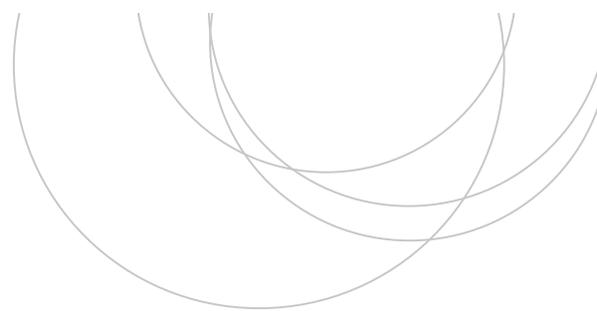




Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

ZIENTZIA
ETA TEKNOLOGIA
FAKULTATEA
FACULTAD
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA



Trabajo de Fin de Grado
Grado en Química

Complejos de lantánidos con ligandos orgánicos multidentados y polioxometalatos tipo Keggin: propiedades luminiscentes

Autor:

MARKEL PARDO ALMANZA

Directores:

BEÑAT ARTETXE ARRETXE

JUAN MANUEL GUTIÉRREZ-ZORRILLA

Leioa, 27 de Junio de 2017

eman ta zabal zazu



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea



ZTF-FCT
Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología

Q
Euskadi
2006

TRABAJO DE FIN DE GRADO

GRADO EN QUÍMICA

COMPLEJOS DE LANTÁNIDOS CON LIGANDOS ORGÁNICOS MULTIDENTADOS Y POLIOXOMETALATOS TIPO KEGGIN: PROPIEDADES LUMINISCENTES

MEMORIA PRESENTADA POR MARKEL PARDO ALMANZA

FECHA DE MATRICULACIÓN Y DEFENSA: JUNIO/JULIO 2017

DIRECTORES: BEÑAT ARTETXE ARRETXE

JUAN MANUEL GUTIÉRREZ-ZORRILLA

DEPARTAMENTO: QUÍMICA INORGÁNICA

ÍNDICE

1. Introducción	1
1.1. Polioxometalatos	1
1.2. El anión Keggin	3
1.3. Especies lacunarias y sustituidas	3
1.4. Polioxometalatos basados en lantánidos	5
1.5. Funcionalización de POMs basados en lantánidos	8
1.7. El ligando orgánico	9
1.8. Objetivo	10
2. Procedimiento experimental	11
2.1. Síntesis	11
2.2. Instrumentación	13
3. Resultados y discusión	15
3.1. Estudio sintético y vibracional	15
3.2. Análisis térmico	17
3.3. Estudio estructural	19
3.4. Luminiscencia	30
4. Conclusiones y proyección de futuro	39
5. Bibliografía	40
6. Agradecimientos	43

1. INTRODUCCIÓN

1.1. POLIOXOMETALATOS

Los polioxometalatos (POMs) son clústeres aniónicos formados principalmente por metales de transición y oxígeno que constituyen una clase de compuestos única, tanto por su complejidad estructural, como por su versatilidad topológica, electrónica y reactiva.¹ Desde su descubrimiento y posterior desarrollo a finales del siglo XIX, estos compuestos han sido aplicados en campos tan diversos como la catálisis,² magnetismo,³ biomedicina⁴ o ciencia de materiales.⁵

La historia de los POMs se remonta a principios del siglo XIX cuando Berzelius preparó en 1826 el compuesto $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, considerada generalmente como la primera síntesis de este tipo de compuestos.⁶ No obstante, esta labor debería ser atribuida a los hermanos Delhuyar que en 1783 prepararon una sal amarillenta que describieron como picante y amarga y que se trataba en realidad del compuesto $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.⁷ Aun así, no fue hasta 1864 cuando Marignac determinó con precisión la composición de uno de estos compuestos preparados por Berzelius y estableció la proporción 1:12 del heteroátomo.⁸ Tuvieron que pasar casi siete décadas más hasta que Keggin resolvió y descubrió por primera vez la estructura de un POM⁹ en 1933, promoviendo un avance extraordinario en este área de conocimiento. Años más tarde científicos como Müller o Pope harían de este campo uno de los más relevantes dentro de la química inorgánica moderna.¹⁰

Dependiendo de su composición los POMs se clasifican como isopolioxometalatos, de fórmula general $[\text{M}_m\text{O}_y]^{n-}$, o heteropolioxometalatos, de fórmula general $[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]^{n-}$, en función de si contienen o no otro tipo de elemento adicional (X) al denominado metal adenda (M). El metal adenda suele ser un metal de transición de los grupos 5 y/o 6 en su estado de oxidación más elevado debido a que estos poseen una combinación favorable de radio iónico y carga, así como orbitales d vacantes y accesibles para la formación de enlaces π M–O. Por esta razón se habla comúnmente de polioxowolfratos, -molibdatos o -vanadatos, aunque también es posible encontrar clústeres basados en Nb y Ta.¹¹ Para los heteroátomos (X) no hay

restricciones, exceptuando los gases nobles, y se conocen alrededor de 70 elementos capaces de incorporarse a la estructura de un polianión.¹²

Estructuralmente pueden describirse como compuestos de condensación de unidades MO_x poliédricas, donde los números de coordinación de los centros M generalmente oscilan entre 4 y 6, siendo éste último el más frecuente. Así, la unidad poliédrica que se observa más habitualmente es la octaédrica, con un grado de distorsión notable debido a la participación de los orbitales d en la formación de los enlaces M–O. En general, los octaedros se sitúan compartiendo vértices o aristas de modo que no queden más de dos átomos de oxígeno sin compartir por cada octaedro ya que, de esta manera, se minimiza el fuerte efecto trans de los enlaces terminales M–O que favorece la disociación del clúster (Principio de Lipscomb).¹³

El tamaño y la variedad estructural de los clústeres descritos es inmensa y como puede verse en la Figura 1 van desde simples polianiones con media docena de centros metálicos como los de tipo Lindqvist, muy comunes entre los isopolianiones, hasta estructuras que contienen cientos de unidades MoO_6 que pueden llegar incluso a superar el tamaño de algunas proteínas.¹⁴ No obstante, la mayoría de estructuras puede describirse a partir de un número reducido de clústeres precursores de elevada simetría, como es el caso de la estructura de tipo Keggin y todas las especies que derivan de la misma (la condensación de dos unidades, por ejemplo, da como resultado estructuras tipo Wells-Dawson), siendo esta en la que centraremos nuestra atención.

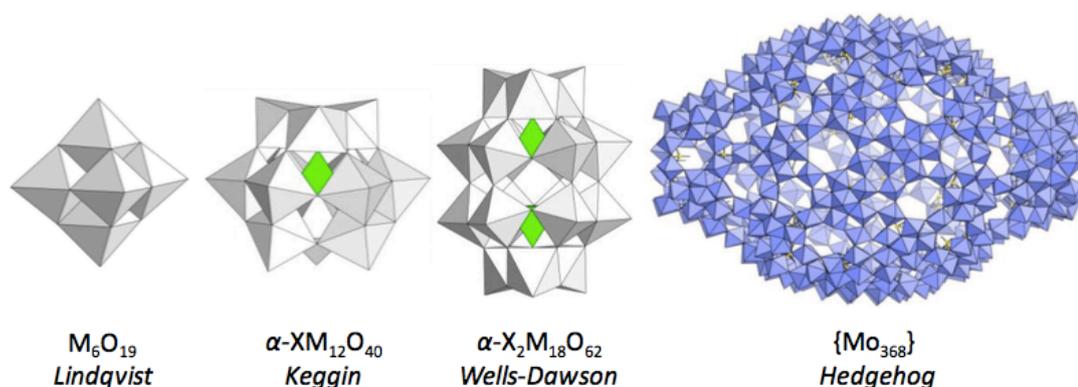


Figura 1. Algunos clústeres representativos de la variedad estructural de los POMs.

1.2. EL ANIÓN KEGGIN

El POM con fórmula $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$ se conoce como tipo Keggin⁹ y es consecuencia de la condensación ácida de aniones $[\text{MO}_6]^{n-}$ en presencia de oxoaniones tetraédricos $[\text{XO}_4]^{n-}$, donde frecuentemente $\text{M} = \text{W}^{\text{VI}}, \text{Mo}^{\text{VI}}$ y $\text{X} = \text{Si}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}$. La estructura tipo α -Keggin, el isómero más estable¹⁵ y el que nos ocupa en esta ocasión, está constituida por cuatro trímeros M_3O_{13} , formados cada uno por tres octaedros MO_6 que comparten aristas, que se unen entre sí y con el tetraedro central a través de vértices, de manera que la simetría ideal del clúster es T_d . El resto de isómeros, β , γ , δ , y ε , se obtienen debido a la rotación de uno, dos, tres o cuatro de los trímeros M_3O_{13} alrededor de su eje ternario y se conocen generalmente como isómeros Baker-Figgis¹⁶, que pueden verse en la Figura 2.

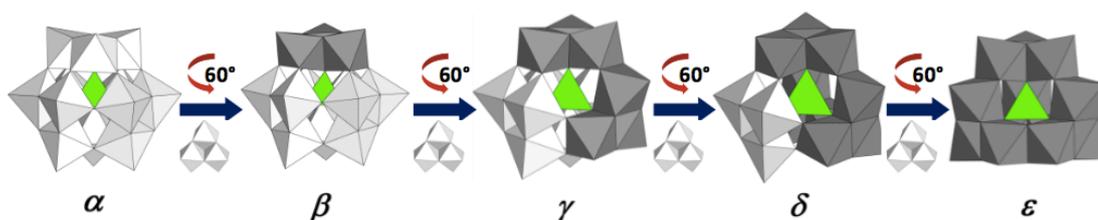


Figura 2. Isómeros Baker-Figgis (los trímeros rotados se muestran en gris oscuro).

1.3. ESPECIES LACUNARIAS Y SUSTITUIDAS

Algunos clústeres pierden uno o varios octaedros de su estructura cuando las condiciones son las adecuadas, formando así las denominadas especies lacunarias. En concreto para el sistema $\text{Si}^{\text{V}}/\text{W}^{\text{VI}}$ es posible generar tres especies lacunarias a partir del clúster $\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}$ mediante su basificación: una monovacante, $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}$, de la eliminación de uno de los doce octaedros equivalentes y dos trivacantes, A- $\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}$ y B- $\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}$, que se obtienen al eliminar una de las tríadas W_3O_{15} de tres octaedros que comparten vértices o uno de los trímeros W_3O_{13} de tres octaedros que comparten aristas respectivamente. Estas especies son estables a intervalos de pH diferenciados, de modo que pueden ser aisladas si la basificación se lleva a cabo de manera controlada. Para el sistema tratado y una vez formado el clúster plenario este predomina a pH muy ácido (0-2), la especie monolacunaria, con la que se ha trabajado en este proyecto, a pH ligeramente ácido

(4-6) y una de las trilacunarias a pH moderadamente básico (8-10), como puede verse en la Figura 3.¹⁷

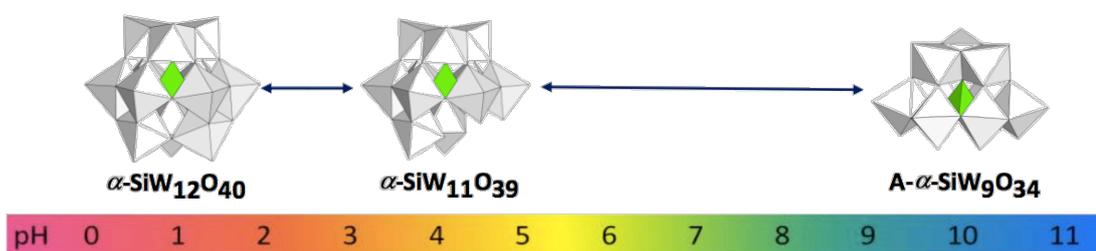


Figura 3. Especies predominantes del isómero α -Keggin en función del pH para el sistema $\text{Si}^{\text{V}}/\text{W}^{\text{VI}}$.

Las especies lacunarias presentan una gran capacidad para actuar como ligandos polidentados a través de los oxígenos que delimitan las vacantes, de modo que pueden encerrar electrófilos como cationes metálicos 3d o 4f en dichas vacantes para regenerar la estructura del clúster completo formado así las llamadas especies sustituidas. La especie $\alpha\text{-XW}_{11}\text{O}_{39}$ actúa generalmente como ligando tetra o pentadentado dependiendo del tamaño del catión al que coordine como puede verse en la Figura 4.

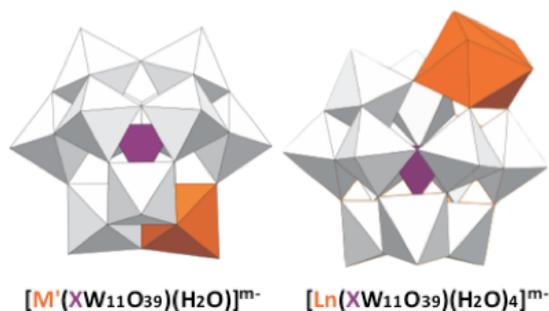


Figura 4. Especies $\alpha\text{-XW}_{11}\text{O}_{39}$ sustituidas con metales de transición (M') (izquierda) y lantánidos (Ln) (derecha) (los poliedros de coordinación de los cationes se muestran en naranja).

Cuando el catión posee el tamaño adecuado para completar la vacante (metales del bloque d), el modo de coordinación es pentadentado a través de los cuatro átomos de oxígeno de los cuatro octaedros adyacentes a la vacante y de uno de los oxígenos del tetraedro central. Sin embargo, si el catión metálico es demasiado grande la especie lacunaria actúa como un ligando tetradentado. Este tipo de coordinación se observa fundamentalmente para metales del bloque f, capaces de completar su geometría de antiprisma de base cuadrada con especies lacunarias

adicionales. Una de las estructuras que más se repite es la formación de complejos de tipo sándwich, compuestos por un lantánido emparedado entre dos especies lacunarias, y conocidos como aniones de tipo Peacock-Weakley,¹⁸ compuestos que analizaremos más detalladamente en el siguiente apartado.

1.4. POLIOXOMETALATOS BASADOS EN LANTÁNIDOS

La combinación de polioxowolframatos lacunarios y lantánidos constituye una poderosa herramienta para obtener arquitecturas moleculares de gran complejidad. Debido a su gran tamaño, carácter oxofílico y elevados números de coordinación (habitualmente >7) los iones 4f son candidatos ideales para unir fragmentos lacunarios y formar ensamblajes que van desde simples estructuras, como las ya mencionadas tipo Peacock-Weakley, a gigantes del tamaño de una proteína como puede verse en la Figura 5.¹⁹

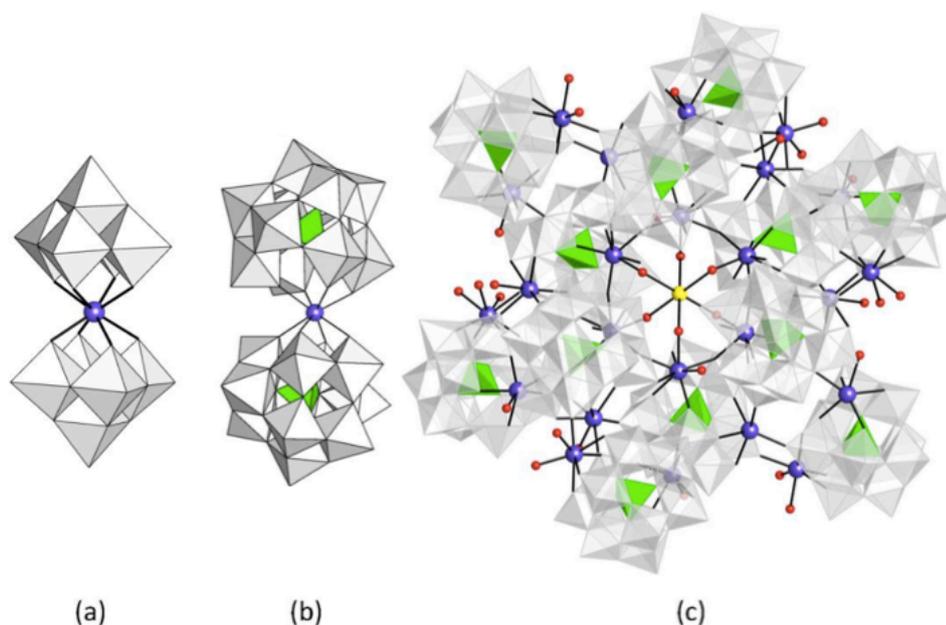


Figura 5. Estructura de algunos polianiones tipo Peacock-Weakley ((a) $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{m-}$ y (b) $[\text{Ln}(\alpha\text{-XW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{m-}$) y POMs gigantes basados en lantánidos ((c) $[\text{K}\subset\text{Ce}_{24}\text{Ge}_{12}\text{W}_{120}\text{O}_{444}(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{64}]^{m-}$).

Las propiedades físico-químicas de este tipo de compuesto han resultado de gran interés en los últimos años debido al potencial de aplicación en campos como la luminiscencia y el magnetismo, lo que se ha traducido en un elevado número de trabajos en torno a este campo.²⁰

1.4.1. Magnetismo

Las propiedades magnéticas de este tipo de compuestos han suscitado gran interés a partir, sobre todo, de la labor realizada por el grupo de investigación de Eugenio Coronado (ICMol, Valencia), cuyo compuesto $[\text{Er}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ (Figura 5(a)) constituye el primer ejemplo de un POM basado en lantánido que exhibe propiedades de imán molecular (SMM).²¹ Dado que el comportamiento del SMM depende totalmente de la coordinación del lantánido, cualquier distorsión, por muy ligera que sea, puede modificar las propiedades magnéticas del complejo y hacer que este exhiba o no propiedades de SMM. Por esta razón este tipo de polianiones son una plataforma excelente para diseñar moléculas magnéticas con propiedades útiles variando el lantánido y los entornos de coordinación.

La primera vez que se observó un comportamiento de SMM en compuestos basados en lantánidos se utilizaron complejos muy similares a los aniones tipo Peacock-Weakley. Estos complejos, también de tipo sándwich y preparados por el grupo de Ishikawa, contienen dos moléculas de ftalocianina que actúan como ligandos dadores emparedando al lantánido en cuestión como puede verse en la Figura 6.²²

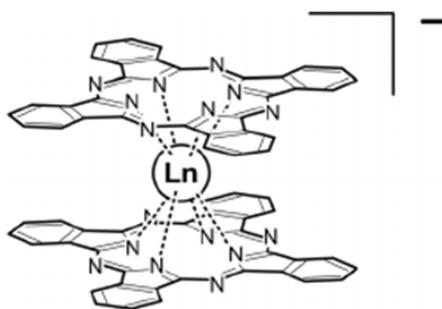


Figura 6. Estructura del complejo en el que se observó por vez primera un comportamiento de SMM basado en lantánidos.

1.4.2. Luminiscencia

Una de las áreas de investigación de mayor dinamismo, junto al magnetismo molecular, dentro del campo de los compuestos de coordinación basados en lantánidos, es el estudio de las propiedades fotofísicas, especialmente de sus

propiedades luminiscentes. Por consiguiente los materiales basados en este tipo de compuestos se utilizan en una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas que incluyen células fotovoltaicas, láseres, diodos de emisión de luz, etc.²³

Las transiciones en estos complejos son de tipo f-f y al estar prohibidas por la regla de Laporte se obtienen emisiones bastante débiles. No obstante, si se emplean los ligandos adecuados, esto es, ligandos que presenten bandas de absorción intensas y por lo tanto sean fácilmente excitables, puede producirse el llamado efecto antena. De esta manera se obtienen emisiones estrechas que cubren la región del visible ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$), con colores muy puros, dando como resultado materiales con un gran potencial de aplicación en este campo. La excitación de los ligandos antena va seguida de un proceso de transferencia de energía del ligando al centro metálico causando la posterior emisión característica del lantánido considerado (Figura 7).²³

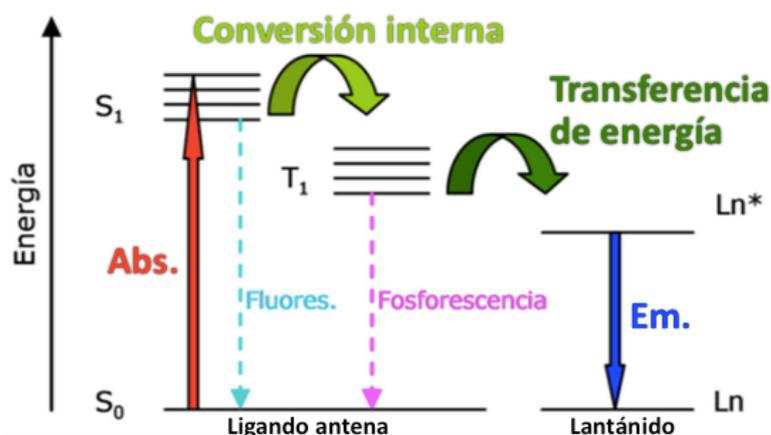


Figura 7. Diagrama de Jablonsky simplificado para el sistema Ln-Ligando.

Los POMs actúan como ligandos antena dado que la fotoexcitación $O \rightarrow M$ en la banda de transferencia de carga ligando a metal (LMCT) es capaz de aumentar la intensidad de la emisión de los centros lantánidos, como resultado de la citada transferencia intramolecular de energía. En concreto los clústeres basados en europio son los que exhiben un mayor rendimiento cuántico debido a que la transferencia a los centros Eu^{3+} es la más eficiente en comparación con cualquier otro metal 4f.²³

Como resultado la mayor parte de las investigaciones en este campo se ha realizado en complejos de europio, siendo el polianión $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ (Figura 5(a)) uno de los más estudiados y habiéndose preparado materiales funcionales basados en este compuesto hace ya más de una década.^{24,25}

1.5. FUNCIONALIZACIÓN DE POMS BASADOS EN LANTÁNIDOS

Los aniones tipo Peacock-Weakley así como los POMs gigantes son solo algunas de las posibilidades de autoensamblaje que pueden darse para que la esfera de coordinación de los lantánidos se complete. Los cationes 4f incorporados a un polianión también pueden unirse a ligandos orgánicos para completar su coordinación dando como resultado materiales híbridos orgánico-inorgánicos. En la Figura 8 pueden verse ejemplos de este tipo híbridos basados en dímeros que contienen dos polianiones²⁶ o POMs que han incorporado más de un lantánido a su estructura.²⁷

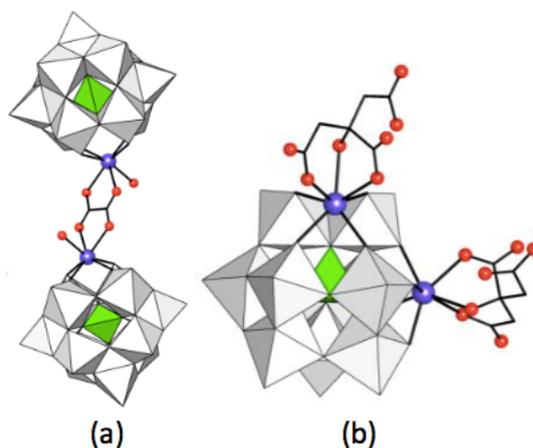


Figura 8. Ejemplos de POMs basados en lantánidos coordinados a ligandos orgánicos ((a) $[(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})\}_2]^{10-}$ y (b) $[\text{Dy}_2\{\text{COH}(\text{COO})(\text{CH}_2\text{COO})_2\}_2(\text{AsW}_{10}\text{O}_{38})]^{11-}$).

Las propiedades magnéticas de este tipo de compuestos han sido poco estudiadas y se desconoce si podrían mostrar un rendimiento mayor en comparación a los aniones Peacock-Weakley y los complejos de tipo sándwich con ligandos clásicos, como los preparados por Ishikawa,²² por separado.

Por el contrario, en el área de la luminiscencia estos híbridos han sido objeto de una mayor cantidad de estudio, de hecho, algunas de estas investigaciones han revelado

que la excitación del centro metálico puede ser más eficaz combinando ligandos orgánicos y polianiones. De esta manera se han obtenido compuestos basados en europio capaces de emitir en el visible empleando los ligandos orgánicos adecuados para sensibilizar al catión.²⁸

1.6. EL LIGANDO ORGÁNICO

La elección del ligando que se coordina al lantánido juega un papel fundamental debido a que las posibles aplicaciones de dicho compuesto dependen de las propiedades del mismo, así como del modo de coordinación del centro metálico. Las bases de Mannich son especies que muestran una gran facilidad para coordinarse a metales con diferentes radios iónicos y dado que este grupo de investigación ya ha trabajado previamente con una de ellas para preparar compuestos como los tratados en esta memoria la selección del ligando orgánico no ha sido aleatoria.²⁹ El ligando que se muestra en la Figura 9, una N,N'-dimetil-N,N'-bis(2-hidroxi-3-formil-5-bromobenzil)etilendiamina, abreviada como H₂L y de fórmula general C₂₀H₂₂N₂Br₂O₄ es la que se ha utilizado en la preparación de los híbridos que se presentan en esta memoria.

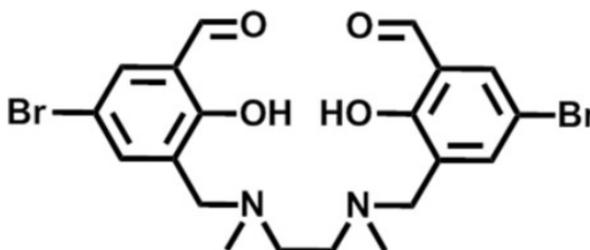


Figura 9. Estructura del ligando H₂L de fórmula general C₂₀H₂₂N₂Br₂O₄.

El ligando H₂L es un ligando hexadentado que contiene dos átomos de nitrógeno dadores y grupos alcoxi y fenoxi, siendo estos últimos los grupos preferidos para la coordinación de los cationes lantánidos al tratarse de bases duras y ácidos duros respectivamente. Recientemente se ha publicado toda una familia de complejos Zn^{II}Ln^{III} (Ln^{III} = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) uniendo ambos centros metálicos con puentes acetato.³⁰ En dichos complejos, los iones Zn^{II} ocupan la coordinación interna N₂O₂, mientras que los iones Ln^{III} muestran preferencia por el

huevo O_4 exterior, dando lugar a estructuras con un comportamiento inducido de SMM para los derivados de Dy y Er, así como emisión en la región visible para los compuestos derivados de Sm y Eu. La coordinación de los cationes al ligando H_2L depende enormemente de su naturaleza y en la Figura 10 pueden verse algunos de estos modos de coordinación para diversas especies catiónicas presentes en el sistema, siendo la que se muestra en (a) la preferencial para un complejo $Ln-H_2L$.

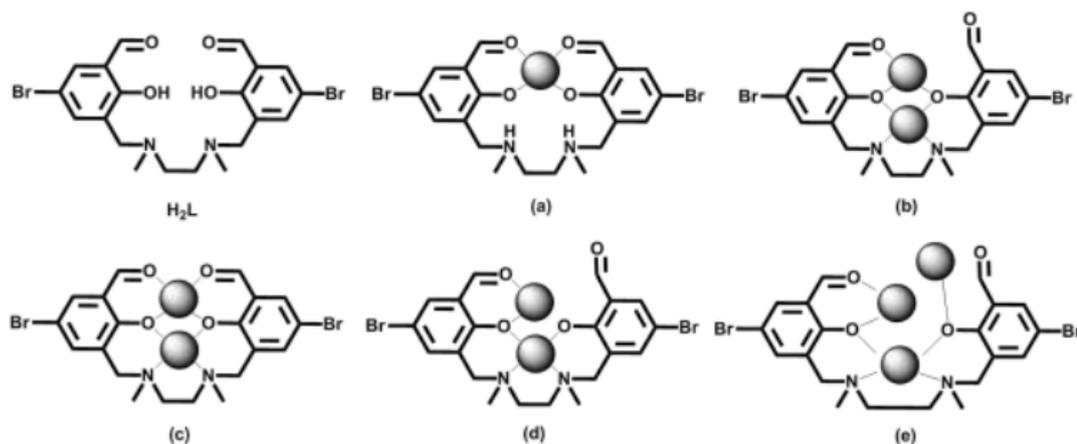


Figura 10. Posibles modos de coordinación en el sistema M_x/H_2L .

1.7. OBJETIVO

La preparación de clústeres híbridos es una de las líneas de investigación del grupo del Prof. Juan M. Gutiérrez-Zorrilla (Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco) y la incorporación del ligando H_2L a POMs basados en lantánidos ya ha sido estudiada en otro proyecto similar.²⁹

El mayor problema al que nos enfrentamos en la preparación de este tipo de compuestos es que la complejidad del sistema dificulta enormemente una cristalización homogénea y es común obtener mezclas de fases cristalinas y no cristalinas que no pueden ser caracterizadas estructuralmente. El objetivo de este proyecto es hacer frente a este problema y llevar a cabo la síntesis, caracterización y análisis de las propiedades luminiscentes (y magnéticas, en un futuro) de compuestos de tipo $[Ln(SiW_{11}O_{39})(H_2L)]^{5-}$ basados en lantánidos que emiten en el visible ($Ln^{III} = Sm, Eu, Tb, Dy$). El polianión seleccionado es la especie monolacunaria $[\alpha-SiW_{11}O_{39}]^{8-}$, derivada de una estructura tipo Keggin. Dado que se conocen pocas

estructuras basadas en lantánidos que incorporen ligandos orgánicos y que presenten propiedades luminiscentes este puede todavía ser un área de gran evolución. La incorporación del ligando H₂L se justifica debido a la fácil acomodación de cationes lantánidos en su centro O₄ exterior y al potencial magneto-luminiscente mostrado en complejos de estructura similar.³⁰ La idea principal en la que se basa este proyecto es que la combinación de ligandos clásicos y polianiones coordinados a un centro metálico 4f pueda producir un efecto sinérgico que mejore las propiedades magnéticas y luminiscentes del complejo en comparación a estructuras tipo sándwich formadas únicamente por polianiones o ligandos orgánicos por separado.

Por lo tanto, los objetivos principales se pueden resumir en tres puntos:

- Síntesis de un sistema de polioxometalatos híbridos basados en lantánidos luminiscentes y ligandos multidentados.
- Caracterización química (CHN, TGA), espectroscópica (FTIR) y estructural (scXRD) de los compuestos obtenidos.
- Estudio de sus propiedades luminiscentes.

También cabe destacar algunos objetivos secundarios que suponen un aprendizaje:

- Empleo de bases de datos científicas (SciFinder) y cristalográficas (CSD).
- Desarrollo de una lectura comprensiva de artículos y publicaciones.
- Redacción de un proyecto propio con una escritura científica.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. SÍNTESIS

La síntesis del precursor de silicowolframato tipo α -Keggin se llevo a cabo siguiendo el método descrito en la bibliografía,³¹ empleando los reactivos disponibles en el laboratorio adquiridos en distintas casas comerciales y sin ningún proceso previo de purificación. El ligando H₂L (C₂₀H₂₂N₂Br₂O₄) ha sido preparado y suministrado por el

grupo de investigación del profesor José Seco de la Facultad de Ciencias Químicas de la UPV/EHU mediante la reacción de Mannich.³²

2.1.1. Síntesis del precursor $K_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$

Se disolvió metasilicato de sodio (1.2 g, 10 mmol) en 20 mL de agua (Disolución A). Se disolvió wolframato de sodio (36.3 g, 110 mmol) en 65 mL de agua a reflujo (Disolución B). A la disolución B se le añadieron gota a gota 35 mL de una disolución de HCl 4.0 M. A continuación, se añadió la disolución A, y rápidamente, otros 10 mL de HCl 4.0 M. Se comprobó que el pH estaba comprendido entre 5 y 6. La disolución se mantuvo a reflujo durante 1h. Tras enfriar la disolución se filtró y se añadió KCl (30 g) bajo agitación magnética. El producto obtenido se filtró a vacío y se lavó con dos porciones de 10 mL de una disolución de KCl 1.0 M y con una de 10 mL de agua destilada fría. Finalmente el sólido blanco se dejó secar al aire. Rendimiento: 20.5 g (64 %). FTIR $\tilde{\nu}$ (KBr, cm^{-1}): 1626 (f), 995 (d), 960 (d), 887 (m), 794 (m), 725 (m), 505 (d).

2.1.2. Procedimiento sintético general

El precursor $K_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (0.322 g, 0.1 mmol) se disolvió en 30 mL de una disolución tampón de KAc/HAc 1.0 M a 50°C (Disolución A). La sal del lantánido (Ln^{III} = Eu, Tb, Dy) (0.1 mmol) y el ligando H_2L (0.051 g, 0.1 mmol) se disolvieron en 2 mL de MeOH (Disolución B). La disolución B se añadió gota a gota sobre la disolución A y la disolución resultante se llevó a reflujo durante 1h. Se dejó enfriar y se filtró separando la disolución en 3 partes iguales que se recogieron en viales de 15 mL. En cada vial se añadió 0.5 mL de disolución de CsCl 1.0 M bajo agitación magnética. Se observó una turbidez y la formación de un precipitado que pasadas varias horas se separó de la disolución transfiriéndola a viales limpios para su cristalización.

2.1.2.1. $\text{Cs}_{0.3}\text{K}_{4.7}[\text{Eu}(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})(\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Br}_2\text{O}_4)]\cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (**1-Eu**)

Se utilizaron 37 mg de $\text{EuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y al cabo de 3 días comenzaron a aparecer cristales prismáticos de color amarillo del compuesto **1-Eu** de un tamaño adecuado para su caracterización mediante rayos X. Rendimiento: 5 mg (1 % basado en W). Análisis elemental: % exp. (calc.), C 6.2% (6.0%), H 1.6% (1.7%), N 0.8% (0.7%). FTIR,

$\tilde{\nu}$ (KBr, cm^{-1}): 1624 (F), 1540 (f), 1444 (m), 1419 (d), 1381 (d), 1203 (d), 1160 (d), 1001 (m), 943 (f), 885 (F), 790 (m), 705 (m), 505 (d).

2.1.2.2. $\text{Cs}_{0.3}\text{K}_{4.7}[\text{Tb}(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})(\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Br}_2\text{O}_4)]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (**2-Tb**)

Se partió de 45 mg de $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y al cabo de 2 días se obtuvieron cristales del compuesto **2-Tb** de color amarillo y forma prismática para su caracterización mediante rayos X. Rendimiento: 5 mg (1 % basado en W). Análisis elemental: % exp. (calc.), C 6.1% (6.0%), H 1.6% (1.7%), N 0.8% (0.7%). FTIR, $\tilde{\nu}$ (KBr, cm^{-1}): 1624 (F), 1540 (f), 1444 (m), 1419 (d), 1381 (d), 1203 (d), 1160 (d), 1001 (m), 943 (f), 885 (F), 790 (m), 705 (m), 505 (d).

2.1.2.3. $\text{Cs}_{0.3}\text{K}_{4.7}[\text{Dy}(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})(\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Br}_2\text{O}_4)]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (**2-Dy**)

Se utilizaron 38 mg de $\text{DyCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y pasados 2 días se obtuvieron cristales de forma prismática y color amarillo del compuesto **2-Dy** que se caracterizaron mediante rayos X. Rendimiento: 5 mg (1 % basado en W). Análisis elemental: % exp. (calc.), C 6.2% (6.1%), H 1.6% (1.7%), N 0.8% (0.7%). FTIR, $\tilde{\nu}$ (KBr, cm^{-1}): 1624 (F), 1540 (f), 1444 (m), 1419 (d), 1381 (d), 1203 (d), 1160 (d), 1001 (m), 943 (f), 885 (F), 790 (m), 705 (m), 505 (d).

2.2. INSTRUMENTACIÓN

En esta sección se describen las condiciones experimentales y los instrumentos empleados en la caracterización de los complejos. Las medidas de FTIR y TGA se realizaron en el Departamento de Química Inorgánica y las de luminiscencia en el Departamento de Física Aplicada II. La difracción de rayos X, tanto en polvo como en monocristal, y el análisis elemental se llevaron a cabo en los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la Universidad del País Vasco UPV/EHU.

2.2.1. Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros infrarrojos se obtuvieron en un espectrofotómetro Shimadzu FT-IR 8400S, empleando el software IR Solutions en el tratamiento de datos. Las medidas se realizaron con una resolución 4 cm^{-1} en el rango comprendido entre 400 y 4000 cm^{-1} . Las muestras se prepararon en forma de pastillas de KBr en una prensa Specac.

La intensidad de las señales se ha descrito como débil (d), moderada (m), fuerte (f) y muy fuerte (F).

2.2.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis térmico se realizó en una termobalanza Mettler Toledo TGA/SDTA851^e, llevando las muestras desde temperatura ambiente hasta 800°C con un flujo de 50 cm³/min de aire sintético y a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Se utilizaron crisoles de alúmina y unos 20 mg de muestra cristalina.

2.2.3. Análisis elemental (CHN)

El contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno se determinó empleando 10 mg de compuesto en un analizador elemental EuroVector EA 3000 CHNSO competencia de los Servicios Generales de Investigación (SGIker).

2.2.4. Difracción de rayos X (XRD)

Los parámetros de difracción de la celda unidad se obtuvieron empleando 5 mg de muestra cristalina sin machacar de cada complejo midiendo 2θ en el rango 4° – 60° (0.02606° y 30 segundos por paso) usando un difractómetro Philips X'PERT PRO que opera con una radiación de Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). El ajuste de los parámetros de celda se realizó mediante WinPLOTR³³ dentro del paquete de programas FullProf.³⁴

2.2.5. Difracción de rayos X en monocristal (sc-XRD)

La toma de datos se llevó a cabo a 100 K en un difractómetro Oxford Diffraction SuperNova que opera con radiación Mo K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) y un monocromador óptico multicapa de la casa comercial Agilent Technologies con un detector Eos CCD. El tratamiento de datos se llevó a cabo mediante la herramienta CrysAlisPro³⁵ y la resolución de las estructuras y el refinamiento se realizó empleando los programas Olex2³⁶ y SHELXL97³⁷ respectivamente por un procedimiento de mínimos cuadrados. Los átomos más pesados (W, Ln, Cs, Br, K, y Si) se han refinado de forma anisotrópica y los más ligeros (C, N y O) de forma isotrópica. Los átomos de hidrógeno del ligando H₂L se han situado en posiciones calculadas. Debido al desorden de los cationes solo se pudieron localizar aproximadamente un 60% de los

presentes al igual que con las moléculas agua presentes en la estructura cristalina. Debido a la menor densidad electrónica se consideró que el resto de cationes debían ser potasios. La visualización de las estructuras se llevó a cabo mediante el software CrystalMaker³⁸ y los cálculos geométricos se realizaron con el programa PLATON³⁹ dentro del paquete de programas WinGX.⁴⁰ Por último el cálculo de la distorsión para el poliedro de 8 vértices que forma el lantánido se llevó a cabo mediante la herramienta SHAPE 2.1.⁴¹

2.2.6. Fotoluminiscencia (PL)

El espectro de reflectancia difusa del compuesto **1-Eu** se obtuvo mediante un espectrofotómetro UV-VIS-NIR Varian Cary 500 y el espectro de absorbancia del ligando mediante un espectrofotómetro UV-2600 Shimadzu. Tanto las mediciones de los espectros de emisión como los tiempos de vida media se realizaron en un espectrofotómetro Edinburgh Instruments FLS920 en el rango de temperaturas de 20K a temperatura ambiente. El sistema incorpora un laser de onda continua (325 nm) de He-Cd IK3552R-G y una lámpara de Xe Müller-Elektronik-Optik SVX1450 como fuentes de excitación que se utilizaron para los espectros de emisión. Para los tiempos de vida media se empleó un lámpara μ F1 de pulsos de microsegundos y para realizar las fotografías de los cristales bajo luz UV un sistema de fotoluminiscencia incluido en un microscopio óptico Olympus iluminado con una lámpara de Hg.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. ESTUDIO SINTÉTICO Y VIBRACIONAL

En un principio la síntesis de los híbridos se realizó en un medio tamponado con una disolución HAC/NaAC pero debido a la gran cantidad de cationes presentes (Na^+ del tampón, K^+ del precursor y Cs^+ para forzar la cristalización) se obtenían fases no cristalinas que no se podían caracterizar estructuralmente. Por esta razón se decidió utilizar un tampón de HAC/KAC y eliminar los cationes de sodio del sistema.

Salvo para el samario se obtuvieron cristales con todos los lantánidos que emiten en el visible y todos ellos fueron identificados mediante su espectro IR. Las señales que se observan para el compuesto **1-Eu** coinciden con las bandas del precursor y del ligando H_2L como puede verse en la Figura 11, lo que sugiere que la reacción de incorporación del complejo $[Ln(H_2L)]^{3+}$ al polianión ha tenido éxito.

Las bandas características del precursor se encuentran por debajo de 1000 cm^{-1} y en el híbrido únicamente se observa una diferencia de 20 cm^{-1} para las señales que aparecen a 705 y 943 cm^{-1} , desplazadas hacia regiones de menor energía en el complejo. Las bandas que corresponden al ligando H_2L aparecen en el compuesto **1-Eu** a números de onda más elevados y con una menor intensidad. Algunas de las señales entre 1200 y 1680 cm^{-1} se pueden identificar en el compuesto **1-Eu** y son mayormente debidas a las tensiones y deformaciones asociadas a los enlaces C-N, C=O, N-H y C-H del ligando orgánico. Las señales que corresponden a las tensiones N⁺-H que se pueden ver en el espectro del ligando alrededor de 2900 cm^{-1} aparecen muy atenuadas en el compuesto **1-Eu**. Las señales que aparecen a 3500 cm^{-1} en todos los espectros son debidas a las moléculas de agua.

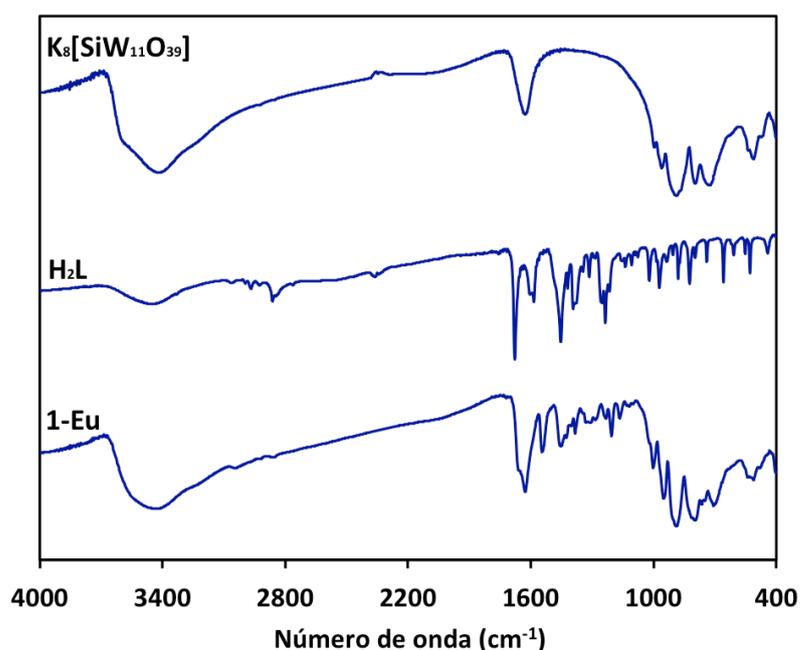


Figura 11. Espectros IR del precursor, ligando y compuesto **1-Eu**.

Si se comparan los espectros obtenidos para cada uno de los compuestos (incluido el del precipitado no cristalino obtenido en la reacción con samario) se aprecia que las señales son prácticamente idénticas como podemos ver en la Figura 12 lo que indica que los mismos componentes están presentes en cada una de las muestras preparadas.

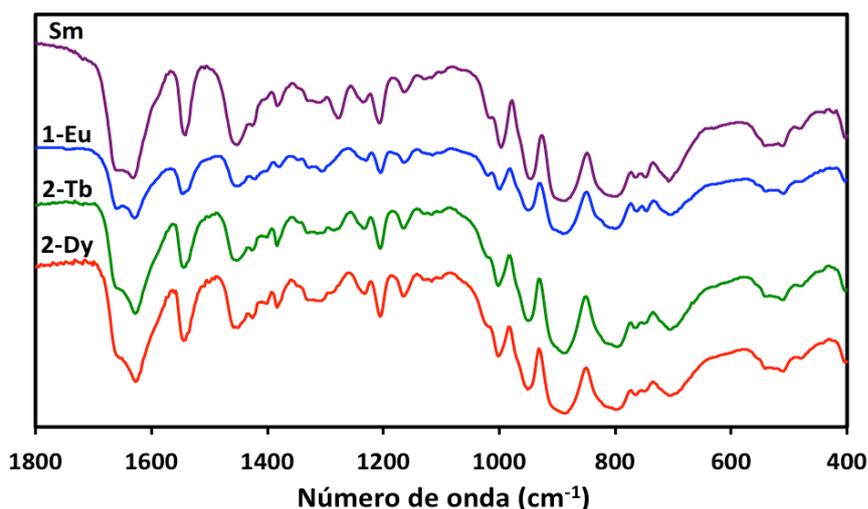


Figura 12. Espectros IR de los compuestos obtenidos con cada lantánido.

3.2. ANALISIS TÉRMICO

El proceso de descomposición es idéntico para los cuatro complejos y sucede en 2 etapas relativamente bien definidas, siendo la segunda un conjunto de varias subetapas superpuestas donde ocurre tanto la descomposición del ligando como el colapso de la estructura del polianión. El primer proceso corresponde a la deshidratación del compuesto y se trata de una etapa endotérmica como se puede observar en la curva del DTA (Figura 13). La segunda por el contrario ocurre de manera exotérmica ya que el residuo final corresponde a una mezcla de óxidos estables cuya composición corresponde con la fórmula general $Cs_{0.3}K_{4.7}LnO_{39}SiW_{11}$.

Las Figuras 13, 14 y 15 muestran los termogramas obtenidos con las muestras **1-Eu**, **2-Tb** y **2-Dy** respectivamente y en la Tabla 1 pueden verse los resultados obtenidos para cada curva. Cabe destacar que la pérdida de moléculas de agua en estos compuestos es realmente notoria incluso a temperatura ambiente como muestra la pendiente al inicio de cada termograma. Por esta razón el análisis requiere que el

tiempo de secado de los cristales sea el mismo para evitar así errores asociados a la pérdida de aguas de cristalización. En este caso entre la medición de las muestras y la extracción de los cristales de sus disoluciones pasaron aproximadamente 4h.

Tabla 1. Resultados de las termogravimetrías de los compuestos **1-Eu**, **2-Tb** y **2-Dy**.

Ln	Etapa	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	%masa exp.	%masa calc.	Pérdida
Eu	1	25	166	-10.2 %	-10.0%	-22H ₂ O
	2	166	690	-14.9 %	-13.0%	-H ₂ L
	Residuo	-	-	74.9 %	77.0%	-
Tb	1	25	168	-9.3 %	-9.1%	-20H ₂ O
	2	168	706	-14.9 %	-13.0%	-H ₂ L
	Residuo	-	-	75.8 %	76.9 %	-
Dy	1	25	189	-9.2%	-9.1%	-20H ₂ O
	2	189	702	-14.7%	-13.1%	-H ₂ L
	Residuo	-	-	76.1 %	76.8 %	-

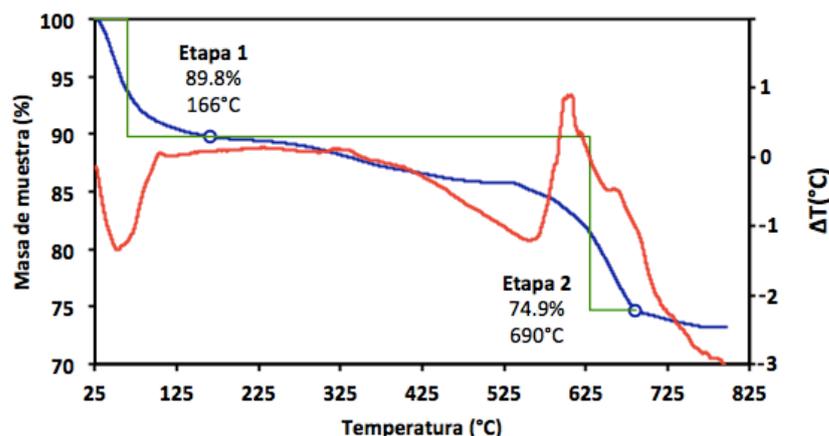


Figura 13. TGA de la muestra de **1-Eu** (azul) y curva del DTA (rojo).

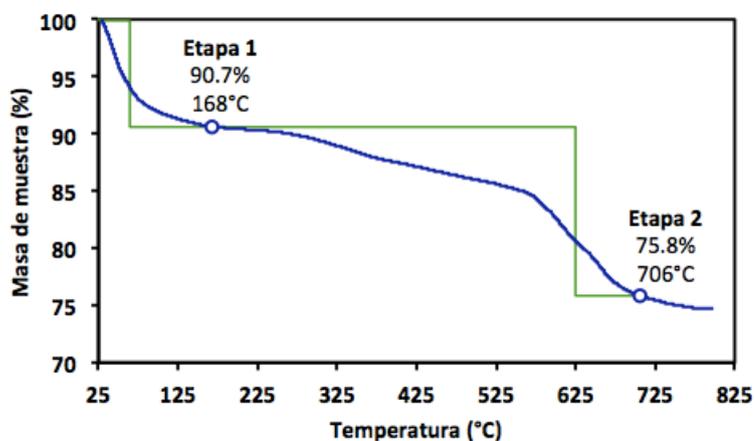


Figura 14. TGA de la muestra de **2-Tb**.

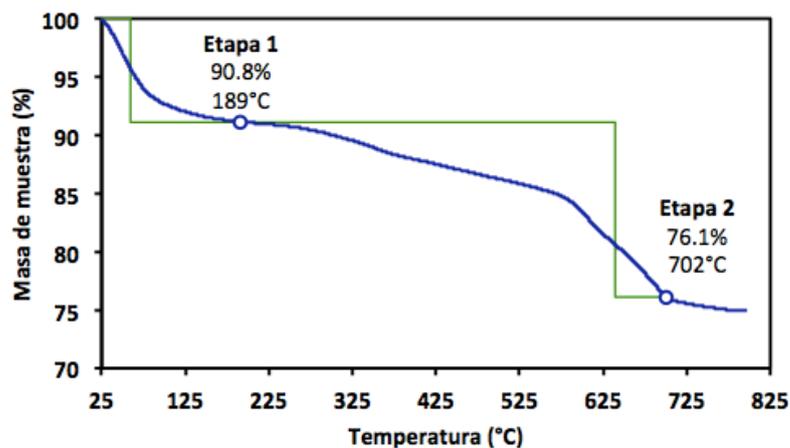


Figura 15. TGA de la muestra de 2-Dy.

3.3. ESTUDIO ESTRUCTURAL

3.3.1. Estructura molecular y cristalina

La estructura molecular del híbrido, de fórmula $[\text{Ln}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})(\text{H}_2\text{L})]^{5-}$ es idéntica para los compuestos 1-Eu, 2-Tb y 2-Dy y esta formada, como se observa en la Figura 16, por el lantánido unido a los 4 oxígenos vacantes del polianión por un lado y a los 4 oxígenos del ligando H_2L por el otro. Las distancias Si–O y W–O en el polianión varían entre 1.6–1.7 y 1.7–2.4 Å respectivamente, en buen acuerdo con los valores encontrados en la bibliografía.⁴²

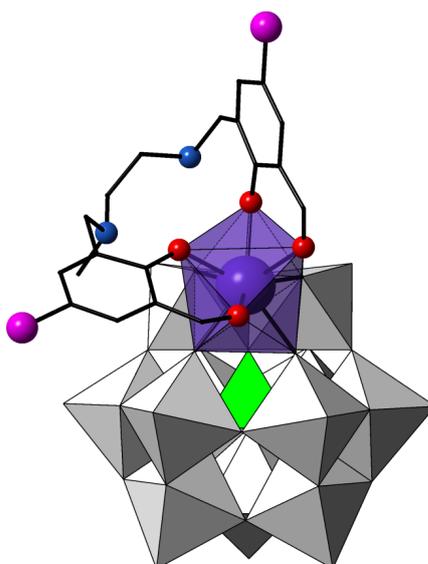


Figura 16. Estructura molecular del híbridos $[\text{Ln}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})(\text{H}_2\text{L})]^{5-}$. En morado el átomo de Ln dentro del poliedro del mismo color unido a los cuatro oxígenos del ligando en rojo y a los oxígenos de la vacante del α -Keggin monolacunario.

La resolución de la estructura molecular certifica que la incorporación del complejo $\text{Ln}(\text{H}_2\text{L})^{3+}$ al POM ha sido exitosa y que se han obtenido los complejos deseados, intermedios entre los tipo Peacock-Weakley y los preparados por Ishikawa.²²

Estos híbridos cristalizan en dos fases que comparten grupo espacial y se diferencian únicamente en la longitud del parámetro c , que es 3 Å más largo para la que llamaremos fase 2. Los compuestos **1-Eu** y **2-Tb** cristalizan únicamente en la fase 1 y 2 respectivamente, pero el complejo de disprosio se encuentra tanto como **1-Dy** como **2-Dy** y dado que el hábito y el color de los cristales es idéntico para las dos fases no se puede identificar cual es la que predomina a simple vista. Los datos cristalográficos de todas las fases observadas por difracción en monocristal pueden verse en las Tablas 2 y 3 que se muestran a continuación.

Tabla 2. Datos cristalográficos para **1-Eu** y **1-Dy**.

	1-Eu	1-Dy
Fórmula	$\text{C}_{20}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{Br}_2\text{Cs}_{0.3}\text{EuK}_{4.7}\text{O}_{65}\text{SiW}_{11}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{Br}_2\text{Cs}_{0.3}\text{DyK}_{4.7}\text{O}_{65}\text{SiW}_{11}$
PM (g·mol⁻¹)	3963.74	3974.28
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P-1$	$P-1$
a (Å)	21.2952(4)	21.2656(4)
b (Å)	24.0905(5)	24.0271(5)
c (Å)	25.3909(6)	25.3596(6)
α (°)	68.679(2)	68.774(2)
β (°)	89.2183(18)	89.3648(17)
γ (°)	68.955(2)	68.9813(19)
V (Å³)	11222.1(4)	11169.3(4)
Z	6	6
$D_{\text{calc.}}$ (g·cm⁻³)	3.519	3.545
μ (mm⁻¹)	19.281	19.534
Reflexiones totales	87700	90207
Reflexiones independ. (R_{int})	39507 (0.0731)	39325 (0.0962)
Reflexiones Obs. [$I > 2\sigma(I)$]	27821	26390
Parámetros	1442	1504
$R(F)^a$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0980	0.1022
$wR(F^2)^a$ (total)	0.2829	0.3009
GoF	1.063	1.056

$$^a R(F) = \sum ||F_o - F_c| | / \sum |F_o|; \omega R(F^2) = \{ \sum [\omega(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [\omega(F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

Tabla 3. Datos cristalográficos para **2-Tb** y **2-Dy**.

	2-Tb	2-Dy
Fórmula	C ₂₀ H ₆₂ N ₂ Br ₂ Cs _{0.3} K _{4.7} O ₆₃ SiTbW ₁₁	C ₂₀ H ₆₂ N ₂ Br ₂ Cs _{0.3} DyK _{4.7} O ₆₃ SiW ₁₁
PM (g·mol⁻¹)	3931.54	3935.12
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	21.7467(5)	21.7545(5)
<i>b</i> (Å)	24.6886(5)	24.6581(6)
<i>c</i> (Å)	28.3319(7)	28.3086(7)
α (°)	68.679(2)	113.496(2)
β (°)	89.2183(18)	95.4999(19)
γ (°)	68.955(2)	104.0963(19)
<i>V</i> (Å³)	13214.8(5)	13185.3(5)
Z	6	6
<i>D</i>_{calc.} (g·cm⁻³)	2.964	2.974
μ (mm⁻¹)	16.449	16.532
Reflexiones totales	93957	98401
Reflexiones independ. (<i>R</i>_{int})	46444 (0.0690)	46207 (0.137)
Reflexiones Obs. [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	27825	24246
Parámetros	1356	1324
<i>R</i>(<i>F</i>)^a [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.1055	0.1691
<i>wR</i>(<i>F</i>²)^a (total)	0.3119	0.4347
GoF	1.035	1.228

$$^a R(F) = \sum ||F_o - F_c| | / \sum |F_o|; \omega R(F^2) = \{\sum[\omega(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[\omega(F_o^2)^2]\}^{1/2}$$

Para comprobar la homogeneidad de las fases se llevó a cabo un análisis de las muestras en polvo mediante difracción de rayos X. Para ello se utilizó una muestra de **1-Eu** previamente machada y se obtuvo un difractograma como el que puede verse en la Figura 17 (a), con máximos de difracción muy anchos característicos de muestras de baja cristalinidad. Viendo esto se volvió a realizar la difracción utilizando cristales tras haber sido secados pero sin machacar obteniendo resultados idénticos al caso anterior. Finalmente al realizar los análisis inmediatamente después de sacar los cristales de su disolución se pudo obtener el patrón de difracción esperado para una muestra cristalina, como la que se observa en la Figura 17 (b) para el caso **1-Eu**.

Cabe destacar que de esta manera aparecen orientaciones preferenciales y por lo tanto la intensidad de los picos no se puede tener en cuenta para comparar los máximos de difracción entre ellos. Aun así esta información no es necesaria para el propósito que nos hemos planteado ya que para saber si las fases son homogéneas basta con conocer la posición de los picos. Por otro lado también cabe recordar que este comportamiento concuerda con lo observado en el análisis térmico, esto es, que los compuestos pierden moléculas de agua a gran velocidad incluso a temperatura ambiente, provocando la amorfización de las muestras.

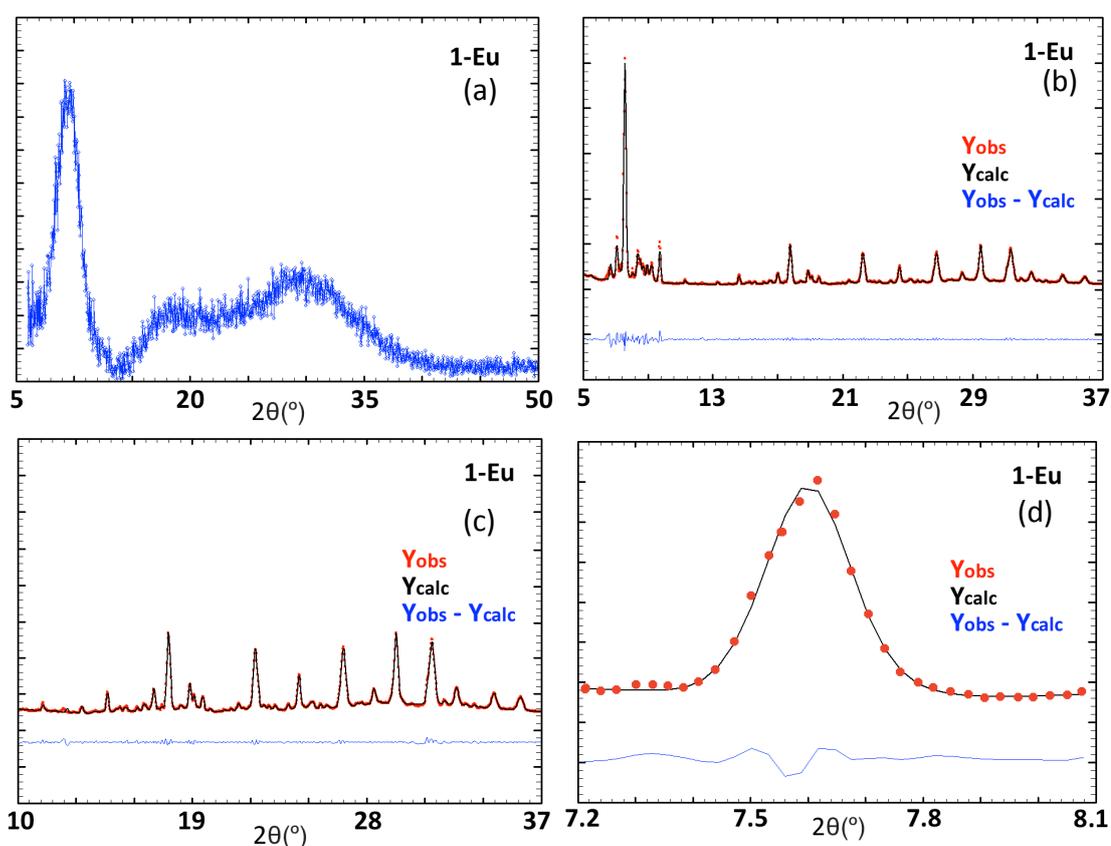


Figura 17. (b) Difractograma completo del compuesto **1-Eu** y ajuste con los parámetros obtenidos por difracción del monocristal. (a) Difractograma obtenido para una muestra de **1-Eu** expuesta durante varios días al aire. (c) Detalle de (b) para ángulos altos. (d) Detalle de (b) para el para el máximo de mayor intensidad.

En la Figura 17 (a), además de la señal obtenida por difracción de rayos X se muestra el ajuste realizado utilizando los parámetros de celda obtenidos por difracción en monocristal para la muestra **1-Eu** y en ella puede comprobarse que el ajuste global es bueno. En la Figura 17 (c) y (d) se observa en detalle que tanto a

ángulos altos como a bajos ángulos los máximos ajustan perfectamente por lo que podemos asegurar que la fase **1-Eu** es homogénea y coincide con los parámetros que se han obtenido del monocristal.

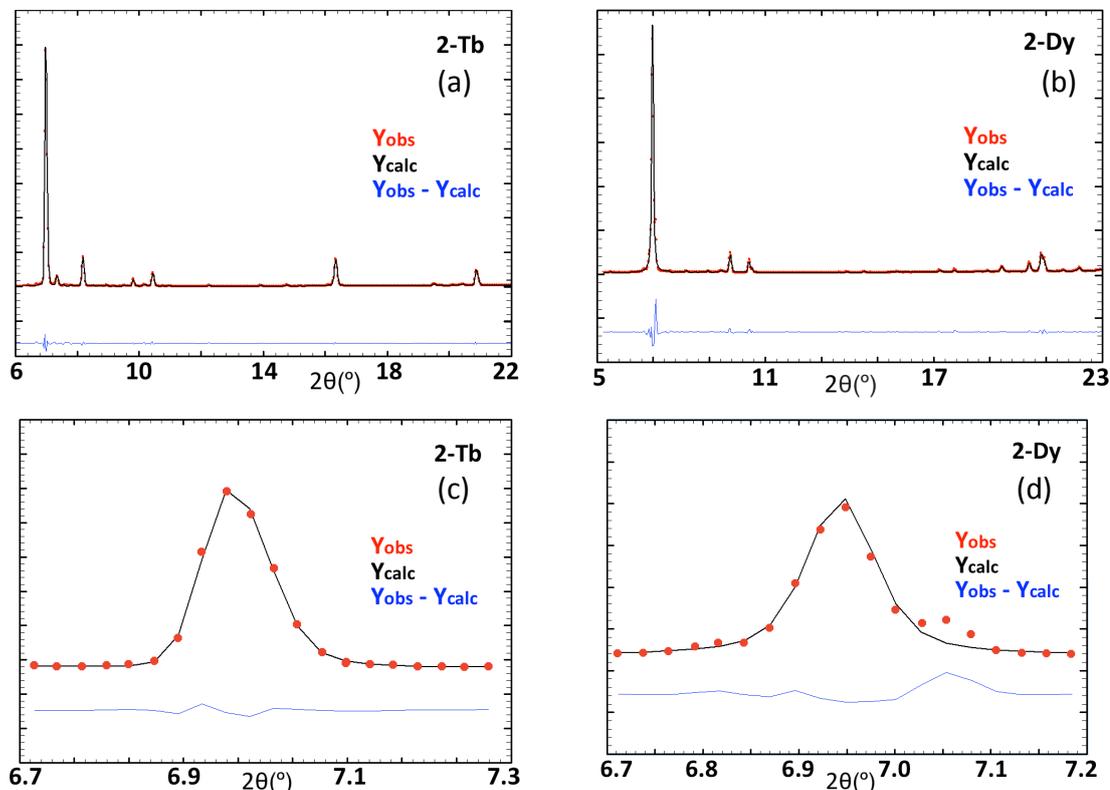


Figura 18. (a) Difractograma completo del compuesto **2-Tb** y ajuste con los parámetros obtenidos por difracción del monocristal. (b) Difractograma completo del compuesto **2-Dy** y ajuste con los parámetros obtenidos por difracción del monocristal. (c) Detalle de (a) para el máximo de mayor intensidad. (d) Detalle de (b) para el máximo de mayor intensidad.

En la Figura 18 (a), (c) y (b), (d) se muestran los difractogramas obtenidos para las muestras de **2-Tb** y **2-Dy** con sus respectivos ajustes. Hay que tener en cuenta que el ajuste en el caso del disprosio solo es bueno cuando se realiza en base a los parámetros de la fase 2. De hecho, es fácil apreciar la similitud entre ambos difractogramas lo cual concuerda con el hecho de que las dos fases sean isoestructurales. Además si comparamos los máximos de mayor intensidad se observa que la muestra de disprosio presenta un hombro a ángulos altos que no aparece en el ajuste y que puede explicarse teniendo en cuenta que el parámetro *c* es más corto en la fase 1, lo que según la ley de Bragg significa un máximo de difracción en ángulos más altos. Teniendo en cuenta estos resultados podemos

afirmar que la fase 2 es la predominante y tan solo una pequeña parte del compuesto de disprosio cristaliza como **1-Dy**. Estos resultados también explican por que al realizar el análisis térmico la muestra de **2-Tb** y **2-Dy** contienen el mismo número de aguas. Es razonable pensar que dada la posición que ocupan estos tres lantánidos en la tabla periódica la similitud entre los cationes de terbio y disprosio sea mayor y este último tenga una mayor tendencia a cristalizar de igual manera que la muestra **2-Tb**.

3.3.2. Empaquetamiento cristalino

La unidad asimétrica es idéntica para las fases 1 y 2 y esta compuesta por tres polianiones híbridos como el que se ha mostrado en la Figura 16, denominados 1-EuA, 1-EuB, 1-EuC (y así para el resto de compuestos). Estas tres unidades se mantienen unidas con cationes cesio y potasio que se coordinan a la superficie del POM y a las moléculas de agua presentes en la estructura, así como por interacciones supramoleculares que veremos en profundidad más adelante.

Como ya se mencionó anteriormente el lantánido se coordina a cuatro oxígenos del ligando orgánico y a los cuatro oxígenos de la vacante del polianión monolacunario formando así un entorno LnO_8 cuya geometría se muestra con mayor detalle en la Figura 19. La geometría del poliedro que forma el lantánido puede determinarse mediante el software SHAPE, más concretamente se calcula el grado de distorsión de dicho poliedro LnO_8 respecto a las geometrías ideales de algunos prismas de 8 vértices seleccionados.⁴¹ Este programa compara las coordenadas de los átomos de oxígeno del poliedro con los prismas ideales y genera unos valores tan bajos como lo sea la similitud.

En la Tabla 4 puede verse que los poliedros que forman los lantánidos se acercan a las geometrías de prisma trigonal bipuntado (BTPR) y antiprisma de base cuadrada (SAPR). En nuestro caso la importancia de conocer el tipo de geometría es crucial ya que las propiedades luminiscentes de este tipo de compuestos dependen del entorno del lantánido y servirán para poder explicar las transiciones observadas.

Tabla 4. Grado de distorsión de los poliedros de coordinación LnO₈.

	Bifenoide truncado (JSD)	Prisma trigonal biapuntado (BTPR)	Dodecaedro triangular (TDD)	Antiprisma de base cuadrada (SAPR)
	D _{2d}	C _{2v}	D _{2d}	D _{4d}
1-EuA	3.634	0.971	1.277	0.998
1-EuB	3.559	0.790	1.483	1.074
1-EuC	3.559	0.790	1.483	1.074
2-TbA	3.789	0.804	1.717	0.908
2-TbB	3.878	0.781	1.806	1.067
2-TbC	3.652	0.820	1.495	0.988
2-DyA	3.714	0.848	1.857	0.856
2-DyB	3.922	0.679	1.857	0.919
2-DyC	3.465	0.721	1.826	1.077

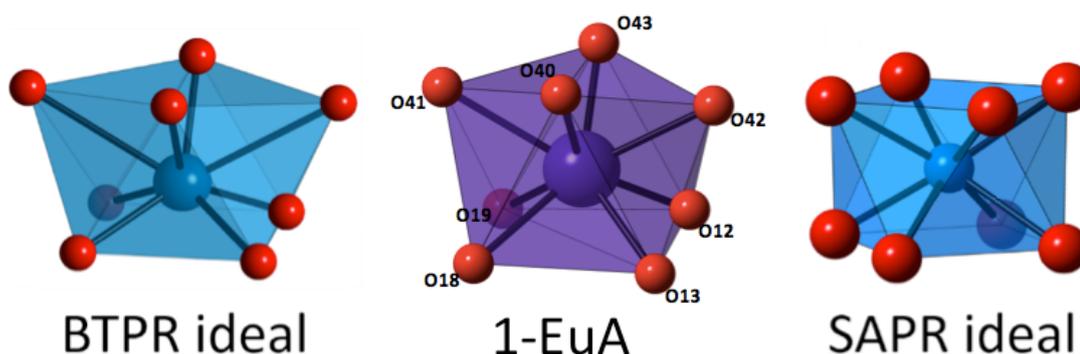


Figura 19. Geometría de un prisma trigonal biapuntado (izquierda) y antiprisma de base cuadrada (derecha) ideales y del poliedro de coordinación del 1-EuA (centro).

Respecto a longitudes de enlace Ln–O como se puede ver en la Tabla 5 se observa un acortamiento de los enlaces a medida que se avanza en la serie desde el europio al disprosio, como se esperaría debido al efecto de la contracción lantánida,⁴³ algo que ocurre tanto para los enlaces entre el lantánido y los oxígenos del polianión (O12, O13, O18 y O19) así como para los enlaces entre el lantánido y los oxígenos del ligando orgánico (O40, O41, O42, O43).

Tabla 5. Distancias (Å) Ln-O en el poliedro LnO₈ (los oxígenos se nombran en la Figura 19).

	O12	O13	O18	O19	O40	O41	O42	O43
1-EuA	2.347(19)	2.33(2)	2.39(2)	2.31(2)	2.51(2)	2.33(2)	2.421(19)	2.384(19)
1-EuB	2.37(2)	2.404(18)	2.390(17)	2.405(19)	2.40(2)	2.39(2)	2.52(2)	2.321(19)
1-EuC	2.39(2)	2.34(2)	2.418(18)	2.44(2)	2.41(2)	2.38(2)	2.50(3)	2.34(2)
Media	2.369	2.358	2.399	2.385	2.440	2.367	2.480	2.348
		2.378				2.409		
2-TbA	2.324(19)	2.31(3)	2.37(2)	2.36(2)	2.48(2)	2.30(2)	2.37(2)	2.35(2)
2-TbB	2.334(19)	2.329(19)	2.36(2)	2.39(2)	2.39(2)	2.33(2)	2.52(2)	2.32(2)
2-TbC	2.33(2)	2.34(2)	2.40(2)	2.36(2)	2.51(2)	2.31(2)	2.40(2)	2.30(2)
Media	2.329	2.326	2.377	2.370	2.460	2.313	2.430	2.323
		2.351				2.382		
2-DyA	2.25(2)	2.20(3)	2.43(3)	2.31(2)	2.40(3)	2.27(2)	2.36(3)	2.31(2)
2-DyB	2.36(3)	2.30(2)	2.42(2)	2.33(2)	2.53(3)	2.24(3)	2.39(2)	2.33(3)
2-DyC	2.35(2)	2.38(2)	2.38(3)	2.37(3)	2.36(2)	2.33(2)	2.45(3)	2.30(2)
Media	2.320	2.293	2.410	2.337	2.430	2.280	2.400	2.313
		2.340				2.356		

Las interacciones supramoleculares entre los híbridos son interacciones débiles de tipo π - π entre los anillos aromáticos y halógeno-halógeno entre los átomos de bromo, lo que genera la formación de los hexámeros que pueden verse en la Figura 20. Estas interacciones ocurren entre unidades 2 unidades A, B y C híbridas que adquieren en el espacio una conformación de tipo silla.

Es importante destacar que solamente uno de los dos bromos de cada unidad participa en las interacciones halógeno-halógeno ya que el otro está orientado hacia el exterior, de esta manera los átomos de bromo forman un poliedro imaginario en el interior del hexámero (Figura 23, poliedro de color rojo) con una distancia de unos 8 Å entre las caras superior e inferiores. Las distancias entre los bromos que están en el mismo plano oscilan entre 3.6 y 4 Å, valores que concuerdan con las distancias que pueden encontrarse para este tipo de interacción en la bibliografía.⁴⁴

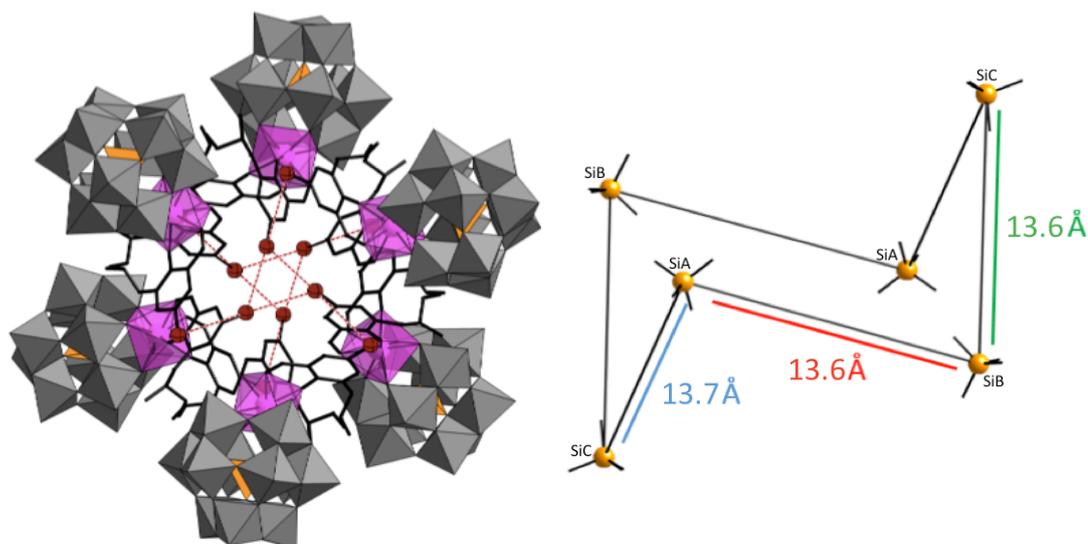


Figura 20. Vista superior de un hexámero mostrando las interacciones Br-Br (izquierda) y vista lateral mostrando la conformación tipo silla donde se han ocultado todos los átomos excepto el esqueleto de silicio que contiene cada polianión (derecha).

Por otro lado, todos los anillos aromáticos participan en las interacciones π - π como se muestra en la Figura 21 y todas las distancias características se recogen en la Tabla 6. Estos resultados se han calculado mediante el software PLATON³⁹ y los parámetros a los que se hace referencia en la Tabla 6 se muestran definidos en la Figura 22. En general todas las distancias entre centroides oscilan entre 3.4 y 3.6 Å, de acuerdo con las distancias que aparecen en la bibliografía.⁴⁵

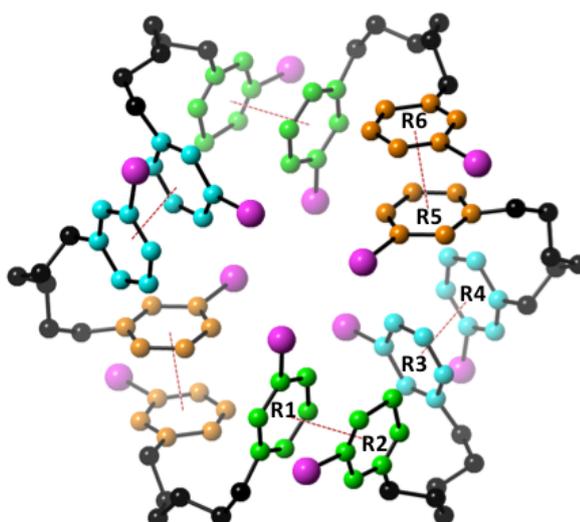


Figura 21. Interacciones π - π entre los anillos aromáticos del hexámero. La intensidad del color indica profundidad. Los polianiones y los poliedros de coordinación de los lantánidos se han omitido para una mejor visualización.

Tabla 6. Distancias (Å) y ángulos (°) característicos entre los anillos de los hexámeros.

	Anillos (Figura 21)	$C_j - C_i$	$C'_j - C_i$	$C_j - C'_i$	β	γ
1-Eu	R1–R2	3.459(12)	3.454(17)	3.444(16)	11.6	9.8
	R3–R4	3.501(12)	3.387(19)	3.330(17)	5.3	12.9
	R5–R6	3.453(12)	3.452(17)	3.461(16)	17.9	14.6
2-Tb	R1–R2	3.56(2)	3.510(17)	3.455(15)	13.6	9.2
	R3–R4	3.52(2)	3.436(17)	3.476(17)	9.1	12.6
	R5–R6	3.56(2)	3.464(15)	3.392(15)	17.6	13.1
2-Dy	R1–R2	3.56(2)	3.464(19)	3.526(19)	12.6	9.4
	R3–R4	3.52(2)	3.426(19)	3.515(19)	8.4	13.5
	R5–R6	3.56(2)	3.524(19)	3.468(19)	17.2	13.4

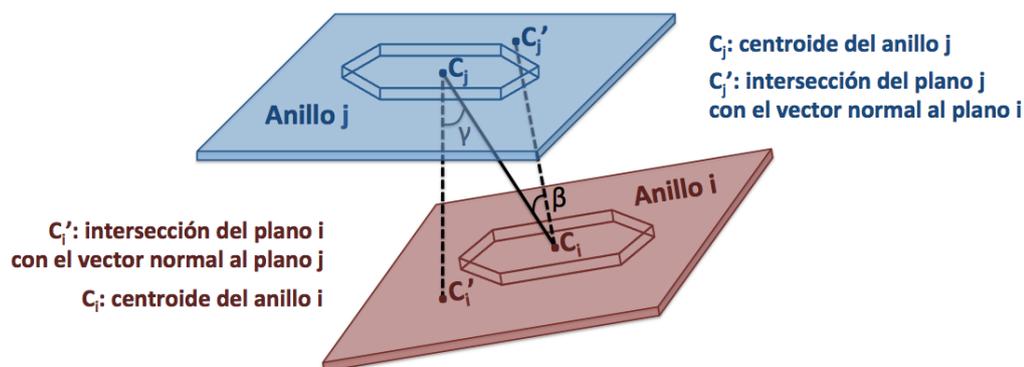


Figura 22. Descripción de los parámetros que definen las interacciones π - π entre los anillos.

Las unidades hexaméricas descritas se apilan en la fase 2 como puede verse en la Figura 23, y debido a la variación del apilamiento respecto a la fase 1 la disposición en el espacio cambia, lo que se traduce en el diferencia de 3 Å del parámetro c .

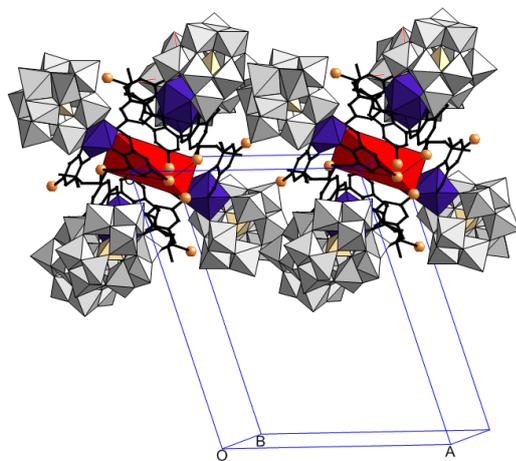


Figura 23. Apilamiento de los hexámeros en la celda unidad en la fase 2 (en rojo prisma imaginario que forman los átomos de bromo que participan en las interacciones Br-Br).

Del empaquetamiento cristalino hay que destacar que en ambas fases la disposición se da por capas intercaladas de regiones inorgánicas (polianión) y metalorgánicas (lantánido coordinado al ligando H_2L) cementadas entre sí por los cationes alcalinos y las moléculas de agua. Sin embargo, y como puede verse en las Figuras 24 y 25 la orientación en el espacio de estas es diferente. En la Figura 24 se muestra el plano yz y puede verse como las capas donde se encuentran las regiones orgánicas, que se disponen a lo largo del eje y, están separadas por capas inorgánicas que se van intercalando en la dirección del eje z, en la que se observan huecos que están ocupados por los cationes y las moléculas de agua que se han omitido para visualizar las capas más fácilmente.

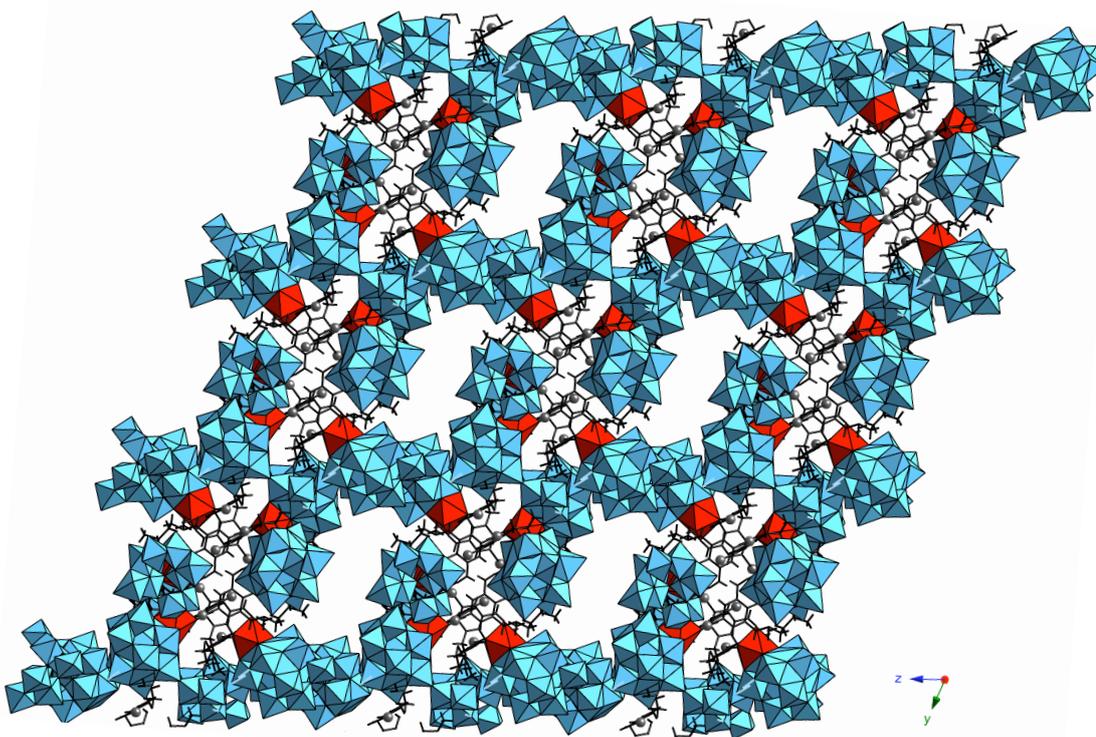


Figura 24. Empaquetamiento por capas en la fase 1. Región inorgánica en azul, región metalorgánica en rojo y negro. Los cationes de potasio y cesio y las moléculas de agua se han omitido para una mejor visualización.

En la Figura 25 se observa el plano xz del empaquetamiento en la fase 2 en la que podemos identificar un patrón similar al observado en la fase 1. En este caso la separación entre las regiones metalorgánicas una respecto a la siguiente es más

evidente y los huecos ocupados por los cationes y las moléculas de agua son de tamaño y forma diferente. Las capas aparecen ahora alineadas con el eje x y como ocurría en la fase 1 se van intercalando a lo largo del eje z. Además en la fase 2 también es posible observar una mayor separación entre las regiones orgánicas que ocupan los ligandos en la dirección del eje y.

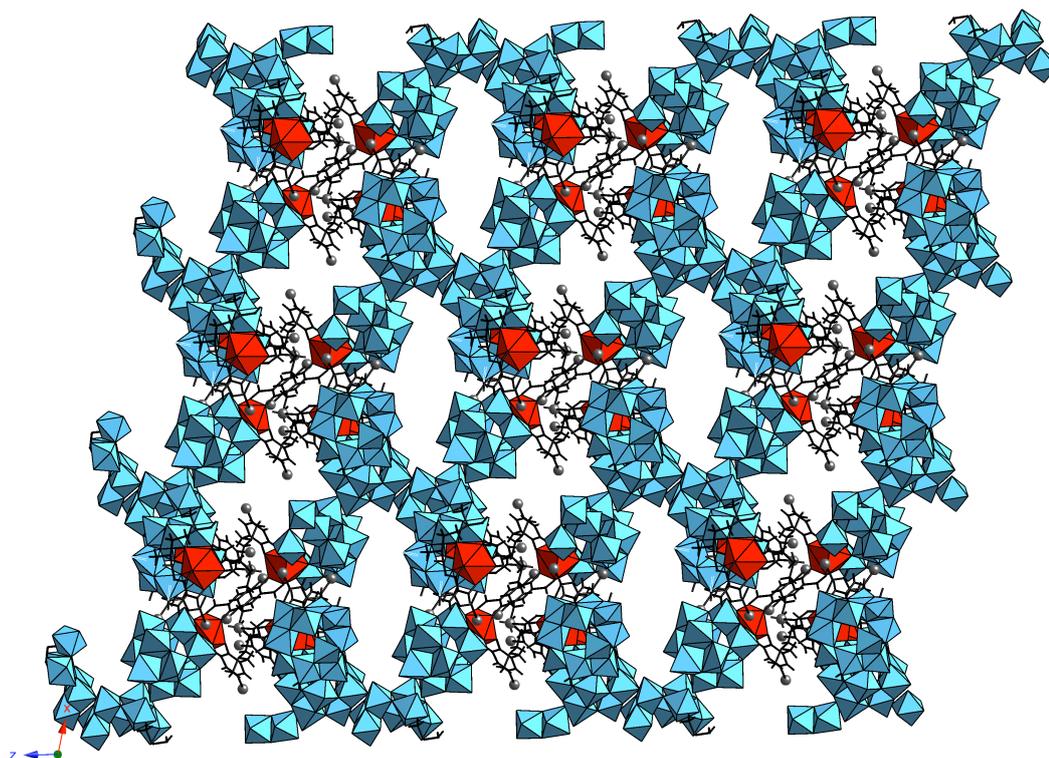


Figura 25. Empaquetamiento por capas en la fase 2. Región inorgánica en azul, región metalorgánica en rojo y negro. Los cationes de potasio y cesio y las moléculas de agua se han omitido para una mejor visualización.

3.4. LUMINISCENCIA

La emisión de los cationes lantánidos presentes en los compuestos preparados depende de si los ligandos coordinados al centro metálico son capaces de provocar un efecto antena. Para ello lo primero que debe ocurrir es la excitación de los ligandos y para que esta sea más efectiva es necesario conocer el espectro de absorción de, en este caso, el ligando H_2L . Como se observa en la Figura 26 (izquierda) dicho espectro muestra que el ligando absorbe entre 220 y 380 nm y esta excitación corresponde a las transiciones $\pi-\pi^*$ de los anillos aromáticos y $n-\pi^*$ de los grupos aldehído que actúan como auxocromos dando como resultado dos

máximos locales de absorción a 280 y 360 nm respectivamente.³⁰ Si se compara el espectro de absorción del ligando con el del compuestos **1-Eu**, que muestra en la Figura 26 (derecha), es fácil advertir la similitud ya que la mayor parte de la absorción del compuesto se debe precisamente al ligando.

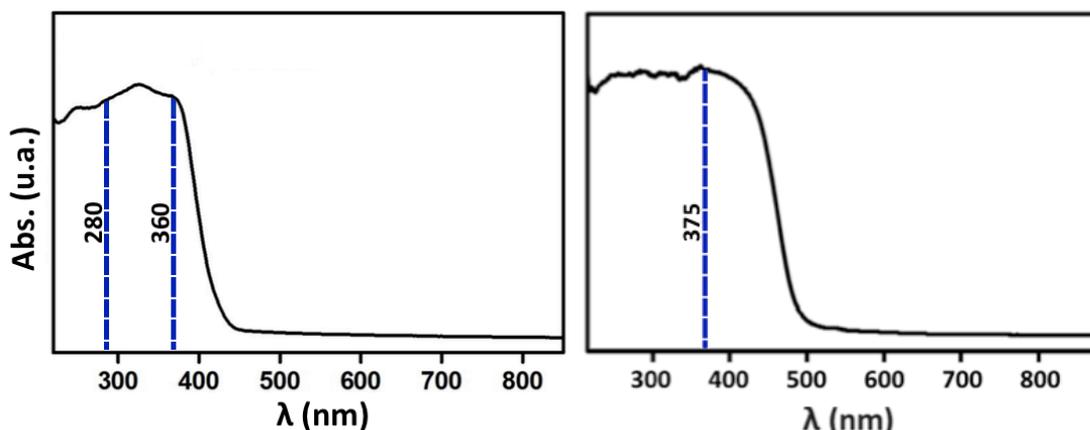


Figura 26. Espectros de absorción del ligando H₂L (izquierda) y del compuesto **1-Eu** (derecha).

La razón por la que los espectros no son del todo idénticos es porque el polianión también absorbe en la región UV y esto modifica ligeramente el comportamiento del compuesto. El hecho de que el compuesto **1-Eu** absorba hasta longitudes de onda más elevadas también explica porque los cristales tienen un color amarillo más intenso que el que muestra el ligando H₂L, también de color amarillo pero mucho más pálido. Por todo esto se seleccionaron dos longitudes de onda de excitación, la primera el máximo de menor longitud de onda del ligando, 280 nm, correspondiente a las transiciones $\pi-\pi^*$ de los anillos aromáticos y la segunda el máximo obtenido en el espectro de absorción del compuesto, 375 nm. Los espectros de emisión se midieron excitando a estas dos longitudes de onda los compuestos **1-Eu**, **2-Tb** y **2-Dy** en estado sólido a 20, 77, 150 y 298 K. Empezaremos comentando el comportamiento del compuesto **1-Eu** ya que es el único que muestra la característica luminiscencia basada en la emisión del lantánido.

El catión Eu^{3+} es un catión trivalente, con una configuración $[\text{Xe}]4f^6$, que puede acomodar los 6 electrones en los 7 orbitales de la capa f generando distintos niveles de energía. La separación entre cada uno de estos microestados depende mayormente de las repulsiones electrónicas, el acoplamiento spin-orbita (SOC) y el

campo cristalino. Las repulsiones electrónicas dependen de la interacción directa entre los distintos electrones que ocupan la capa f, el SOC es resultado de la interacción entre el momento angular de los orbitales y el momento angular intrínseco (el spin) y el efecto del campo cristalino se debe a la interacción entre los electrones 4f y los electrones del ligando.⁴⁶

Las transiciones que provocan que este tipo de cationes sean luminiscentes se dan entre distintos niveles que pueden diferenciarse mediante los términos espectroscopios $^{2S+1}L_J$ y que para el caso del Eu^{3+} pueden verse con claridad en la Figura 27. El desdoblamiento dentro de cada uno de los términos espectroscopios es consecuencia del SOC y por esta razón se generan los distintos niveles J y se observan experimentalmente más de una transición. Los valores de J van desde $(L + S)$ hasta $|L - S|$ pasando por los valores intermedios $(L + S - 1)$, $(L + S - 2)$... con una separación energética entre cada uno de estos niveles de aproximadamente 1000 cm^{-1} .⁴⁶

El estado fundamental de una configuración electrónica $4f^6$ como la del europio trivalente es 7F_0 ya que S y L deben ser lo más grande posibles ($2S + 1 = 2(6 \cdot \frac{1}{2}) + 1 = 7$ y $L = 3 + 2 + 1 + 0 - 1 - 2 = 3 \rightarrow F$) y el valor de J debe ser el mayor si la capa f tiene más de la mitad de orbitales con electrones y el menor en caso contrario ($6e^- = J$ más pequeño en el estado fundamental $\rightarrow |L - S| = 3 - 3 = 0$). El resto de estados se pueden ordenar energéticamente de manera que $^7F_0 < ^7F_1 < \dots < ^7F_6$.

La razón por la que los espectros de emisión en lantánidos no muestran picos aislados sino grupos de señales en los que se pueden llegar a diferencias distintos máximos es debido a la degeneración de los niveles J resultado del campo cristalino. Este desdoblamiento genera subniveles dentro de cada microestado J con una separación del orden de las centenas de cm^{-1} como puede verse en la Figura 27. El número de subniveles es inversamente proporcional a la simetría del entorno del catión por lo que cuanto más distorsionado esté el poliedro de coordinación LnO_8 en nuestro caso mayor será el número de picos en cada emisión.⁴⁶

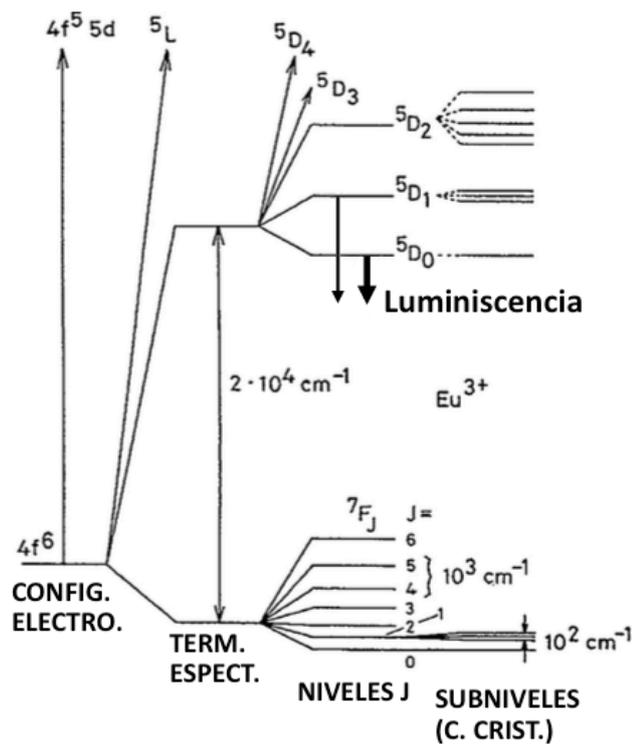


Figura 27. Diagrama de energía parcial del Eu^{3+} donde se muestran las magnitudes relativas de las repulsiones electrónicas (TERM. ESPECT.), del SOC (NIVELES J) y del efecto del campo cristalino (SUBNIVELES). Las flechas hacia abajo indican las transiciones responsables de la luminiscencia y su intensidad indica la probabilidad.

En la muestra de **1-Eu** únicamente se dan las transiciones $5D_0 \rightarrow 7F_J$ aunque no todas se observan. En general, las transiciones desde los estados excitados $5D_1$, $5D_2$, y $5D_3$ son mucho menos comunes y en este caso ninguna de ellas aparece en el espectro.⁴⁶ Para el compuesto **1-Eu** se observan 5 bandas a 582, 590–597, 614–626, 651–656 y 690–708 nm tanto cuando la muestra se excita a 280 como a 375 nm, como se puede ver en la Figura 28, debidas a las transiciones $5D_0 \rightarrow 7F_J$ con $J = 0-4$ donde la transición $5D_0 \rightarrow 7F_2$ es la más intensa. En esta transición se diferencian perfectamente los diferentes picos debidos al desdoblamiento de los niveles J y por lo tanto como habíamos comprobado mediante el análisis de la distorsión del poliedro LnO_8 la simetría del entorno del catión no es muy elevada.

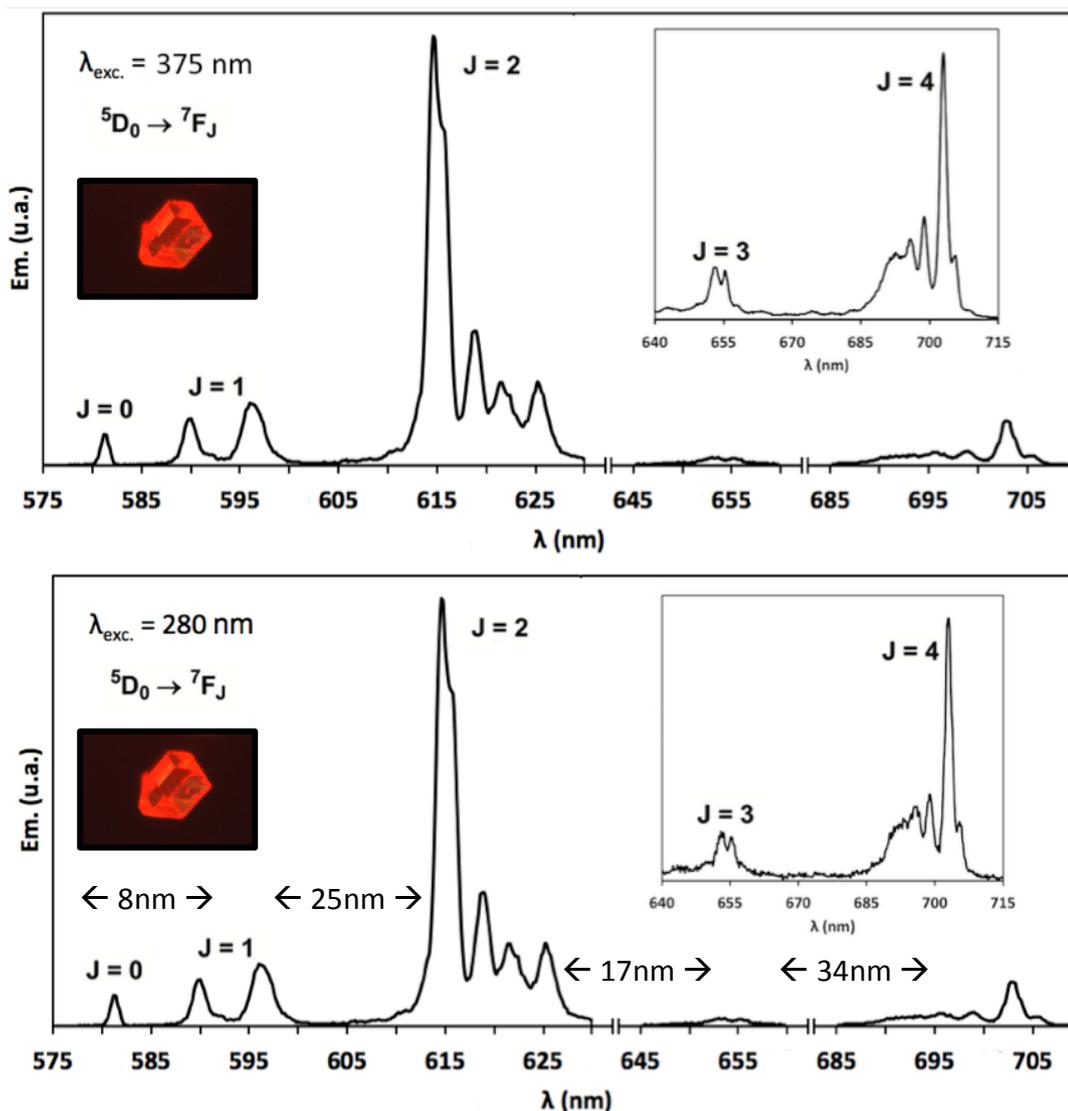


Figura 28. Espectros de emisión de la muestra **1-Eu** a 20 K con longitudes de onda de excitación de 375 (arriba) y 280 (abajo) nm. En el recuadro de la esquina superior derecha se muestran en detalle las transiciones a los estados J = 3 y 4 que no se aprecian en el espectro general.

Estos picos tan estrechos que aparecen debido al desdoblamiento de los niveles J se diferencian muy bien a bajas temperaturas. Sin embargo, cuando la temperatura aumenta se observa por un lado que las señales son menos intensas y que la separación de las emisiones está menos diferenciada como se aprecia en la Figura 29, donde puede verse en detalle la evolución de la emisión más intensa (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) en función de la temperatura. La razón principal es que cuanto mayor es la energía térmica menos eficaz es el desdoblamiento de los niveles J (señales menos

estrechas) y que los electrones excitados pueden volver a su estado elemental por métodos no radiantes (menor intensidad).

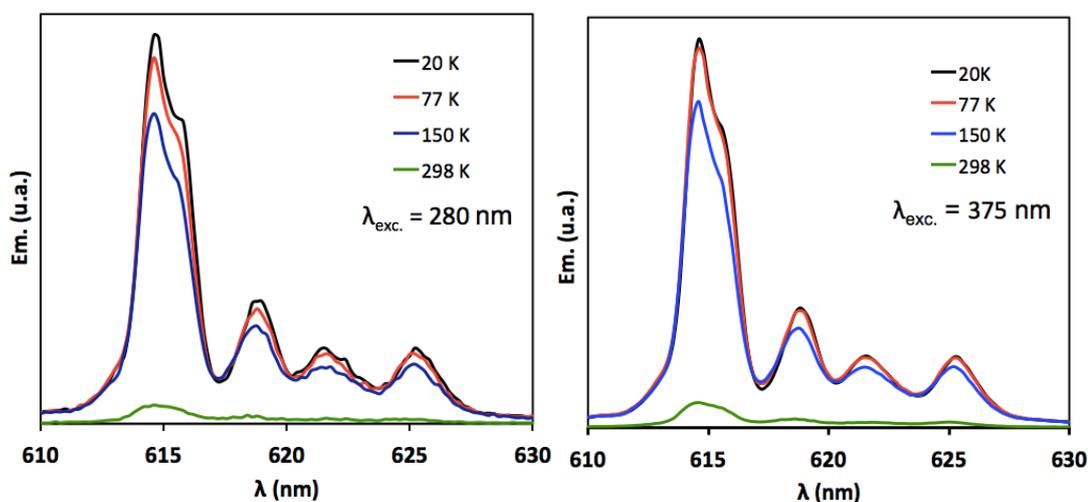


Figura 29. Evolución de la emisión ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ en la muestra de 1-Eu en función de la temperatura con longitudes de onda de excitación de 280 (izquierda) y 375 (derecha) nm.

Otro de los aspectos que debe destacarse es el hecho de que la distancia entre las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{J+1}$ es proporcional a J , es decir, la separación aumenta cuando J es mayor, siendo 8, 17, 25 y 34 nm la separación entre las emisiones a los niveles $J = 0, 1, 2$ y 3 respectivamente para la muestra de **1-Eu** (Figura 28, espectro de emisión para $\lambda_{exc.} = 280$ nm). Esta observación concuerda con lo que predice la regla del intervalo de Landé, esto es, que el intervalo entre niveles de energía sucesivos es proporcional al valor del momento angular total.⁴⁷

Cuando se habla de vida media (τ) en fluorescencia nos referimos al tiempo medio que una molécula se mantiene en su estado excitado. Generalmente este tipo de procesos siguen una cinética de primer orden del tipo $[S_1] = [S_1]_0 \cdot \exp(-\Gamma t)$, donde $[S_1]_0$ y $[S_1]$ son respectivamente la concentración de moléculas excitadas inicialmente y a tiempo t . La constante Γ es la inversa de la vida media y es la suma de los procesos radiantes y no radiantes que pueden hacer volver a las moléculas excitadas a su estado fundamental. Conocer este parámetro es de vital importancia para aplicaciones prácticas y por ello se han medido las curvas de decaimiento de la muestra **1-Eu** para la emisión más intensa a 614 nm y con una longitud de

excitación de 280 y 375 nm. En la Figura 30 se muestran los ajustes realizados para los resultados obtenidos al excitar la muestra a 280 nm.

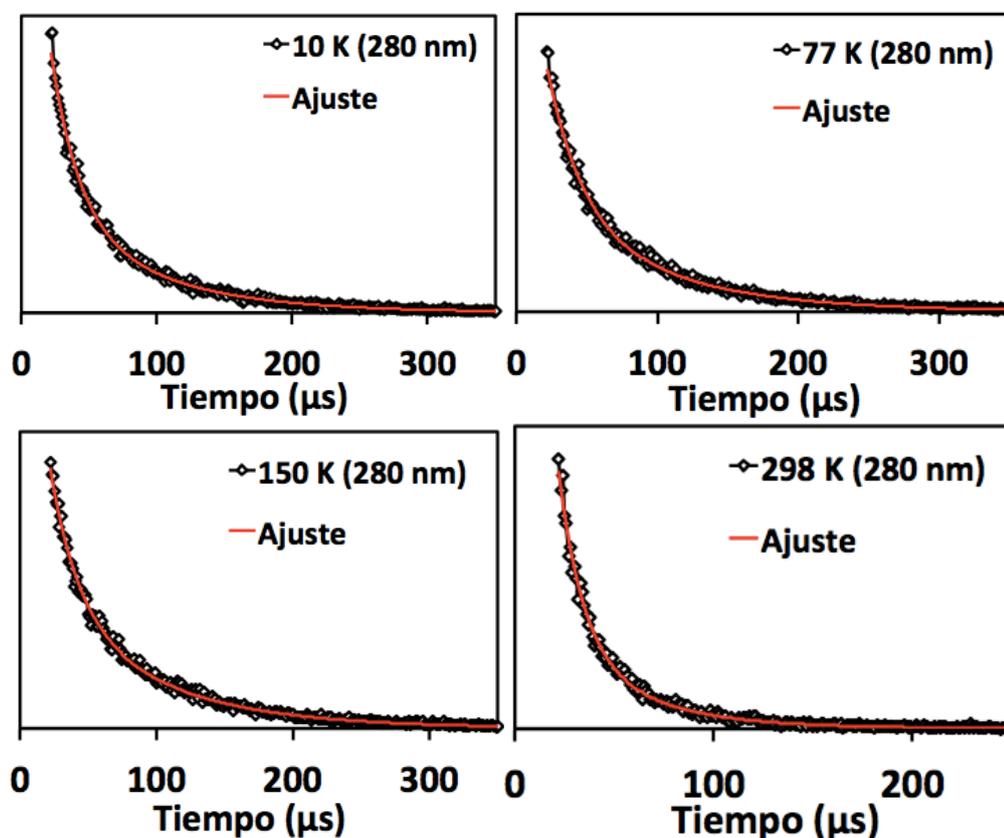


Figura 30. Curvas de decaimiento de la emisión a 614 nm de la muestra **1-Eu** excitada a 280 nm a distintas temperaturas y ajuste de las curvas con ecuaciones de tipo exponencial. La magnitud representada en el eje Y es intensidad y las unidades son arbitrarias.

Todas las curvas mostraron dos componentes y se ajustaron con una doble exponencial, una ecuación del tipo $I = A + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$ donde A es la señal de fondo y A_n el factor de ponderación de cada componente (τ_n). El valor de los tiempos de vida media obtenidos aparecen recogidos en la Tabla 7.

Tabla 7. Valores de vida media de la luminiscencia en **1-Eu** para la emisión a 614 nm en función de la temperatura y la longitud de onda de excitación.

T (K)	$\lambda_{ex.} = 280 \text{ nm}$		$\lambda_{ex.} = 375 \text{ nm}$	
	$\tau_1 (\mu\text{s})$	$\tau_2 (\mu\text{s})$	$\tau_1 (\mu\text{s})$	$\tau_2 (\mu\text{s})$
20	200(6)	756(8)	226(4)	735(4)
77	241(6)	821(8)	195(3)	735(3)
150	205(6)	795(6)	227(4)	796(3)
298	121(5)	409(9)	181(3)	629(4)

Los tiempos de vida media obtenidos para la muestra de **1-Eu** concuerdan con los valores de la bibliografía⁴⁸ y como es de esperar los valores más pequeños se encuentran a temperatura ambiente debido a los procesos de desactivación. El peso relativo de τ_1 y τ_2 es respectivamente 30 y 70% para todos los casos excepto a temperatura ambiente, donde τ_1 llega a representar el 40%.

Como ya se menciona anteriormente las muestras de terbio y disprosio no muestran la luminiscencia característica basada en lantánidos aunque si muestran un tipo de emisión que puede tratarse de la denominada como centrada en el ligando. En los espectros de absorción de las muestras **2-Tb** y **2-Dy** (Figura 31) puede verse claramente como en vez de las características señales debidas a las transiciones f-f de los lantánidos se observa una emisión que se extiende más de 200 nm.⁴⁹

El comportamiento de estos compuestos se debe a que la separación energética entre el estado triplete desde el cual ocurre la transferencia de energía y los estados 5D_4 y $^4F_{9/2}$ de los cationes Tb^{3+} y Dy^{3+} respectivamente, que debe ser del rango de 2000 a 3500 cm^{-1} para que la transferencia sea optima, es demasiado pequeña y probablemente se produzcan procesos reversibles que hacen que la relajación ocurra desde el ligando por un proceso de fosforescencia en vez de la luminiscencia característica que emitiría el centro lantánido.⁴⁹

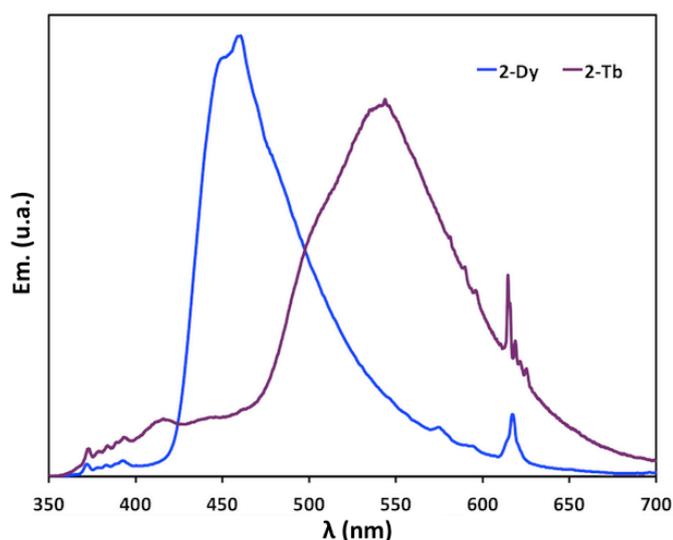


Figura 31. Espectros de emisión de **2-Tb** y **2-Dy** a 20 K (excitación: láser de HeCd de 325 nm).

Este comportamiento se puede observar fotografiando las muestras bajo luz UV (Figuras 32, 33 y 34) ya que se aprecia claramente que el compuesto **1-Eu** emite intensamente en el rojo incluso con tiempos de exposición muy bajos (de entre 1 y 2 segundos) mientras que para las muestras de **2-Tb** y **2-Dy** solo se observa una tenue luminiscencia cuando las fotografías se realizan con tiempos de exposición más de 50 veces mayores (entre 100 y 120 segundos), razón por la cual los espectros de la Figura 31 se midieron utilizando el láser cuya potencia excede a la lámpara utilizada con la muestra **1-Eu**.

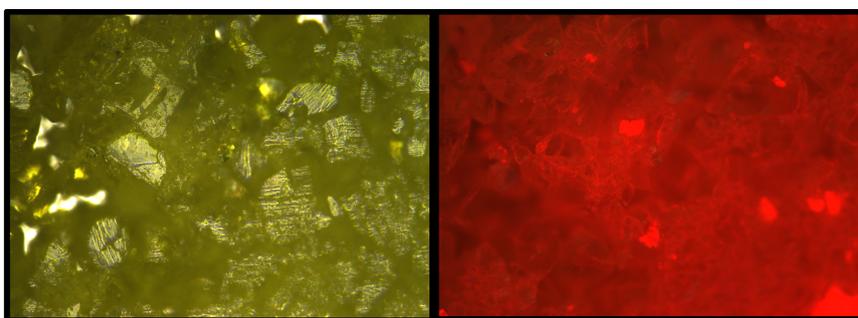


Figura 32. Cristales de **1-Eu** bajo luz blanca (izquierda) y luz UV (derecha).

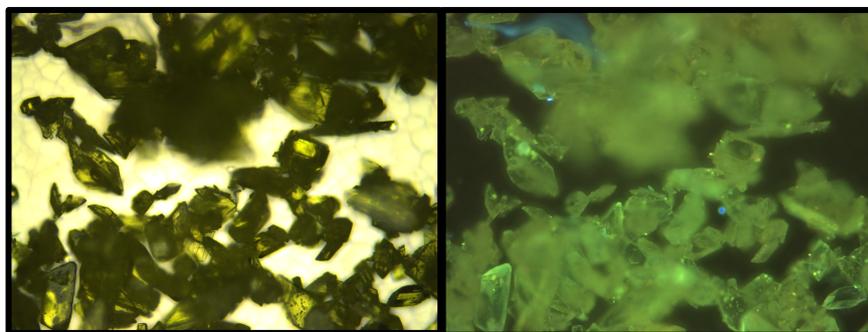


Figura 33. Cristales de **2-Tb** bajo luz blanca (izquierda) y luz UV (derecha).

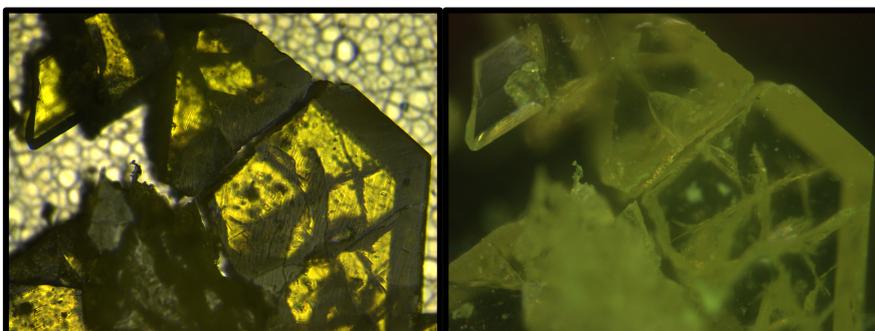


Figura 34. Cristales de **2-Dy** bajo luz blanca (izquierda) y luz UV (derecha).

4. CONCLUSIONES Y PROYECCIÓN DE FUTURO

La síntesis de los híbridos **1-Eu**, **2-Tb** y **2-Dy** basados en lantánidos con propiedades luminiscentes con silicopoliwolframatos tipo α -Keggin monolacunarios y el ligando orgánico multidentado H₂L ha resultado exitosa.

La espectroscopía FTIR ha permitido una primera, sencilla y eficiente caracterización de los compuestos mediante la identificación de las bandas características de la región que corresponde al polianión (400 – 1000 cm⁻¹) y al ligando H₂L (1200 – 1600 cm⁻¹) y su presencia en los espectros de los todos los híbridos preparados.

Mediante análisis termogravimétrico se ha determinado el número de moléculas de agua en cada fase (22 para la fase 1 y 20 para la fase 2 por cada lantánido) y se ha observado la facilidad que tienen los complejos para deshidratarse. Este comportamiento también se identificó mediante la difracción de rayos X en polvo al quedar demostrado que si las muestras permanecían demasiado tiempo fuera de las disoluciones perdían su cristalinidad.

Los parámetros de la celda unidad en las fases 1 y 2 se determinaron mediante la difracción de rayos X en monocristal, así como el resto de datos cristalográficos y la resolución de la estructura molecular. Los híbridos están constituidos por un centro lantánido que se coordina a los 4 oxígenos del polianión monolacunario por un lado y a los 4 oxígenos del ligando H₂L por el otro. Ambas fases comparten sistema cristalino y grupo espacial y pero se diferencian en el alargamiento de 3 Å del eje *c* que ocurre en la fase 2. Dado que para el caso del disprosio se identificaron tanto la fase 1 como la 2 se realizó un ajuste con los datos obtenidos mediante la difracción en polvo para concluir que la fase **2-Dy** es la que predomina.

La resolución de la estructura cristalina muestra que la disposición de los híbridos es similar en las fases 1 y 2, formando hexámeros resultado de las interacciones entre los anillos aromáticos del ligando H₂L y las interacciones Br-Br. Sin embargo, el empaquetamiento cristalino de los hexámeros es diferente y esta disposición es la que provoca el alargamiento del eje *c* en la fase 2. En general podemos hablar de una disposición por capas, donde se intercalan las regiones del polianión y las del

ligando H₂L todas ellas cementadas por cationes de cesio y potasio y las moléculas de agua.

Respecto a las propiedades fotofísicas se observó que únicamente el compuesto **1-Eu** muestra luminiscencia basada en el lantánido. Se identificaron las transiciones electrónicas que generan la emisión, así como su evolución con la temperatura. Por último se planteó que la emisión observada en los compuestos **2-Tb** y **2-Dy** fuese de tipo centrada en el ligando y que por lo tanto el ligando H₂L no sería eficaz a la hora de sensibilizar el centro catiónico de estos compuestos debido a que los niveles excitados de los compuestos y el estado triplete del ligando estarían demasiado cerca y se podrían dar procesos reversibles que no permitirían la luminiscencia desde el lantánido. Para estudiar esta posibilidad se pretende calcular mediante cálculos DFT la separación entre los distintos estados y determinar si esta explicación es compatible con los resultados experimentales.

Cabe recordar que queda pendiente estudiar las propiedades magnéticas de estos compuestos en un futuro y comprobar si exhiben comportamiento de SMM, así como extender la síntesis para el resto de lantánidos de la serie. También consideramos la opción de utilizar un poliwolframato tipo α -Keggin con otro heteroátomo diferente más adelante.

5. BIBLIOGRAFÍA

[1] Pope, M. T.; Müller, A. *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti Retroviral Activity*; Kluwer: Dordrecht, Holanda, 1994.

[2] Neumann, R.; Dahan, M. *Nature*. **1997**, *388*, 353–355.

[3] Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Gaita-Ariño, A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7464–7478.

[4] Yamase, T. *Prog. Mol. Subcell. Biol.* **2013**, *54*, 65–116.

[5] Song, Y.; Tsunashima, R. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7384–7402.

- [6] Berzelius, J. J. *Poggend. Ann. Phys. Chem.* **1826**, *6*, 369–392.
- [7] Delhuyar, J. J.; Delhuyar, F, F. Análisis químico del volfram, y examen de un nuevo metal, que entra en su composición. Extractos de las Juntas Generales Celebradas por la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País: Vitoria, 1783, 46–88.
- [8] De Marignac, J. C. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1864**, *132*, 25–31.
- [9] Keggin, J. F. *Nature.* **1933**, *131*, 908–909.
- [10] Gouzerh, P.; Che, M. *L'Actualité Chimique.* **2006**, *298*, 9–22.
- [11] Nyman, M. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8049–8058.
- [12] Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer-Verlag: Berlin, 1983.
- [13] Lipscomb, W. N. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 132–134.
- [14] Müller, A.; Beckmann, E.; Bögge, H.; Schmidtman, M.; Dress, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1162–1167.
- [15] a) Pope, M. T. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2008–2010. b) Wang, S. H.; Jansen, S. A. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2130–2137.
- [16] Baker, L. C. W.; Figgis, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3794–3797.
- [17] Pope, M. T. *Comprehensive Coordination Chemistry*; Pergamon Press: New York, 1987.
- [18] Peacock, R. D.; Weakley, T. J. R. *J. Chem. Soc. A.* **1971**, 1836–1839.
- [19] Reinoso, S.; Giménez-Marqués, M.; Galán-Mascarós, J. R.; Vitoria, P.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8384–8388.
- [20] Pope, M. T. *Handb. Phys. Chem. Rare Earths.* **2007**, *38*, 337–382.
- [21] Gaita-Ariño, A.; Martí-Gastaldo, C.; Coronado, E.; Clemente-Juan, J. M.; Aldamen, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8874–8875.

- [22] Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694–8695.
- [23] Binnemans, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4283–4374.
- [24] Yamase, T.; Kobayashi, T.; Sugeta, M.; Naruke, H. *J. Phys. Chem. A.* **1997**, *101*, 5046–5053.
- [25] Qi, W.; Li, H.; Wu, L. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1983–1987.
- [26] Zhang, S.; Wang, Y.; Zhao, J.; Ma, P.; Wang, J.; Niu, J. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3764–3772.
- [27] Li, F.; Guo, W.; Xu, L.; Ma, L.; Wang, Y. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9220–9226.
- [28] Ritchie, C.; Baslon, V.; Moore, E. G.; Reber, C.; Boskovic, C. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1142–1151.
- [29] a) Santos, I. Polioxometalatos híbridos basados en silicowolframatos tipo Keggin monosustituidos con complejos de lantánidos y ligandos N₂O₄ multidentados. TFM, UPV/EHU, Leioa, 2016. b) Oyarzabal I. Systematic Studies on 3d-3d and 3d-4f Multimetallic Complexes with Interesting Magnetic and/or Luminescent Properties. Ph.D. Thesis, UPV/EHU, Donostia, 2015.
- [30] Oyarzabal, I.; Artetxe, B.; Rodríguez-Diéguez, A.; García, J. A.; Seco, J. M.; Colacio, E. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 9712–9726.
- [31] Tézé, A.; Hervé, G. *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 85–96.
- [32] Yonemura, M.; Matsumura, Y.; Ohba, M.; Okawa, H.; Fenton, D. E. *Chem. Lett.* **1996**, *25*, 601–602.
- [33] Roisnel, T.; Rodriguez-Carvajal, J. *Mater. Sci. Forum.* **2001**, *378–381*, 118–123.
- [34] Rodriguez-Carvajal, J. *Physica B.* **1993**, *192*, 55–69.
- [35] Agilent. *CrysAlisPro Software System*. Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England, 2014.
- [36] Dolomanov, O. V.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Schröder, M. *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 1283–1284.

- [37] Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [38] Palmer, D. C. *CrystalMaker*. CrystalMaker Software Ltd, Begbroke, Oxfordshire, England, 2014.
- [39] Spek, A. L. *Acta Cryst.* **2009**, *D65*, 148–155.
- [40] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 849–854.
- [41] Casanova, D.; Llunell, M.; Alemany, P.; Alvarez, S. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1479–1494.
- [42] Matsumoto, K. I.; Sasaki, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 156–158.
- [43] Seitz, M.; Oliver, A. G.; Raymond, N. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11153–11160.
- [44] Lieberman, H. F.; Davey, R. J.; Newsham, D. M. T. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 490–494.
- [45] Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534.
- [46] Binnemans, K. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *295*, 1–45.
- [47] Landé, A. *Zeits f. Phys.* **1923**, *15*, 189–205.
- [48] Cepeda, J.; Pérez-Yáñez, S.; Beobide, G.; Castillo, O.; García, J. A.; Lanchasa, M.; Luque A. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 6972–6986.
- [49] Eliseeva, S. V.; Pleshkov, D. N.; Lyssenko, K. A.; Lepnev, L. S.; Bünzli, J. C. G.; Kuzmina, N. P. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9300–9311.

6. AGRADECIMIENTOS

En primer lugar me gustaría dar las gracias a los dos directores de este proyecto, los Dres. Beñat Artetxe y Juan M. Gutiérrez-Zorrilla por la total disposición y el apoyo mostrado hacia mi persona. También me gustaría hacer una alusión al resto del personal del Departamento de Química Inorgánica de la UPV por todos los consejos y la ayuda durante este último año en especial.

Por otro lado también quiero agradecer a los servicios generales (SGIKER) de la UPV, concretamente a la Dra. Leire San Felices por las medidas de difracción de rayos X en monocristal y a los Dres. Aitor Larrañaga y Fco. Javier Sangüesa por las medidas de rayos X en muestra policristalina. Por último a José Ángel García, Catedrático del Departamento de Física Aplicada II de la UPV, por permitirme realizar las medidas de fotoluminiscencia en su laboratorio.

