

Complejo mononuclear de europio sintetizado por dos rutas y su dispersión en una matriz de alcohol polivinílico Mononuclear europium complex synthesized by two routes and its dispersion in a polyvinyl alcohol matrix

B. S. Mata-Solis ^a, G. García-Domínguez ^a, L. E. Chávez-Güitrón ^a, J. Reyes-Miranda ^b, A. Martínez-Jiménez ^c,
A. Garrido-Hernández ^{b*}

^a Universidad Tecnológica de Tecámac. Carretera Federal México-Pachuca Km. 37.5 Predio Sierra Hermosa, Tecámac, Estado de México. C.P. 55740. México.

^b Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Av. San Pablo No.420 Col. Nueva el Rosario C.P. 02128, Alcaldía Azcapotzalco, CDMX.

^c Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas Av. San Pablo No. 420 Col. Nueva el Rosario C.P. 02128, Alcaldía Azcapotzalco, CDMX.

Resumen

En este estudio, se elaboraron películas poliméricas de alcohol polivinílico (PVA) con complejo mononuclear de europio. Para la preparación del complejo mononuclear se empleó óxido de europio, se usaron dos rutas de síntesis preparando cloruro y nitrato de europio. Posteriormente, las disoluciones de estos precursores se combinaron con benzoato de sodio para formar los complejos. Estas rutas permitieron elucidar diferencias en la intensidad luminiscente de los polvos de compuestos mononucleares y las películas poliméricas de PVA. Mediante la espectroscopía FT-IR se identificaron los grupos funcionales y la interacción entre el ion metálico y los ligandos, confirmando la formación de complejos. La microscopía electrónica de barrido reveló diferencias significativas en la morfología de los polvos obtenidos, siendo las partículas sintetizadas a partir del nitrato más homogéneas que las obtenidas con el cloruro. El análisis de difracción de rayos X mostró un ordenamiento estructural en los complejos, confirmando la cristalinidad. Por último, los estudios de luminiscencia revelaron una mayor intensidad luminiscente en los complejos sintetizados por la ruta del nitrato, destacando las transiciones características del ion Eu^{3+} , con una mejor dispersión y emisión en las películas de PVA comparados con los polvos.

Palabras Clave: Película polimérica; PVA; mononuclear de europio; efecto antena.

Abstract

In this study, polyvinyl alcohol (PVA) polymer films with a mononuclear europium complex were developed. Europium oxide was used to prepare the mononuclear complex, and two synthesis routes were employed to prepare europium chloride and nitrate. Subsequently, the solutions of these precursors were combined with sodium benzoate to form the complexes. These routes allowed the elucidation of differences in the luminescence intensity of mononuclear compound powders and PVA polymer films. FT-IR spectroscopy identified functional groups and the interaction between the metal ion and ligands, confirming the formation of complexes. SEM micrographs revealed significant differences in the morphology of the obtained powders, with the particles synthesized from nitrate being more homogeneous than those from chloride. X-ray diffraction analysis showed structural ordering in the complexes, confirming crystallinity. Finally, luminescence studies revealed higher luminescence intensity in the complexes synthesized via the nitrate route, highlighting the characteristic transitions of the Eu^{3+} ion, with better dispersion and emission in the PVA coatings than the powders.

Keywords: Polymeric film; PVA; mononuclear europium; antenna effect.

1. Introducción

En las últimas décadas, los materiales luminiscentes han capturado la atención de la comunidad científica debido a sus propiedades únicas y su amplia gama de aplicaciones en

*Autor para la correspondencia: agh@azc.uam.mx

Correo electrónico: bms.delsagrario@gmail.com (B. S. Mata Solis), garciagiovanni1311@gmail.com (G. García-Domínguez), lchavezg@uttecamac.edu.mx (L. E. Chávez-Güitrón), joremi@azc.uam.mx (J. Reyes Miranda), amartinez@azc.uam.mx (A. Martínez-Jiménez), agh@azc.uam.mx (Aristeo Garrido-Hernández).

Historial del manuscrito: recibido el 28/08/2024, última versión-revisada recibida el 09/11/2023, aceptado el 11/11/2024, publicado el 12/12/2024. DOI: <https://doi.org/10.29057/icbi.v12iEspecial5.13853>



campos como la óptica, la catálisis, la biomedicina, la iluminación, la tecnología de pantallas y la detección ambiental, por decir algunos ejemplos. Entre los materiales que cumplen con este tipo de características, destacan aquellos que contienen iones lantánidos (Ln). Los lantánidos tienen la configuración general electrónica $[\text{Xe}] f^{1-14} 5d^{0-1} 6s^2$ que al oxidarse a un estado +3 presenta una configuración $[\text{Xe}] 4f^{n-1}$, por lo cual tiene emisiones de origen intraconfiguracional $4f-4f$ que son influenciada por la matriz (Brites *et al.*, 2016).

Los materiales luminiscentes con lantánido han tenido gran desarrollo científico y tecnológico en las últimas décadas debido a su versatilidad, especialmente sus propiedades de luminiscencia, intensidad de emisión y tiempo de decaimiento. (Bünzli *et al.*, 2013). Entre estos elementos, el europio (Eu), el samario (Sm), el erbio (Er) y el disprosio (Dy) destacan especialmente por sus excepcionales características luminiscentes, que incluyen la emisión de luz de alta pureza y tiempos de vida radiativos breves (Cotruvo *et al.*, 2019). Los materiales luminiscentes dopados con europio son utilizados en diversas áreas gracias a su espectro de emisión y excitación bien conocido, lo que lo convierte en una molécula modelo en estudios de óptica y luminiscencia. Estas propiedades hacen de estos elementos materiales ideales para su utilización en dispositivos ópticos avanzados, tales como láseres, pantallas, y sensores (Choppin *et al.*, 1998). Sin embargo, uno de los principales desafíos en la aplicación directa de los lantánidos es su baja eficiencia en la absorción directa de los estados $4f-4f$, lo que limita su rendimiento en dispositivos que dependen de la emisión de luz (Tanner *et al.*, 2011). Este problema puede abordarse eficazmente mediante el uso de ligandos orgánicos que actúen como antenas, facilitando la absorción de luz y la transferencia de energía al ion lantánido, lo que resulta en una emisión mejorada (Moore *et al.*, 2009). Este proceso, conocido como el efecto antena, es crucial para mejorar la eficiencia luminiscente de los lantánidos en aplicaciones prácticas (Rabanal-León *et al.*, 2014). En particular, los ligandos con grupos carboxílicos, como el ácido benzoico, han demostrado ser altamente efectivos en la estabilización de los complejos de lantánidos, debido a la alta estabilidad cinética y termodinámica de sus quelatos (Reddy *et al.*, 2013). Estos ligandos no solo facilitan la transferencia de energía, sino que también permiten la construcción de complejos mononucleares que evitan las interacciones directas entre centros metálicos, reduciendo así las pérdidas de energía a través de vías no radiativas (Ma *et al.*, 2014).

En cuanto a su estructura, los benzoatos permiten la formación de complejos mononucleares y polinucleares, brindando flexibilidad en la manipulación de las propiedades ópticas de los lantánidos. Esta capacidad para modular la coordinación del ligando con los iones metálicos también permite controlar la eficiencia luminosa y la emisión de diferentes colores de luz, lo que resulta especialmente útil en la creación de materiales emisores de luz personalizados para diversas aplicaciones (Reddy *et al.*, 2013).

Los complejos mononucleares de europio, samario, erbio y disprosio en matrices poliméricas, como el alcohol polivinílico (PVA), representan una alternativa para el desarrollo de materiales luminiscentes homogéneos y eficientes. El PVA, un polímero ampliamente utilizado por su solubilidad en agua,

biocompatibilidad y capacidad para formar películas delgadas y transparentes, ofrece un entorno ideal para la inmovilización de complejos de lantánido (Huang *et al.*, 2020). La combinación de las propiedades luminiscentes de los lantánidos con las características físicas del PVA da como resultado películas poliméricas con potenciales aplicaciones en dispositivos ópticos avanzados, incluyendo pantallas, sistemas de iluminación y sensores (Ding *et al.*, 2022).

La síntesis de estos complejos se realiza en dos etapas clave. Primero, se forma un complejo intermedio que contiene agua en su esfera de coordinación. En la segunda etapa, el agua es reemplazada por moléculas que contienen el ion benzoato, lo que da lugar a complejos mononucleares con esferas de coordinación libres de solventes. Este procedimiento asegura una estructura altamente organizada y homogénea, lo que es esencial para maximizar la eficiencia luminiscente. La ausencia de moléculas de agua, que a menudo actúan como restadores de carga, es especialmente importante, ya que su presencia puede reducir significativamente la emisión de luz a través de transiciones no radiativas.

El $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ y el EuCl_3 presentan características químicas que los hacen adecuados para distintas aplicaciones en la síntesis de complejos luminiscentes, por ejemplo: el nitrato ofrece una alta solubilidad en agua lo que favorece la disolución y la homogeneidad en medios acuosos, también se ha encontrado que los ligandos de nitrato actúan como ligantes multidentados, lo que proporciona una fuerte coordinación al centro metálico y facilita la transferencia de energía hacia los estados electrónicos del ion europio (Bünzli *et al.*, 2013). En contraste el cloruro de europio se distingue por su capacidad para formar complejos más sencillos y térmicamente estables, al exhibir una menor interacción del ion cloruro con el entorno coordinativo del ion europio se puede favorecer a una emisión más pura y nítida, ya que minimiza las interferencias de ligandos que podrían desactivar los estados excitados del metal a través de mecanismos no radiativos (Pereira *et al.*, 2021).

El presente estudio se centra en la síntesis, caracterización y análisis de la homogeneidad luminiscente de películas poliméricas que contienen complejos mononucleares de Eu en una matriz de PVA. Los resultados obtenidos de este estudio indican que los complejos mononucleares de Eu en PVA exhiben una emisión luminosa intensa y estable que se corrobora con la caracterización de fotoluminiscencia.

2. Metodología

2.1 Formación de EuCl_3 y $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

Previo a la preparación del ligando con benzoato, se realizaron dos rutas de síntesis a partir de óxido de europio (Eu_2O_3), con el objetivo de transformarlo en cloruro de europio (EuCl_3) y nitrato de europio ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$). Estas rutas se seleccionaron por ser más económicas. Para la obtención del nitrato de europio, se pesaron 1 mmol de Eu_2O_3 y se disolvieron en 10 mL de agua destilada. Posteriormente, se añadió una solución de ácido nítrico (HNO_3), compuesta por 1 mL de HNO_3 concentrado al 65% y 9 mL de agua. La

disolución se llevó a cabo a 80°C, manteniendo la mezcla en agitación durante 5 minutos. Una vez que el óxido de europio se disolvió por completo, se procedió a la evaporación del agua, obteniendo finalmente el nitrato de europio ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$).

El procedimiento para la obtención del cloruro de europio (EuCl_3) fue similar, utilizando una solución de 1 mL de HCl concentrado al 37.3% y 9 mL de agua destilada.

El proceso de disolución del óxido de europio (Eu_2O_3) ayuda a asegurar una reacción controlada y eficiente en la preparación de nitrato de europio ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$) o de cloruro de europio (EuCl_3). En primer lugar, el óxido de europio es insoluble en agua, pero en presencia de ácido diluido, reacciona gradualmente hasta disolverse para formar el producto deseado. En el caso del ácido clorhídrico también minimiza la liberación de calor y gas.

2.2 Síntesis del mononuclear.

Para la síntesis de complejo de europio con el ion benzoato se usaron la ruta para la obtención de cloruro y nitrato de Eu. Se prepararon disoluciones para cada ruta de síntesis, una de nitrato de europio y otra de cloruro de europio. En particular, el complejo mononuclear de europio sintetizado por la ruta nitrato se obtuvo de la siguiente manera: se disolvieron 0.4460 g (0.001 mol) de nitrato de europio en 10 ml de agua destilada, agitando la disolución a 300 rpm durante 3 min., para asegurar una disolución completa.

La segunda disolución consistió en utilizar el benzoato de sodio como ligante. Se disolvieron 0.5764 g de benzoato de sodio en 40 ml de agua destilada a temperatura ambiente. La disolución se mantuvo bajo agitación constante para asegurar una distribución homogénea del ligante. Posteriormente se añade gota a gota (1.5 mL/min) de la disolución del lantánido a la disolución del benzoato de sodio. La adición fue lenta y controlada para evitar la formación de precipitados, asegurando la formación adecuada del complejo. Una vez completada la adición, la mezcla se mantuvo en agitación continua a 300 rpm durante 3 horas a temperatura ambiente. Después de la agitación se realizó el lavado del precipitado mediante filtración y finalmente se secó a 100 °C durante 1 hora.

2.3 Elaboración de mononuclear de europio con PVA

Para la preparación de la disolución mononuclear y PVA, primero se disolvió 0.075 g del complejo mononuclear del lantánido seleccionado en 2 ml de agua destilada bajo agitación constante, asegurando la completa disolución del compuesto.

Paralelamente, se disolvieron 0.5 g de alcohol polivinílico (PVA) en 3 ml de agua destilada, utilizando agitación continua hasta obtener una disolución homogénea. Ambas disoluciones, la de mononuclear de lantánido y la de PVA, fueron colocadas en tubos de ensayo separados y sometidas a un proceso de dispersión en un baño ultrasónico. El procedimiento consistió en 6 ciclos de 15 minutos cada uno, lo que permitió mejorar la homogenización y evitar la formación de aglomerados en las disoluciones. Una vez que las disoluciones fueron homogenizadas, se incorporó lentamente la disolución del

mononuclear de lantánido al tubo que contenía la disolución de PVA.

La mezcla resultante fue agitada para garantizar una distribución uniforme de las partículas de lantánido en la matriz de PVA. Posteriormente, la mezcla combinada fue sometida a un baño maría a temperatura controlada (70-80 °C) durante 30 minutos. Al finalizar el tiempo en baño maría, la mezcla se dejó enfriar durante 2 minutos a temperatura ambiente. Finalmente, la mezcla fue aplicada cuidadosamente sobre la superficie deseada para formar películas. En esta metodología se emplearon técnicas uniformes para la elaboración de una película, asegurando una distribución homogénea de los polvos de complejo mononuclear.

2.3 Caracterización de los mononucleares y compositos con PVA

La difracción de rayos X (DRX) fue utilizada para determinar la estructura cristalina de las partículas sintetizadas, permitiendo confirmar la formación del complejo EuLg_3 . Los estudios de espectroscopia infrarroja (IR) para analizar los grupos funcionales del ligando y los modos vibracionales característicos del complejo se realizaron en un equipo Spectrum Two. La espectroscopia de luminiscencia se utilizó para observar los picos de emisión característicos de Eu^{3+} , dentro del rango de 550 a 700 nm, se realizó en un espectrofotómetro de fluorescencia Cary Eclipse marca Varian. También se realizó un análisis de las propiedades morfológicas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un equipo JEOL Neoscope JCM-6000.

3 Resultados

3.1 FT-IR cloruro, óxido y nitrato de europio

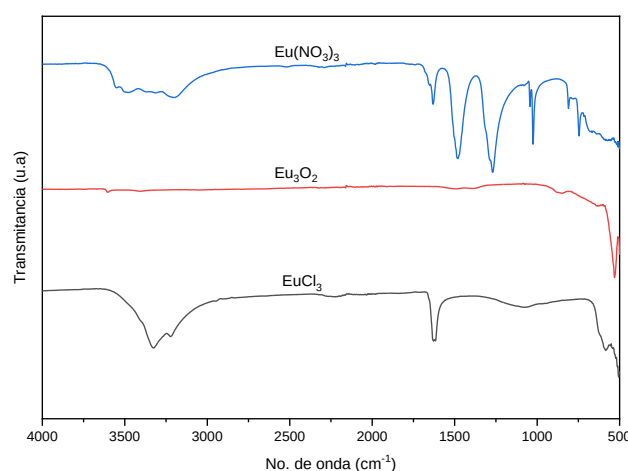


Figura 1. Espectro de Infrarrojo de los precursores sintetizados

La Figura 1 muestra los espectros infrarrojos de Eu_2O_3 en polvo y de los precursores sintetizados: nitrato de europio y cloruro de europio. En el rango de 1276-1290 cm^{-1} se observa una señal asimétrica, atribuida al grupo nitrato. Para el cloruro de europio, se detecta una banda ancha en la región de 2800-

3600 cm^{-1} , correspondiente a los enlaces O-H (Rahimi-Nasrabadi *et. al.*, 2017).

En la Figura 2, se muestran los espectros de infrarrojo correspondientes a los complejos EuLg_3 sintetizados por las dos rutas que muestran una respuesta vibracional en el rango de $1600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, donde se identifican las vibraciones de los grupos funcionales del ligando, así como las interacciones entre el ligando y el ion metálico. En el rango cercano a los 1600 cm^{-1} se observa una banda que corresponde a la vibración del grupo carbonilo ($\nu(\text{C}=\text{O})$). La presencia de esta banda se asocia al grupo funcional en la estructura del complejo, lo que confirma la coordinación del ligando con el ion lantánido (Hernández *et. al.*, 2020).

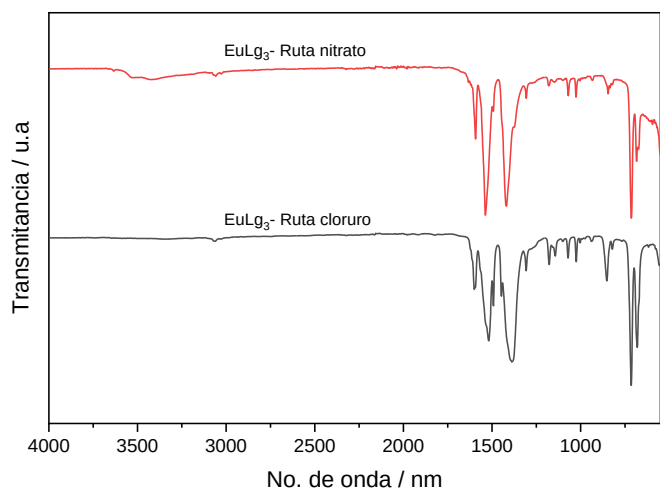


Figura 2: Espectro FT-IR de los mononucleares en polvo.

En el rango de $1500\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$, se observan bandas que pueden atribuirse a la vibración del enlace $\text{C}=\text{N}$, lo que sugiere la formación de complejos de coordinación con los lantánidos. La presencia de este enlace indica que los ligandos están fuertemente coordinados a los centros metálicos, formando estructuras estables. Estas bandas son consistentes con las reportadas por (Singh *et al.*, 2019) en estudios de complejos de lantánidos con ligandos carboxilatos, donde la coordinación a través del enlace $\text{C}=\text{N}$ refleja la estabilización del complejo. De $700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, se identifican las vibraciones correspondientes al estiramiento metal-nitrógeno ((Hernández *et. al.*, 2020).

3.2 Morfologías de los polvos de complejo mononuclear.

Las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido revelan diferencias significativas en la morfología de las partículas de los ligandos sintetizados por las dos rutas.

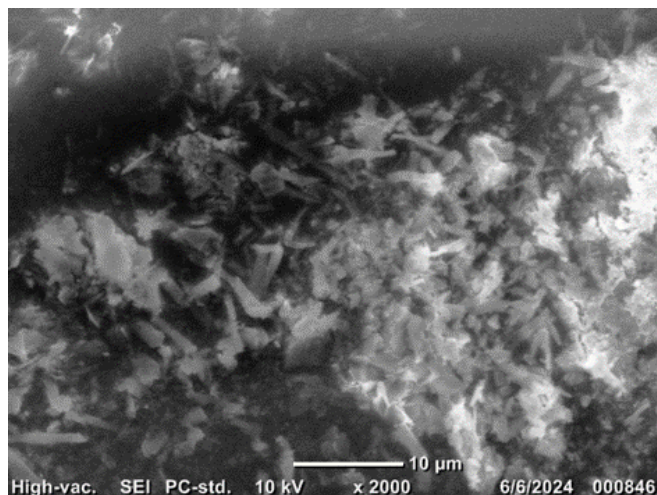


Figura 3: Morfología de mononuclear de europio ruta cloruro.

En la Figura 3 se observa una morfología caracterizada por la presencia de formas de rodillos y placas alargadas, junto con partículas irregulares de diversos tamaños. Los tamaños de partículas son irregulares ya que se evidencian tamaños muy pequeños en forma de placas o partículas esferoides y aglomerado en forma de rodillos que resultan ser menos largos que los rodillos de la ruta cloruro.

La Figura 4 muestra la morfología de los polvos del complejo de europio sintetizados mediante la ruta del nitrato. Estos polvos están compuestos por partículas con formación de rodillos. Las partículas exhiben una mayor homogeneidad en comparación con la morfología obtenida a través de la ruta del cloruro. Los tamaños que exhiben esta ruta son mayores que la ruta cloruro.

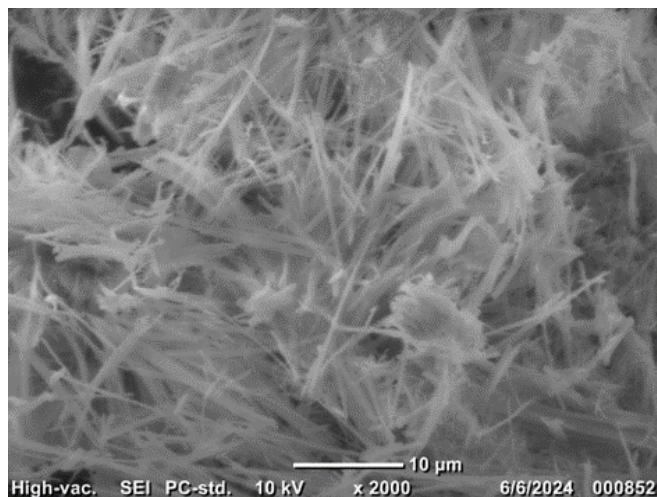


Figura 4: Morfología de mononuclear de europio ruta nitrato.

Comparando la micrografía con una referencia se reporta formación de nanofibras con diámetros de $150\text{--}300\text{ nm}$, mostrando una dispersión uniforme y una buena integración con el ion Eu^{3+} , en la Figura 4 se observa que los rodillos tienden a agruparse, lo cual podría influir en las propiedades ópticas y electrónicas del material, además que se obtuvo un tamaño significativamente más grande con un promedio de $25.69\text{ }\mu\text{m}$, con una desviación estándar de $16.04\text{ }\mu\text{m}$ (Gao, F. *et. al.*, 2014)

3.3 Difracción de rayos X de los polvos de complejo mononuclear.

En el difractograma de rayos X mostrado en la Figura 5 se presentan los patrones de difracción correspondientes a los complejos de europio con el ion benzoato (EuLg_3). Se observan picos de difracción localizados entre $2\theta = 4^\circ$ y 20° . Dado que los complejos fueron sintetizados utilizando el mismo precursor (benzoato de sodio), la posición de los picos de difracción es muy similar entre ellos. Sin embargo, la principal diferencia entre las rutas de síntesis; la ruta cloruro y la ruta nitrato, radica en la intensidad de estos picos. Los polvos obtenidos mediante la ruta de cloruro sugieren una mayor cristalinidad en comparación con los de la ruta de nitrato. Al comparar el patrón de difracción con los reportados en la literatura, se observa una alta similitud con los patrones de difracción descritos por Hernández et al., (2020), quienes reportan un complejo de europio similar $[\text{Eu}(\text{OOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot (\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ que cristaliza en un sistema triclinico con grupo espacial P-1. Según la carta cristalográfica CCDC 19771999, el empaquetamiento cristalino parece estar influenciado por interacciones π - π entre los anillos de ácido benzoico (Li et al., 2017, Hernández, et al., 2020).

En estudios previos de difracción de rayos X de complejos de lantánidos, se ha reportado que las variaciones en los patrones de difracción están estrechamente relacionadas con la naturaleza del ligando y la geometría de coordinación. Según Sardaru et al., (2021), los complejos de lantánidos con ligandos carboxílicos tienden a mostrar patrones de difracción más ordenados debido a la estabilidad que estos ligandos ofrecen en la red cristalina.

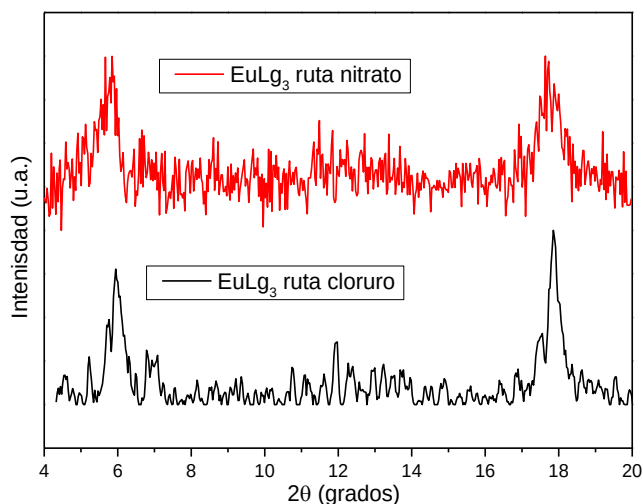


Figura 5: Difracción de rayos X de los polvos de mononuclear.

3.4 Estudio de espectro de luminiscencia de los polvos de complejo mononuclear y películas de PVA.

En la Figura 6 se presentan los espectros de emisión de los complejos de europio excitados a 394 nm, obtenidos mediante la ruta del cloruro y la ruta del nitrato. Se observan las emisiones correspondientes a las transiciones electrónicas características del ion Eu^{3+} , asociadas a los niveles $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=1,2,3,4$), localizadas a 591, 615, 650 y 682-691 nm (Villalobos, et al., 2015). El complejo sintetizado por la ruta del cloruro exhibe una intensidad luminiscente más alta lo cual

se relaciona con una mejor cristalinidad. De hecho, el pico más intenso, asociado a la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, es significativamente mayor en el complejo obtenido por la ruta del cloruro. Este efecto se comprende ya que un material más cristalino generalmente exhibe una emisión más estrecha en su espectro de luminiscencia (Kim et al., 2018) ya que una estructura más ordenada presenta menos defectos y menor desorden en la red cristalina.

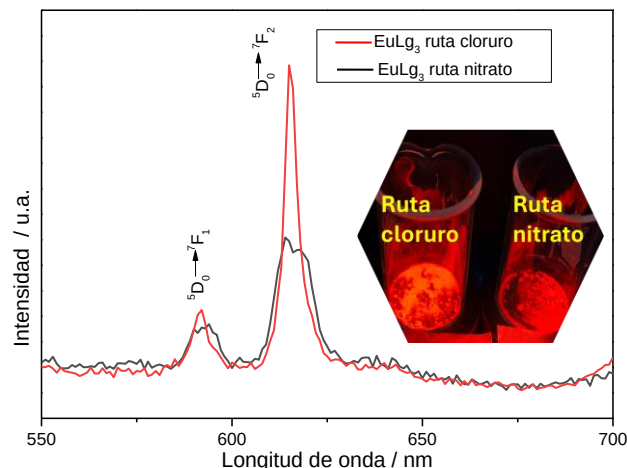


Figura 6: Espectro de luminiscencia de los polvos de mononuclear de europio.

La Figura 7 muestra los espectros de emisión de las películas con el complejo mononuclear de Eu^{3+} . Los espesores de las películas son muy similares ya que están en el orden de $50 \pm 6 \mu\text{m}$. La región de emisión se encuentra entre 560 y 700 nm, lo que corresponde al rango visible medio y rojo. Esto es consistente con la luminiscencia característica del ion Eu^{3+} , donde las transiciones intra-4f se desplazan hacia el rojo (Tyagi et al., 2020). La película que contiene complejo de Eu^{3+} presenta un pico claro en la región de 610-620 nm, asociado a las transiciones de Eu^{3+} responsables de la intensa emisión roja.

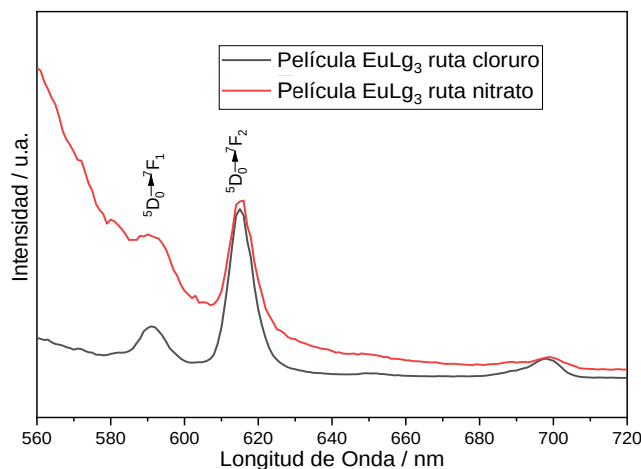


Figura 7: Espectro luminiscente de las películas de PVA- EuLg_3 .

En comparación con los polvos, la intensidad de emisión es mayor en las películas, lo que podría atribuirse a una mejor dispersión del lantánido en la matriz de la película,

favoreciendo la luminiscencia y el efecto antena que promueve las moléculas del PVA.

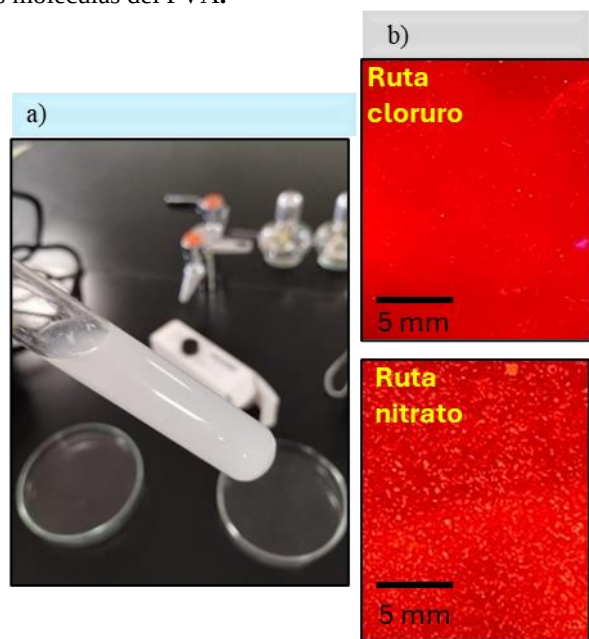


Figura 8: a) Dispersión del complejo de Eu^{3+} en PVA y b) películas de complejo de Eu con PVA.

La emisión observada en la película es relativamente homogénea en toda su superficie, como se muestra en la Figura 8. Sin embargo, se aprecian algunas ligeras variaciones en la intensidad, lo que podría estar relacionado con la aglomeración de partículas o su morfología. Las películas obtenidas mediante la ruta nitrato presentan una mayor cantidad de burbujas, lo cual podría estar vinculado al proceso de fabricación. Aunque la morfología de estas películas es más homogénea en comparación con las obtenidas por la ruta cloruro, la morfología de rodillos más largos en el proceso de elaboración no favoreció la dispersión. En contraste, los polvos más pequeños obtenidos a través de la ruta cloruro contribuyeron a una dispersión más homogénea.

Conclusiones

La metodología desarrollada en este trabajo podría ser aplicada para la síntesis de otros complejos mononucleares con diferentes ligandos orgánicos, abriendo nuevas vías para la investigación en el campo de los materiales luminiscentes. Los resultados obtenidos demuestran que la ruta de síntesis influye significativamente en las propiedades morfológicas y ópticas de los complejos mononucleares de europio. Los complejos sintetizados mediante la ruta del cloruro presentaron una mayor intensidad luminiscente y mejor homogeneidad al dispersarse en el PVA lo que sugiere un mejor rendimiento óptico en comparación con los obtenidos por la ruta del nitrato.

Agradecimientos

Los autores agradecen los recursos e instalaciones proporcionados por la Universidad Autónoma Metropolitana y a la Universidad Tecnológica de Tecámac para llevar a

cabo la experimentación y caracterización realizadas en este trabajo.

Referencias

- Bünzli, J.-C. G., & Eliseeva, S. V., (2013). Intriguing aspects of lanthanide luminescence. *Chemical Science*, 4(5), 1939. DOI: 10.1039/c3sc22126a.
- Brites, C.D.S., Millán, A., Cas, L. D. (2016). Lanthanides in Luminescent Thermometry», *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 49, pp. 339-427, 2016. DOI : 10.1016/bs.hpcr.2016.03.005.
- Choppin, G. R., & Peterman, D. R., (1998). Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, 174(1), 283-299. DOI: 10.1016/S0010-8545(98)00125-8.
- Cotruvo Jr, J. A., (2019). The chemistry of lanthanides in biology: Recent discoveries, emerging principles, and technological applications. *ACS Central Science*, 5(9), 1496-1506. DOI: 10.1021/acscentsci.9b00642
- Ding, G., Tang, F., Ding, Z., Fang, L., & Peng, Z. (2022). Synthesis and luminescent properties of Eu^{3+} organic complex PVA encapsulation film. *Functional Materials Letters*, 15(02), 2251015. DOI: 10.1142/s1793604722510158
- Gao, F., Sheng, Y., Song, Y., Zheng, K., Lin, C., Zhang, H., Huo, Q., Zou, H., (2014). Facile synthesis and luminescence properties of europium (III)-doped silica nanotubes. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 71, 313-323. DOI: 10.1007/s10971-014-3368-7
- Hernández-Fuentes, C., Ruiz-Guerrero, R., Morales-Ramírez, A.J., Molina-Maldonado, P., Medina-Velázquez, D.Y. (2020). New mononuclear complex of europium (III) and benzoic acid: from synthesis and crystal structure solution to luminescence emission. *Crystals* 2020, 10(8), 674. DOI: 10.3390/cryst10080674
- Huang, S., Wu, J., Li, J., Yu, L., Wang, X., Bai, M., (2020). Constructing a tetraphenylethene (TPE) derivative-decorated polyvinyl alcohol (PVA)/lanthanide nanoparticle composite system for tunable luminescence. *Dalton Transactions*, 49(17), 5539-5546. DOI: 10.1039/D0DT00496B
- Li, J.; Zhang, X.; Yue, B.; Wang, A.; Chu, H.; Zhao, Y., (2017). Preparation, Crystal structure and Luminescence Properties of Lanthanide Complexes with 2,4,6-tri(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine and Organic Carboxylic Acid. *Crystals* 2017, 7, 139. DOI: 10.3390/cryst7050139
- Kim, S., Kim, D.H., Choi, J., Lee, H., Kim, S.Y., Park, J.W., Park, D.H., (2018). Growth and Brilliant Photo-Emission of Crystalline Hexagonal Column of Alq_3 Microwires. *Materials*, 11, 472. DOI: 10.3390/ma11040472
- Ma, D., Li, X., & Huo, R. (2014). A high-efficiency white light-emitting lanthanide-organic framework assembled from 4,4'-oxybis (benzoic acid), 1,10-phenanthroline and oxalate. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(43), 9073-9076. DOI:10.1039/c4tc01409j
- Moore, E. G., Samuel, A. P., & Raymond, K. N. (2009). From antenna to assay: Lessons learned in lanthanide luminescence. *Accounts of Chemical Research*, 42(4), 542-552. DOI: 10.1021/ar800211j
- Sardaru, M.-C.; Marangoci, N.L.; Shova, S.; Bejan, D., (2021). Novel Lanthanide (III) Complexes Derived from an Imidazole-Biphenyl-Carboxylate Ligand: Synthesis, Structure and Luminescence Properties. *Molecules*, 26(22), 6942-6942. DOI: 10.3390/molecules26226942.
- Pereira, L., Carretas, J. M., Monteiro, B., Leal, J. P., (2021). Luminescent Ln-Ionic Liquids beyond Europium. *Molecules*, 26(16), 4834-4834. DOI: 10.3390/molecules26164834
- Rabanal-León, W. A., Páez-Hernández, D., & Arratia-Pérez, R., (2014). Covalent lanthanide (III) macrocyclic complexes: The bonding nature and optical properties of a promising single antenna molecule. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(47), 25978-25988. DOI: 10.1039/C4CP03882G.
- Rahimi-Nasrabadi, M., Pourmortazavi, S.M., Sadeghpour Karimi, M., Aghazadeh, M., Reza Ganjali, M., Norouzi P., (2017) Investigation on the photocatalytic behaviors of europium carbonate and oxide nanoparticles prepared based on statistically optimized carbonation and calcination routes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. DOI: /10.1007/s10854-017-7161-6.
- Reddy, M. L. P., & Sivakumar, S., (2013). Lanthanide benzoates: A versatile building block for the construction of efficient light emitting materials. *Dalton Transactions*, 42(8), 2663-2678. DOI: 10.1039/C2DT32470A

- Singh, R., King, A., & Nayak, B. B., (2019). Reddish emission of europium-doped zinc oxide nanophosphor prepared through precipitation route using sodium borohydride. *Journal of Alloys and Compounds*, 792, 1191-1199. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.04.113
- Tanner, P.A. (2010). Lanthanide Luminescence in Solids. In: Hänninen, P., Härmä, H. (eds) *Lanthanide Luminescence*. Springer Series on Fluorescence, vol 7. Springer, Berlin, Heidelberg. DOI: 10.1007/4243_2010_6
- Tyagi, A., Nigam, S., V. Sudarsan, Majumder, C., Vatsa, R. K., Tyagi, A. K., (2020). Why Do Relative Intensities of Charge Transfer and Intra-4f Transitions of Eu^{3+} Ion Invert in Yttrium Germanate Hosts? Unravelling the Underlying Intricacies from Experimental and Theoretical Investigations. *Inorganic Chemistry*, 59(17), 12659–12671. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c01757
- Villalobos-Campos, M. L., & Vallejo-Hernández, M. A. (2015). Síntesis y Caracterización de LiF Dopado con Europio para Dosimetría Termoluminiscente por Método de Precipitación. *Memorias Del Congreso Nacional De Ingeniería Biomédica*, 2(1), 272–275. Recuperado de <https://memoriascnib.mx/index.php/memorias/article/view/110>