Legnani, C., e Silva, M. C., ... & Carlos, L. D. (2014). *White OLED based on a temperature sensitive Eu³⁺/Tb³⁺ β -diketonate complex*. *Organic Electronics*, 15(3), 798-808.
76. Gontcharenko, V. E., Kiskin, M. A., Dolzhenko, V. D., Korshunov, V. M., Taydakov, I. V., & Belousov, Y. A. (2021). *Mono-and mixed metal complexes of Eu³⁺, Gd³⁺, and Tb³⁺ with a diketone, bearing pyrazole moiety and CHF₂-group: Structure, color tuning, and kinetics of energy transfer between lanthanide ions*. *Molecules*, 26(9), 2655.
77. McCamy, C. S. (1992). *Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates*. *Color Research & Application*, 17(2), 142-144.
78. Durmus, D. (2022). *Correlated color temperature: Use and limitations*. *Lighting Research & Technology*, 54(4), 363-375.

7. Material suplementario

- **Compuestos homometálicos de europio(III) obtenidos de la optimización de la proporción de síntesis de los compuestos de coordinación con ligando puente.**

Tabla S 1. Compuestos homometálicos de europio(III) y sus proporciones (centro metálico/ligando puente).

Nombre compuesto	Tipo
HomoEu1	Eu/NO ₃ /BDC (1/1)
HomoEu2	Eu/NO ₃ /BDC (0.5/1)
HomoEu3	Eu/NO ₃ /BDC (0.25/1)
HomoEu4	Eu/NO ₃ /BDC (0.125/1)
HomoEuNCS	Eu/NCS/BDC (0.25/1)

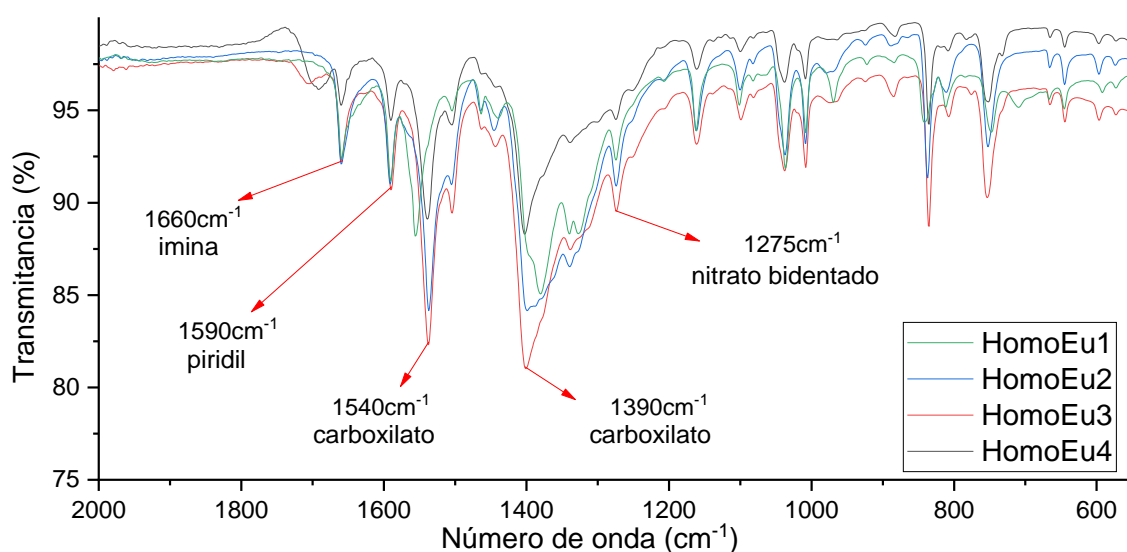


Figura S 1. Espectros FTIR-ATR de los compuestos homometálicos de europio(III) con distintas proporciones centro metálico/ligando puente.

Al comparar los espectros de compuestos de coordinación homometálicos, Homo1 al Homo4, en los que sólo varía la proporción entre centro metálico y ligando puente, se observa que en todos los casos se mantienen las señales del ligando macrocíclico, puente y axial, pero los espectros presentan una pequeña variación: el compuesto HomoEu3 y HomoEu4 presentan una pequeña señal en 1703 cm⁻¹, que no aparece en los espectros de HomoEu1 y HomoEu2, la cual puede atribuirse al grupo carboxilato no coordinado, en vista de precisamente en estos dos compuestos la proporción de centros metálicos es mucho menor que la de ligando puente añadido.

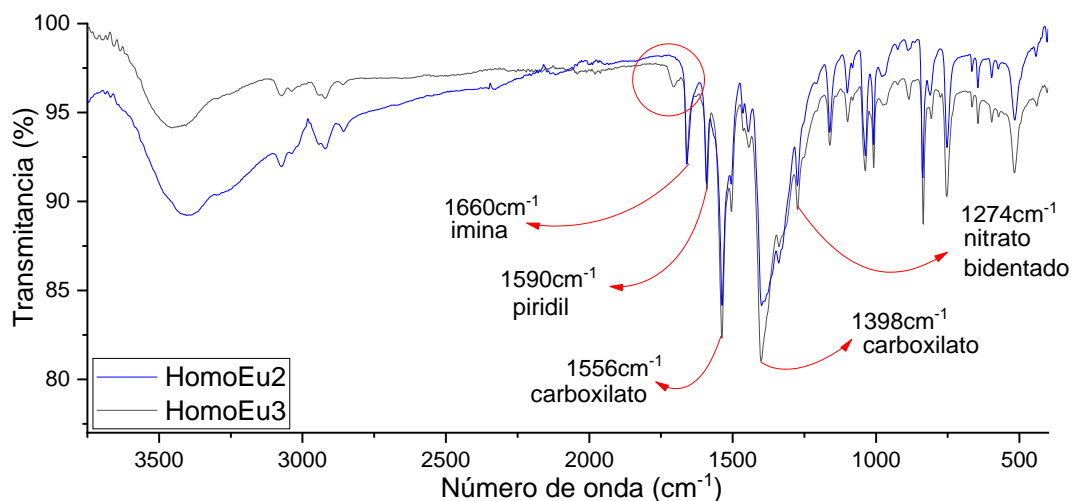


Figura S 2. Espectro FTIR-ATR de los compuestos homometálicos de europio(III) HomoEu2 y HomoEu3. La superposición de estos espectros permite distinguir la señal de 1703 cm⁻¹ mencionada.

• **Compuestos de coordinación heterometálicos**

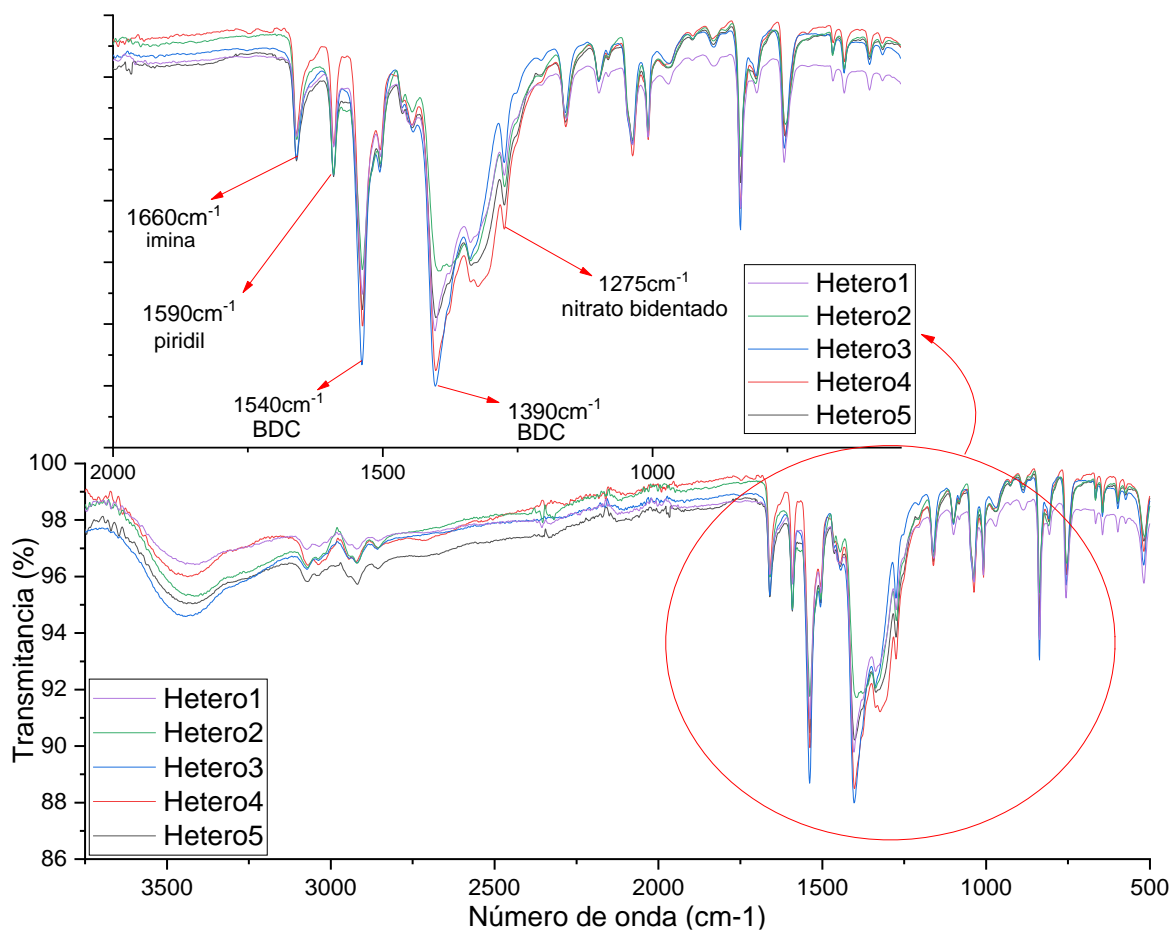


Figura S 3. Espectros FTIR-ATR de los compuestos heterometálicos Hetero1 a Hetero5.

- Detalle de parámetros cristalográficos, distancias y ángulos de enlace de los compuestos estudiados mediante difracción de rayos-X de monocristal.

Compuesto Eu/NO₃

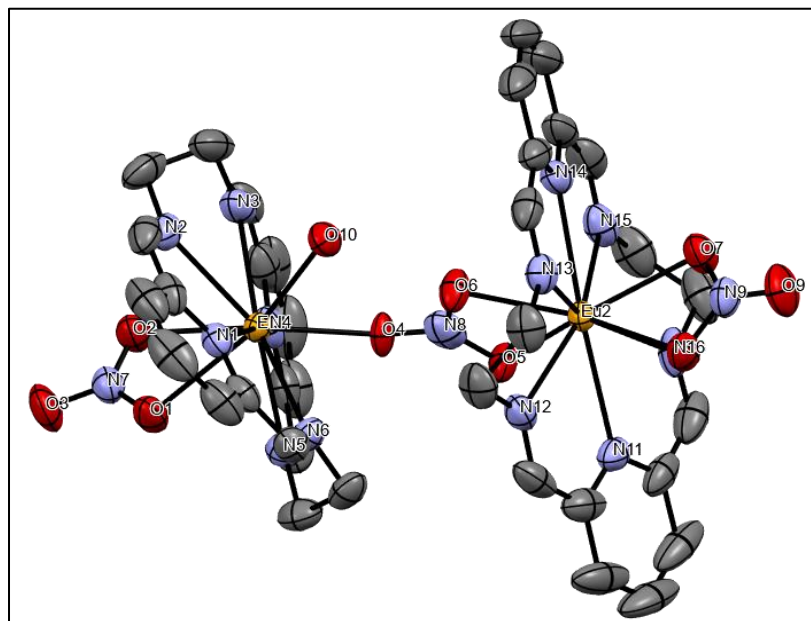


Tabla S 2. Detalles experimentales, Eu/NO₃.

Datos del cristal	
Fórmula química	C ₃₆ H ₃₆ Eu ₂ N ₁₅ O ₁₀
<i>M_r</i>	1384.78
Sistema cristalino, grupo especial	?, ?
Temperatura (K)	296
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	12.4179 (13), 13.2004 (14), 15.8414 (17)
α , β , γ (°)	87.029 (3), 85.151 (3), 65.310 (3)
<i>V</i> (Å ³)	2350.5 (4)
<i>Z</i>	2
Tipo de radiación	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	17.76
Tamaño de cristal (mm)	××
Recopilación de datos	
Difractómetro	?
Corrección de absorción	–
Nro. de reflexiones medidas, independientes y observadas [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	27957, 14215, 8744
<i>R</i> _{int}	0.049
(<i>sin</i> θ/λ) _{máx} (Å ⁻¹)	0.725

Refinamiento	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.082, 0.302, 1.07
Nro. de reflexiones	14215
Nro. de parámetros	568
Tratamiento átomo de H	Átomos de H tratados mediante mezcla de refinamiento independiente y restringido
	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1737P)^2 + 18.0255P]$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$\Delta_{\text{máx}}, \Delta_{\text{mín}}$ (e Å ⁻³)	7.20, -1.02

Programas: *SHELXS97* (Sheldrick, 1990), *SHELXL97* (Sheldrick, 1997).

Detalles Computacionales:

Programa(s) usados para resolver la estructura: *SHELXS97* (Sheldrick, 1990); programa(s) usados para refinar la estructura: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997).

Tabla S 3. Datos del cristal, Eu/NO₃.

C ₃₆ H ₃₆ Eu ₂ N ₁₅ O ₁₀	$V = 2350.5$ (4) Å ³
$M_r = 1384.78$	$Z = 2$
$a = 12.4179$ (13) Å	$F(000) = 2295$
$b = 13.2004$ (14) Å	$D_x = 3.719$ Mg m ⁻³
$c = 15.8414$ (17) Å	Radiación Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å
$\alpha = 87.029$ (3)°	$\mu = 17.76$ mm ⁻¹
$\beta = 85.151$ (3)°	$T = 296$ K
$\gamma = 65.310$ (3)°	

Tabla S 4. Recopilación de datos, Eu/NO₃.

Fuente de radiación: tubo sellado de enfoque fino	$R_{\text{int}} = 0.049$
Monocromador de grafito	$\theta_{\text{máx}} = 31.0^\circ$, $\theta_{\text{mín}} = 1.3^\circ$
27957 reflexiones medidas	$h = -17 \rightarrow 17$
14215 reflexiones independientes	$k = -18 \rightarrow 19$
8744 reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	$l = -22 \rightarrow 22$

Tabla S 5. Refinamiento, Eu/NO₃.

Refinamiento en F^2	Ubicación del sitio del átomo primario: métodos directos de estructura invariantes
Matriz de mínimos cuadrados: completa	Ubicación del sitio del átomo secundario: diferencia de mapa de Fourier
$R [F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.082$	Ubicación del sitio de H: inferida de sitios vecinos
$wR(F^2) = 0.302$	Átomos de H tratados mediante mezcla de refinamiento independiente y restringido
$S = 1.07$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1737P)^2 + 18.0255P]$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
14215 reflexiones	$(\Delta/\sigma)_{\text{máx}} < 0.001$
568 parámetros	$\Delta_{\text{máx}} = 7.20$ e Å ⁻³
0 restricciones	$\Delta_{\text{mín}} = -1.02$ e Å ⁻³

Tabla S 6. Distancias de enlace compuesto Eu/NO₃.

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Eu1-N1	2,662(4)	Eu1-O2	2,521(6)	Eu2-N14	2.646(5)
Eu1-N2	2,647(6)	Eu1-O3	4,177(7)	Eu2-N15	2.592(5)
Eu1-N3	2,613(5)	Eu1-O4	2,352(5)	Eu2-N16	2.616(7)
Eu1-N4	2,655(5)	Eu1-O10	2,431(5)	Eu2-O4	4.080(5)
Eu1-N5	2,648(5)	Eu2-N8	2.803(8)	Eu2-O5	2.411(5)
Eu1-N6	2,606(4)	Eu2-N9	2.952(7)	Eu2-O6	2.357(6)
Eu1-N7	2,953(7)	Eu2-N11	2.653(5)	Eu2-O7	2.506(6)
Eu1-N8	3,407(8)	Eu2-N12	2.609(4)	Eu2-O8	2.519(5)
Eu1-O1	2,540(5)	Eu2-N13	2.601(5)	Eu2-O9	4.137(8)

Tabla S 7. Ángulos de enlace compuesto Eu/NO₃.

Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)
O1-Eu1-O2	49.8(2)	N1-Eu1-N2	60.5(2)	O6-Eu2-N15	86.0(2)
O1-Eu1-O4	137.2(2)	N1-Eu1-N3	121.1(2)	O6-Eu2-N16	127.4(2)
O1-Eu1-O10	137.6(2)	N1-Eu1-N4	167.9(2)	O7-Eu2-O8	50.4(2)
O1-Eu1-N1	67.1(2)	N1-Eu1-N5	115.4(2)	O7-Eu2-N11	106.3(2)
O1-Eu1-N2	83.9(2)	N1-Eu1-N6	60.8(2)	O7-Eu2-N12	124.3(2)
O1-Eu1-N3	120.3(2)	N2-Eu1-N3	62.6(2)	O7-Eu2-N13	85.3(2)
O1-Eu1-N4	101.3(2)	N2-Eu1-N4	116.8(2)	O7-Eu2-N14	70.4(2)
O1-Eu1-N5	69.8(2)	N2-Eu1-N5	151.6(2)	O7-Eu2-N15	74.4(2)
O1-Eu1-N6	73.4(2)	N2-Eu1-N6	121.2(2)	O7-Eu2-N16	72.9(2)
O2-Eu1-O4	137.3(2)	N3-Eu1-N4	61.0(2)	O8-Eu2-N11	70.4(2)
O2-Eu1-O10	136.5(2)	N3-Eu1-N5	121.6(2)	O8-Eu2-N12	76.0(2)
O2-Eu1-N1	101.0(2)	N3-Eu1-N6	166.1(2)	O8-Eu2-N13	73.2(2)
O2-Eu1-N2	69.8(2)	N4-Eu1-N5	60.7(2)	O8-Eu2-N14	106.2(2)
O2-Eu1-N3	72.0(2)	N4-Eu1-N6	120.5(2)	O8-Eu2-N15	122.6(2)
O2-Eu1-N4	67.7(2)	N5-Eu1-N6	62.3(2)	O8-Eu2-N16	84.9(2)
O2-Eu1-N5	84.6(2)	O5-Eu2-O6	54.9(2)	N11-Eu2-N12	60.9(2)
O2-Eu1-N6	121.8(2)	O5-Eu2-O7	145.0(2)	N11-Eu2-N13	118.2(2)
O4-Eu1-O10	72.2(2)	O5-Eu2-O8	142.4(2)	N11-Eu2-N14	176.5(2)
O4-Eu1-N1	120.5(2)	O5-Eu2-N11	71.9(2)	N11-Eu2-N15	119.7(2)
O4-Eu1-N2	138.2(2)	O5-Eu2-N12	86.4(2)	N11-Eu2-N16	60.8(2)
O4-Eu1-N3	92.8(2)	O5-Eu2-N13	127.3(2)	N12-Eu2-N13	62.9(2)
O4-Eu1-N4	70.0(2)	O5-Eu2-N14	111.4(2)	N12-Eu2-N14	119.8(2)
O4-Eu1-N5	69.7(2)	O5-Eu2-N15	76.8(2)	N12-Eu2-N15	161.2(2)
O4-Eu1-N6	75.9(2)	O5-Eu2-16	76.4(2)	N12-Eu2-N16	121.8(2)
O10-Eu1-N1	71.2(2)	O6-Eu2-O7	140.3(2)	N13-Eu2-N14	60.9(2)
O10-Eu1-N2	69.5(2)	O6-Eu2-O8	146.1(2)	N13-Eu2-N15	121.8(2)
O10-Eu1-N3	76.3(2)	O6-Eu2-N11	113.4(2)	N13-Eu2-N16	156.0(2)
O10-Eu1-N4	119.9(2)	O6-Eu2-N12	77.5(2)	N14-Eu2-N15	60.9(2)
O10-Eu1-N5	138.2(2)	O6-Eu2-N13	76.1(2)	N14-Eu2-N16	118.3(2)
O10-Eu1-N6	92.5(2)	O6-Eu2-N14	69.9(2)	N15-Eu2-N16	62.5(2)

Compuesto Tb/NO₃

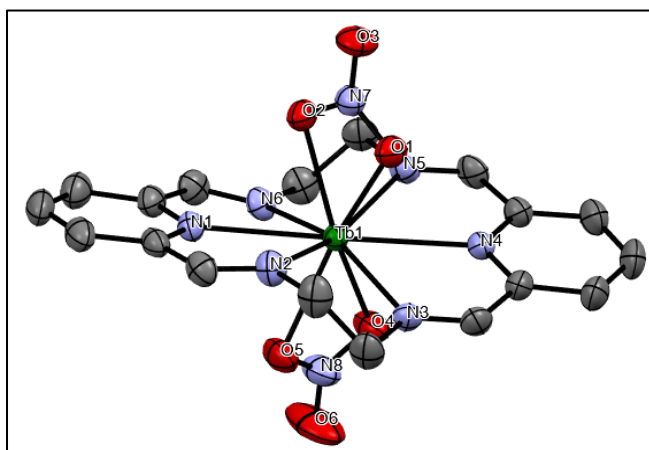


Tabla S 8. Detalles experimentales, Tb/NO₃.

Datos del cristal	
Fórmula química	C ₁₈ H ₁₈ N ₈ O ₆ Tb·NO ₃ [+solvente]
<i>M_r</i>	663.34
Sistema cristalino, grupo especial	Triclinico, <i>P</i> ⁻ 1
Temperatura (K)	296
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	8.743 (3), 9.359 (3), 15.389 (5)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> (°)	96.233 (3), 104.038 (3), 95.205 (3)
<i>V</i> (Å ³)	1205.4 (6)
<i>Z</i>	2
Tipo de radiación	Mo <i>K</i> α
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	3.01
Tamaño de cristal (mm)	0.15 × 0.07 × 0.05
Recopilación de datos	
Difractómetro	Detector de área CCD
Corrección de absorción	Empírica (usando medidas de intensidad) <i>SADABS</i> (Bruker, 2012)
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	0.582, 0.746
Nro. de reflexiones medidas, independientes y observadas [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	22968, 4713, 4209
<i>R_{int}</i>	0.045
(sin θ/λ) _{máx} (Å ⁻¹)	0.617
Refinamiento	
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.022, 0.051, 1.02
Nro. de reflexiones	4713
Nro. de parámetros	334
Tratamiento átomo de H	Parámetros de átomo de H restringidos
Δ _{máx} , Δ _{mín} (e Å ⁻³)	0.54, -0.37

Programas: Bruker *SMART*, Bruker *SAINT*, Bruker *SHELXTL*, *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014).

Tabla S 9. Geometría de enlace de Hidrógeno (Å, °), Tb/NO₃.

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C18—H18...O8 ⁱ	0.93	2.48	3.276 (4)	144
C16—H16A...O3 ⁱⁱ	0.97	2.57	3.251 (4)	127
C11—H11...O8	0.93	2.60	3.440 (5)	151
C11—H11...O2 ⁱⁱⁱ	0.93	2.53	3.112 (4)	121
C9—H9A...O7	0.93	2.41	3.321 (4)	168
C8—H8A...O6 ^{iv}	0.97	2.42	3.291 (5)	149
C6—H6...O9 ^v	0.93	2.65	3.439 (4)	143
C6—H6...O7 ^v	0.93	2.54	3.391 (5)	152
C4—H4...O9 ^v	0.93	2.67	3.447 (5)	142

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

Detalles Computacionales:

Recopilación de datos: *Bruker SMART*; refinamiento de celda: *Bruker SMART*; reducción de datos: *Bruker SAINT*; programa(s) usados para resolver la estructura: *Bruker SHELXTL*; programa(s) usados para refinar la estructura: *SHELXL2014/7* (*Sheldrick, 2014*); gráficos moleculares: *Bruker SHELXTL*; software usado para preparar material para publicación: *Bruker SHELXTL*.

Tabla S 10. Datos del cristal, Tb/NO₃.

C ₁₈ H ₁₈ N ₆ O ₆ Tb·NO ₃ [+solvente]	Z = 2
$M_r = 663.34$	$F(000) = 672$
Triclínica, $P\bar{1}$	$D_x = 1.877 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 8.743 (3) \text{ \AA}$	Radiación Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 9.359 (3) \text{ \AA}$	Parámetros de celda de 8495 reflexiones
$c = 15.389 (5) \text{ \AA}$	$\theta = 2.4\text{--}25.9^\circ$
$\alpha = 96.233 (3)^\circ$	$\mu = 3.01 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 104.038 (3)^\circ$	$T = 296 \text{ K}$
$\gamma = 95.205 (3)^\circ$	Plato, incoloro
$V = 1205.4 (6) \text{ \AA}^3$	$0.15 \times 0.07 \times 0.05 \text{ mm}$

Tabla S 11. Recopilación de datos, Tb/NO₃.

Difractómetro detector de área CCD	4209 reflexiones con $I > 2 \sigma(I)$
Fuente de radiación: tubo sellado	$R_{\text{int}} = 0.045$
Escaneos ϕ y ω	$\theta_{\text{máx}} = 26.0^\circ$, $\theta_{\text{mín}} = 2.4^\circ$
Corrección de absorción: empírica (usando medidas de intensidad) <i>SADABS</i> (<i>Bruker, 2012</i>)	$h = -10 \rightarrow 10$
$T_{\text{mín}} = 0.582$, $T_{\text{máx}} = 0.746$	$k = -11 \rightarrow 11$
22968 reflexiones medidas	$l = -18 \rightarrow 18$
4713 reflexiones independientes	

Tabla S 12. Refinamiento, Tb/NO₃.

Refinamiento en F^2	Ubicación del sitio del átomo primario: métodos directos de estructura invariantes
Matriz de mínimos cuadrados: completa	Ubicación del sitio del átomo secundario: diferencia de mapa de Fourier
$R [F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.022$	Ubicación del sitio de H: inferida de sitios vecinos
$wR(F^2) = 0.051$	Parámetros del átomo de H restringidos
$S = 1.02$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0227P)^2 + 0.4024P]$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
4713 reflexiones	$(\Delta/\sigma)_{\text{máx}} < 0.001$
334 parámetros	$\Delta_{\text{máx}} = 0.54 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
0 restricciones	$\Delta_{\text{mín}} = -0.37 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

Tabla S 13. Distancias de enlace compuesto Tb/NO₃.

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Tb1-N1	2.633(3)	Tb1-N8	2.871(3)
Tb1-N2	2.574(3)	Tb1-O1	2.456(2)
Tb1-N3	2.584(3)	Tb1-O2	2.409(2)
Tb1-N4	2.645(3)	Tb1-O3	4.065(2)
Tb1-N5	2.629(3)	Tb1-O4	2.430(3)
Tb1-N6	2.600(3)	Tb1-O5	2.465(2)
Tb1-N7	2.856(2)	Tb1-O6	4.070(3)

Tabla S 14. Ángulos de enlace compuesto Tb/NO₃.

Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)
N1-Tb1-N2	60.94(8)	N2-Tb1-O4	123.53(9)	N5-Tb1-N6	61.94(8)
N1-Tb1-N3	120.53(8)	N2-Tb1-O5	76.16(9)	N5-Tb1-O1	86.22(8)
N1-Tb1-N4	178.30(8)	N3-Tb1-N4	61.03(8)	N5-Tb1-O2	74.52(8)
N1-Tb1-N5	118.35(8)	N3-Tb1-N5	121.11(8)	N5-Tb1-O4	73.74(8)
N1-Tb1-N6	60.75(8)	N3-Tb1-N6	158.29(8)	N5-Tb1-O5	120.96(8)
N1-Tb1-O1	108.36(8)	N3-Tb1-O1	77.04(8)	N6-Tb1-O1	124.23(8)
N1-Tb1-O2	70.42(8)	N3-Tb1-O2	127.03(8)	N6-Tb1-O2	74.60(8)
N1-Tb1-O4	111.33(8)	N3-Tb1-O4	84.44(8)	N6-Tb1-O4	75.82(9)
N1-Tb1-O5	71.44(8)	N3-Tb1-O5	77.90(8)	N6-Tb1-O5	82.72(8)
N2-Tb1-N3	62.91(8)	N4-Tb1-N5	60.10(8)	O1-Tb1-O2	52.29(8)
N2-Tb1-N4	120.26(8)	N4-Tb1-N6	118.11(8)	O1-Tb1-O4	140.27(8)
N2-Tb1-N5	162.50(8)	N4-Tb1-O1	71.10(8)	O1-Tb1-O5	150.10(8)
N2-Tb1-N6	121.58(9)	N4-Tb1-O2	108.18(8)	O2-Tb1-O4	144.02(8)
N2-Tb1-O1	78.06(8)	N4-Tb1-O4	69.18(8)	O2-Tb1-O5	141.53(8)
N2-Tb1-O2	89.65(8)	N4-Tb1-O5	109.87(8)	O4-Tb1-O5	51.54(9)

Compuesto Eu/NCS

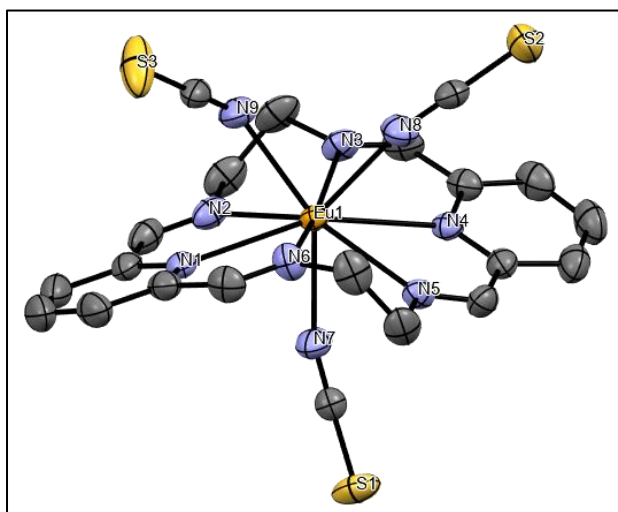


Tabla S 15. Detalles experimentales, Eu/NCS.

Datos del cristal	
Fórmula química	C ₂₁ H ₁₈ EuN ₉ S ₃
<i>M_r</i>	644.59
Sistema cristalino, grupo especial	Triclinico, <i>P</i> ⁻ 1
Temperatura (K)	296
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	7.9452 (8), 12.8585 (13), 12.9338 (14)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> (°)	100.821 (2), 98.197 (2), 103.924 (2)
<i>V</i> (Å ³)	1235.1 (2)
<i>Z</i>	2
Tipo de radiación	Mo <i>Kα</i>
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	2.82
Tamaño de cristal (mm)	0.55 × 0.20 × 0.15
Recopilación de datos	
Difractómetro	Detector de área CCD
Corrección de absorción	Numérica, <i>SADABS</i> (Bruker, 2012)
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	0.236, 0.563
Nro. de reflexiones medidas, independientes y observadas [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	9676, 4844, 4635
<i>R_{int}</i>	0.019
(sin θ/λ) _{máx} (Å ⁻¹)	0.617
Refinamiento	
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.021, 0.051, 1.10
Nro. de reflexiones	4844
Nro. de parámetros	307
Tratamiento átomo de H	Parámetros de átomo de H restringidos

$\Delta_{\text{máx}}, \Delta_{\text{mín}}$ (e Å ⁻³)	0.91, -0.78
---	-------------

Programas: Bruker SMART, Bruker SAINT, Bruker SHELXTL, SHELXL2014/7 (Sheldrick, 2014).

Tabla S 16. Geometría de enlace de Hidrógeno (Å, °), Eu/NCS.

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
C18—H18···S1 ⁱ	0.93	2.83	3.729 (3)	164
C17—H17A···S1 ⁱ	0.97	2.95	3.877 (3)	160
C13—H13···S2 ⁱⁱ	0.93	2.94	3.790 (4)	153
C7—H7B···N8 ⁱⁱⁱ	0.97	2.66	3.560 (4)	154
C7—H7A···S2 ^{iv}	0.97	2.97	3.739 (3)	137
C6—H6···S3 ⁱⁱⁱ	0.93	3.02	3.937 (3)	167
C4—H4···S3 ^v	0.93	2.77	3.643 (4)	156

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

Detalles Computacionales:

Recopilación de datos: Bruker SMART; refinamiento de celda: Bruker SMART; reducción de datos: Bruker SAINT; programa(s) usados para resolver la estructura: Bruker SHELXTL; programa(s) usados para refinar la estructura: SHELXL2014/7 (Sheldrick, 2014); gráficos moleculares: Bruker SHELXTL; software usado para preparar material para publicación: Bruker SHELXTL.

Tabla S 17. Datos del cristal, Eu/NCS.

C ₂₁ H ₁₈ EuN ₉ S ₃	Z = 2
M _r = 644.59	F(000) = 636
Triclínica, P ⁻ 1	D _x = 1.733 Mg m ⁻³
a = 7.9452 (8) Å	Radiación Mo K α , λ = 0.71073 Å
b = 12.8585 (13) Å	Parámetros de celda de 9644 reflexiones
c = 12.9338 (14) Å	θ = 2.6–30.7°
α = 100.821 (2)°	μ = 2.82 mm ⁻¹
β = 98.197 (2)°	T = 296 K
γ = 103.924 (2)°	Plato, incoloro
V = 1235.1 (2) Å ³	0.55 × 0.20 × 0.15 mm

Tabla S 18. Recopilación de datos, Eu/NCS.

Difractómetro detector de área CCD	4635 reflexiones con $I > 2 \sigma(I)$
Fuente de radiación: tubo sellado	R _{int} = 0.019
Escaneos phi y ω	$\theta_{\text{máx}}$ = 26.0°, $\theta_{\text{mín}}$ = 1.7°
Corrección de absorción: numérica SADABS (Bruker, 2012)	h = -9→9
T _{mín} = 0.236, T _{máx} = 0.563	k = -15→15
9676 reflexiones medidas	l = -15→15
4844 reflexiones independientes	

Tabla S 19. Refinamiento, Eu/NCS.

Refinamiento en F^2	Ubicación del sitio del átomo primario: Patterson
Matriz de mínimos cuadrados: completa	Ubicación del sitio del átomo secundario: diferencia de mapa de Fourier
$R [F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.021$	Ubicación del sitio de H: inferida de sitios vecinos
$wR(F^2) = 0.051$	Parámetros del átomo de H restringidos
$S = 1.10$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0137P)^2 + 1.5481P]$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
4844 reflexiones	$(\Delta/\sigma)_{\text{máx}} < 0.001$
307 parámetros	$\Delta_{\text{máx}} = 0.91 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
0 restricciones	$\Delta_{\text{mín}} = -0.78 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

Tabla S 20. Distancias de enlace compuesto Eu/NCS.

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Eu1-N1	2,630(3)	Eu1-N7	2,418(3)
Eu1-N2	2,635(2)	Eu1-N8	2,459(3)
Eu1-N3	2,578(2)	Eu1-N9	2,445(3)
Eu1-N4	2,649(3)	Eu1-S1	5,098(1)
Eu1-N5	2,652(2)	Eu1-S2	5,021(1)
Eu1-N6	2,580(2)	Eu1-S3	4,922(2)

Tabla S 21. Ángulos de enlace compuesto Eu/NCS.

Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)
N1-Eu1-N2	60.97(7)	N2-Eu1-N7	77.50(9)	N4-Eu1-N8	68.59(8)
N1-Eu1-N3	122.22(8)	N2-Eu1-N8	137.06(8)	N4-Eu1-N9	131.88(8)
N1-Eu1-N4	156.04(7)	N2-Eu1-N9	75.37(8)	N5-Eu1-N6	61.80(8)
N1-Eu1-N5	112.32(7)	N3-Eu1-N4	61.11(8)	N5-Eu1-N7	71.64(8)
N1-Eu1-N6	61.51(8)	N3-Eu1-N5	121.52(8)	N5-Eu1-N8	71.21(8)
N1-Eu1-N7	77.21(8)	N3-Eu1-N6	167.03(8)	N5-Eu1-N9	133.39(8)
N1-Eu1-N8	133.26(8)	N3-Eu1-N7	100.27(9)	N6-Eu1-N7	92.67(9)
N1-Eu1-N9	70.73(8)	N3-Eu1-N8	85.26(9)	N6-Eu1-N8	84.31(9)
N2-Eu1-N3	62.22(8)	N3-Eu1-N9	85.96(9)	N6-Eu1-N9	83.92(9)
N2-Eu1-N4	112.12(7)	N4-Eu1-N5	60.51(7)	N7-Eu1-N8	139.22(9)
N2-Eu1-N5	149.10(8)	N4-Eu1-N6	121.38(8)	N7-Eu1-N9	145.19(9)
N2-Eu1-N6	122.42(8)	N4-Eu1-N7	78.87(8)	N8-Eu1-N9	75.08(9)

Compuesto Tb/NCS

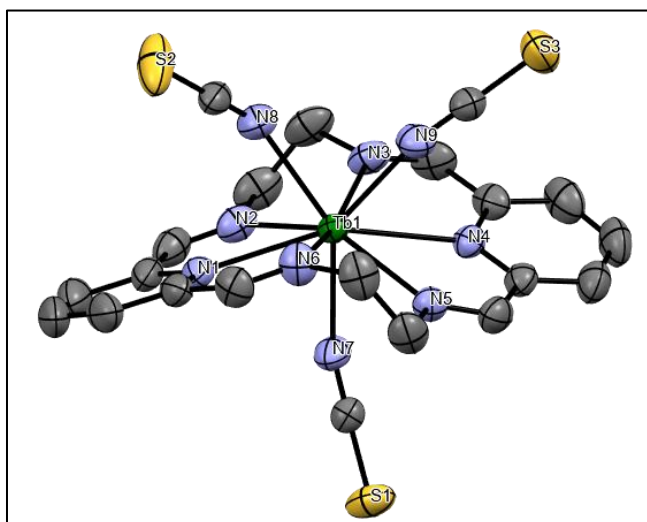


Tabla S 22. Detalles experimentales, Tb/NCS.

Datos del cristal	
Fórmula química	C ₂₁ H ₁₈ N ₉ S ₃ Tb
<i>M_r</i>	651.55
Sistema cristalino, grupo especial	Triclinico, <i>P</i> ⁻ 1
Temperatura (K)	296
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	8.0001 (15), 12.905 (2), 12.923 (2)
α, β, γ (°)	99.966 (2), 98.374 (2), 104.284 (2)
<i>V</i> (Å ³)	1248.4 (4)
<i>Z</i>	2
Tipo de radiación	Mo Kα
μ (mm ⁻¹)	3.11
Tamaño de cristal (mm)	0.44 × 0.38 × 0.31
Recopilación de datos	
Difractómetro	Detector de área CCD
Corrección de absorción	Empírica (usando medidas de intensidad) SADABS (Bruker, 2012)
<i>T</i> _{mín} , <i>T</i> _{máx}	0.328, 0.746
Nro. de reflexiones medidas, independientes y observadas [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	9749, 4885, 4498
<i>R</i> _{int}	0.045
(sin θ/λ) _{máx} (Å ⁻¹)	0.617
Refinamiento	
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.030, 0.077, 1.05
Nro. de reflexiones	4885
Nro. de parámetros	307

Tratamiento átomo de H	Parámetros de átomo de H restringidos
$\Delta_{\text{máx}}, \Delta_{\text{mín}}$ (e Å ⁻³)	0.90, -1.35

Programas: Bruker SMART, Bruker SAINT, Bruker SHELXTL, SHELXL2014/7 (Sheldrick, 2014).

Tabla S 23. Geometría de enlace de Hidrógeno (Å, °), Tb/NCS.

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
C9—H9···S3 ⁱ	0.93	2.89	3.782 (5)	162
C8—H8A···S3 ⁱ	0.97	2.94	3.878 (5)	163
C7—H7A···S3 ⁱⁱ	0.97	3.02	3.758 (5)	134
C13—H13···S2 ⁱⁱⁱ	0.93	2.78	3.637 (5)	154
C16—H16A···S1 ^{iv}	0.97	2.97	3.734 (5)	136
C4—H4···S1 ^v	0.93	2.94	3.798 (6)	154

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

Detalles Computacionales:

Recopilación de datos: Bruker SMART; refinamiento de celda: Bruker SMART; programa(s) usados para resolver la estructura: Bruker SHELXTL; programa(s) usados para refinar la estructura: SHELXL2014/7 (Sheldrick, 2014); gráficos moleculares: Bruker SHELXTL; software usado para preparar material para publicación: Bruker SHELXTL.

Tabla S 24. Datos calculados del cristal, Tb/NCS.

C ₂₁ H ₁₈ N ₉ S ₃ Tb	Z = 2
M _r = 651.55	F(000) = 640
Triclínico, P ⁻ 1	D _x = 1.733 Mg m ⁻³
a = 8.0001 (15) Å	Radiación Mo K α , λ = 0.71073 Å
b = 12.905 (2) Å	Parámetros de celda de 8768 reflexiones
c = 12.923 (2) Å	θ = 2.6–26.6°
α = 99.966 (2)°	μ = 3.11 mm ⁻¹
β = 98.374 (2)°	T = 296 K
γ = 104.284 (2)°	Bloque, incoloro
V = 1248.4 (4) Å ³	0.44 × 0.38 × 0.31 mm

Tabla S 25. Recopilación de datos, Tb/NCS.

Difractómetro detector de área CCD	4498 reflexiones con $I > 2\sigma(I)$
Fuente de radiación: tubo sellado	R _{int} = 0.045
Escaneos phi and ω	$\theta_{\text{máx}}$ = 26.0°, $\theta_{\text{mín}}$ = 2.6°
Corrección de absorción: empírica (usando medidas de intensidad) SADABS (Bruker, 2012)	h = -9→9
T _{mín} = 0.328, T _{máx} = 0.746	k = -15→15
9749 reflexiones medidas	l = -15→15
4885 reflexiones independientes	

Tabla S 26. Refinamiento, Tb/NCS.

Refinamiento en F^2	0 restricciones
Matriz de mínimos cuadrados: completa	Ubicación del sitio de H: inferida de sitios vecinos
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.030$	Parámetros del átomo de H restringidos
$wR(F^2) = 0.077$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0292P)^2 + 0.2022P]$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.05$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
4885 reflexiones	$\Delta_{\max} = 0.90 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
307 parámetros	$\Delta_{\min} = -1.35 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

Tabla S 27. Distancia de enlace compuesto Tb/NCS.

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Tb1-N1	2.615(4)	Tb1-N7	2.390(4)
Tb1-N2	2.623(3)	Tb1-N8	2.422(4)
Tb1-N3	2.561(3)	Tb1-N9	2.440(4)
Tb1-N4	2.636(4)	Tb1-S1	5.096(2)
Tb1-N5	2.635(3)	Tb1-S2	4.924(2)
Tb1-N6	2.582(3)	Tb1-S3	5.020(2)

Tabla S 28. Ángulos de enlace compuesto Tb/NCS.

Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)
N1-Tb1-N2	61.4(1)	N2-Tb1-N7	77.3(1)	N4-Tb1-N8	132.3(1)
N1-Tb1-N3	122.7(1)	N2-Tb1-N8	75.4(1)	N4-Tb1-N9	68.9(1)
N1-Tb1-N4	155.5(1)	N2-Tb1-N9	136.3(1)	N5-Tb1-N6	62.2(1)
N1-Tb1-N5	111.7(1)	N3-Tb1-N4	61.4(1)	N5-Tb1-N7	71.9(1)
N1-Tb1-N6	61.6(1)	N3-Tb1-N5	122.1(1)	N5-Tb1-N8	133.1(1)
N1-Tb1-N7	76.8(1)	N3-Tb1-N6	164.3(1)	N5-Tb1-N9	71.8(1)
N1-Tb1-N8	70.8(1)	N3-Tb1-N7	101.4(1)	N6-Tb1-N7	94.3(1)
N1-Tb1-N9	133.5(1)	N3-Tb1-N8	85.2(1)	N6-Tb1-N8	82.3(1)
N2-Tb1-N3	62.5(1)	N3-Tb1-N9	83.8(1)	N6-Tb1-N9	83.7(1)
N2-Tb1-N4	111.7(1)	N4-Tb1-N5	61.0(1)	N7-Tb1-N8	144.8(1)
N2-Tb1-N5	149.2(1)	N4-Tb1-N6	122.0(1)	N7-Tb1-N9	139.8(1)
N2-Tb1-N6	122.8(1)	N4-Tb1-N7	78.7(1)	N8-Tb1-N9	74.9(1)

Compuesto HomoEu1

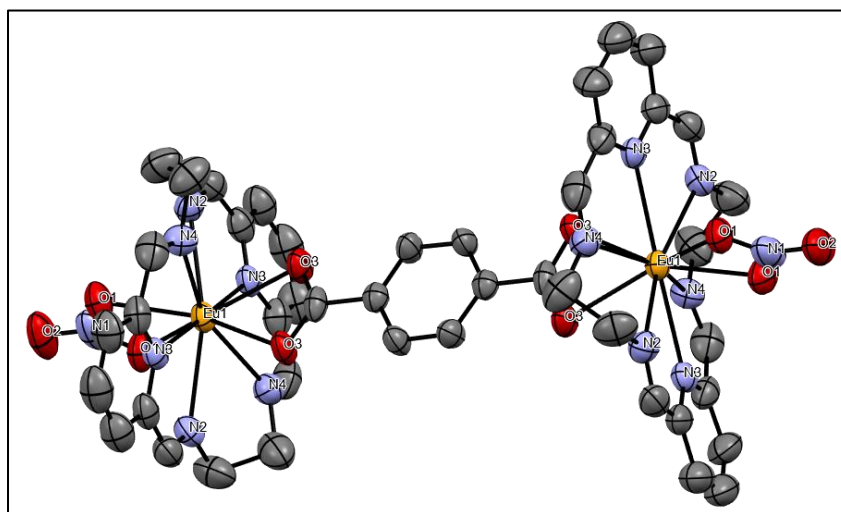


Tabla S 29. Detalles experimentales, HomoEu1.

Datos del cristal	
Fórmula química	C ₄₄ H ₄₀ N ₁₄ O ₁₀ Eu ₂
<i>M_r</i>	1231.84
Sistema cristalino, grupo especial	Ortorrómbico, <i>Fddd</i>
Temperatura (K)	296
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	14.0285 (9), 30.360 (2), 31.274 (2)
<i>V</i> (Å ³)	13319.4 (16)
<i>Z</i>	8
Tipo de radiación	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	1.92
Tamaño de cristal (mm)	0.05 × 0.04 × 0.04
Recopilación de datos	
Difractómetro	?
Corrección de absorción	–
Nro. de reflexiones medidas, independientes y observadas [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	24716, 3270, 1573
<i>R</i> _{int}	0.197
(sin θ/λ) _{máx} (Å ⁻¹)	0.617
Refinamiento	
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.046, 0.138, 0.94
Nro. de reflexiones	3270
Nro. de parámetros	161
Tratamiento átomo de H	Parámetros de átomo de H restringidos
Δ _{máx} , Δ _{mín} (e Å ⁻³)	0.41, -0.61

Programas: *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014).

Detalles Computacionales:Programa(s) usados para refinar la estructura: *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014).**Tabla S 30. Datos del cristal, HomoEu1.**

$C_{11}H_{10}Eu_{0.50}N_{3.50}O_{2.50}$	$Z = 8$
$M_r = 1231.84$	$F(000) = 4864$
Ortorrónico, $Fddd$	$D_x = 1.226 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 14.0285 (9) \text{ \AA}$	Radiación Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 30.360 (2) \text{ \AA}$	$\mu = 1.92 \text{ mm}^{-1}$
$c = 31.274 (2) \text{ \AA}$	$T = 296 \text{ K}$
$V = 13319.4 (16) \text{ \AA}^3$	$0.05 \times 0.04 \times 0.04 \text{ mm}$

Tabla S 31. Recopilación de datos, HomoEu1.

24716 reflexiones medidas	$\theta_{\text{máx}} = 26.0^\circ$, $\theta_{\text{mín}} = 1.9^\circ$
3270 reflexiones independientes	$h = -17 \rightarrow 17$
1573 reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	$k = -37 \rightarrow 37$
$R_{\text{int}} = 0.197$	$l = -38 \rightarrow 38$

Tabla S 32. Refinamiento, HomoEu1.

Refinamiento en F^2	0 restricciones
Matriz de mínimos cuadrados: completa	Ubicación del sitio de H: inferida de sitios vecinos
$R [F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.046$	Parámetros de átomo de H restringidos
$wR(F^2) = 0.138$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0668P)^2]$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 0.94$	$(\Delta/\sigma)_{\text{máx}} < 0.001$
3270 reflexiones	$\Delta_{\text{máx}} = 0.41 \text{ e \AA}^{-3}$
161 parámetros	$\Delta_{\text{mín}} = -0.61 \text{ e \AA}^{-3}$

Tabla S 33. Distancias de enlace compuesto HomoEu1.

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Eu1-N1	2.80	Eu1-O1	2.385
Eu1-N2	2.627	Eu1-O2	4.074
Eu1-N3	2.649	Eu1-O3	2.506
Eu1-N4	2.587		

Tabla S 34. Ángulos de enlace compuesto HomoEu1.

Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)
O1-Eu-O3	143.3	O3-Eu-N2	122.0	N4-Eu-O3	75.3
O1-Eu-N3	107.2	O3-Eu-N4	75.3	N4-Eu-O1	74.8
O1-Eu-N2	74.4	N3-Eu-N2	60.5	N4-Eu-N3	119.6
O1-Eu-N4	129.1	N3-Eu-N4	60.7	N4-Eu-N2	62.6
O1-Eu-O3	141.8	N3-Eu-O3	110.8	N4-Eu-N4	156.0
O1-Eu-O1	55.4	N3-Eu-O1	71.5	O3-Eu-O1	143.3
O1-Eu-N3	71.5	N3-Eu-N3	178.7	O3-Eu-N3	70.5
O1-Eu-N2	91.8	N3-Eu-N2	119.3	O3-Eu-N2	73.2
O1-Eu-N4	74.8	N3-Eu-N4	119.6	O3-Eu-N4	83.1
O3-Eu-N3	70.5	N2-Eu-N4	121.0	O1-Eu-N3	107.2
O3-Eu-N2	73.2	N2-Eu-O3	122.0	O1-Eu-N2	74.4
O3-Eu-N4	83.1	N2-Eu-O1	91.8	O1-Eu-N4	129.1

O3-Eu-O3	52.6	N2-Eu-N3	119.3	N3-Eu-N2	60.5
O3-Eu-O1	141.8	N2-Eu-N2	164.6	N3-Eu-N4	60.7
O3-Eu-N3	110.8	N2-Eu-N4	62.6	N2-Eu-N4	121.0

Compuesto Hetero2

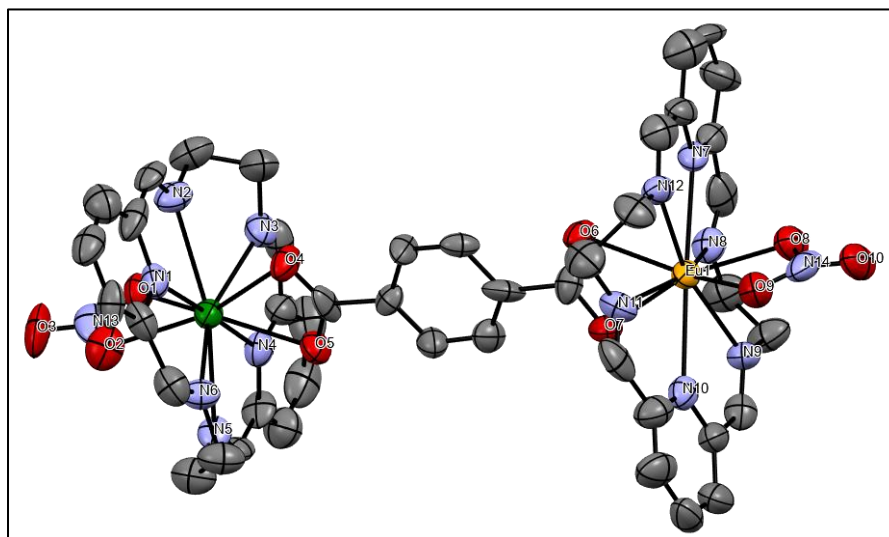


Tabla S 35. Detalles experimentales, Hetero2.

Datos del cristal	
Fórmula química	C ₄₄ H ₄₃ Eu ₁ N ₁₄ O ₁₀ Tb ₁
<i>M_r</i>	1238.80
Sistema cristalino, grupo especial	Triclínico, <i>P</i> ⁻ 1
Temperatura (K)	293
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	14.037 (3), 16.668 (5), 17.073 (5)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> (°)	79.990 (14), 65.728 (7), 65.107 (8)
<i>V</i> (Å ³)	3303.1 (15)
<i>Z</i>	2
Tipo de radiación	Mo <i>Kα</i>
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	1.93
Tamaño de cristal (mm)	0.06 × 0.06 × 0.04
Recopilación de datos	
Difractómetro	?
Corrección de absorción	–
Nro. de reflexiones medidas, independientes y observadas [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	25949, 12978, 3913
<i>R</i> _{int}	0.205
(sin θ/λ) _{máx} (Å ⁻¹)	0.617

Refinamiento	
$R [F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.076, 0.244, 0.92
Nro. de reflexiones	12978
Nro. de parámetros	631
Tratamiento átomo de H	Parámetros de átomo de H restringidos
$\Delta_{\text{máx}}, \Delta_{\text{mín}} (\text{e } \text{Å}^{-3})$	0.61, -0.90

Programas: *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014).

Detalles Computacionales:

Programa(s) usados para refinar la estructura: *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014).

Tabla S 36. Datos del cristal, Hetero2.

$\text{C}_{44}\text{H}_{43}\text{Eu}_1\text{N}_{14}\text{O}_{10}\text{Tb}_1$	$V = 3303.1 (15) \text{ Å}^3$
$M_r = 1238.80$	$Z = 2$
Triclínico, P^-1	$F(000) = 1222$
$a = 14.037 (3) \text{ Å}$	$D_x = 1.239 \text{ Mg m}^{-3}$
$b = 16.668 (5) \text{ Å}$	Radiación Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$
$c = 17.073 (5) \text{ Å}$	$\mu = 1.93 \text{ mm}^{-1}$
$\alpha = 79.990 (14)^\circ$	$T = 293 \text{ K}$
$\beta = 65.728 (7)^\circ$	$0.06 \times 0.06 \times 0.04 \text{ mm}$
$\gamma = 65.107 (8)^\circ$	

Tabla S 37. Recopilación de datos, Hetero2.

25949 reflexiones medidas	$\theta_{\text{máx}} = 26.0^\circ, \theta_{\text{mín}} = 1.3^\circ$
12978 reflexiones independientes	$h = -17 \rightarrow 17$
3913 reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	$k = -20 \rightarrow 20$
$R_{\text{int}} = 0.205$	$l = -21 \rightarrow 21$

Tabla S 38. Refinamiento, Hetero2.

Refinamiento en F^2	0 restricciones
Matriz de mínimos cuadrados: completa	Ubicación del sitio de H: inferida de sitios vecinos
$R [F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.076$	Parámetros de átomo de H restringidos
$wR(F^2) = 0.244$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0863P)^2]$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 0.92$	$(\Delta/\sigma)_{\text{máx}} < 0.001$
12978 reflexiones	$\Delta_{\text{máx}} = 0.61 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
631 parámetros	$\Delta_{\text{mín}} = -0.90 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

Tabla S 39. Distancias de enlace compuesto Hetero2.

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Tb1-N1	2.63(1)	Tb1-O2	2.36(2)	Eu1-N11	2.58(1)
Tb1-N2	2.66(2)	Tb1-O3	4.08(1)	Eu1-N12	2.61(2)
Tb1-N3	2.60(2)	Tb1-O4	2.49(1)	Eu1-N14	2.83(2)
Tb1-N4	2.62(1)	Tb1-O5	2.46(1)	Eu1-O6	2.50(1)
Tb1-N5	2.64(2)	Eu1-N7	2.63(2)	Eu1-O7	2.49(2)
Tb1-N6	2.62(2)	Eu1-N8	2.57(1)	Eu1-O8	2.37(1)
Tb1-N13	2.75(2)	Eu1-N9	2.63(2)	Eu1-O9	2.38(1)
Tb1-O1	2.35(1)	Eu1-N10	2.65(2)	Eu1-O10	4.10(2)

Tabla S 40. Ángulos de enlace del compuesto Hetero2.

Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)
O6-Eu1-O7	53.7(4)	N7-Eu1-N8	60.8(5)	O2-Tb1-N5	75.4(5)
O6-Eu1-O8	141.6(5)	N7-Eu1-N9	118.0(5)	O2-Tb1-N6	73.3(6)
O6-Eu1-O9	141.6(5)	N7-Eu1-N10	178.0(5)	O4-Tb1-O5	53.4(4)
O6-Eu1-N7	70.8(4)	N7-Eu1-N11	119.3(5)	O4-Tb1-N1	70.2(5)
O6-Eu1-N8	84.3(5)	N7-Eu1-N12	61.0(5)	O4-Tb1-N2	72.6(5)
O6-Eu1-N9	122.9(5)	N8-Eu1-N9	61.5(5)	O4-Tb1-N3	75.5(5)
O6-Eu1-N10	111.2(5)	N8-Eu1-N10	119.2(5)	O4-Tb1-N4	111.6(5)
O6-Eu1-N11	74.3(5)	N8-Eu1-N11	156.1(5)	O4-Tb1-N5	121.8(5)
O6-Eu1-N12	71.8(5)	N8-Eu1-N12	121.5(5)	O4-Tb1-N6	83.6(5)
O7-Eu1-O8	143.3(5)	N9-Eu1-N10	61.2(5)	O5-Tb1-N1	110.9(5)
O7-Eu1-O9	141.8(5)	N9-Eu1-N11	122.5(5)	O5-Tb1-N2	122.1(5)
O7-Eu1-N7	111.0(5)	N9-Eu1-N12	164.9(5)	O5-Tb1-N3	83.7(5)
O7-Eu1-N8	74.8(5)	N10-Eu1-N11	61.6(6)	O5-Tb1-N4	70.4(5)
O7-Eu1-N9	73.0(5)	N10-Eu1-N12	119.2(5)	O5-Tb1-N5	72.6(5)
O7-Eu1-N10	70.7(5)	N11-Eu1-N12	61.7(5)	O5-Tb1-N6	75.2(5)
O7-Eu1-N11	83.9(5)	O1-Tb1-O2	57.5(5)	N1-Tb1-N2	60.7(5)
O7-Eu1-N12	122.0(5)	O1-Tb1-O4	142.1(5)	N1-Tb1-N3	119.5(5)
O8-Eu1-O9	55.7(5)	O1-Tb1-O5	142.0(5)	N1-Tb1-N4	178.1(5)
O8-Eu1-N7	70.8(5)	O1-Tb1-N1	106.9(5)	N1-Tb1-N5	118.4(5)
O8-Eu1-N8	75.1(5)	O1-Tb1-N2	73.6(5)	N1-Tb1-N6	60.9(5)
O8-Eu1-N9	74.5(5)	O1-Tb1-N3	73.9(5)	N2-Tb1-N3	62.2(6)
O8-Eu1-N10	107.2(6)	O1-Tb1-N4	71.9(5)	N2-Tb1-N4	120.0(5)
O8-Eu1-N11	128.6(6)	O1-Tb1-N5	93.5(5)	N2-Tb1-N5	165.1(5)
O8-Eu1-N12	91.7(5)	O1-Tb1-N6	129.5(5)	N2-Tb1-N6	121.3(6)
O9-Eu1-N7	107.0(5)	O2-Tb1-O4	139.3(5)	N3-Tb1-N4	61.8(5)
O9-Eu1-N8	129.6(5)	O2-Tb1-O5	143.0(5)	N3-Tb1-N5	122.0(5)
O9-Eu1-N9	92.7(5)	O2-Tb1-N1	69.3(5)	N3-Tb1-N6	156.5(6)
O9-Eu1-N10	71.3(5)	O2-Tb1-N2	91.2(6)	N4-Tb1-N5	60.4(5)
O9-Eu1-N11	74.2(5)	O2-Tb1-N3	129.9(6)	N4-Tb1-N6	118.6(5)
O9-Eu1-N12	74.1(5)	O2-Tb1-N4	108.8(5)	N5-Tb1-N6	61.4(5)

• Espectros de emisión de los compuestos heterometálicos Hetero1 a Hetero5

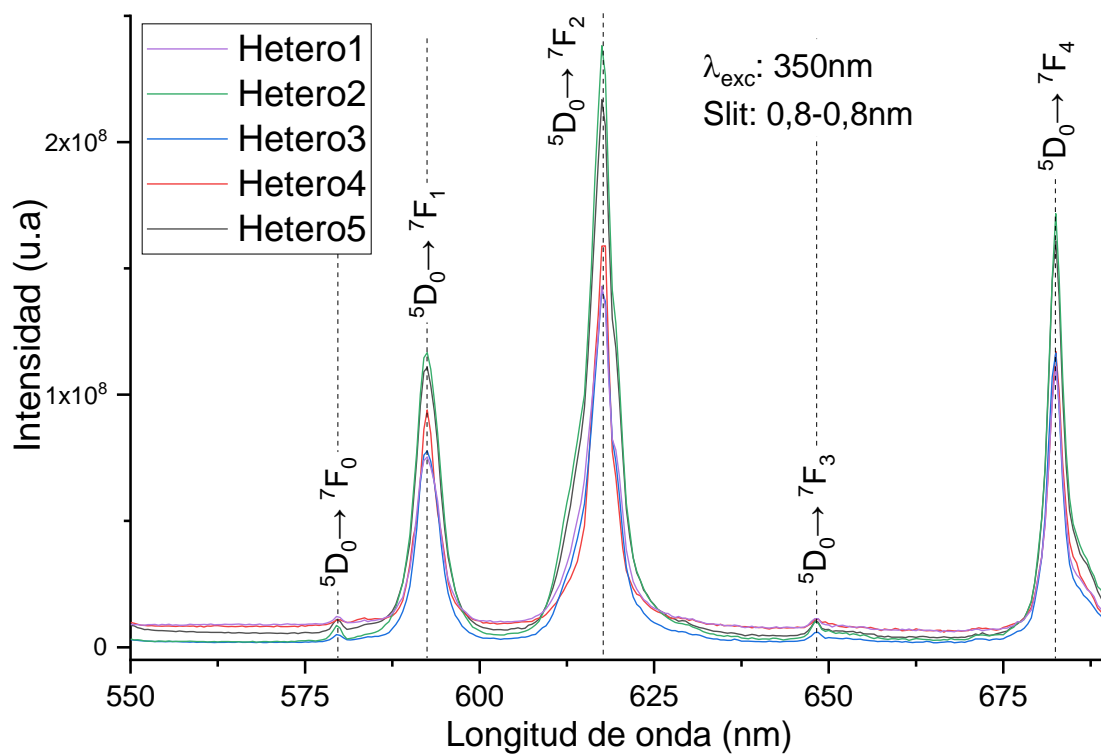


Figura S 4. Espectros de emisión de los compuestos Hetero1 a Hetero5, énfasis en las señales del centro de europio(III).

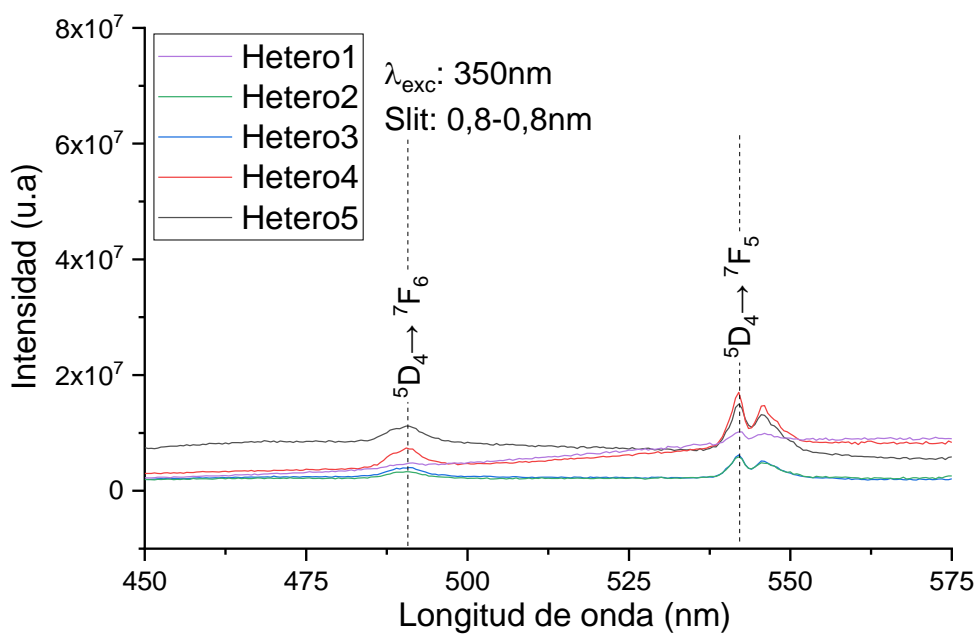


Figura S 5. Espectros de emisión de los compuestos Hetero1 a Hetero5, énfasis en las señales del centro de terbio(III).