



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
METROPOLITANA



UNIDAD CUAJIMALPA

POSGRADO EN CIENCIAS NATURALES E INGENIERIA

**“DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
REDES METAL ORGÁNICAS DERIVADAS DE
LIGANTES CARBOXÍLICOS”**

TESIS DOCTORAL

POR

Fernando González Chávez

Director de tesis: Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde

Asesor: Dr. Hugo Nájera Peña

Cuajimalpa de Morelos, Ciudad de México, agosto del 2020

Esta tesis fue realizada dentro del Programa de Doctorado del **Posgrado en Ciencias Naturales e Ingeniería** de la División de Ciencias Naturales e Ingeniería (DCNI) de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Cuajimalpa. El trabajo experimental fue realizado de septiembre de 2015 a febrero de 2020 en el laboratorio de Química y Farma y en el laboratorio de Biofísicoquímica de la UAM-Cuajimalpa, así como en el laboratorio de Química de Materiales (W-03) de la UAM-Azcapotzalco, bajo la dirección del Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde.

Durante la realización del trabajo, Fernando González Chávez recibió los siguientes apoyos:

- Beca por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, en el periodo comprendido de septiembre de 2015 a agosto de 2019.
- Beca para participar en Eventos de Difusión y de Investigación en Ciencia y Tecnología en agosto de 2019.
- Beca de apoyo extraordinario otorgada por la Universidad Autónoma Metropolitana, en el periodo de octubre a diciembre de 2019.
- Beca otorgada por el Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde a través del proyecto 243224 de Ciencias Básicas SEP-CONACyT, en el periodo de enero a marzo de 2020.

DECLARACIÓN DE CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D. F. el día 26 del mes de agosto del año 2020, el que suscribe, Fernando González Chávez, alumno del Programa de Doctorado en Ciencias Naturales e Ingeniería de la División de Ciencias Naturales e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Cuajimalpa, manifiesta que es autor intelectual de la presente tesis titulada; “**Diseño, síntesis y caracterización de redes metal orgánicas derivadas de ligantes carboxílicos**” realizada bajo la dirección del **Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde** y cede los derechos de este trabajo a la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráfico o de datos del trabajo, sin el permiso expreso del director del trabajo como representante de la UAM. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: hibc@azc.uam.mx.

Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



Fernando González Chávez

DECLARACIÓN DE ORIGINALIDAD

“El que suscribe, Fernando González Chávez, alumno del Programa de Doctorado en Ciencias Naturales e Ingeniería, declaro que los resultados reportados en esta tesis son producto de mi trabajo con el apoyo permitido de terceros en cuanto a su concepción y análisis. Así mismo, declaro que hasta donde es de mi conocimiento no contiene material previamente publicado o escrito por otra (s) persona (s) excepto donde se reconoce como tal a través de citas y que este fue usado con propósitos exclusivos de ilustración o comparación. En este sentido, afirmo que cualquier información sin citar a un tercero es de mi propia autoría. Declaro, finalmente, que la redacción de este trabajo es producto de mi propia labor con la dirección y apoyo de mi director y de mi comité tutorial, en cuanto a la concepción del proyecto, al estilo de la presentación y a la expresión escrita.”



Fernando González Chávez

DECLARACIÓN DE NO LUCRO:

El que suscribe, Fernando González Chávez, alumno del Programa de Doctorado en Ciencias Naturales e Ingeniería, manifiesta su compromiso de no utilizar con fines de difusión, publicación, protección legal por cualquier medio, licenciamiento, venta, cesión de derechos parcial o total o de proporcionar ventajas comerciales o lucrativas a terceros, con respecto a los materiales, datos analíticos o información de toda índole, relacionada con las actividades e intercambios de información derivados de la relación de investigación académica y tecnológica desarrollada entre la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) y Fernando González Chávez.



Fernando González Chávez

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Autónoma Metropolitana**, por las becas de apoyo extraordinario y de eventos de difusión. Así como el financiamiento, instalaciones y equipo para poder llevar a cabo este trabajo. También a los docentes, administrativos y trabajadores, que junto con los alumnos conforman esta comunidad.

Al **Posgrado en Ciencias Naturales e Ingeniería**, por la oportunidad de cursar la maestría y doctorado.

Al **Dr. Hiram I. Beltrán**, por su valioso tiempo, por el apoyo en momentos complicados, enseñanzas y consejos, no solo en lo académico sino en lo personal a lo largo de los últimos años, desde mis estancias de verano, hasta la maestría y el doctorado.

Al **Dr. Hugo Nájera**, por su apoyo y asesoría en este trabajo, así como por sus buenos consejos y palabras de aliento.

Al **Ing. Marco Leyva**, por su ayuda y consejos para la solución de las estructuras de monocristal.

Al **Dr. Federico González**, por su amabilidad y gran disposición de apoyarnos en los experimentos de fotoluminiscencia.

A **CONACyT** por la beca de doctorado, así como por el financiamiento a través del proyecto **243224** de Ciencias Básicas SEP-CONACyT.

A mis amigos del laboratorio que hicieron más llevadera esta etapa. Gracias a Jorge, Norma, Migue, Gelen, Luz, Dan, Vic, Lis, Brenda, Alejandro, Carlos, Helmy y Diana. Por sus consejos, buenas charlas y días de arduo trabajo o esparcimiento.

DEDICATORIAS

Dedicado especialmente a mi mamá **María Esther**, y a mi Papá **Andrés**. No existen palabras para expresar todo el agradecimiento que siento por el apoyo y cariño que me han dado toda la vida. Muchas gracias.

A mi esposa **Karla**, que se ha convertido en un pilar en mi vida. Gracias por acompañarme y apoyarme incondicionalmente en todo momento desde hace tantos años.

ÍNDICE

Lista de acrónimos	XI
Lista de Figuras	XIII
Lista de esquemas	XVIII
Lista de tablas	XVIII
Lista de figuras del anexo	XIX
Resumen	1
Capítulo 1 - Introducción y antecedentes	3
1.1 Definición de redes metal orgánicas (MOF)	3
1.2 Metodologías de síntesis de Redes Metal Orgánicas	6
1.2.1 Solvotermal	6
1.2.2 Otras metodologías de síntesis	7
1.3 Redes metal orgánicas construidas con ligantes tipo imida	9
1.4 Redes metal orgánicas de lantánidos (LMOFs)	11
1.5 Aplicaciones de las Redes Metal Orgánicas	13
1.5.1 Redes metal orgánicas de lantánidos aplicadas como sensores	13
Capítulo 2 – Justificación y objetivos	16
2.1 Justificación	16
2.2 Objetivos	17
2.2.1 Objetivo general	17
2.2.2 Objetivos particulares	17
Capítulo 3 - Metodología experimental	18
3.1 Reactivos y disolventes	18
3.2 Técnicas de caracterización fisicoquímica y espectroscópica	18
3.2.1 Resonancia magnética nuclear (¹ H RMN y ¹³ C RMN)	18
3.2.2 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	18
3.2.3 Difracción de rayos X de monocristal (SCXRD)	19

3.2.4	Análisis termogravimétrico (TGA)	19
3.2.5	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	19
3.2.6	Difracción de rayos X de polvos (PXR)	20
3.2.7	Fotoluminiscencia	20
3.3	Metodologías de síntesis y activación (PBIA, PBIA-TR y PBIA-TR_{1D})	21
3.3.1	Síntesis del ligante PBIA	21
3.3.2	Síntesis de materiales	22
	Síntesis de cristales de PBIA-TR	22
	Síntesis de PBIA-TR en bulto	23
	Síntesis de PBIA-TR _{1D}	24
3.3.3	Activación de PBIA-TR	25
Capítulo 4 - Resultados y Discusión		33
4.1	Ligante PBIA	34
4.1.1	Síntesis del ligante PBIA, Mecanismo de formación de imida	34
4.1.2	Caracterización del ligante PBIA	36
	FTIR y RMN	36
	TGA	39
4.2	Síntesis de Redes Metal Orgánicas de lantánidos	40
4.2.1	Síntesis de PBIA-TR como cristales adecuados para difracción de rayos X de monocristal.	40
4.2.2	Síntesis para obtención de PBIA-TR en bulto	41
4.2.3	Procedimiento de activación de los materiales PBIA-TR	42
4.2.4	Síntesis de PBIA-TR _{1D}	42
4.3	Caracterización de las Redes Metal Orgánicas (PBIA-TR)	44
4.3.1	Descripción estructural (Difracción de rayos X de monocristal)	44
4.3.2	Efecto de la contracción lantánida en la estructura	60
4.3.3	Topología	61
4.3.4	Difracción de rayos X de polvos (PXR)	63
	Materiales inactivados (PBIA-TR)	63
	Materiales activados (PBIA-TR _{ACT})	65
4.3.5	FTIR (PBIA-TR y PBIA-TR _{ACT})	68
4.3.6	TGA	72
	Materiales inactivados	72
	Materiales activados (PBIA-TR _{ACT})	76
4.3.7	Microscopía electrónica de barrido	79
4.3.8	Fotoluminiscencia	84

4.4 Aplicaciones de redes metal orgánicas de lantánidos	92
4.4.1 Estudio de PBIA-EU _{ACT} como sensor	92
4.4.2 Elección del disolvente de dispersión	92
4.4.3 Estudio de PBIA-EU _{ACT} como sensor de moléculas	93
4.4.4 Estudio de PBIA-EU _{ACT} como sensor de iones	96
4.5 Caracterización de las Redes Metal orgánicas (PBIA-TR_{1D})	101
4.5.1 Descripción estructural (Difracción de rayos X de monocristal)	101
4.5.2 Desorden	110
4.5.3 Difracción de rayos X de polvos (PXRD)	112
4.5.4 FTIR PBIA-TR	113
4.5.5 TGA	115
Conclusiones	119
Perspectivas	121
Referencias	122
Anexo	132
PXRD PBIA-TR	132
Comparación de PXRD entre experimentales y calculados	135
PXRD de PBIA-TR_{ACT}	137
Comparación de PXRD entre PBIA-TR y PBIA-TR_{ACT}	140
Espectros de FTIR de PBIA-TR	142
Comparación de espectros de FTIR entre PBIA-TR y PBIA-TR_{ACT}	145
Termogramas de PBIA-TR	147
Termogramas de PBIA-TR_{ACT}	150
Comparación de termogramas entre PBIA-TR y PBIA-TR_{ACT}	152
Resumen de la regresión lineal	155
Apilamiento de los espectros de FTIR de PBIA-TR_{1D}	156

Lista de acrónimos

DMA	Dimetilacetamida
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
EQ	Electroquímica
EtOH	Etanol
FTIR	Infrarrojo por transformada de Fourier
INA	Ácido isonicotínico (Isonicotinic Acid)
LMCT	Proceso de transferencia de carga del ligante al metal (ligand to metal charge transfer)
LMOF	Red metal orgánica de lantánido (Lanthanide metalorganic framework)
LOD	Límite de detección (Limit of detection)
LOQ	Límite de cuantificación (Limit of quantification)
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MeOH	Metanol
MOF	Red metal orgánica (Metal-organic Framework)
NMP	N-metilpirrolidona
PBIA	Bis-imida piromelítica de alanina (Pyromellitic bis-imide alanine)
PMDA	Anhídrido piromelítico (Pyromellitic dianhydride)
PXRD	Difracción de rayos X de polvos (Powder X-ray diffraction)
RMN	Resonancia magnética nuclear
SBU	Unidad de construcción secundaria (Secondary building unit)
SCXRD	Difracción de rayos X de monocristal (Single cristal X-ray diffraction)
TGA	Análisis termogravimétrico (Thermogravimetric analysis)
TMA	Ácido trimésico (Trimesic acid)

TMTA	Ácido 4,4',4''-(2,4,6-trimetilbencen-1,3,5-triil)tribenzoico
TPRS-8	Prisma trigonal biapicado de cara cuadrada
TPRS-9	Prisma trigonal triapicado de cara cuadrada
TR	Tierra rara
Ln	Lantánido

Lista de Figuras

Figura 1. Construcción de una red metal orgánica 3D	3
Figura 2. Ejemplos de redes de coordinación 1-D formadas por a) conexiones espiro, b) enlaces cruzados entre cadenas, y c) bucles ³	4
Figura 3. a) Ligante ácido 4,4',4''-(2,4,6-trimetilbencen-1,3,5-triil)tribenzoico (TMTA) y unidad de construcción secundaria (SBU) de Zn: b) Apilamiento de dos hojas de la MOF [Zn ₂ (TMTA)(DMF) ₂]•NO ₃ •2H ₂ O•3DMF de estructura bidimensional (2D) ⁵	5
Figura 4. Elementos de construcción de la red metal orgánica MOF-5. Se observa primero la unidad de construcción compuesta por átomos de Zn, y oxígenos provenientes de los carboxilatos y el ligante orgánico que al interactuar forman la celda unitaria y la red. Las esferas amarillas indican los espacios vacíos ⁷	5
Figura 5. Síntesis mecanoquímica de Cu(INA) ₂ , (INA = ácido nicotínico)	8
Figura 6. Celda electroquímica para la síntesis de MOFs, con electrodos de Cobre ¹⁹	8
Figura 7. Ligante π-electro-deficiente	10
Figura 8. Ligantes tipo imida piromelítica y naftalénica. a) L ₁ ; b) L ₂ ; c) L ₃	11
Figura 9. Distintas estructuras obtenidas a través de los distintos modos de coordinación y conformación de los ligantes, así como de la geometría del metal ³³	11
Figura 10. Diagrama simplificado del efecto antena. S ₁ denota el estado singulete; T ₁ el estado triplete; f* denota el estado excitado del lantánido ⁵⁴	13
Figura 11. Sección 2-D de la red metal orgánica [(CH ₃) ₂ N ⁺ H ₂][Eu ₃ (μ ₃ -OH)(1,4-BDC) ₃ (HCOO) ₃].....	15
Figura 12. Espectro de FTIR de PBIA obtenido en pastilla de KBr.....	37
Figura 13. Espectro de ¹ H del ligante PBIA en DMSO _{d6}	38
Figura 14. Espectro de ¹³ C del ligante PBIA en DMSO _{d6}	38
Figura 15. Termograma de ligante PBIA	39
Figura 16. Micrografías de los cristales de las nueve redes metalogánicas obtenidas en este trabajo.....	44
Figura 17. Ambiente de coordinación alrededor del átomo de Pr en PBIA-Pr.....	48
Figura 18. Geometrías de coordinación para los átomos a) nona y b) octa-coordinados	49

Figura 19. Fragmentos importantes de la estructura bidimensional de la familia PBIA-TR. Las moléculas de DMF, átomos de hidrógeno y desorden se omitieron para ayudar a la visualización	50
Figura 20. Estructura bidimensional, obtenida a través de la interacción de las cadenas unidimensionales unidas transversalmente por un ligante en conformación <i>ANTI</i> . Las moléculas de DMF, átomos de hidrógeno y desorden se omitieron para ayudar a la visualización	51
Figura 21. En a) y b) se muestran las interacciones que permiten el apilamiento entre distintas hojas 2D. c) Vista lateral del apilamiento de tres hojas 2D.....	52
Figura 22. SBUs de los materiales nonacoordinados a) PBIA-Pr, b) PBIA-Eu y octacoordinados c) PBIA-Tb, d) PBIA-Er y e) PBIA-Tm	53
Figura 23. Modelos estructurales obtenidos de SCXRD. a) PBIA-Pr, b) PBIA-Eu, c) PBIA-Tb, d) PBIA-Er y e) PBIA-Tm. Se muestra claramente que las estructuras son muy similares entre si.....	54
Figura 24. Distancias en los carboxilatos <i>anisobidentados</i> de las estructuras de PBIA-TR	55
Figura 25. Distancias en los carboxilatos <i>isobidentados</i> y <i>monodentados</i> de las estructuras de PBIA-TR.....	57
Figura 26. Desorden en el ligante en conformación <i>ANTI</i> , correspondiente a PBIA-Pr. Las dos contribuciones se representan con líneas sólidas o punteadas, respectivamente..	58
Figura 27. Desorden en el ligante en conformación <i>SYN</i> , correspondiente a PBIA-Pr. Las dos contribuciones se representan con líneas sólidas o punteadas, respectivamente..	58
Figura 28. Fragmento de PBIA-Eu, en donde se muestran los modelos de desorden de las moléculas de DMF. En los materiales de Tb, Er y Tm el comportamiento es similar	60
Figura 29. Red con topología sql. Se trata de una red uninodal.....	61
Figura 30. Los circuitos más pequeños en la red son de 4 vértices. A su vez, alrededor del nodo de tipo A, se encuentran 4 de estos circuitos, lo que da lugar al símbolo corto 4 ⁴	62
Figura 31. Superposición de la topología sql y la estructura de PBIA-Pr en la que se puede observar como se simplificó la red	63

Figura 32. Comparación del difractograma de polvos experimental (rosa) y calculado (verde azulado).....	64
Figura 33. Apilamiento de los difractogramas de polvos de la familia PBIA-TR	65
Figura 34. Comparación entre PBIA-Pr y PBIA-Pr _{ACT} , donde claramente se observa que ocurrió un cambio de fase luego del proceso de activación	66
Figura 35. Apilamiento de los difractogramas de polvos de las redes metal orgánicas activadas	67
Figura 36. Apilamiento de espectros de IR de la familia PBIA-TR.....	69
Figura 37. Espectro de FTIR de PBIA-Pr	69
Figura 38. Comparación de espectros de FTIR de PBIA-Pr y PBIA-Pr _{ACT} . Se observan cambios evientes en las bandas de los carbonilos	71
Figura 39. Apilamiento de espectros de IR de la familia PBIA-TR _{ACT}	72
Figura 40. Termogramas de la familia PBIA-TR	76
Figura 41. Termograma de PBIA-Pr con detalle de los procesos.....	76
Figura 42. Termogramas de la familia PBIA-TR _{ACT}	77
Figura 43. Comparación de termogramas de PBIA-Pr y PBIA-Pr _{ACT}	78
Figura 44. Micrografías de PBIA-Pr; a) a 400 aumentos, b) a 400 aumentos y c) a 1000 aumentos.....	80
Figura 45. Micrografías de PBIAEu; a) a 250 aumentos, b) a 500 aumentos y c) a 200 aumentos.....	81
Figura 46. Micrografías de PBIA-Tb en distintos campos; a) a 800 aumentos, b) a 800 aumentos.....	82
Figura 47. Micrografías de PBIA-Er en dinstintos campos; a) a 600 aumentos, b) a 600 aumentos.....	82
Figura 48. Micrografías de PBIA-Tm a 250 aumentos.....	83
Figura 49. Espectros de excitation de los compuestos de Eu, monitoreado la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. a) PBIA-Eu ($\lambda_{emisión} = 617 \text{ nm}$) y b) PBIA-Eu _{ACT} ($\lambda_{emisión} = 621 \text{ nm}$)	85
Figura 50. Espectros de excitación de los compuestos de Tb, monitoreando la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. a) PBIA-Tb ($\lambda_{emisión} = 543 \text{ nm}$) y PBIA-Tb _{ACT} ($\lambda_{emisión} = 542 \text{ nm}$).....	86
Figura 51. Espectro de emisión de PBIA-Eu ($\lambda_{exc} = 394 \text{ nm}$) y PBIA-Eu _{ACT} ($\lambda_{exc} = 393 \text{ nm}$)	87

Figura 52. Espectros de emision normalizados de PBIA-Tb a) $\lambda_{exc}=377_{Tb^{3+}}$, b) 260_{PBIA} nm) y PBIA-Tb _{ACT} c) $\lambda_{exc}=377_{Tb^{3+}}$, d) 265_{PBIA} nm. La normalización se hizo respecto a d), es importante observar el eje de la intensidad de emisión de cada figura.	88
Figura 53. Curvas de decaimiento de luminiscencia de a) PBIA-Eu (•: $\lambda_{exc} = 393$, $\lambda_{em} = 621$ nm), y PBIA-Eu _{ACT} (•: $\lambda_{exc} = 394$, $\lambda_{em} = 617$ nm); b) PBIA-Tb (•: $\lambda_{exc} = 377$, $\lambda_{em} = 543$ nm; •: $\lambda_{exc} = 260$, $\lambda_{em} = 543$ nm); y c) PBIA-Tb _{ACT} (•: $\lambda_{exc} = 265$, $\lambda_{em} = 542$ nm; •: $\lambda_{exc} = 377$, $\lambda_{em} = 542$ nm).	90
Figura 54. PBIA-Eu _{ACT} y PBIA-Tb _{ACT} irradiados con luz UV de 365 nm, donde se puede observar la emisión característica en rojo y verde respectivamente	91
Figura 55. <i>Apilamiento de los espectros de emisión del compuesto PBIA-Eu_{ACT} dispersado en distintos disolventes. En tolueno y acetato de etilo no se lograron preparar dispersiones estables por lo que no se pudo evaluar la emisión.....</i>	93
Figura 56. <i>Espectros de emisión del compuesto dispersado en acetonitrilo, en presencia de distintas moléculas</i>	95
Figura 57. <i>Eficiencia de apagamiento de las aminas en concentración 0.01 M en las dispersiones del compuesto PBIA-Eu_{ACT}.....</i>	96
Figura 58. <i>Espectros de emisión de PBIA-Eu_{ACT} dispersado en acetonitrilo, en presencia de distintos iones en concentración 0.01 M.....</i>	97
Figura 59. <i>Eficiencia de apagamiento de los iones en concentración 0.01 M en las dispersiones del compuesto PBIA-Eu_{ACT}.....</i>	97
Figura 60. Incremento gradual de Fe ³⁺ en PBIA-Eu _{ACT} dispersado en CH ₃ CN y su efecto en la intensidad de la emisión	98
Figura 61. Gráfico Stern-Volmer donde se observa que a bajas concentraciones hay un comportamiento lineal	99
Figura 62. Ambiente de coordinación alrededor del átomo de Tm, en el que se observan las dos moléculas de DMF coordinadas hacia el Tm, así como el nitrato coordinado de modo <i>isobidentado</i>	101
Figura 63. Ambiente de coordinación alrededor del átomo de Tm. Se aprecia un ligante coordinando de modo quelato- <i>isobidentado</i> , y dos ligantes, cada uno con un oxígeno proveniente de un modo de coordinación <i>isobidentado</i> . Únicamente se muestran las moléculas de ligante para ayudar a la visualización.....	103

Figura 64. Geometría de coordinación de los átomos de Tm en PBIA-Tm _{1D}	105
Figura 65. Estructura de PBIA-Tm _{1D} donde se muestra la formación de la SBU a través de los puentes formados por los carboxilatos de los ligantes.....	105
Figura 66. Apilamiento de las cadenas unidimensionales a través de interacciones π - π	106
Figura 67. a) apilamiento de los anillos aromáticos de diferentes cadenas; b) diagrama del modelo de apilamiento paralelo desplazado; c) distancia entre los anillos aromáticos de distintas cadenas apiladas.....	107
Figura 68. Vista de la dirección de los canales en PBIA-Tm _{1D} , en la parte superior se muestra como se ve la estructura desde “arriba”. En la parte inferior se indican los canales en los que se encuentran las moléculas de DMF y los nitratos	108
Figura 69. Modelo de espacio lleno de PBIA-Tm _{1D} . En a) la estructura con los espacios ocupados con moléculas de disolvente y nitratos. En b) se muestran los espacios vacíos al eliminar los componentes que ocupan el canal	109
Figura 70. Distancias de enlace de los carboxilatos con distintos modos de coordinación en PBIA-Tm _{1D}	110
Figura 71. Desorden de molécula completa en el material PBIA-Tm _{1D} en el que se observan dos contribuciones. En líneas sólidas y punteadas respectivamente	111
Figura 72. Desorden de las moléculas de DMF coordinadas al átomo de Tm	112
Figura 73. Difractogramas experimentales de la familia PBIA-TR _{1D} y el calculado de PBIA-Tm _{1D}	113
Figura 74. Espectro de IR de PBIA-Tm _{1D} con asignación de bandas de interés	114
Figura 75. Espectro de IR de PBIA-Er _{1D} con asignación de bandas de interés.....	115
Figura 76. Posibles procesos observados en el termograma de PBIA-Er _{1D}	117
Figura 77. Posibles procesos observados en el termograma de PBIA-Tm _{1D}	117
Figura 78. Apilamiento de los termogramas de PBIA-Er _{1D} y PBIA-Tm _{1D}	118

Lista de esquemas

Esquema 1. Representación de la reacción para la obtención del ligante PBIA	21
Esquema 2. Condiciones de reacción para la obtención de cristales de la familia PBIA-TR.....	23
Esquema 3. Condiciones de reacción para la obtención de la familia PBIA-TR en bulto	24
Esquema 4. Condiciones de reacción para la obtención de la familia PBIA-TR _{1D}	25
Esquema 4. Primera parte del mecanismo de formación de bis-imida por condensación directa entre alanina y anhídrido piromelítico	34
Esquema 5. Mecanismo propuesto para la racemización del ligante PBIA, solo se representa un grupo imida. “B” representa la base y en color rojo se representa al carbono quiral.....	35
Esquema 6. Mecanismo de racemización de la talidomida en condiciones básicas	36
Esquema 7. Compuestos orgánicos evaluados en la dispersión de PBIA-EU _{ACT}	94

Lista de tablas

Tabla 1. Datos cristalográficos de PBIA-TR	46
Tabla 2 Parámetros geométricos seleccionados de PBIA-TR	47
Tabla 3. Datos del análisis termogravimétrico para la familia PBIA-TR.....	75
Tabla 4. Datos del análisis termogravimétrico en familia PBIA-TR _{ACT}	79
Tabla 5. Tiempos de vida media en función de la λ_{exc} en PBIA-TR y PBIA-TR _{ACT}	89
Tabla 5. Parámetros geométricos de PBIA-Tm _{1D}	102
Tabla 6. Parámetros geométricos seleccionados de PBIA-Tm _{1D}	104
Tabla 7. Datos del análisis termogravimétrico en familia PBIA-TR _{1D}	116

Lista de figuras del anexo

Figura A 1. Difractograma de PBIA-Pr.....	132
Figura A 2. Difractograma de PBIA-Sm.....	132
Figura A 3. Difractograma de PBIA-Eu.....	133
Figura A 4. Difractograma de PBIA-Tb.....	133
Figura A 5. Difractograma de PBIA-Dy.....	134
Figura A 6. Difractograma de PBIA-Er.....	134
Figura A 7. Difractograma de PBIA-Tm.....	135
Figura A 8. Comparación entre PBIA-Pr experimental y calculado.....	135
Figura A 9. Comparación entre PBIA-Eu experimental y calculado.....	136
Figura A 10. Comparación entre PBIA-Tb experimental y calculado.....	136
Figura A 11. Comparación entre PBIA-Tm experimental y calculado.....	137
Figura A 12. Difractograma de PBIA-Pr _{ACT}	137
Figura A 13. Difractograma de PBIA-Eu _{ACT}	138
Figura A 14. Difractograma de PBIA-Tb _{ACT}	138
Figura A 15. Difractograma de PBIA-Er _{ACT}	139
Figura A 16. Difractograma de PBIA-Tm _{ACT}	139
Figura A 17. Comparación entre PBIA-Eu y PBIA-Eu _{ACT}	140
Figura A 18. Comparación entre PBIA-Tb y PBIA-Tb _{ACT}	140
Figura A 19. Comparación entre PBIA-Er y PBIA-Er _{ACT}	141
Figura A 20. Comparación entre PBIA-Tm y PBIA-Tm _{ACT}	141
Figura A 21. Espectro de FTIR de PBIA-Sm.....	142
Figura A 22. Espectro de FTIR de PBIA-Eu.....	142
Figura A 23. Espectro de FTIR de PBIA-Tb.....	143
Figura A 24. Espectro de FTIR de PBIA-Dy.....	143
Figura A 25. Espectro de FTIR de PBIA-Er.....	144
Figura A 26. Espectro de FTIR de PBIA-Tm.....	144
Figura A 27. Comparación entre los espectros de FTIR de PBIA-Eu y PBIA-Eu _{ACT}	145
Figura A 28. Comparación entre los espectros de FTIR de PBIA-Tb y PBIA-Tb _{ACT}	145
Figura A 29. Comparación entre los espectros de FTIR de PBIA-Er y PBIA-Er _{ACT}	146

Figura A 30. Comparación entre los espectros de FTIR de PBIA-Tm y PBIA-Tm _{ACT} ..	146
Figura A 31. Termograma de PBIA-Sm.....	147
Figura A 32. Termograma de PBIA-Eu.....	147
Figura A 33. Termograma de PBIA-Tb.....	148
Figura A 34. Termograma de PBIA-Dy.....	148
Figura A 35. Termograma de PBIA-Er.....	149
Figura A 36. Termograma de PBIA-Tm.....	149
Figura A 37. Termograma de PBIA-Pr _{ACT}	150
Figura A 38. Termograma de PBIA-Eu _{ACT}	150
Figura A 39. Termograma de PBIA-Tb _{ACT}	151
Figura A 40. Termograma de PBIA-Er _{ACT}	151
Figura A 41. Termograma de PBIA-Tm _{ACT}	152
Figura A 42. Comparación entre los termogramas de PBIA-Eu y PBIA-Eu _{ACT}	152
Figura A 43. Comparación entre los termogramas de PBIA-Tb y PBIA-Tb _{ACT}	153
Figura A 44. Comparación entre los termogramas de PBIA-Er y PBIA-Er _{ACT}	153
Figura A 45. Comparación entre los termogramas de PBIA-Tm y PBIA-Tm _{ACT}	154
Figura A 46. Resumen de datos de la regresión líneal de la titulación de Fe ³⁺	155
Figura A 47. Espectros de FTIR de la familia PBIA-TR _{1D}	156

Resumen

En este trabajo se sintetizaron dos nuevas familias de redes metal orgánicas de lantánidos usando un ligante semiflexible de tipo bis-imida, ácido 2,2'-(1,3,5,7-tetraoxo-5,7-dihidropirrolol[3,4-f]isoindol-2,6(1H, 3H)-diil) dipropiónico (**PBIA** o Pyromellitic Bis-Imide Alanine) y los nitratos hidratados de Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Er y Tm. La primera familia, **PBIA-TR** está compuesta por siete redes metal orgánicas: **PBIA-Pr**, **PBIA-Sm**, **PBIA-Eu**, **PBIA-Tb**, **PBIA-Dy**, **PBIA-Er** y **PBIA-Tm**, que tienen estructura de coordinación bidimensional y a la vez son isoestructurales entre sí; la segunda familia es **PBIA-TR_{1D}**, compuesta por dos redes metal orgánicas: **PBIA-Er_{1D}** y **PBIA-Tm_{1D}** que poseen una estructura de coordinación unidimensional y también son isoestructurales entre sí; dando un total de nueve redes metal orgánicas de lantánidos nuevas.

La familia **PBIA-TR** se caracterizó empleando espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X de polvos (PXRD) y monocristal (SCXRD), espectroscopia de emisión, y microscopía electrónica de barrido (MEB). A través del análisis comparativo de difracción de rayos X de polvos y monocristal, se consiguió constatar que los materiales son isoestructurales. En las estructuras de **PBIA-TR** el ligante semiflexible se encuentra tanto en conformación *SYN* como *ANTI*, dando cuenta de su flexibilidad. Mientras que los átomos de lantánidos se encuentran octacoordinados o nonacoordinados dependiendo del tamaño del ion y en todos los casos se generan unidades de construcción secundaria (secondary building unit, SBU) bimetálicas. Los materiales **PBIA-Pr**, **PBIA-Eu**, **PBIA-Tb**, **PBIA-Er** y **PBIA-Tm** fueron activados a diferentes temperaturas (entre 170 y 205 °C) de acuerdo con el análisis de TGA para remover las moléculas de DMF en bulto (fisisorbidas) y algunas de las moléculas de DMF coordinadas hacia los lantánidos (quimisorbidas). Este proceso reorganizó la SBU hacia un modo más *isobidentado* de los ligantes **PBIA**, de acuerdo con lo observado en los espectros de FTIR. Se obtuvieron los espectros de emisión de los materiales activados e inactivados, donde se evidenció que los materiales de Eu y Tb mostraron la emisión característica en rojo y verde, la cual aumentó de intensidad después del proceso de activación.

Dada la buena intensidad de emisión de **PBIA-Eu_{ACT}**, se hicieron pruebas para evaluar su potencial aplicación como sensor, con base en el cambio de intensidad de emisión al interaccionar con distintas especies químicas. Se encontró potencial uso de este compuesto como sensor de Fe³⁺ y de moléculas nitroaromáticas.

La familia **PBIA-TR_{1D}** se caracterizó empleando FTIR, TGA, PXRD y SCXRD (esta última solo para el caso de **PBIA-Tm_{1D}**). Esta familia también es isoestructural entre sí, de acuerdo con el análisis comparativo de PXRD y SCXRD. En la estructura de estos materiales, el ligante **PBIA** se encuentra únicamente en conformación *SYN*, para generar el polímero de coordinación 1D, mientras que el átomo de lantánido se encuentra coordinado con 8 oxígenos, y en este caso la SBU también es de naturaleza bimetálica. La obtención de esta familia de redes metal orgánicas está fuertemente inducida tanto por el efecto de contracción lantánida, como por las condiciones de reacción, ya que solo se consiguieron obtener los materiales 1D con los iones más pequeños.

Capítulo 1 - Introducción y antecedentes

1.1 Definición de redes metal orgánicas (MOF)

Las redes metal orgánicas (MOF por sus siglas en inglés *metal-organic framework*) han atraído gran atención en los últimos años, sin embargo, desde el momento en el que se acuñó el término¹ no ha habido consenso en cuanto a la definición del mismo. Esto puede ser probablemente a causa de la gran cantidad de materiales con distintas características y propiedades que han sido descritos como MOFs. Y es que es claro que una red metal orgánica es un material extendido, compuesto por ligantes orgánicos coordinados hacia un centro o cúmulo metálico (ver Figura 1).

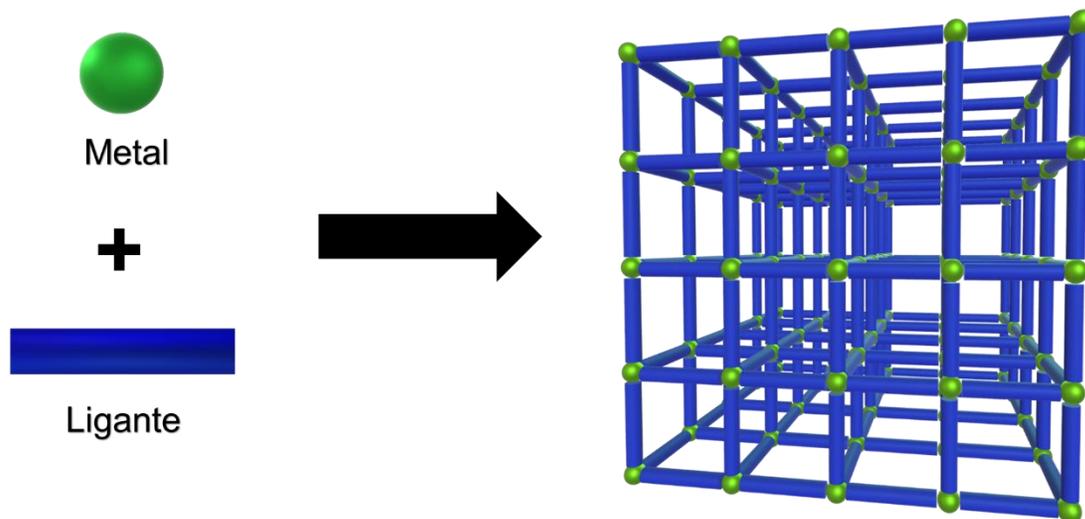


Figura 1. Construcción de una red metal orgánica 3D

Sin embargo, hay diversas opiniones en cuanto a cuáles son las características que definen o excluyen a un material de ser una red metal orgánica. Por ejemplo, ¿Qué dimensionalidad debe tener el material? ¿Debe tener porosidad permanente? ¿Qué pasa con aquellas que colapsan luego de su proceso de activación y pierden tanto la porosidad como la cristalinidad? ¿MOF es sinónimo de polímero de coordinación o MOF es una subclase de los polímeros de coordinación? Debido a esta diversidad, existen argumentos, ejemplos y contraejemplos para estas y otras cuestiones². “MOF” puede significar algo distinto entre diversos grupos de investigación, y es evidente la importancia de establecer una definición para este tipo de materiales. En un intento de resolver esta

problemática, la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) propuso la siguiente definición:

“Una red metal orgánica (MOF) es una red de coordinación con ligantes orgánicos que contiene potenciales espacios vacíos”^{3, 4}. La IUPAC dio lugar a una definición bastante general, probablemente con la idea de abarcar la gran diversidad de estos materiales y ser incluyente en dicha filosofía. Cabe mencionar que, de acuerdo con la IUPAC, una red de coordinación es un compuesto de coordinación que se extiende en una dimensión a través de entidades repetitivas de coordinación, pero con enlaces cruzados, bucles, y conexiones espiro entre dos o más cadenas individuales (ver Figura 2); o un compuesto de coordinación que se extiende a través de entidades de coordinación en dos (ver Figura 3) o tres dimensiones (ver Figura 4).

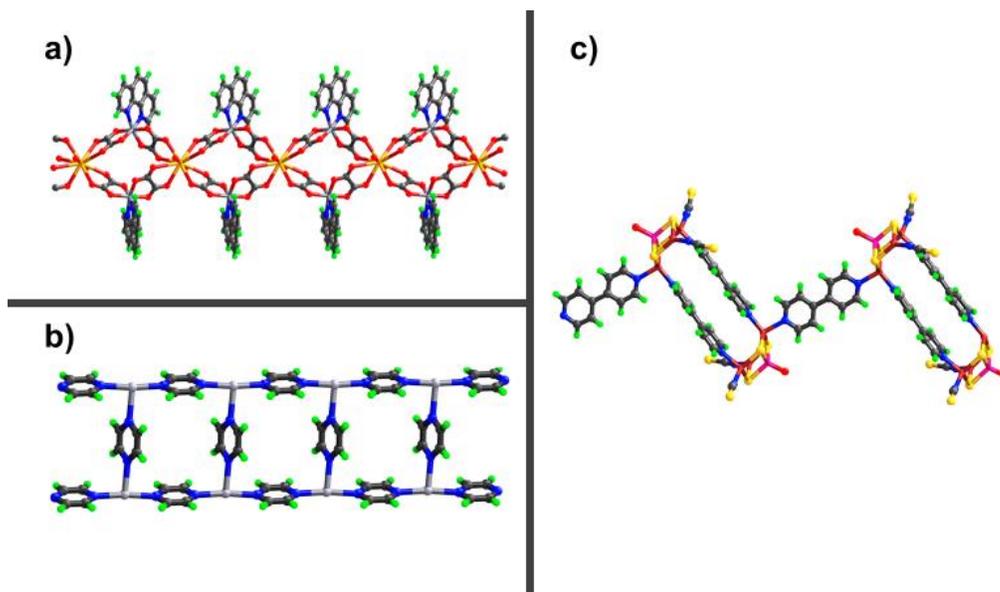


Figura 2. Ejemplos de redes de coordinación 1-D formadas por a) conexiones espiro, b) enlaces cruzados entre cadenas, y c) bucles³

No es intención de esta introducción proponer una definición de lo que es una red metal orgánica, sino mostrar que aun cuando es un término ampliamente usado, no existe una definición que satisfaga cada una de las características de la gran variedad de materiales descritos como redes metal orgánicas. Razón por la cual, a lo largo de este escrito, el término “red metal orgánica” (o MOF), se hace con referencia a la definición propuesta por la IUPAC.

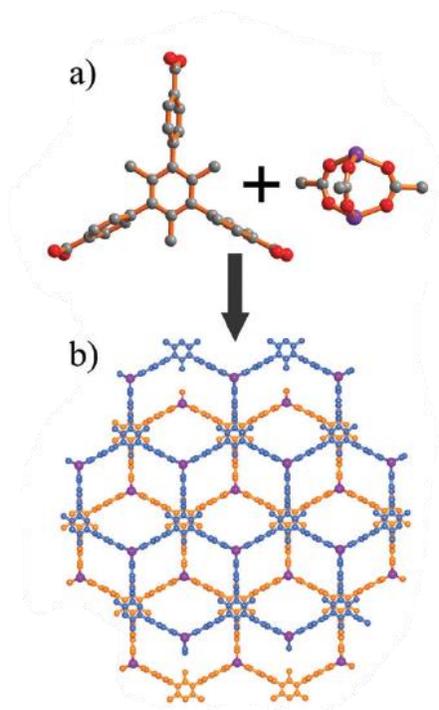


Figura 3. a) Ligante ácido 4,4',4''-(2,4,6-trimetilbencen-1,3,5-triil)tribenzoico (TMTA) y unidad de construcción secundaria (SBU) de Zn: b) Apilamiento de dos hojas de la MOF $[Zn_2(TMTA)(DMF)_2] \cdot NO_3 \cdot 2H_2O \cdot 3DMF$ de estructura bidimensional (2D)⁵

Como se mencionó anteriormente, existe una gran diversidad de redes metal orgánicas, debido a las amplias posibilidades de combinación entre ligantes orgánicos y metales. Lo anterior es evidente por las cerca de 70,000 redes metal orgánicas (experimentales) descritas hasta el año 2017⁶, obtenidas por distintas metodologías.

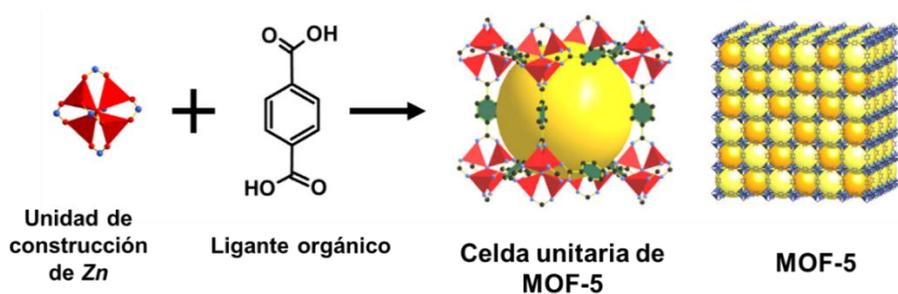


Figura 4. Elementos de construcción de la red metal orgánica MOF-5. Se observa primero la unidad de construcción compuesta por átomos de Zn, y oxígenos provenientes de los carboxilatos y el ligante orgánico que al interactuar forman la celda unitaria y la red. Las esferas amarillas indican los espacios vacíos⁷

1.2 Metodologías de síntesis de Redes Metal Orgánicas

No existe un método general para la síntesis de redes metal orgánicas. La elección normalmente obedece a objetivos relacionados con las características deseadas del material. La metodología puede tener efecto en el resultado de la morfología, tamaño de partícula, tamaño de cristal e incluso en algunas de las propiedades del material⁸⁻¹⁰. A continuación, se describen brevemente algunas de las metodologías empleadas comúnmente en la síntesis de MOFs.

1.2.1 Solvotermal

La síntesis solvotermal/hidrotermal es usada normalmente cuando se tiene el propósito de obtener cristales adecuados para la difracción de rayos X de monocristal. No existe una definición formal de lo que es una síntesis solvotermal¹¹, pero se puede describir como una técnica en la que una mezcla de reacción se calienta dentro de un contenedor sellado, de tal manera que, comúnmente se alcanzan temperaturas por arriba del punto de ebullición del disolvente utilizado, bajo presión autógena¹². Esta técnica se usa ampliamente para la síntesis de redes metal orgánicas, donde el ligante orgánico y una sal metálica en presencia de disolventes polares como H₂O, alcoholes, Dimetilformamida (DMF), Dimetilacetamida (DMA) entre otros, reaccionan por largo tiempo. Se ha demostrado que es efectiva para obtener cristales adecuados para difracción de rayos X de monocristal y es una de sus principales ventajas; obtener un cristal adecuado es de suma importancia cuando se intentan obtener nuevas redes metal orgánicas, pues de esta manera es posible hacer la determinación estructural del nuevo material. Entre sus desventajas se encuentra que es un proceso lento y se consideran condiciones extremas (no es química suave), en el cual las reacciones pueden demorar desde varias horas hasta días, y que muchas veces es necesario emplear disolventes que pueden ser nocivos para la salud. Además, por lo general, las reacciones se llevan a cabo en recipientes de acero sellados por lo que es difícil monitorearlas; no es posible observar los cambios ocurridos con el tiempo, ni seguir el avance de la reacción a menos que ésta se detenga y se abra el recipiente, por lo que se utiliza la prueba y error para encontrar las condiciones adecuadas de reacción (tiempo, temperatura, estequiometría, concentración, etc.), en las que se producen cristales adecuados del material deseado.

Ejemplo del uso de la metodología solvotermal es el descrito por Chui y colaboradores para la síntesis de la red metal orgánica HKUST-1¹³, la cual se sintetizó a partir del ácido 1,3,5-bencentricarboxílico (**TMA**) y nitrato de Cu(II) trihidratado, en una mezcla 50:50 de H₂O:EtOH en una bomba de digestión ácida a 180 °C por 12 h. De esta forma lograron obtener cristales adecuados para la difracción de rayos X de monocristal y determinar la estructura de esta red metal orgánica tan ampliamente estudiada y conocida.

1.2.2 Otras metodologías de síntesis

Se han estudiado otras metodologías con el fin de encontrar procedimientos que tengan menor impacto al medio ambiente y cuyas condiciones sean más suaves, por ejemplo, al evitar el uso de disolventes o largos tiempos de reacción, así como altas temperaturas o presiones. De igual manera se busca obtener rendimientos más altos y mejores propiedades fisicoquímicas de los materiales. Algunos de estos estudios han descrito el empleo de la síntesis **mecanoquímica** o mecano-síntesis para obtener redes metal orgánicas sin usar disolventes en tiempos relativamente cortos, así como rendimientos cuantitativos^{8, 14-17}. Las reacciones llevadas a cabo mediante mecano-síntesis, se logran debido a la acción mecánica o abrasiva que puede afectar la reacción ya sea mejorando la difusión, generando defectos iónicos y estructurales, así como generar pulsos de presión y temperatura entre los reactivos involucrados, lo cual se traduce a la generación de colisiones como en las teorías de reactividad para sistemas gaseosos o líquidos. De manera general, en reacciones sólido + sólido, el papel de la acción mecánica sobre los reactivos es disminuir el tamaño de partícula de éstos, mejorar la reactividad entre ellos a través del mezclado y generar una mayor superficie de contacto. Es posible también que se promueva la sublimación o fusión de alguno o varios de los reactivos o que estas propiedades de sustancias puras se modifiquen al estar en la fase mezclada de estas mismas, esto debido a las interacciones supramoleculares¹⁸.

La primer descripción de una síntesis mecanoquímica de una red metal orgánica ocurrió en 2006 por Anne Pichon y colaboradores¹⁶. Ellos obtuvieron una red metal orgánica tridimensional al triturar una mezcla de acetato de cobre y ácido isonicotínico durante 10 min, cuyo nombre es **Cu(INA)₂** (ver Figura 5).

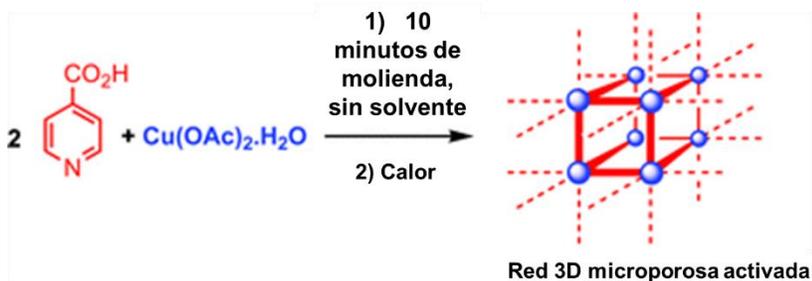


Figura 5. Síntesis mecanoquímica de Cu(INA)_2 , (INA = ácido nicotínico)

Otra metodología de gran importancia es la **síntesis electroquímica**, que se introdujo por primera vez en el campo de las redes metal orgánicas por la empresa BASF en 2006 al sintetizar la HKUST-1¹⁹. Se llevó a cabo empleando electrodos de cobre en una celda electroquímica conteniendo **TMA** disuelto en MeOH. La reacción se consiguió durante 150 min a un voltaje de 12-19 V y amperaje de 1.3 A²⁰, (ver Figura 6). La ventaja del método electroquímico es que prescinde del uso de sales metálicas, ya que la fuente del metal son los electrodos, además puede hacerse en modo continuo, por lo tanto, tiene potencial aplicación industrial.



Figura 6. Celda electroquímica para la síntesis de MOFs, con electrodos de Cobre¹⁹

También se ha utilizado la síntesis **sonoquímica** para la obtención de MOFs en tiempos menores y con mejores rendimientos que el método **solvotermal**. Además de llevarse a cabo a temperatura y presión ambiental en caso de ser requerido²¹⁻²³. Las reacciones se pueden realizar con este método, debido al efecto de las ondas ultrasónicas sobre el medio líquido, que son áreas cíclicas alternantes de compresión y rarefacción, es decir,

áreas de alta y baja presión respectivamente²⁴. En la zona de baja presión se forman burbujas de tamaño nanométrico, que, conforme a los consecutivos cambios de presión, crecen hasta volverse inestables y colapsan. Este fenómeno es llamado cavitación y es el que permite la liberación de energía con grandes velocidades de calentamiento y enfriamiento, llegando a alcanzar temperaturas de 5000 K y presiones de aproximadamente 1000 bar. Es importante mencionar que la cavitación es muy localizada y a su vez transitoria^{9, 25}. Estas condiciones extremas permiten el rompimiento y la formación de enlaces, la activación de moléculas a estados excitados y hasta la posible formación de radicales, condiciones que darán lugar a la reacción⁹.

La primer síntesis sonoquímica de una red metal orgánica la describieron Won-Jin Son y colaboradores en 2008²⁶. El material sintetizado fue la red metal orgánica MOF-5, de la cual se obtuvieron cristales de alta calidad en 30 min usando NMP (N-metilpirrolidona) como disolvente. En este caso, el rango de temperatura usado fue de 129 a 164 °C (bastante similar a la temperatura usada en síntesis solvotermal), dependiendo de la potencia aplicada.

1.3 Redes metal orgánicas construidas con ligantes tipo imida

Particularmente, en el campo de los polímeros y química supramolecular, se ha descrito que los ligantes de tipo bis-imida han sido usados como bloques de construcción semiflexibles π -electro-deficientes²⁷⁻³⁰. Por lo que su uso en la síntesis de redes metal orgánicas podría dar lugar a estructuras con cavidades o poros con una superficie π -electro-deficiente que podría aumentar la interacción con moléculas π -electro-abundantes o con pares de electrones libres para modular tales interacciones anfitrión-huésped, muy importantes en el campo de estudio³¹. También, el uso de ligantes semiflexibles es interesante porque este tipo de moléculas podrían adoptar varios modos de coordinación, así como diferentes conformaciones al coordinarse en las distintas geometrías de los diversos metales. Este conjunto de características deriva comúnmente en nuevas estructuras de redes metal orgánicas fisicoquímicamente viables, interesantes de preparar, caracterizar y probar en diferentes campos de aplicación y cuyas geometrías son difíciles de predecir en primera instancia por esta variabilidad estructural. La cantidad de redes metal orgánicas descritas a partir de ligantes de tipo bis-imida piromelítica es

escasa³²⁻³⁴, por lo que es importante que se sinteticen nuevos compuestos derivados a partir de este tipo de moléculas para poder evaluar sus propiedades. Se describen a continuación algunos ejemplos de ellas.

En 2014 Sujit K. Ghosh y colaboradores³¹ describieron la síntesis de una red metal orgánica sintetizada a partir de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y del ligante ácido (2S,2'S)-2,2'-(1,3,5,7-tetraoxo-5,7-dihidropirrolo[3,4-f]isoindol-2,6(1H, 3H)-diil) dipropiónico que tiene un núcleo π -electro-deficiente en su estructura (ver Figura 7). Teóricamente la red metal orgánica posee una superficie electro-deficiente por contribución del ligante con el que se construyó, por lo que se realizaron estudios de adsorción, en los que se encontró que las moléculas con tamaño adecuado y ricas en densidad electrónica fueron adsorbidas en el material, debido a una interacción π - π aceptor (material) - donador (huésped). Se hicieron además estudios con moléculas π -electro-deficientes como el ciclohexano y nitroanilina, las cuales se adsorbieron pobremente, lo que respaldó la hipótesis de que la interacción π - π aceptor-receptor a causa de la superficie π -electro-deficiente es responsable en la adsorción de moléculas ricas en electrones.

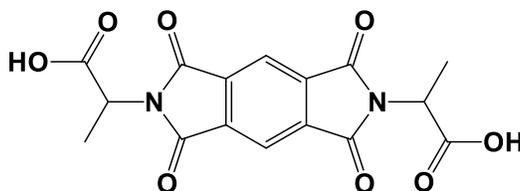


Figura 7. Ligante π -electro-deficiente

En 2011 Cheng-Yong Su y colaboradores³³ describieron 9 redes metal orgánicas a partir de 3 ligantes, dos de ellos de tipo piromelítico, L_1 (2,6-bis(piridin-4-ilmetil)pirrolo[3,4-f]isoindol-1,3,5,7(2H,6H)-tetraona) y L_2 (2,6-bis(piridin-3-ilmetil)pirrolo[3,4-f]isoindol-1,3,5,7(2H,6H)-tetraona), así como también uno naftalénico, L_3 (2,7-bis(piridin-4-ilmetil)benzo[Imn][3,8]fenantrolina-1,3,6,8(2H,7H)-tetraona); (ver Figura 8). Cada ligante se hizo reaccionar respectivamente con sales de Mg, Cd y Co para obtener las respectivas redes metal orgánicas, en las cuales los ligantes mostraron diferentes tipos de conformación y modos de coordinación, así como distintas geometrías de coordinación en los metales, que dieron como resultado distintas estructuras. En su trabajo se destacó la red metal orgánica construida a partir del ligante L_1 y Co, ya que

mostró buena adsorción y selectividad de CO_2 , ($24.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) sobre otros gases como N_2 e H_2 .

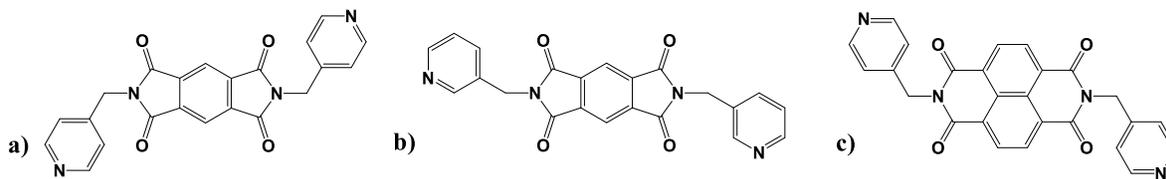


Figura 8. Ligantes tipo imida piromelítica y naftalénica. a) L_1 ; b) L_2 ; c) L_3

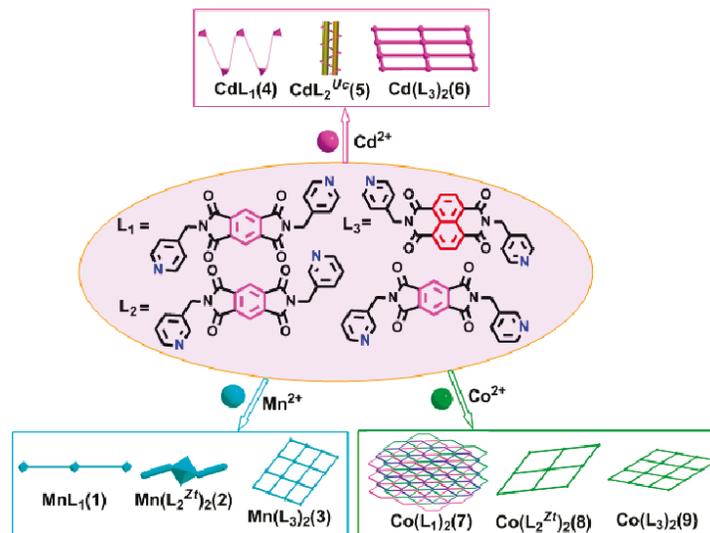


Figura 9. Distintas estructuras obtenidas a través de los distintos modos de coordinación y conformación de los ligantes, así como de la geometría del metal³³

1.4 Redes metal orgánicas de lantánidos (LMOFs)

Las redes metal orgánicas construidas con lantánidos (LMOFs) se pueden considerar como una subfamilia de las MOFs; comparten muchas de las características de las redes metal orgánicas construidas con los metales de transición, pero además cuentan con características propias de los lantánidos, tales como propiedades electrónicas, magnéticas y de emisión³⁵⁻⁴¹. Sin embargo, el diseño racionalizado de las LMOFs es más complejo que el de las derivadas de metales de transición, probablemente a causa de que la esfera de coordinación de los lantánidos es más difícil de “controlar” por la falta de direccionalidad en el enlace de los lantánidos, sumado a que el número de coordinación puede variar bastante, entre 6 y 9 o más, dependiendo del ligante⁴². Sin embargo, esta

misma situación hace atractivo el uso de estos metales, pues tales características en su comportamiento de coordinación permiten la obtención de nuevas estructuras, comúnmente familias isoestructurales que serían complicadas de obtener con los metales de transición, pues no es común que los metales de transición alcancen números de coordinación tan altos. También vale la pena recalcar que los materiales construidos con lantánidos han mostrado contar con buena estabilidad térmica y química a pesar de la variabilidad de números de coordinación y a la nuclearidad mostrada. Es importante mencionar que el término “**isoestructural**” es usado preferentemente cuando hay similitud entre dos o más estructuras; en una definición estricta, los compuestos isoestructurales cristalizan con parámetros de celda similares, el mismo grupo espacial, y con coordenadas atómicas muy similares para los átomos comunes^{43, 44}. De tal manera que al usar el término “isoestructural”, se hace referencia a estructuras muy similares, más no iguales.

La luminiscencia es una de las características más atractiva e interesante de estudiar en este tipo de MOFs. Por lo general está relacionada al tipo de ion con el que se construyó, siendo las de Eu y Tb las que son mayormente descritas por sus emisiones características en el rango visible (en el rojo y verde respectivamente), cuando son excitadas con luz UV^{36, 38, 45-47}. Aunque otras no dejan de ser interesantes ya que muestran emisión principalmente en el infrarrojo cercano^{48, 49}, sin embargo, esto hace menos popular su estudio porque los fluorómetros convencionales no alcanzan tales rangos de medición. La luminiscencia en las LMOFs normalmente está relacionada con un proceso de transferencia de carga del ligante al metal (ligand to metal charge transfer, LMCT), a través de un efecto conocido como antena⁵⁰ el cual puede darse a través de los enlaces del sistema o a través del espacio (ver Figura 10). El ligante funciona como antena al absorber luz, se excita al estado singulete que después por entrecruzamiento de sistema genera el estado triplete. La energía se transfiere usualmente al lantánido desde el estado triplete, para después liberar la energía en forma de luz⁵¹⁻⁵³.

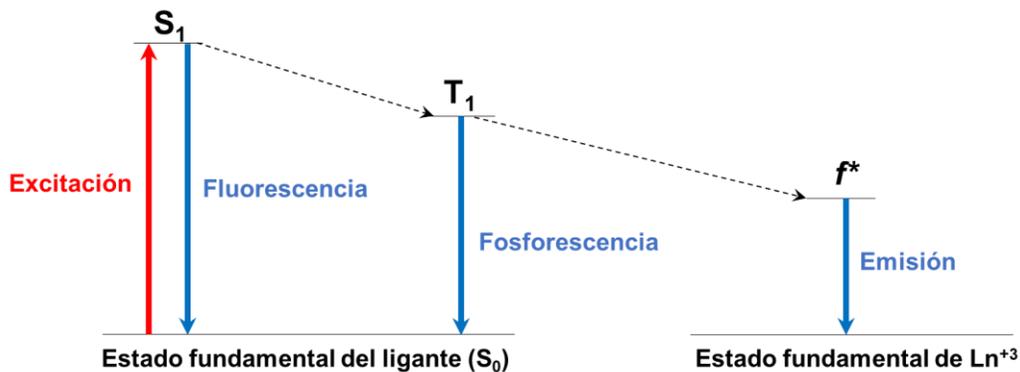


Figura 10. Diagrama simplificado del efecto antena. S₁ denota el estado singulete; T₁ el estado triplete; f* denota el estado excitado del lantánido⁵⁴

Las propiedades de emisión normalmente son afectadas por la presencia (o ausencia) de distintas moléculas coordinadas a los metales, o que se encuentran dentro de las cavidades de las MOFs. Este principio fue usado por Reineke y colaboradores en 1999⁵⁵, para sentar las bases del uso de LMOFs como sensores. El uso de estos materiales como sensores se aborda más adelante en la sección de aplicaciones.

1.5 Aplicaciones de las Redes Metal Orgánicas

Se ha encontrado que muchos de estos materiales tienen porosidad y área superficial grandes; tales características han impulsado el estudio de potenciales aplicaciones como sensores⁵⁶⁻⁵⁸, en catálisis⁵⁹⁻⁶², en biomedicina⁶³⁻⁶⁵, almacenamiento de gases,⁶⁶⁻⁶⁹ así como en separación selectiva tanto en fase líquida como gaseosa,⁷⁰⁻⁷² entre otras. La adsorción de gases es una de las aplicaciones más exploradas de las redes metal orgánicas, siendo de gran interés la adsorción de H₂, CH₄ y CO₂, principalmente por cuestiones energéticas y medioambientales⁷³⁻⁷⁸.

Sin embargo, en este trabajo se evaluaron las LMOFs estudiadas como posibles sensores, por lo que se aborda dicha aplicación.

1.5.1 Redes metal orgánicas de lantánidos aplicadas como sensores

Las redes metal orgánicas de lantánidos se han usado para detectar moléculas orgánicas pequeñas^{79, 80}, cationes^{81, 82}, aniones^{83, 84}, así como vapores de diversas sustancias^{55, 85}.

La idea de usar MOFs como sensores parte de un principio sencillo: medir el cambio en alguna de las propiedades de la red metal orgánica al interactuar con algún huésped, sea de tipo atómico, molecular, neutro o iónico. En el caso de las LMOFs que pueden emitir luz, se miden los cambios en la intensidad de emisión al interactuar con diferentes especies químicas. Un aspecto fundamental en el uso de estos materiales como sensores, radica en los **sitios metálicos insaturados** (en inglés conocidos como *open metal sites*, *exposed metal centres*, *unsaturated metal sites*, o *coordinatively unsaturated metal sites*). Comúnmente, en los centros metálicos de las MOFs se encuentran moléculas de disolvente coordinadas, que pueden ser removidas mediante algún proceso de activación. Las vacancias generadas al remover dichas moléculas son los sitios metálicos insaturados. En el caso de las LMOFs, que alcanzan altos números de coordinación por su tamaño radial⁸⁶ es muy común encontrar varias moléculas de disolvente en la esfera de coordinación que pueden removerse y generar los ya mencionados sitios metálicos insaturados, por lo que es posible obtener en algunos casos MOFs con sitios adecuados para enlazar moléculas directamente en el poro y en el centro metálico sin alterar la estructura del material de forma comprometida.

Las MOFs poseen algunas ventajas sobre otros sensores, tales como tamaño y forma de poros definidos que pueden otorgar selectividad en el tipo de compuestos que se detectarán, así como mejorar la interacción entre el material y el analito. Lo que se traduce en mayor concentración de éste, y por lo tanto mayor sensibilidad⁵⁶, así como la posibilidad de diseñar la estructura metal orgánica acorde a lo que se requiera detectar. La adsorción de moléculas en las MOFs normalmente es reversible, por lo que existe la posibilidad de remover el analito y entonces reusar/reciclar el sensor^{45, 47}.

En 1999 Reineke y colaboradores describieron la síntesis de una red metal orgánica construida con ácido tereftálico y Tb, formulada como $Tb_2(BDC)_3 \cdot (H_2O)_4$. Al activar la red metal orgánica removiendo el agua coordinada en los átomos de Tb obtuvieron los sitios metálicos insaturados en los cuales se pudieron enlazar moléculas de NH_3 ⁵⁵. La intensidad de la emisión del material decreció en el orden siguiente: $Tb_2(BDC)_3 > Tb_2(BDC)_3 \cdot (4NH_3) > Tb_2(BDC)_3 \cdot (4H_2O)$. Con base en los cambios de la intensidad de emisión del material, dependiente de la ausencia o presencia de la molécula huésped, fue posible usar esta propiedad para emplear la red metal orgánica como sensor.

Las LMOFs se han usado incluso para detectar explosivos. Un ejemplo reciente es el descrito por Ning He y colaboradores en 2019⁴⁷, en el cual una red metal orgánica construida con Eu y ácido tereftálico con fórmula $[(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{H}_2][\text{Eu}_3(\mu_3\text{-OH})(1,4\text{-BDC})_3(\text{HCOO})_3]$ es capaz de detectar trinitrotolueno, ácido pícrico y 2,4,6-trinitrofenil-N-metilnitramina en una suspensión en etanol. El método de detección es el apagamiento de la emisión de la red metal orgánica en la presencia de los compuestos mencionados. Además, puede reusarse varias veces tan solo con ser lavada con etanol.

En el mismo sentido, Ai-Ling Cheng y colaboradores⁸⁷, describieron una red metal orgánica sintetizada con ácido 6-nitro-2,2'-sulfona-4,4'-dicarboxílico y Eu (ver Figura 11), capaz de detectar explosivos nitroaromáticos como nitrobenzeno, p-nitroanilina, p-nitrotolueno y p-nitrofenol, con base en el apagamiento de la emisión de la red metal orgánica al interactuar con estos compuestos en una suspensión en etanol.

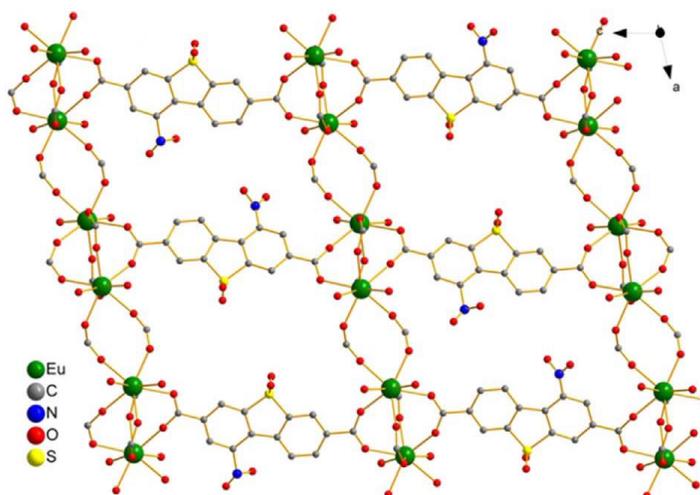


Figura 11. Sección 2-D de la red metal orgánica $[(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{H}_2][\text{Eu}_3(\mu_3\text{-OH})(1,4\text{-BDC})_3(\text{HCOO})_3]$

Capítulo 2 – Justificación y objetivos

2.1 Justificación

Las MOFs son materiales con una amplia diversidad química y estructural, la relación estructura-propiedad está altamente correlacionada con el tipo de ligante y metal con el que se construyen. Por lo tanto, la motivación de este trabajo se centra en el diseño, construcción y estudio de nuevas redes metal orgánicas LMOFs a partir de:

i) Un ligante de tipo bis-imida piromelítica, con dos fragmentos alifáticos que provienen del aminoácido alanina. De esta manera el ligante contiene un centro rígido y dos “brazos flexibles”, con capacidad de adoptar distintas conformaciones al coordinarse hacia un metal. Este tipo de ligantes resultan π -electro-deficientes, por lo que la MOF resultante contaría con una superficie π -electro-deficiente, favoreciendo la interacción con especies π -electro-abundantes o con pares de electrones libres.

ii) El uso de lantánidos en la construcción de las LMOFs, ya que ha sido poco explorado en comparación a los metales de transición, por razones ya descritas. Las LMOFs no solo poseen las características propias de las MOFs, sino que pueden exhibir además las propiedades intrínsecas de estos metales en un solo compuesto multifuncional.

iii) Explorar la síntesis de LMOFs, que también resulta desafiante, por lo que es necesario sintetizarlos obteniendo monocristales para hacer la determinación estructural a este nivel, ya que es difícil predecir la estructura resultante y más aun empleando ligantes semiflexibles.

iv) Caracterización fisicoquímica y espectroscópica de las LMOFs, realizando estudios y pruebas para comprender y tener los fundamentos, que permitan proponer aplicaciones potenciales. El diseño de las LMOFs de este proyecto en particular es complicado desde el aspecto estructural, sin embargo, con base en las propiedades de los bloques de construcción (ligante y metales) se pueden esperar propiedades relacionadas a éstos, como son buena estabilidad térmica y propiedades ópticas como la luminiscencia.

2.2 Objetivos

2.2.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar fisicoquímica y espectroscópicamente redes metal orgánicas producidas a partir de ligantes carboxílicos funcionalizados como bisimidazoles con elementos lantánidos.

2.2.2 Objetivos particulares

- Establecer y optimizar las condiciones de reacción para la síntesis de ligantes de tipo imida.
- Caracterizar los ligantes con distintas técnicas de análisis de tipo espectroscópico y fisicoquímico.
- Establecer y optimizar las condiciones de reacción para la síntesis de MOFs empleando los ligantes sintetizados.
- Caracterizar las MOFs sintetizadas mediante técnicas como: espectroscopia de infrarrojo (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X de polvos (PXRD) y monocristal (SCXRD), microscopía electrónica de barrido (MEB), fotoluminiscencia, etc.
- Analizar, en función de los datos obtenidos a través de las técnicas de caracterización, si las MOFs obtenidas cuentan con las propiedades fisicoquímicas adecuadas para aplicaciones potenciales.

Capítulo 3 - Metodología experimental

3.1 Reactivos y disolventes

Tanto los disolventes como los reactivos se usaron tal como se recibieron. Los reactivos $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Alanina y dianhídrido piromelítico (PMDA) se adquirieron de Sigma-Aldrich; la dimetilformamida se obtuvo de J.T. Baker. El metanol (MeOH) se obtuvo en Química Rique S.A. de C.V. Mientras que los compuestos $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, y $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se adquirieron en Pangea Intl.

3.2 Técnicas de caracterización fisicoquímica y espectroscópica

La mayoría de las gráficas generadas en este trabajo se realizaron al alimentar los datos experimentales en el software Origin 8.0 y procesar dicha información de acuerdo con la representación más recomendable para cada técnica. De esta manera se obtuvieron los espectros de FTIR, los difractogramas de polvos, los termogramas, etc.

3.2.1 Resonancia magnética nuclear (^1H RMN y ^{13}C RMN)

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C se obtuvieron en un espectrómetro marca Anasazi modelo EFT-60 de 60 MHz. Los desplazamientos químicos (δ) se encuentran en ppm, y las señales correspondientes se encuentran referenciadas con respecto al TMS ($\delta(^1\text{H}) = 0.00$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 00.0$ ppm) y de acuerdo con la frecuencia del disolvente empleado, que en todos los casos fue dimetilsulfóxido deuterado ($\text{DMSO}-d_6$).

3.2.2 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de FTIR se obtuvieron en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , en un espectrómetro marca Bruker modelo Tensor-27 empleando la técnica de transmisión con pastillas de KBr, empleando una resolución espectral de 1 cm^{-1} . Se empleó el software OPUS v 6.0 para el análisis inicial de los espectros.

3.2.3 Difracción de rayos X de monocristal (SCXRD)

Los estudios de difracción de rayos X de monocristal de las redes metal orgánicas **PBIA-Pr**, **PBIA-Eu**, **PBIA-Tb**, **PBIA-Er**, **PBIA-Tm** y **PBIA-Tm_{1D}** se llevaron a cabo en un difractómetro Bruker D8 Venture 100 K con un detector CMOS Photon 100 en modo de escaneo ϕ y ω . Este instrumento se encuentra equipado con un sistema de baja temperatura de Oxford Cryosystem 800 series. Se usó la radiación $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$ para difractar los monocristales, los cuales se montaron en MicroLoops™ convencionales. Los átomos pesados se encontraron en el mapa de diferencias de Fourier y se refinaron en modo anisotrópico. Tanto la colección de datos, como la determinación de la celda unitaria y la reducción de datos se llevaron a cabo usando el software de Bruker, APEX3⁸⁸. En todo el conjunto de reflexiones se corrigieron los efectos de Lorentz y de polarización. Se aplicó a todas las muestras el método de corrección por absorción semi-empírico SADABS⁸⁹. Cada estructura se resolvió por métodos directos usando el software SHELXS-2017⁹⁰, dentro del programa Olex2⁹¹.

3.2.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

El TGA se realizó en un equipo modelo TGA 4000 marca Perkin Elmer, empleando el software Pyris versión 11. Un análisis típico de los compuestos preparados se llevó a cabo empleando una rampa de calentamiento a $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde 20 hasta $995 \text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de N_2 , empleando un flujo de gas de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La primera derivada del termograma se utilizó para determinar con mayor precisión los intervalos de temperatura de cada proceso.

3.2.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Este análisis se realizó en un microscopio electrónico de barrido modelo TM3030 Plus de la marca Hitachi. Se empleó cinta de carbono de doble cara adhesiva para llevar a cabo el análisis y obtener las micrografías correspondientes usando un voltaje de aceleración de 15 kV.

3.2.6 Difracción de rayos X de polvos (PXRD)

Las mediciones de difracción de rayos X de polvos se llevaron a cabo en un difractor modelo D2 Phaser de la marca Bruker, acoplado a un ánodo de cobre de rayos X para identificar la cristalinidad del ligante, así como de los materiales obtenidos. Se empleó radiación incidente de la línea $K\alpha_1$ del Cu (30 kV, 10 mA, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), en un rango de 5 a 50° con un incremento de 0.02° , y tiempo de 0.8 s por paso para los materiales **PBIA-TR** y **PBIA-TR_{1D}**. Para los materiales activados **PBIA-TR_{ACT}** las condiciones de medición fueron las mismas, excepto que el tiempo por paso fue de 3 s debido a los requerimientos experimentales observados y necesarios para la determinación de estas muestras.

3.2.7 Fotoluminiscencia

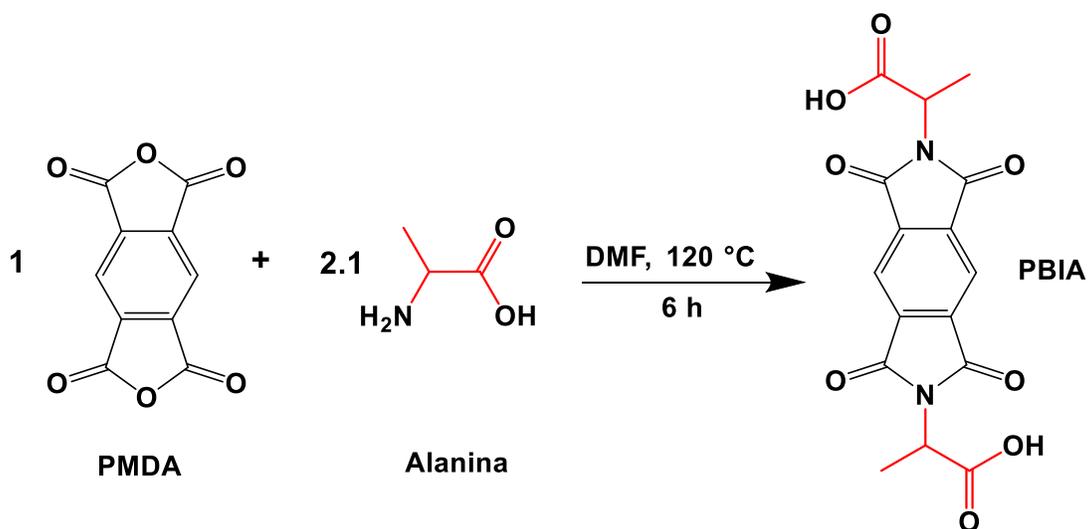
Los estudios de fotoluminiscencia de sólidos (espectros de emisión, excitación y curvas de decaimiento de luminiscencia) se obtuvieron con un espectrofluorómetro Edinburgh Instrument FSP920, basado en el método de conteo de fotones individuales. El espectrofotómetro está equipado con una lámpara de Xe de 450 W como fuente de onda continua y un tubo fotomultiplicador R928P como detector. Los espectros de excitación y emisión se corrigieron para las respuestas dependientes de la longitud de onda de la lámpara de Xe y el detector, respectivamente. Para las mediciones de las curvas de decaimiento de luminiscencia, la excitación se obtuvo con una lámpara flash/pulsada de Xe de 60 W μ F920H, con un ancho de pulso de $\sim 1.5 \mu\text{s}$ y una velocidad de repetición de 100 Hz.

Los espectros de emisión relacionados a los estudios de sensores se obtuvieron a 20°C en un espectrofluorómetro ISS Chronos BH con una fuente de onda continua que incluye una lámpara de arco de Xenón de 300 W. Los espectros se obtuvieron a partir de dispersiones en un disolvente adecuado, en una celda de cuarzo de 3 mL con agitación constante a través de un agitador magnético.

3.3 Metodologías de síntesis y activación (PBIA, PBIA-TR y PBIA-TR_{1D})

3.3.1 Síntesis del ligante PBIA

La síntesis del ligante **PBIA** se realizó a partir de 1 equivalente de dianhídrido piromelítico (**PMDA**) y 2.1 equivalentes del aminoácido alanina. En un matraz de 500 mL se adicionaron 5 g (1 eq: 22 mmol) de **PMDA** y 4.29 g (2.1 eq: 48 mmol) de alanina en 25 mL de DMF y se elevó la temperatura a aproximadamente 120 °C. Durante el calentamiento se observó la disolución completa de los reactivos y conforme transcurrió el tiempo, se observó un cambio en la coloración de la mezcla de reacción de transparente a amarillo. Se mantuvo la temperatura durante 6 h, con agitación constante; una vez transcurrido el tiempo de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se observó la formación de un precipitado color blanco. El compuesto se recuperó mediante filtración, y se lavó con 50 mL de DMF, 200 mL de agua y 100 mL de MeOH. El compuesto obtenido se secó a 110 °C por 24 h, dando lugar al ligante **PBIA** como un polvo blanco, con un rendimiento de 42 %.



Esquema 1. Representación de la reacción para la obtención del ligante PBIA

3.3.2 Síntesis de materiales

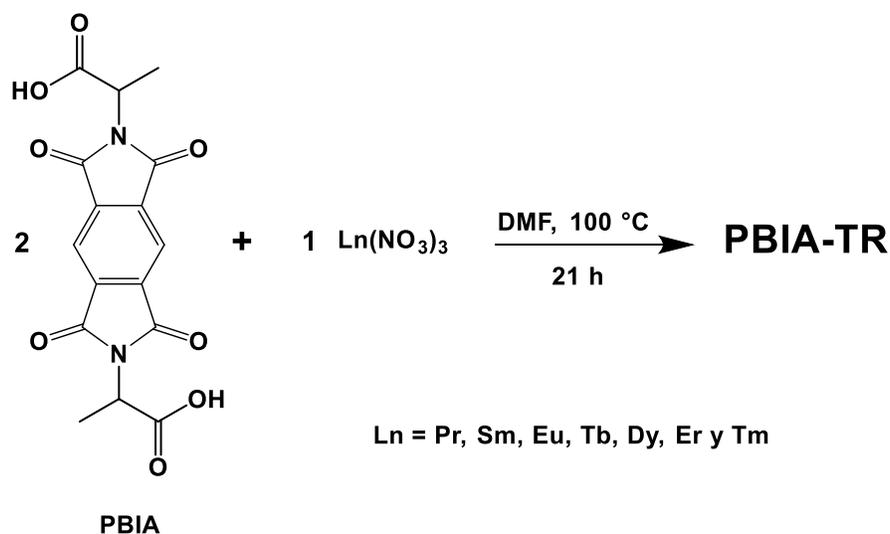
La síntesis de materiales se encuentra dividida en tres partes: Primero, la síntesis enfocada en la obtención de los materiales **PBIA-TR** como cristales adecuados para la difracción de rayos X de monocristal. Segundo, la síntesis de estos materiales en bulto, es decir, con el objetivo de obtener material suficiente para poder llevar a cabo las técnicas de caracterización fisicoquímicas y espectroscópicas. Finalmente, la síntesis de los materiales **PBIA-TR_{1D}**.

Síntesis de cristales de PBIA-TR

La metodología sintética para la obtención de cristales de **PBIA-Pr** se presenta como ejemplo de la serie completa. Se emplearon 2 equivalentes de **PBIA** y 1 equivalente de $\text{Pr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En un vial de 15 mL se adicionaron 0.1 g (2 eq: 0.27 mmol) de **PBIA** y 0.06037 g (1 eq: 0.13 mmol) de $\text{Pr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 2 mL de DMF.

Se agitó el vial en un sonicador hasta obtener una suspensión de la mezcla de reacción, posteriormente se colocó dentro de un horno precalentado a 100 °C. Después de 10 min se logró observar la disolución de los reactivos y en las primeras 3 h fue posible observar la presencia de cristales muy pequeños. La reacción se mantuvo por 21 h y después se dejó enfriar a temperatura ambiente. Los cristales se lavaron dentro del mismo vial; se retiró el disolvente y se intercambió por disolvente fresco, con agitación ligera para no dañar los cristales. Se intercambió el disolvente cuatro veces para asegurar la limpieza de los cristales. Una vez lavados, los cristales se guardaron sumergidos en DMF dentro del mismo vial de reacción y protegidos con papel aluminio para evitar la exposición de estos a la luz solar. Con esta metodología se lograron obtener cristales adecuados para llevar a cabo la difracción de rayos X de monocristal.

Las condiciones de síntesis para los materiales obtenidos con Sm, Eu, Tb, Dy, Er y Tm son análogas, con excepción de que se usó 1 mL de DMF. Los cristales se mantuvieron sumergidos en DMF en el mismo vial en el que fueron obtenidos para conservar su morfología y la estructura del material.



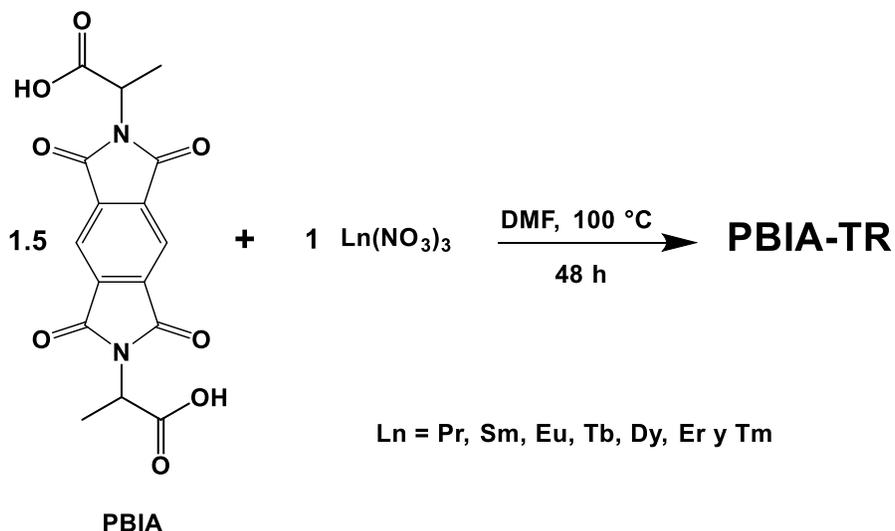
Esquema 2. Condiciones de reacción para la obtención de cristales de la familia PBIA-TR

Síntesis de PBIA-TR en bulto

Las condiciones de reacción para obtener el material en bulto fueron distintas a aquellas para obtener los materiales para monocristal, pues el objetivo de esta metodología es obtener el mayor rendimiento y por lo tanto también la mayor cantidad de material posible. Se confirmó que el material en bulto y los cristales poseen la misma estructura, al obtener el difractograma generado a partir de la estructura del monocristal, el cual se comparó con el difractograma de polvos experimental del material en bulto.

La síntesis de los materiales en bulto se ejemplifica a continuación a través de la síntesis de **PBIA-Pr**: Se usaron 1.5 equivalentes de **PBIA** y 1 equivalente de $\text{Pr(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En un vial de 15 mL se colocaron 0.3 g (0.83 mmol) de **PBIA** y 0.24148 g (0.55 mmol) de $\text{Pr(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se añadieron 3 mL de DMF y se sonicó la mezcla hasta obtener una suspensión. El vial se colocó dentro de un horno precalentado a 100 °C y se dejó a esa temperatura por 48 h. Luego de dejar enfriar la reacción a temperatura ambiente, se recuperó el material obtenido mediante filtración, y se lavó 4 veces consecutivas con 10-15 mL de DMF. Se dejó secando el material sobre el filtro. Se obtuvo el compuesto como un material cristalino de color verde claro, con un rendimiento de 32.8 %. Esta metodología se aplicó de forma análoga para la obtención de los materiales de Sm, Eu, Tb, Dy, Er y Tm, con la excepción de que se empleó la sal de la tierra rara necesaria en cada caso.

Vale la pena mencionar que también fue posible obtener cristales adecuados para la difracción de rayos X de monocristal a partir de esta metodología, sin embargo, resultó más complicado elegir uno debido a que, por el tiempo de reacción, los cristales comienzan a crecer unos sobre otros de forma maclada, formando aglomerados y dificultando así la tarea de encontrar un cristal único.

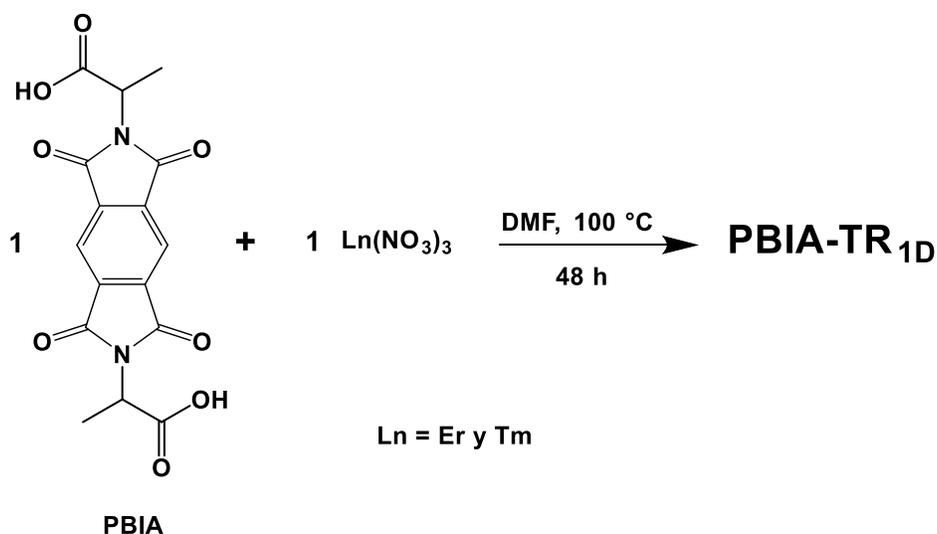


Esquema 3. Condiciones de reacción para la obtención de la familia PBIA-TR en bulto

Síntesis de PBIA-TR_{1D}

La metodología sintética para la obtención de **PBIA-Tm_{1D}** se describe como ejemplo de esta familia de materiales. Se empleó una relación estequiométrica 1:1 del ligante **PBIA** y de Tm(NO₃)₂·6H₂O. En un vial de 15 mL se adicionaron 0.2 g (1 eq: 0.55 mmol) de **PBIA** y 0.2570 g (1 eq: 0.55 mmol) de Tm(NO₃)₂·6H₂O en 2 mL de DMF.

Se agitó el vial manualmente hasta disolver los reactivos, posteriormente se colocó dentro de un horno precalentado a 100 °C. En las primeras 3 h fue posible observar la presencia de cristales muy pequeños. La reacción se mantuvo por 48 h y después se dejó enfriar hasta llegar a temperatura ambiente. El material obtenido se recuperó mediante filtración, y se lavó 4 veces consecutivas con 10-15 mL de DMF. El compuesto se dejó secando sobre el filtro y se obtuvo un material cristalino de color blanco con un rendimiento de 33 %. Esta metodología se aplicó de forma análoga para la obtención de **PBIA-Er_{1D}**. Con estas condiciones se obtuvo compuesto suficiente para la caracterización fisicoquímica y espectroscópica, así como monocristales adecuados para el análisis de SCXRD.



Esquema 4. Condiciones de reacción para la obtención de la familia PBIA-TR_{1D}

3.3.3 Activación de PBIA-TR

Algunos de los compuestos de la familia **PBIA-TR** se activaron empleando la información obtenida del análisis termogravimétrico, lo cual se revisará a detalle más adelante. En el cual se pudo determinar la temperatura donde se desorben los volátiles (tales como agua, o DMF en bulto o fisorbidos), así como parte de las moléculas de DMF coordinadas al metal (quimisorbidas). Cada material presentó un perfil termogravimétrico distinto, por lo que las temperaturas de activación se encuentran en un rango de 170 a 205 °C dependiendo del metal empleado. De esta manera, se obtuvo la familia de compuestos **PBIA-TR_{ACT}**, la cual se caracterizó con FTIR, PXRD, TGA y espectroscopia de emisión.

NOTA: Es importante mencionar que para los materiales de **PBIA-Sm** y **PBIA-Dy** no se realizó SCXRD, MEB, ni estudios de fotoluminiscencia, ya que las sales necesarias para su síntesis fueron obtenidas por una oportunidad imprevista a finales de la etapa experimental e inicialmente no se habían contemplado en el proyecto. Ante este escenario, se llevó a cabo la síntesis de estas dos MOFs adicionales de manera satisfactoria con la metodología ya estandarizada. Consideramos que fue prudente incluir los resultados de la caracterización que fue posible realizar dentro del periodo experimental por el aporte que representan a la discusión del trabajo y a las perspectivas que se tienen al respecto.

Ácido 2,2'-(1,3,5,7-tetraoxo-5,7-dihidropirrolo [3,4-f]isoindol-2,6(1H, 3H)-diil) dipropiónico (PBIA). Sólido blanco, rendimiento de 42 %. ^1H NMR (60 MHz, δ = ppm, DMSO- d_6): 8.26 (s, H-6, 2H), 4.9 (c, H-2, $J_o=7.2$ Hz, 2H), 3.7 (H $_2$ O), 1.57 (d, H-3, $J_o=7.2$ Hz, 6H). Se añadieron dos gotas de D $_2$ O para intercambiar isotópicamente la señal ancha del protón lábil del ácido carboxílico que impedía una integración adecuada de la señal en 4.90 ppm. RMN ^{13}C (15 MHz, δ = ppm, DMSO- d_6): 170.7 (C-1, 2C), 165.5 (C-4, 4C), 136.9 (C-6, 2C), 118.0 (C-5, 4C), 43.8 (C-2, 2C), 14.3 (C3, 2C). FTIR (ν , cm^{-1} , pastilla de KBr): 3600-2700 (O-H), 3098, 3066, 3036, 3000 ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 2953, 2920 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1780, 1717 (-C=O-N-C=O- , C=O_{COOH}), 1468, 1455 $\delta_{\text{asim}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$, 1384 (C-Nimida), 1365 $\delta_{\text{sim}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$, 1296, 1252, 1168, 1155, 1087, 1078 (C-O), 1023, 946, 923, 852, 817, 768, 734 (C-N-C deformación del anillo de imida), 670, 617, 566, 460, 427, 406. PXRD ($^\circ$, 2θ (número de cuentas)): 14.3 (70.9), 15.3 (95.4), 15.5 (80.3), 16.8 (100.1), 16.9 (101.3), 18.18 (164.0), 19.5 (204.2), 21.0 (133.6), 23.0 (79.2), 26.6 (95.1), 26.8 (80.9), 28.1 (37.6), 29.3 (74.4), 31.2 (68.8). TGA (% Pérdida de peso, $T_{\text{intervalo}}$ [$^\circ\text{C}$]): 50, 20-416; 46, 416-982.

PBIA-Pr. Cristales de color verde claro en forma de bloque, rendimiento de 32.8 %. FTIR (ν , cm^{-1} , pastilla de KBr): 3600-2700 (O-H, H $_2$ O $_{\text{atm}}$), 3100, 3074, 3041 ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 2997, 2944 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1773, 1720 (-C=O-N-C=O-), 1656 $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}_{\text{mono}})$, 1631 ($\text{C=O}_{\text{DMF}\rightarrow\text{Pr}}$), 1604 $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}_{\text{aniso}})$, 1582 $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}_{\text{iso}})$, 1499, 1461 $\delta_{\text{asym}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$, 1418 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, 1386 (C-Nimida), 1362 $\delta_{\text{sim}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$, 1346 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, 1285, 1253, 1174, 1158, 1134, 1108, 1082 (C-O), 1023, 931, 864, 838, 803, 784, 770, 733 (C-N-C deformación del anillo de imida) 677, 628, 565, 474, 414. PXRD ($^\circ$, 2θ (número de cuentas) $_{[hkl]}$): 8.06 (47) $_{[1\ 0\ 0][0\ 1\ 0]}$, 9.02 (165) $_{[1\ 1\ 1]}$, 9.28 (107) $_{[1\ 1\ 0]}$, 11.44 (66) $_{[1\ 0\ -1]}$, 12.86 (23) $_{[1\ 1\ 2]}$, 16.08 (30) $_{[2\ 0\ 0]}$, 16.42 (30) $_{[2\ 1\ 2]}$, 16.96 (17) $_{[1\ 0\ -2]}$, 18.18 (33) $_{[2\ 2\ 2]}$, 18.52 (33) $_{[1\ -1\ -2]}$, 19.00 (20) $_{[1\ 2\ -1]}$, 20.26 (40) $_{[1\ 2\ 3]}$, 20.48 (25) $_{[1\ -2\ 0]}$, 20.64 (25) $_{[1\ -2\ -1]}$, 21.18 (19) $_{[2\ 2\ 3]}$, 21.62 (21) $_{[3\ 1\ 1]}$, 22.16 (20) $_{[2\ 2\ -1]}$, 22.68 (23) $_{[3\ 2\ 1][3\ 1\ 2]}$, 23.50 (20) $_{[0\ 1\ -3][0\ 2\ -2]}$, 24.00 (25) $_{[1\ 2\ -2]}$, 24.10 (52) $_{[3\ 2\ 0]}$, 24.20 (37) $_{[3\ 0\ 0]}$, 24.42 (20) $_{[2\ 3\ 0][1\ -1\ 3]}$, 27.42 (18) $_{[0\ 3\ 3]}$, 31.44 (21) $_{[0\ 4\ 1]}$, 33.50 (20) $_{[2\ -2\ -3]}$, 33.76 (19) $_{[3\ -2\ 0]}$, 33.92 (17) $_{[2\ -3\ -1]}$, 36.92 (16) $_{[2\ 5\ 3]}$, 39.22 (17) $_{[1\ 3\ 6]}$, 40.88 (17) $_{[1\ -3\ -5]}$. TGA (% pérdida de masa, $T_{\text{intervalo}}$ [$^\circ\text{C}$]): 2, 20-104; 10, 104-220; 8, 220-375; 58, 375-995. Como se indicó, se obtuvieron monocristales adecuados para la difracción y resolución estructural.

PBIA-Pr_{ACT}. Polvo verde claro. FTIR (ν , cm^{-1} , pastilla de KBr): 3600-2700 (O-H, $\text{H}_2\text{O}_{\text{atm}}$), 3100, ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 2998, 2943 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1773, 1716 ($-\text{C}=\text{O}-\text{N}-\text{C}=\text{O}-$), 1656 $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}_{\text{mono}})$, 1631 ($\text{C}=\text{O}_{\text{DMF}}\rightarrow\text{Pr}$), 1582 $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}_{\text{iso}})$, 1499, 1461 $\delta_{\text{asim}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$, 1419 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, 1387 (C-N_{imida}), 1366 $\delta_{\text{sim}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$, 1343 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, 1283, 1253, 1172, 1157, 1133, 1108, 1083 (C-O), 1023, 933, 875, 839, 803, 771, 731 (C-N-C deformación del anillo de imida) 676, 629, 565, 409. PXRD ($^\circ$, 2θ (número de cuentas)): 7.42 (124), 7.81 (489), 8.5 (449), 9.09 (80), 10.08 (71), 11.02 (128), 11.84 (103), 12.68 (126), 13.02 (153), 13.98 (167), 14.33 (115), 14.84 (144), 15.63 (176), 16.98 (121), 18.55 (96), 19.35 (154), 19.88 (209), 21.10 (230), 22.33 (351), 23.73 (172), 25.12 (192), 27.82 (99), 28.84 (66), 30.50 (101), 31.58 (110), 33.34 (101), 34.41 (102), 35.16 (104), 36.95 (123). TGA (% pérdida de masa, $T_{\text{intervalo}}$ [$^\circ\text{C}$]): 2, 20-161; 9, 161-355; 64, 355-995.

PBIA-Sm. Cristales de color verde claro en forma de bloque, rendimiento de 40.9 %. FTIR (ν , cm^{-1} , pastilla de KBr): 3600-2700 (O-H, $\text{H}_2\text{O}_{\text{atm}}$), 3098, 3071, 3035 ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 2999, 2944 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1773, 1719 ($-\text{C}=\text{O}-\text{N}-\text{C}=\text{O}-$), 1653 $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}_{\text{mono}})$, 1637 ($\text{C}=\text{O}_{\text{DMF}}\rightarrow\text{Sm}$), 1609 $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}_{\text{aniso}})$, 1580 $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}_{\text{iso}})$, 1499, 1459 $\delta_{\text{asym}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$, 1421 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, 1386 (C-N_{imida}), 1360 $\delta_{\text{sim}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$, 1345 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, 1285, 1252, 1176, 1157, 1136, 1108, 1081 (C-O), 1024, 934, 928, 862, 838, 802, 784, 769, 759, 734 (C-N-C deformación del anillo de imida) 677, 628, 564, 474, 412. PXRD ($^\circ$, 2θ (número de cuentas)): 8.02 (59), 9.04 (137), 9.12 (153), 9.34 (135), 11.52 (69), 12.94 (35), 13.84 (19), 14.34 (12), 14.66 (18), 16.10 (37), 16.52 (43), 17.06 (23), 18.26 (48), 18.54 (32), 18.64 (27), 18.92 (27), 20.36 (62), 20.72 (22), 20.96 (12), 21.28 (29), 21.66 (44), 22.14 (27), 22.60 (21), 22.82 (36), 23.50 (23), 24.18 (51), 24.86 (15), 25.02 (16), 25.42 (15), 25.70 (16), 25.96 (14), 27.50 (26), 28.14 (16), 30.40 (17), 33.24 (17), 33.98 (27), 36.50 (15), 41.02 (16), 44.98 (15). TGA (% pérdida de masa, $T_{\text{intervalo}}$ [$^\circ\text{C}$]): 2, 20-76; 4, 76-144; 9, 144-222; 8, 222-374; 56, 374-995.

PBIA-Eu. Cristales de color verde claro en forma de bloque, rendimiento de 39 %. FTIR (ν , cm^{-1} , pastilla de KBr): 3600-2700 (O-H, $\text{H}_2\text{O}_{\text{atm}}$), 3100, 3074, 3042 ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 2998, 2945 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1773, 1720 ($-\text{C}=\text{O}-\text{N}-\text{C}=\text{O}-$), 1657 $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}_{\text{mono}})$, 1638 ($\text{C}=\text{O}_{\text{DMF}}\rightarrow\text{Eu}$), 1613 $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}_{\text{aniso}})$, 1588 $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}_{\text{iso}})$, 1499, 1462 $\delta_{\text{asim}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$, 1421 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, 1386 (C-N_{imida}), 1362 $\delta_{\text{sim}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$, 1343 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, 1285, 1253, 1175, 1158, 1134, 1108, 1082 (C-O), 1024, 932, 864, 838, 803, 784, 770, 733 (C-N-C deformación del anillo de imida), 679,

628, 564, 477, 413. PXRD ($^{\circ}$, 2θ (número de cuentas)_[h k l]): 8.04 (87)_[0 1 0]_[1 0 0], 8.98 (249)_[1 1 1], 9.12 (326)_[1 1 0], 9.30 (210)_[1 0 1], 11.54 (115)_[1 0 -1], 12.92 (42)_[1 1 2], 16.12 (48)_[2 0 0]_[2 0 1], 16.54 (68)_[2 1 2], 17.240 (26)_[1 0 -2], 18.36 (89)_[2 2 0], 18.84 (53)_[1 2 -1], 20.38 (65)_[1 -2 0], 20.72 (47)_[1 -2 -1], 21.64 (64)_[3 1 1], 22.76 (56)_[3 2 2], 23.48 (37)_[2 1 -2], 23.98 (43)_[3 2 0], 24.28 (53)_[3 0 0], 25.78 (31)_[3 3 2], 28.06 (36)_[3 2 -1], 33.92 (34)_[2 -3 -1]. TGA (% pérdida de masa, $T_{\text{intervalo}}$ [$^{\circ}\text{C}$]): 3, 20-115; 9, 115-210; 9, 210-360; 59, 360-995. Como se indicó, se obtuvieron monocristales adecuados para la difracción y resolución estructural.

PBIA-Eu_{ACT}. Polvo blanco. FTIR (ν , cm^{-1} , pastilla de KBr): 3600-2700 (O-H, $\text{H}_2\text{O}_{\text{atm}}$), 3100, 3070, 3039, 3002, (C_{sp^2} -H), 2944 (C_{sp^3} -H), 1773, 1717 (-C=O-N-C=O-), 1657 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}_{\text{mono}})$, 1638 ($\text{C}=\text{O}_{\text{DMF}} \rightarrow \text{Eu}$), 1588 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}_{\text{iso}})$, 1499, 1465 $\delta_{\text{asim}}(\text{C}_{\text{sp}^3}$ -H), 1420 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, 1387 (C-Nimida), 1367 $\delta_{\text{sim}}(\text{C}_{\text{sp}^3}$ -H), 1343 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, 1285, 1254, 1169, 1157, 1132, 1110, 1083 (C-O), 1024, 933, 874, 838, 803, 771, 731 (C-N-C deformación del anillo de imida) 678, 628, 565, 405. PXRD ($^{\circ}$, 2θ (número de cuentas)): 7.51 (110), 7.81 (328), 8.58 (790), 11.13 (112), 12.73 (156), 13.23 (90), 14.05 (199), 14.98 (106), 15.17 (82), 15.62 (229), 15.84 (113), 17.12 (185), 17.49 (88), 18.47 (267), 19.10 (184), 19.39 (141), 19.93 (182), 20.91 (155), 21.27 (249), 22.05 (238), 22.44 (382), 23.03 (8260), 23.39 (163), 25.79 (172), 26.45 (103), 27.45 (84), 28.18 (97), 30.75 (103), 31.90 (131), 32.30 (87), 33.40 (105), 33.65 (101), 35.76 (91) 37.15 (100) 37.62 (107). TGA (% pérdida de masa, $T_{\text{intervalo}}$ [$^{\circ}\text{C}$]): 1, 20-167; 9, 167-354; 64, 354-995.

PBIA-Tb. Cristales de color verde claro en forma de bloque, rendimiento de 34.8 %. FTIR (ν , cm^{-1} , pastilla de KBr): 3600-2700 (O-H, $\text{H}_2\text{O}_{\text{atm}}$), 3100, 3073, 3041 (C_{sp^2} -H), 2998, 2945 (C_{sp^3} -H), 1773, 1721 (-C=O-N-C=O-), 1660 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}_{\text{mono}})$, 1640 ($\text{C}=\text{O}_{\text{DMF}} \rightarrow \text{Tb}$), 1612 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}_{\text{aniso}})$, 1590 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}_{\text{iso}})$, 1498, 1463 $\delta_{\text{asim}}(\text{C}_{\text{sp}^3}$ -H), 1421 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, 1386 (C-Nimida), 1361 $\delta_{\text{sim}}(\text{C}_{\text{sp}^3}$ -H), 1346 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, 1286, 1253, 1172, 1158, 1134, 1108, 1081 (C-O), 1023, 931, 864, 838, 803, 783, 769, 733 (C-N-C deformación del anillo de imida), 679, 622, 564, 476, 412. PXRD ($^{\circ}$, 2θ (número de cuentas)_[h k l]): 6.82 (17)_[0 0 1], 8.04 (57)_[0 1 0]_[1 0 0], 9.06 (284)_[1 1 1], 9.24 (289)_[1 1 0], 9.46 (142)_[1 0 1], 11.70 (84)_[1 0 -1] 13.14 (45)_[1 1 2], 14.20 (18)_[0 1 2], 14.28 (19)_[1 2 1], 14.82 (21)_[1 -1 -1], 15.00 (15)_[1 -1 1], 16.20 (31)_[2 0 1], 16.66 (61)_[1 2 2], 17.32 (21)_[1 0 -2], 18.44 (57)_[0 2 2], 18.94 (52)_[1 2 -1], 20.42 (49)_[1 -2 -0], 20.82 (30)_[1 -2 -1], 21.48 (29)_[2 2 3], 21.76 (40)_[3 1 1], 22.08 (21)_[1 3 2], 22.80 (49)_[3 2 2], 23.54 (19)_[0 3 1], 24.18 (37)_[3 2 0],

24.42 (37)_[3 0 0], 25.18 (22)_[1 1 4], 25.84 (21)_[3 1 -1], 27.64 (20)_[3 2 -1], 28.04 (19)_[2 -1 3], 28.94 (19)_[2 4 1], 29.88 (17)_[2 1 -3], 30.44 (19)_[2 4 3], 32.14 (16)_[4 0 1], 32.4 (28)_[0 3 4], 36.62 (18)_[4 3 -1]. TGA (% pérdida de masa, T_{intervalo} [°C]): 4, 20-120; 6, 120-215; 8, 215-360; 56, 360-995. Como se indicó, se obtuvieron monocristales adecuados para la difracción y resolución estructural.

PBIA-Tb_{ACT}. Polvo blanco. FTIR (ν , cm⁻¹, pastilla de KBr): 3600-2700 (O-H, H₂O_{atm}), 3101, 3038, 3000, (C_{sp²}-H), 2944 (C_{sp³}-H), 1773, 1717 (-C=O-N-C=O-), 1660 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}_{\text{mono}})$, 1637 (C=O_{DMF}→Tb), 1590 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}_{\text{iso}})$, 1501, 1464 $\delta_{\text{sim}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$, 1421 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, 1388 (C-N_{imida}), 1366 $\delta_{\text{sim}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$, 1343 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, 1285, 1170, 1157, 1134, 1109, 1083 (C-O), 1024, 934, 875, 839, 802, 771, 731 (C-N-C deformación del anillo de imida) 679, 629, 564, 408. PXRD ($^\circ$, 2 θ (número de cuentas)): 7.46 (349), 7.79 (564), 8.51 (1403), 9.25 (115), 9.92 (78), 11.19 (303), 11.64 (104), 12.67 (214), 12.84 (206), 13.33 (127), 14.02 (309), 14.98 (237), 15.24 (113), 15.62 (285), 17.04 (201), 17.50 (135), 17.89 (88), 18.49 (285), 19.19 (257), 19.39 (208), 19.81 (165), 20.04 (178), 20.88 (211), 21.29 (393), 22.09 (274), 22.53 (672), 23.17 (399), 23.44 (306), 24.07 (125), 25.47 (237), 26.41 (115), 27.53 (97), 28.19 (141), 28.89 (76), 29.37 (90), 31.87 (156), 33.65 (121), 34.63 (115), 37.79 (139), 43.17 (101), 46.82 (98), 48.15 (107). TGA (% pérdida de masa, T_{intervalo} [°C]): 2, 20-165; 8, 165-365; 65, 365-995.

PBIA-Dy. Cristales de color verde claro en forma de bloque, rendimiento de 39 %. FTIR (ν , cm⁻¹, pastilla de KBr): 3600-2700 (O-H, H₂O_{atm}), 3100, 3077, 3044 (C_{sp²}-H), 2998, 2944 (C_{sp³}-H), 1773, 1720 (-C=O-N-C=O-), 1664 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}_{\text{mono}})$, 1642 (C=O_{DMF}→Dy), 1608 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}_{\text{aniso-aniso}})$ 1498, 1463 $\delta_{\text{asym}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$, 1422 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, 1387 (C-N_{imida}), 1362 $\delta_{\text{sim}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$, 1350 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, 1287, 1253, 1174, 1157, 1134, 1109, 1083 (C-O), 1024, 935, 866, 839, 803, 783, 769, 733 (C-N-C deformación del anillo de imida) 681, 629, 564, 482, 412. PXRD ($^\circ$, 2 θ (número de cuentas)): 8.10 (55), 9.10 (199), 9.26 (147), 9.50 (83), 11.68 (53), 13.26 (17), 14.22 (25), 14.84 (27), 16.22 (24), 16.86 (42), 17.54 (21), 18.52 (40), 18.92 (26), 20.34 (40), 20.82 (37), 21.70 (50), 22.22 (26), 22.86 (57), 23.60 (24), 24.10 (37), 24.40 (31), 24.90 (20), 25.82 (25), 27.44 (31), 28.64 (18), 29.24 (22), 30.34 (18), 30.80 (24), 32.06 (16), 33.14 (19), 33.88 (20), 36.52 (16), 40.50 (18), 41.08 (21), 46.14

(18). TGA (% pérdida de masa, $T_{\text{intervalo}}$ [°C]): 2, 20-70; 4, 70-158, 8, 158-224; 8, 224-365; 56, 365-995.

PBIA-Er. Cristales de color rosa claro en forma de bloque, rendimiento de 36 %. FTIR (ν , cm^{-1} , pastilla de KBr): 3600-2700 (O-H, $\text{H}_2\text{O}_{\text{atm}}$), 3100, 3075, 3043 ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 2997, 2945 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1774, 1721 (-C=O-N-C=O-), 1663 $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}_{\text{mono}})$, 1643 ($\text{C}=\text{O}_{\text{DMF}}\rightarrow\text{Er}$), 1605 $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}_{\text{aniso-iso}})$, 1499, 1465 $\delta_{\text{asym}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$, 1424 $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$, 1386 (C-N_{imida}), 1362 $\delta_{\text{sym}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$, 1349 $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$, 1286, 1253, 1173, 1158, 1134, 1108, 1081 (C-O), 1023, 933, 866, 838, 803, 782, 769, 732 (C-N-C deformación del anillo de imida), 682, 629, 564, 479, 415. PXRD ($^\circ$, 2θ (número de cuentas)_[h k l]): 6.92(35.5)_[0 0 1], 8.18 (133.5)_[0 1 0] _[1 0 0], 9.08 (480.3)_[1 1 1], 9.26 (587.7)_[1 1 0], 9.52 (315.0)_[1 0 1], 11.76 (179.1)_[1 0 -1], 13.26 (85.8)_[1 1 2], 14.26 (65.0)_[0 1 2], 14.94 (60.3)_[1 -1 -1], 16.36 (50.8)_[2 0 0] _[2 0 1], 16.80 (111.0)_[2 1 2], 17.54 (54.8)_[1 0 -2], 18.60 (98.1)_[2 2 0], 19.02 (69.6)_[0 2 -1], 20.44 (68.9)_[1 0 3], 20.88 (83.8)_[1 -2 -1], 21.74 (97.3)_[3 1 1], 22.22 (41.6)_[2 -1 -1], 22.86 (73.3)_[3 1 0] _[3 2 2], 23.60 (42.3)_[0 3 1], 24.12 (79.1)_[3 0 1], 24.52 (74.7)_[3 0 0], 25.66 (42.9)_[1 1 4], 27.56 (46.6)_[3 2 -1], 28.28 (36.1)_[3 3 0], 29.20 (34.9)_[2 4 1], 30.08 (38.8)_[2 1 -3], 34.06 (47.1)_[1 0 5], 36.60 (32.7)_[1 -3 -4], 39.68 (26.4)_[5 3 4]. TGA (% pérdida de masa, $T_{\text{intervalo}}$ [°C]): 3, 20-115; 9, 115-235; 5, 235-365; 59, 365-995. Como se indicó, se obtuvieron monocristales adecuados para la difracción y resolución estructural.

PBIA-Er_{Act}. Polvo rosa claro. FTIR (ν , cm^{-1} , pastilla de KBr): 3600-2700 (O-H, $\text{H}_2\text{O}_{\text{atm}}$), 3105, 3072, 3045, 3000, ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 2944 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1774, 1718 (-C=O-N-C=O-), 1660 $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}_{\text{mono}})$, 1640 ($\text{C}=\text{O}_{\text{DMF}}\rightarrow\text{Er}$), 1598 $\nu_{\text{asim}}(\text{COO})$, 1498, 1464 $\delta_{\text{asim}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$, 1425 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, 1388 (C-N_{imida}), 1366 $\delta_{\text{sim}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$, 1345 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, 1285, 1254, 1171, 1157, 1133, 1083 (C-O), 1023, 935, 874, 839, 803, 770, 731 (C-N-C deformación del anillo de imida) 684, 630, 565, 406. PXRD ($^\circ$, 2θ (número de cuentas)): 8.05 (756), 8.37 (947), 8.97 (1115), 9.88 (414), 12.53 (412), 13.04 (514), 13.62 (236), 14.39 (504), 15.36 (210), 16.69 (309), 17.29 (319), 18.55 (334), 19.34 (401), 20.81 (415), 21.92 (404), 22.34 (341), 23.44 (361), 25.70 (298). TGA (% pérdida de masa, $T_{\text{intervalo}}$ [°C]): 3, 20-187; 4, 187-345; 67, 345-995.

PBIA-Tm. Cristales de color verde claro en forma de bloque, rendimiento de 31.8 %. FTIR (ν , cm^{-1} , pastilla de KBr): 3600-2700 (O-H, $\text{H}_2\text{O}_{\text{atm}}$), 3102, 3075, 3043 ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 2997, 2946 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1774, 1721 (-C=O-N-C=O-), 1663 $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}_{\text{mono}})$, 1643 ($\text{C}=\text{O}_{\text{DMF}}\rightarrow\text{Tm}$), 1603

$\nu_{\text{sim}}(\text{COO}_{\text{aniso-iso}})$, 1498, 1465 $\delta_{\text{asim}}(\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}})$, 1425 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, 1386 (C-Nimida), 1362 $\delta_{\text{sim}}(\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}})$, 1351 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, 1286, 1253, 1173, 1158, 1134, 1108, 1081 (C-O), 1023, 933, 866, 838, 804, 784, 769, 732 (C-N-C deformación del anillo de imida), 682, 628, 564, 483, 411. PXRD ($^\circ$, 2θ (número de cuentas)_[h k l]): 7.98 (65)_[0 1 0], 8.12 (78)_[1 0 0], 9.06 (344)_[1 1 1], 9.26 (294)_[0 1 1], 9.46 (184)_[1 0 1], 11.76 (164)_[1 0 -1], 13.26 (66)_[1 1 2], 13.52 (24)_[1 1 -1], 14.22 (42)_[0 1 2], 14.86 (63)_[1 -1 -1], 16.26 (56)_[2 0 1], 16.78 (146)_[2 1 2], 17.56 (47)_[1 0 -2], 18.56 (106)_[2 0 2], 19.02 (72)_{[1 2 -1][2 1 -1][2 0 2]}, 20.36 (62)_[1 -2 0], 20.88 (97)_[1 -2 -1], 21.20 (40)_[2 -1 1], 21.76 (130)_[3 1 1], 22.20 (57)_[2 -1 -1], 22.90 (85)_[0 2 3], 23.50 (51)_[0 2 -2], 24.14 (80)_[1 2 -2], 24.52 (73)_[3 0 0], 25.72 (56)_{[3 2 3][1 1 4]}, 27.50 (50)_[0 0 4], 27.70 (46)_[2 -2 1], 28.08 (38)_[1 -3 0], 28.80 (34)_[2 4 1], 29.26 (53)_[1 4 2], 30.44 (49)_[2 1 -3], 30.92 (47)_{[0 1 -4][3 4 2]}, 33.26 (41)_[2 -1 4], 34.04 (47)_[2 -3 0], 34.28 (161)_[2 -3 -1], 34.38 (44)_[4 2 -1], 35.32 (33)_[4 0 3], 36.66 (34)_[2 1 -4], 38.84 (36)_[2 -3 -3], 40.48 (32)_[4 5 1]. TGA (% pérdida de masa, $T_{\text{intervalo}}$ [$^\circ\text{C}$]): 2, 20-68; 4, 68-155; 9, 155-265; 3, 265-334; 59, 334-995. Como se indicó, se obtuvieron monocristales adecuados para la difracción y resolución estructural.

PBIA-Tm_{ACT}. Polvo blanco. FTIR (ν , cm^{-1} , pastilla de KBr): 3600-2700 (O-H, $\text{H}_2\text{O}_{\text{atm}}$), 3100, ($\text{C}_{\text{sp}^2\text{-H}}$), 2998, 2944 ($\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$), 1774, 1719 (-C=O-N-C=O-), 1663 $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}_{\text{mono}})$, 1644 (C=O_{DMF}→Tm), 1603 $\nu_{\text{asim}}(\text{COO})$, 1497, 1464 $\delta_{\text{asim}}(\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}})$, 1427 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, 1388 (C-Nimida), 1366 $\delta_{\text{sim}}(\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}})$, 1345 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, 1285, 1252, 1172, 1157, 1133, 1082 (C-O), 1023, 935, 875, 839, 803, 769, 731 (C-N-C deformación del anillo de imida) 684, 629, 564, 404. PXRD ($^\circ$, 2θ (número de cuentas)): 8.07 (570), 8.36 (662), 8.92 (774), 11.25 (225), 12.60 (405), 13.10 (387), 14.29 (435), 15.37 (246), 16.72 (255), 17.35 (294), 19.48 (355), 20.66 (350), 21.35 (360), 21.87 (361), 23.26 (322), 31.23 (220). TGA (% pérdida de masa, $T_{\text{intervalo}}$ [$^\circ\text{C}$]): 3, 20-168; 4, 168-336; 62, 336-995.

PBIA-Er_{1D}. Cristales de color rosa, en forma de barras, rendimiento de 32.2 %. FTIR (ν , cm^{-1} , pastilla de KBr): 3600-2700 (O-H, $\text{H}_2\text{O}_{\text{atm}}$), 2998, 2945 ($\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$), 1772, 1718 (-C=O-N-C=O-), 1686 $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}_{\text{bidentado-quelato}})$, 1650 $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}_{\text{iso}})$, 1624 (C=O_{DMF}→Er), 1577 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, 1502 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, 1484 $\nu_{\text{asim}}(\text{NO}_3)$, 1466 $\delta_{\text{asim}}(\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}})$, 1427, 1385 (C-Nimida), 1369 $\delta_{\text{sim}}(\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}})$, 1350, 1293 $\nu_{\text{sim}}(\text{NO}_3)$, 1252, 1174, 1168, 1157, 1118, 1084 (C-O), 1024, 934, 877, 868, 839 $\delta(\text{NO}_3)$, 816, 773, 733 (C-N-C deformación del anillo de imida), 685 $\delta(\text{NO}_3)$, 631, 563. PXRD ($^\circ$, 2θ (número de cuentas)): PXRD ($^\circ$, 2θ (número de cuentas)):

10.36 (86), 11.20 (238), 11.76 (137), 12.62 (69), 12.90 (147), 13.18 (98), 13.90 (79), 14.44 (28), 14.88 (31), 15.66 (47), 16.04 (54), 16.50 (48), 18.12 (58), 18.70 (201), 19.68 (96), 19.88 (93), 20.82 (106), 21.18 (144), 21.52 (143), 22.40 (110), 23.04 (78), 23.30 (84), 24.32 (53), 26.28 (77), 28.02 (180), 29.82 (54), 31.22 (114), 32.96 (55), 34.00 (77), 35.12 (61), 35.96 (47), 36.66 (52), 37.18 (66), 37.68 (61), 38.08 (63), 38.76 (56), 39.42 (49.32), 43.22 (48), 44.90 (48), 46.48 (43), 48.14 (42). TGA (% pérdida de masa, $T_{\text{intervalo}}$ [°C]): 1, 20-124; 18, 124-315; 12, 315-402; 42, 402-995.

PBIA-Tm_{1D}. Cristales incoloros, en forma de barras, rendimiento de 33 %. FTIR (ν , cm^{-1} , Pastilla de KBr): FTIR (ν , cm^{-1} , pastilla de KBr): 3600-2700 (O-H, $\text{H}_2\text{O}_{\text{atm}}$), 3099 ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 2999, 2946 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1772, 1718 ($-\text{C}=\text{O}-\text{N}-\text{C}=\text{O}-$), 1686 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}_{\text{bidentado-quelato}})$, 1650 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}_{\text{iso}})$, 1623($\text{C}=\text{O}_{\text{DMF}}\rightarrow\text{Tm}$), 1575 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, 1504 $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, 1486 $\nu_{\text{sim}}(\text{NO}_3)$, 1467 $\delta_{\text{asim}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$, 1385 (C-Nimida), 1368 $\delta_{\text{sim}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$, 1350, 1296 $\nu_{\text{sim}}(\text{NO}_3)$, 1253, 1175, 1169, 1157, 1117, 1084 (C-O), 1024, 934, 877, 867, 839 $\delta(\text{NO}_3)$, 816, 771, 748, 733 (C-N-C deformación del anillo de imida), 686 $\delta(\text{NO}_3)$, 631, 582, 563, 457, 418. PXRD ($^\circ$, 2θ (número de cuentas)_[h k l]): 10.34 (100)_[1 0 0], 11.28 (263)_[1 0 1], 11.86 (127)_[1 1 1], 12.64 (152)_[0 1 -1], 12.96 (205)_[1 -1 0]_[1 1 0], 13.20 (66)_[0 1 2], 13.96 (34)_[1 0 -1]_[0 2 1], 14.44 (57)_[1 -1 -1]_[0 0 2], 15.42 (35)_[1 -1 1]_[0 2 0], 16.10 (105)_[1 0 2]_[0 2 2], 16.48 (65)_[1 2 1], 18.34 (81)_[1 -2 -1], 18.70 (73)_[1 -1 -2], 18.98 (83)_[0 1 -2], 19.50 (45)_[0 2 -1], 20.04 (149)_[1 1 3], 20.84 (105)_[2 1 1], 21.24 (134)_[0 3 1], 21.54 (150)_[1 -2 1], 21.98 (68)_[0 0 3], 22.32 (92)_[2 1 2], 22.62 (65)_[2 1 0], 23.10 (71)_[1 2 -1], 23.34 (64)_[1 1 -2], 24.26 (50)_[1 -3 -1], 26.24 (72)_[1 1 4], 28.08 (56)_[2 0 -2], 28.32 (48)_[0 4 2], 29.90 (59)_[2 1 4], 30.14 (54)_[2 2 -1], 30.82 (65)_[1 -2 -4], 31.28 (137)_[1 -4 -2]_[1 -4 -1], 35.18 (45)_[0 5 1], 37.78 (45)_[3 0 -2], 38.78 (42)_[0 2 -4], 40.78 (53)_[0 1 -5], 46.62 (61)_[2 0 -5]. TGA (% pérdida de masa, $T_{\text{intervalo}}$ [°C]): 1, 20-116; 17, 116-305; 13, 305-404; 21, 404-505; 21, 505-995. Como se indicó, se obtuvieron monocristales adecuados para la difracción y resolución estructural.

Capítulo 4 - Resultados y Discusión

Como se mencionó anteriormente, las potenciales nuevas estructuras con las propiedades intrínsecas de los lantánidos hacen interesante la síntesis de nuevas redes metal orgánicas basadas en estos metales, así como en ligantes semiflexibles. En consecuencia, se preparó un ligante de características π -electro-deficiente basado en un fragmento central piromelítico de tipo bis-imida²⁷, que además contiene dos fragmentos laterales provenientes del aminoácido alanina. Este ligante, denominado **PBIA**, se utilizó para sintetizar nueve nuevas redes metal orgánicas con iones lantánidos (Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Er y Tm). Siete de las nueve redes metal orgánicas corresponden a la familia **PBIA-TR** (**PBIA-Pr**, **PBIA-Sm**, **PBIA-Eu**, **PBIA-Tb**, **PBIA-Dy**, **PBIA-Er**, y **PBIA-Tm**), con estructura bidimensional, mientras que las dos restantes son de la familia **PBIA-TR_{1D}** compuesta por dos redes metal orgánicas (**PBIA-Er_{1D}** y **PBIA-Tm_{1D}**) con estructura unidimensional.

El ligante se caracterizó a través de RMN de ¹H y ¹³C, FTIR, TGA y PXRD. Mientras que los materiales **PBIA-TR** se caracterizaron a través de SCXRD, PXRD, TGA, FTIR, fotoluminiscencia y MEB.

En particular, los materiales **PBIA-Pr**, **PBIA-Eu**, **PBIA-Tb**, **PBIA-Er** y **PBIA-Tm** se sometieron a un proceso de activación térmica, que permitió generar la serie de materiales activados, **PBIA-TR_{ACT}**, que fueron caracterizados con las mismas técnicas (excepto SCXRD y MEB).

Por otro lado, la familia **PBIA-TR_{1D}** se caracterizó empleando PXRD, TGA, FTIR y SCXRD, esta última para el caso de **PBIA-Tm_{1D}**. En la siguiente sección se analizarán y discutirán los resultados.

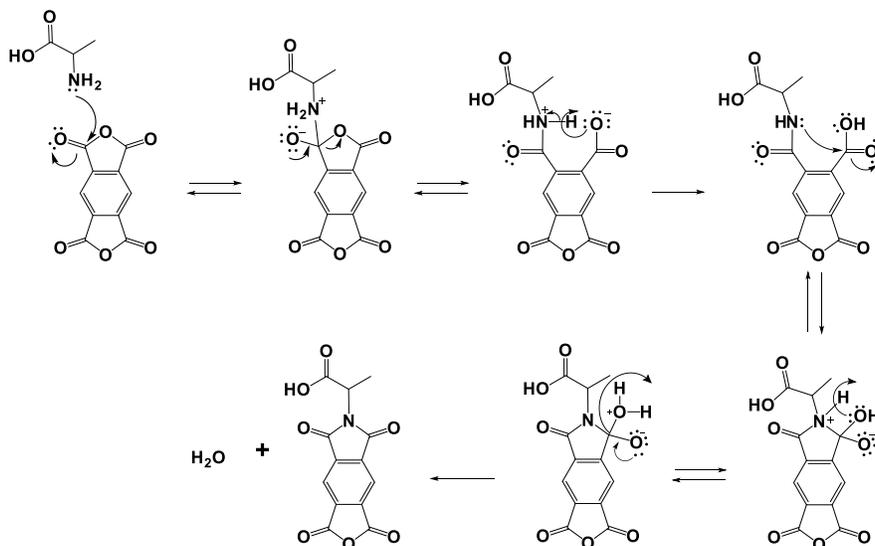
Como se indicó en la sección anterior, para **PBIA-Sm** y **PBIA-Dy** no se realizó SCXRD, MEB, ni fotoluminiscencia, ya que las sales de síntesis fueron obtenidas a finales de la etapa experimental. Sin embargo, se llevó a cabo la síntesis de estas MOFs de manera satisfactoria con la metodología estandarizada, reforzando su reproducibilidad.

4.1 Ligante PBIA

4.1.1 Síntesis del ligante PBIA, Mecanismo de formación de imida

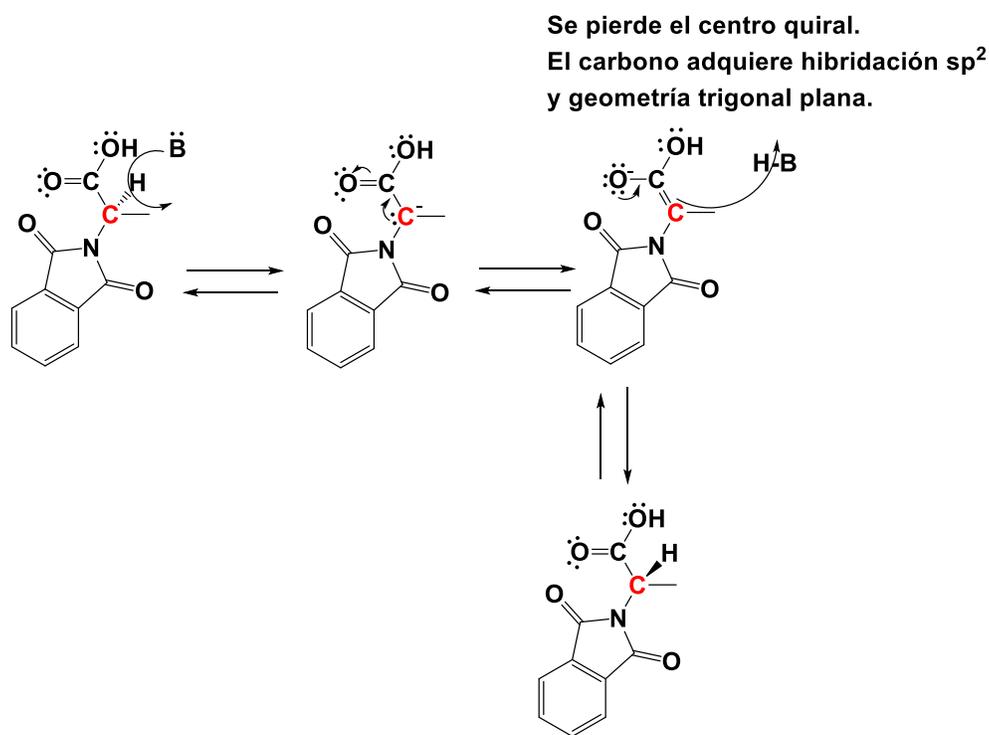
La reacción de doble adición y doble condensación de **PMDA** con alanina 1:2.1, en DMF produjo el ligante **PBIA**. Se observó que en los primeros 15 min los reactivos se disuelven completamente, dando lugar a una mezcla de reacción de coloración amarilla. Luego de 6 h de reacción, la mezcla se dejó enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente, obteniendo un precipitado que se recuperó mediante filtración, se lavó con DMF, agua y MeOH, y finalmente se secó dando lugar al ligante **PBIA** como un polvo blanco con un rendimiento moderado de 42 %. Esta estrategia generó el ligante *ácido 2,2'-(1,3,5,7-tetraoxo-5,7-dihidropirrol[3,4-f]isoindol-2,6(1H,3H)-diil)dipropionico (PBIA)* que contiene dos fragmentos flexibles alifáticos provistos por el aminoácido alanina.

El mecanismo de reacción (ver Esquema 5) consiste en un ataque nucleofílico del grupo amino del aminoácido alanina sobre uno de los carbonos del anhídrido para dar lugar a un ácido ámico (compuesto orgánico que contiene tanto el grupo funcional amida, como el ácido carboxílico en la misma estructura). En la siguiente etapa, el nitrógeno de la amida recién formada ataca al carbono del ácido carboxílico, liberando una molécula de agua y formando la imida cíclica. Este mecanismo ocurre en ambos grupos anhídridos de la molécula de dianhídrido piromelítico para dar lugar a la bis-imida^{92, 93}.



Esquema 5. Primera parte del mecanismo de formación de bis-imida por condensación directa entre alanina y anhídrido piromelítico

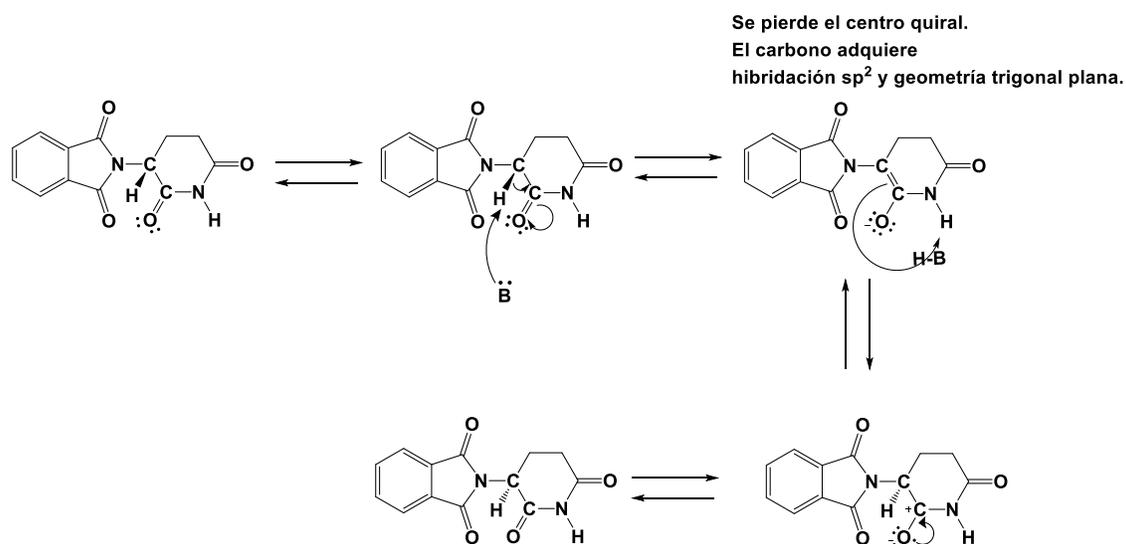
A pesar de usarse el aminoácido L-alanina en la síntesis del ligante **PBIA**, en la estructura obtenida por SCXRD se encontró que el ligante tiene tanto configuración R como S en sus fragmentos alifáticos (ver descripción estructural de las MOFs **PBIA-TR**), lo cual es indicio de que hubo un proceso de racemización, probablemente durante la síntesis del ligante **PBIA**. Este mecanismo es muy probable que sea causado por la acción de una base que abstrae el protón alfa metínico del fragmento alanina (ver Esquema 6). Dicha base se puede generar por la descomposición de la DMF a altas temperaturas, resultando en la generación de dimetilamina⁹⁴, o también debido a la misma basicidad de la DMF y a la alta temperatura de síntesis, lo cual activa el proceso de racemización. De esta forma se genera un carbanión, el cual se estabiliza tanto por la presencia de la imida, como por la presencia del carboxilato.



Esquema 6. Mecanismo propuesto para la racemización del ligante PBIA, solo se representa un grupo imida. “B” representa la base y en color rojo se representa al carbono quiral.

El mecanismo de racemización propuesto tiene como base el que ocurre en la talidomida en condiciones básicas (ver Esquema 7), a través de un proceso ceto-enólico^{95, 96}. De hecho, se ha descrito que la racemización de la talidomida sucede fácilmente en DMF a

temperatura ambiente⁹⁷. Por lo que es factible que el mecanismo de racemización del ligante **PBIA** sea similar al descrito para la talidomida.



Esquema 7. Mecanismo de racemización de la talidomida en condiciones básicas

4.1.2 Caracterización del ligante PBIA

FTIR y RMN

El espectro de FTIR del ligante (ver Figura 12) se obtuvo en pastilla de KBr en un intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Se observó una banda ancha en el rango de 3600-2700 cm^{-1} característica del estiramiento del -OH del ácido carboxílico. A 3098, 3066, 3036 y 3000 cm^{-1} se observaron bandas que corresponden al estiramiento C_{sp^2} -H del anillo aromático. A 2953 y 2920 cm^{-1} aparecen las bandas que corresponden al estiramiento C_{sp^3} -H del fragmento alifático. A 1780 y 1717 se observa la doble banda característica que se asignó al estiramiento asimétrico y simétrico de C=O del anillo de imida⁹⁸. También, a 1468 y 1455 se observaron las bandas asignadas a la flexión asimétrica de tijera del grupo metilo. La banda observada a 1384 cm^{-1} corresponde al estiramiento C-N_{imida}. A 1365 cm^{-1} se observa la banda que se asignó a la flexión simétrica de tijera del grupo metilo. A 734 cm^{-1} se observó la banda que corresponde a la deformación del anillo de imida⁹⁹.

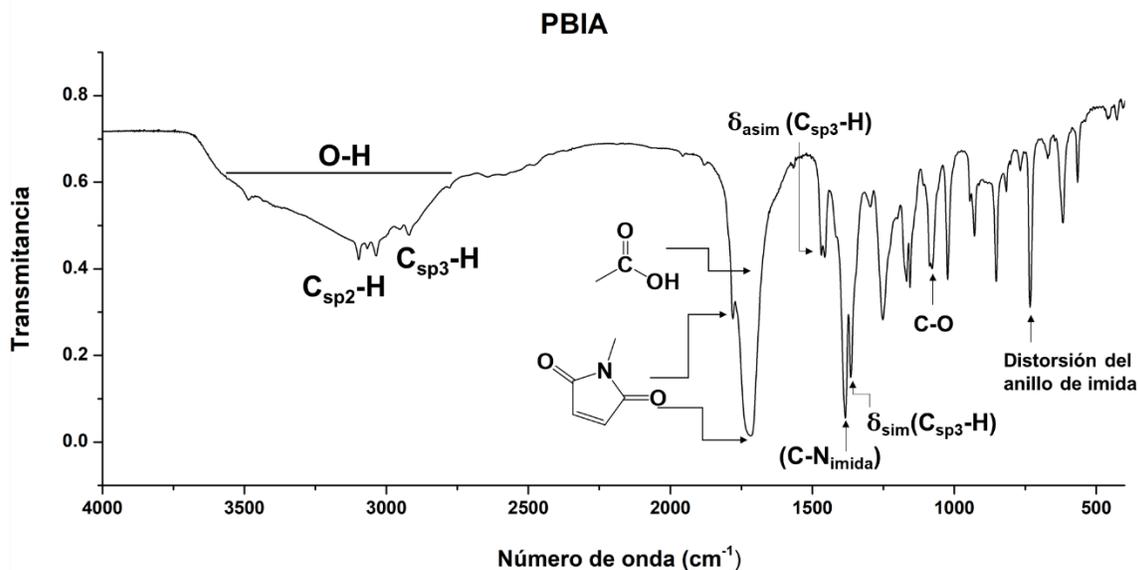


Figura 12. Espectro de FTIR de PBIA obtenido en pastilla de KBr

En el espectro de RMN de ^1H del ligante **PBIA** (Figura 13), la señal correspondiente a los hidrógenos del anillo aromático (H6) aparece en 8.26 ppm con integral de 2. En 4.9 ppm se observa la señal cuádruple que corresponde al hidrógeno del carbono metínico α (H2), acoplado al metilo; dicha señal tiene una integral de 2. Se agregaron varias gotas de agua deuterada con el fin de apagar la señal del protón del ácido carboxílico por intercambio isotópico, que apareció traslapada con la señal cuádruple del protón del carbono α , razón por la cual en 3.7 ppm se observa la señal tanto de H_2O , como de HDO. La señal doble a 1.57 ppm se asignó al protón del grupo metilo (H3) que está acoplado con el protón α , dicha señal tiene integral de 6.

En el espectro de RMN de ^{13}C de **PBIA** (Figura 14), se observan 6 señales, tal como se espera para un compuesto con simetría C_2 . En 170.7 aparece la señal del carbono C1 de los dos carbonilos de ácido presentes en la estructura, mientras que en 165.5 ppm se observa la señal de los 4 átomos de carbono de tipo C4 de carbonilo de los grupos imida. También se observan las señales que corresponden a los carbonos C6 y C5 del anillo aromático en 136.8 y 118.0 ppm, respectivamente. Finalmente se observan las señales de los carbonos alifáticos C2 y C3 del fragmento proveniente del aminoácido alanina, en 43.8 y 14.3 ppm, respectivamente.

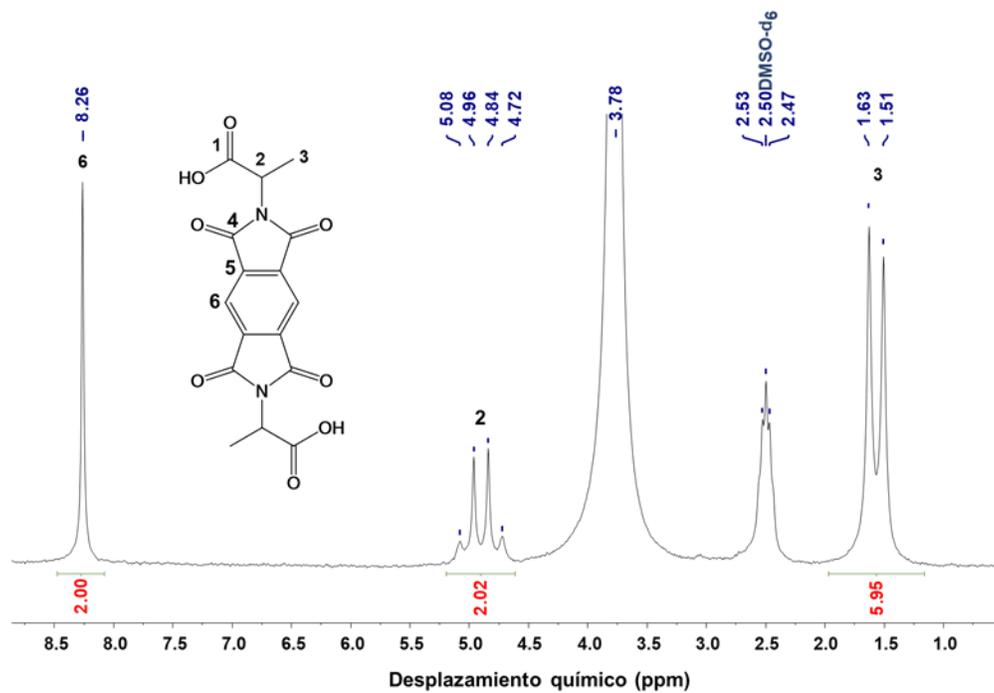


Figura 13. Espectro de ^1H del ligante PBIA en DMSO-d_6

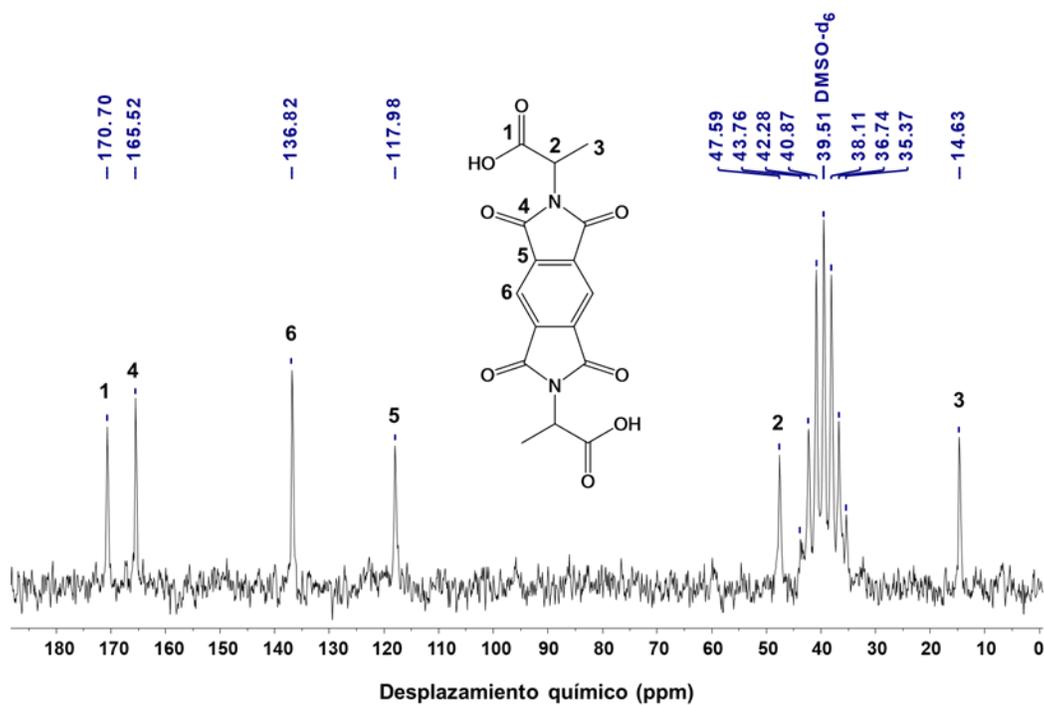


Figura 14. Espectro de ^{13}C del ligante PBIA en DMSO-d_6

TGA

Se llevó a cabo el análisis termogravimétrico del ligante **PBIA** en atmósfera de N_2 en un rango de 20 a 980 °C, empleando una velocidad de calentamiento de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$. Este análisis proporcionó información acerca de la estabilidad térmica del ligante precursor. En el termograma de la Figura 15, correspondiente al ligante **PBIA**, se observan dos procesos de pérdida de peso. La primera etapa de pérdida se observa hasta aproximadamente 300 °C, lo que es indicio de la buena estabilidad térmica del ligante. A partir de este punto inicia la descomposición de este compuesto, con una pérdida de masa de 49 % hasta aproximadamente 409 °C. Enseguida se observa una pérdida continua de masa de aproximadamente 44.8 % hasta aproximadamente 900 °C, dejando un remanente de 4.2 % de cenizas.

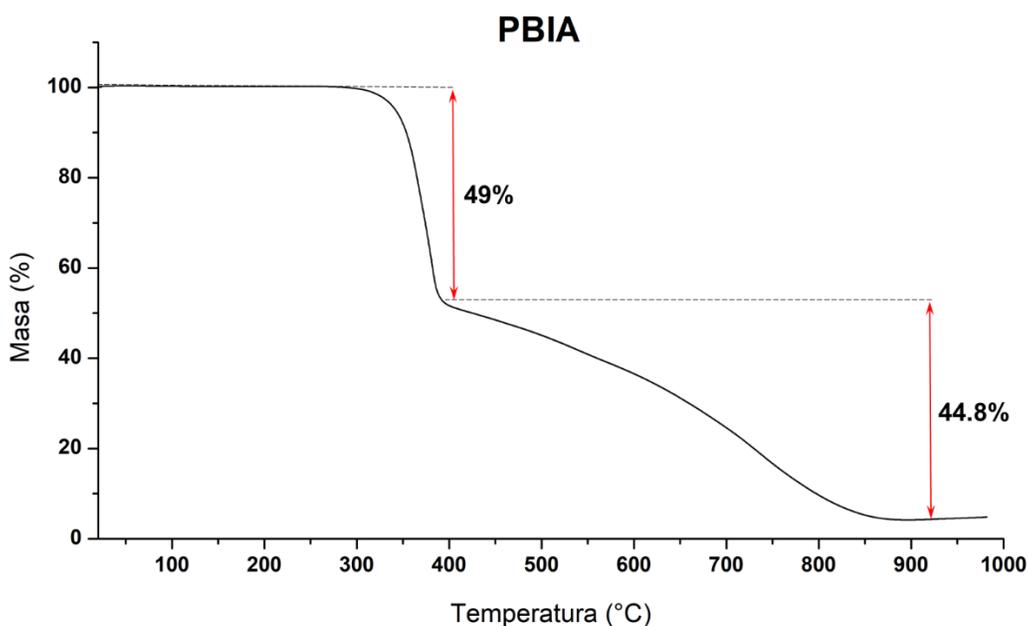


Figura 15. Termograma de ligante PBIA

4.2 Síntesis de Redes Metal Orgánicas de lantánidos

4.2.1 Síntesis de PBIA-TR como cristales adecuados para difracción de rayos X de monocristal.

Se realizaron diversos experimentos en los que se varió el disolvente, concentración, relación estequiométrica, adición de base, así como la temperatura hasta poder determinar las condiciones adecuadas para obtener los materiales **PBIA-Pr**, **PBIA-Sm**, **PBIA-Eu**, **PBIA-Tb**, **PBIA-Dy**, **PBIA-Er** y **PBIA-Tm** como cristales únicos, con características adecuadas para poder llevar a cabo la difracción de rayos X de monocristal.

En cada reacción, se colocaron el ligante **PBIA** y la sal hidratada de nitrato de cada tierra rara en una proporción molar 2:1 en un vial de 15 mL, agregando 1-2 mL de DMF para obtener una dispersión concentrada de los reactivos. La reacción se llevó a cabo en el vial cerrado, colocado en un horno precalentado a 100 °C y mantenido en esas condiciones por 21 h. Al llevarse a cabo la reacción en viales transparentes, se logró observar la completa disolución de los reactivos luego de 15 min de calentamiento y la formación de los cristales luego de 3 h de reacción. La reacción se detuvo después de 21 h, al dejar enfriar el horno hasta llegar a temperatura ambiente; prolongar más la reacción provocó que los cristales crecieran y llegaran a aglomerarse, por lo que resultó más complicado encontrar cristales con las características adecuadas para la difracción de rayos X de monocristal después de estos tiempos de reacción. Una vez que el vial de reacción estuvo a temperatura ambiente, el disolvente de la reacción se intercambió cuatro veces por DMF fresca para remover sustancias sin reaccionar y preservar la integridad de los cristales únicos, para llevar a cabo la difracción de rayos X de monocristal. Una vez lavados, los cristales se guardaron sumergidos en DMF dentro del mismo vial de reacción y protegidos con papel aluminio para evitar la exposición de estos a la luz solar. Ya que se observó que ésta provoca un cambio de coloración en menos de 5 min (el cambio de coloración es reversible al aislar los cristales de la luz solar por un par de días).

4.2.2 Síntesis para obtención de PBIA-TR en bulto

La síntesis anteriormente descrita, tuvo por objetivo generar cristales adecuados para la difracción de rayos X de monocristal, de tal manera que la cantidad obtenida de material resultó ser escasa para poder llevar a cabo las demás técnicas de caracterización fisicoquímica y espectroscópica. Por lo que fue necesario encontrar una metodología para poder obtener una mayor cantidad de material, reproducible y con las mismas propiedades fisicoquímicas, la cual se describe a continuación. Esta metodología se usó para obtener todos los materiales de la serie **PBIA-TR**.

Se agregaron 1.5 equivalentes (0.3 g) del ligante **PBIA** y 1 equivalente de la sal hidratada de nitrato de cada tierra rara en un vial de 15 mL, incorporando 3 mL de DMF. La mezcla resultante se agitó en un baño de ultrasonido para lograr una buena dispersión de los reactivos. El vial cerrado se colocó en un horno precalentado a 100 °C y se mantuvo por 48 h. Se pudo prolongar el tiempo de reacción para obtener mayor cantidad de material, puesto que en este caso no es problema si los cristales se aglomeran al crecer unos sobre otros. Luego de dejar enfriar a temperatura ambiente, se recuperó el material mediante filtración y se lavó 4 veces con aprox. 15 mL de DMF. El material cristalino resultante se dejó secar al aire por alrededor de 3 min para obtener los compuestos en forma de polvo cristalino. Es importante no dejar que los compuestos se sequen al aire por un tiempo prolongado, ya que esto puede causar un cambio en la fase cristalina. La cristalinidad y pureza de su fase se evidenció mediante PXRD. De igual manera, se observó que la exposición prolongada de los materiales al medio ambiente provoca un cambio de fase, evidenciado por PXRD. Dicho cambio resultó ser reversible al sumergir los materiales nuevamente en DMF y se corroboró también por PXRD. Estos cambios de fase motivaron su estudio, con apoyo de los resultados observados en TGA que serán descritos más adelante en las siguientes secciones. Los rendimientos fueron moderados, siendo 31.8 % el menor, correspondiente a **PBIA-Tm**, y el mayor de 40.9 % correspondiente a **PBIA-Sm**. Todos los compuestos se caracterizaron por SCXRD, PXRD, TGA, FTIR y espectros de emisión para determinar sus propiedades fisicoquímicas y espectroscópicas. Además, se estudiaron mediante MEB para describir la morfología de los cristales, a excepción de **PBIA-Sm** y **PBIA-Dy**, en los que no se

realizaron los estudios de SCXRD, espectroscopia de emisión y SEM, como se mencionó con anterioridad.

4.2.3 Procedimiento de activación de los materiales PBIA-TR

La activación de los materiales **PBIA-TR** para obtener **PBIA-TR_{ACT}** se llevó a cabo con la información obtenida por el análisis termogravimétrico. Dado que se observó un cambio de fase en estos materiales por su simple exposición al medio ambiente, y que este es reversible al sumergir los materiales en DMF. Cabe esperar que dicho cambio esté relacionado con la presencia o ausencia de moléculas de disolvente en bulto y/o coordinadas en la estructura de estas redes metal orgánicas. A través del análisis termogravimétrico fue posible determinar los rangos de temperatura en los cuales podrían desorberse las moléculas de disolvente (DMF en bulto y coordinada). En consecuencia, los materiales se calentaron a la temperatura donde los volátiles y algunas de las moléculas de DMF (en bulto y coordinadas) deberían ser liberadas para cada uno de los materiales. En todos los casos, esta temperatura se determinó entre 170 y 205 °C. Luego del proceso de activación se obtuvo el difractograma de PXRD y se comparó con el difractograma del material sin activar, lo que dio indicios de la obtención de una nueva fase cristalina.

4.2.4 Síntesis de PBIA-TR_{1D}

Al emplear una relación estequiométrica 1:1 en lugar de 1.5:1 se logró la obtención de dos redes metal orgánicas más, con una estructura 1D en lugar de 2D. Esta metodología solo fue efectiva en el caso de los materiales de Tm y Er que produjeron los materiales **PBIA-Tm_{1D}** y **PBIA-Er_{1D}**. Las mismas condiciones de reacción solo producen el material bidimensional al usar las sales de Pr, Sm, Eu, Tb y Dy. Se hicieron aún más variaciones en la relación estequiométrica al emplear estas sales, procurando siempre un exceso del metal para tratar de obtener la estructura 1D, pero el resultado que se obtuvo fue la estructura 2D o simplemente no se produjo ningún precipitado. Esto sugiere que la generación de una estructura unidimensional podría verse favorecida a causa del efecto de la contracción lantánida. El tamaño menor de los iones Er y Tm, junto con una menor concentración del ligante en el sistema de reacción, provocaron la formación de esta nueva fase. El término “contracción lantánida” hace referencia a la disminución del

tamaño de los iones de lantánidos del La al Lu. Es decir, mientras más grande sea el número atómico en el periodo de los lantánidos, menor será el tamaño del radio atómico de estos.

En esta metodología, se colocaron 0.2 g de ligante (1 eq: 0.55 mmol) y 0.55 mmol (1 eq) de la sal de nitrato de Tm o Er, respectivamente, en un vial de 15 mL, los cuales se disolvieron en 2 mL de DMF. En comparación con la metodología de los materiales bidimensionales, en esta, el metal se encuentra en exceso, con base en el balance de cargas del ligante y el metal (PBIA -2 y Ln +3). El vial cerrado se colocó en un horno precalentado a 100 °C y se dejó por 48 h. Luego de enfriar a temperatura ambiente de forma natural, los materiales se filtraron y lavaron 4 veces con aproximadamente 15 mL de DMF. El material se dejó secar sobre el filtro por aproximadamente 15 min y se obtuvieron los compuestos como aglomerados cristalinos, con rendimientos moderados; 33 % para **PBIA-Tm_{1D}** y 32.2 % en el caso de **PBIA-Er_{1D}**. Estas dos LMOFs nuevas se caracterizaron fisicoquímicamente con FTIR, TGA, PXRD y SCXRD solo para **PBIA-Tm_{1D}**. Estos materiales no presentaron el cambio de coloración al exponerse a la luz solar, a diferencia de los materiales bidimensionales que, al exponerse a esta radiación, o a luz UV (con una lámpara) cambiaron de color. Además, que estos materiales, **PBIA-TR_{1D}** son más estables al medio ambiente en comparación con los de **PBIA-TR**, pues no presentan cambios de fase por su exposición al medio ambiente. La morfología de los cristales de esta familia es parecida a barras con punta, a diferencia de la familia **PBIA-TR** que son bloques (ver Figura 16).

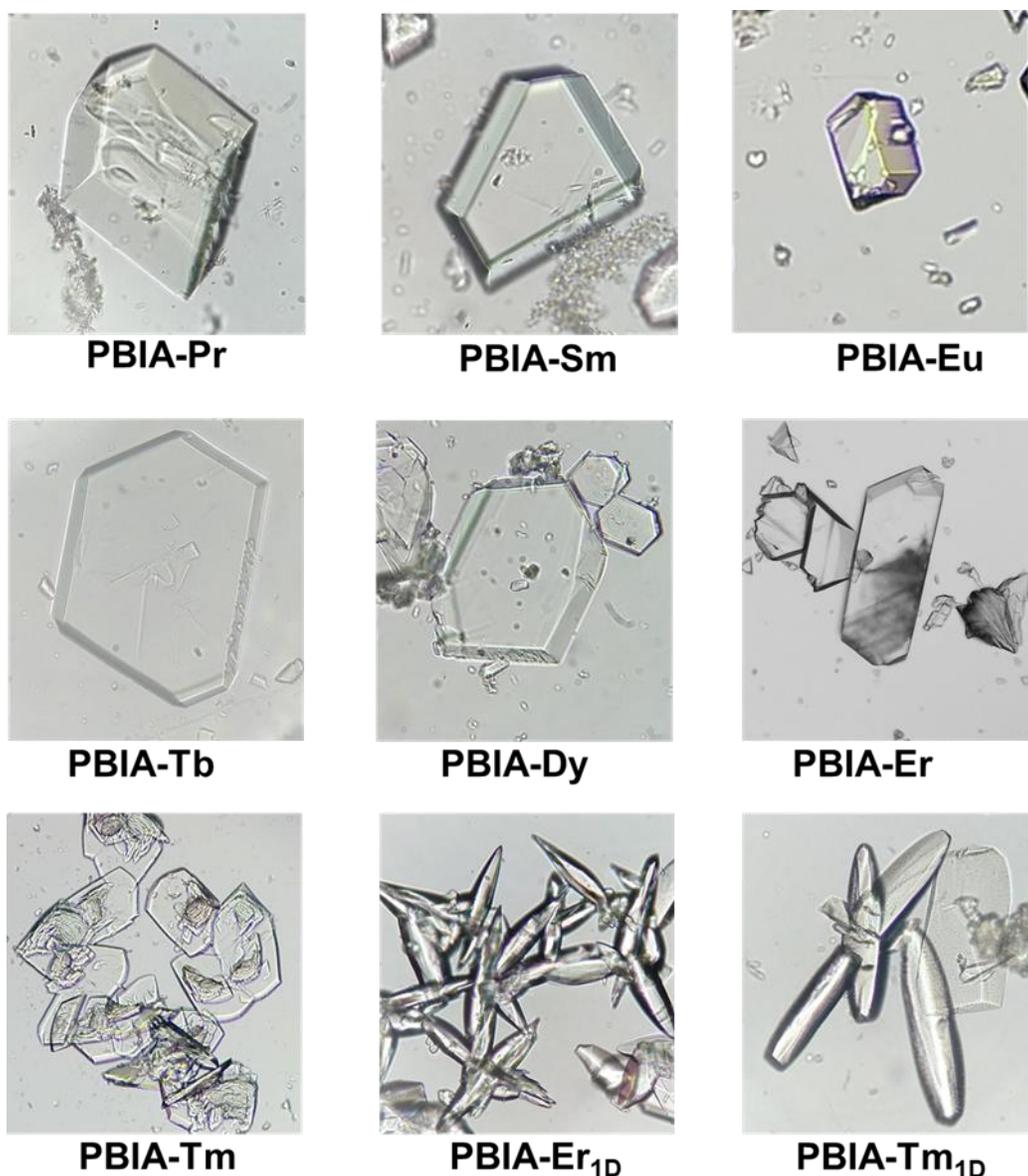


Figura 16. Micrografías de los cristales de las nuevas redes metalorgánicas obtenidas en este trabajo

4.3 Caracterización de las Redes Metal Orgánicas (PBIA-TR)

4.3.1 Descripción estructural (Difracción de rayos X de monocristal)

Fue posible obtener monocristales de todos los materiales de la serie **PBIA-TR** durante las reacciones, aunque, como se ha mencionado anteriormente, esta técnica se usó solamente en **PBIA-Pr**, **PBIA-Eu**, **PBIA-Tb**, **PBIA-Tm** y **PBIA-Er**. Al realizar el refinamiento de las estructuras, se encontró que los materiales de esta familia son isoestructurales. Esto se comprobó también por PXRD, al comparar los difractogramas

de polvo experimentales con los calculados a partir de la estructura obtenida del monocristal. De esta manera, aunque no se aplicó la técnica de SCXRD en los compuestos **PBIA-Sm** y **PBIA-Dy**, fue posible determinar que poseen una estructura análoga al resto de la serie, mediante su difractograma de polvos, tal como se discutirá con mayor detalle en la sección de difracción de rayos X de polvos.

Son importantes las similitudes estructurales de las LMOFs obtenidas, dado que son isoestructurales, por lo que **PBIA-Pr** se usará como ejemplo de la descripción estructural de toda la serie; por otro lado, se hará especial mención de las diferencias encontradas, producidas por los distintos metales que componen a esta serie de materiales.

El compuesto **PBIA-Pr** cristalizó en el grupo espacial triclinico *P-1*. El ligante **PBIA** se coordinó a los átomos de Pr a través de los átomos de oxígeno presentes en el grupo carboxilato, en algunas ocasiones con un modo de coordinación monodentado (**PBIA_{ESTER}**) y en otras con un modo bidentado puente (**PBIA_{iso}** o **PBIA_{aniso}**). No se observó interacción del grupo funcional imida o de algún otro fragmento del ligante hacia los átomos de Pr. La unidad asimétrica contiene un átomo de Pr, un ligante **PBIA** en conformación *SYN*, y la mitad de un ligante **PBIA** en conformación *ANTI*, así como tres moléculas de DMF que se encuentran coordinadas a través del oxígeno del carbonilo hacia el átomo de Pr. Fue posible determinar que el contenido de moléculas de DMF coordinadas, está directamente relacionado al tipo de metal con el que está compuesta la red metal orgánica, y que también está relacionado con el efecto de contracción lantánida. Esto será comparado y analizado más adelante con los resultados de TGA (ver Tabla 1 y Tabla 2).

También resulta interesante evidenciar que de los parámetros cristalográficos de la Tabla 1, se observa claramente una contracción de las dimensiones de celda al pasar de Pr a Tm, siendo los casos de Er y Tb los que se alejan más de una tendencia lineal. Esto puede ser debido no solo al efecto de contracción lantánida si no también al número de moléculas de DMF presentes en la celda unitaria.

Datos cristalográficos de los compuestos PBIA-Pr, PBIA-Eu, PBIA-Tb, PBIA-Er y PBIA-Tm, en el sistema cristalino triclinico y en el grupo especial P-1.

Compuesto	PBIA-Pr	PBIA-Eu	PBIA-Tb	PBIA-Er	PBIA-Tm
Fórmula	C ₂₄ H ₁₅ N ₃ O ₁₂ Pr• 3DMF ^A	C ₂₄ H ₁₅ N ₃ O ₁₂ Eu• 2.75DMF ^A	C ₂₄ H ₁₅ N ₃ O ₁₂ Tb• 2.5DMF ^A	C ₂₄ H ₁₅ N ₃ O ₁₂ Er• 2.5DMF ^A	C ₂₄ H ₁₅ N ₃ O ₁₂ Tm• 2.5DMF ^A
PM, g•mol ⁻¹	897.59	890.36	879.05	887.39	889.06
Dimensiones de celda					
a [Å]	12.2830(10)	12.2120(11)	12.2310(9)	12.1658(12)	12.2034(11)
b [Å]	12.3644(11)	12.3968(12)	12.4246(9)	12.3757(12)	12.4176(12)
c [Å]	14.4681(13)	14.1301(13)	13.9841(10)	13.9583(14)	13.9829(13)
α [°]	69.722(3)	70.236(3)	70.217(2)	70.224(3)	70.109(2)
β [°]	71.596(3)	71.433(3)	71.556(2)	71.278(3)	71.204(2)
γ [°]	65.821(3)	65.299(3)	65.328(2)	65.163(2)	65.199(2)
Volumen [Å ³]	1841.1(3)	1789.3(3)	1778.6(2)	1754.9(3)	1768.3(3)
Z	2	2	2	2	2
Tamaño de cristal [mm ³]	0.16×0.06×0.02	0.38×0.27×0.15	0.18×0.12×0.05	0.18×0.12×0.05	0.25×0.19×0.12
T [K]	143(2)	143(2)	179(2)	143(2)	150(2)
ρ _{calc} [g•cm ⁻³]	1.619	1.652	1.641	1.679	1.670
μ [mm ⁻¹]	1.402	1.831	2.065	2.469	2.586
2θ rango [°]	5.272-55.286	5.362-55.558	4.26-65.7	4.39-55.328	4.378-53.338
Rangos de índices	-16 ≤ h ≤ 15 -16 ≤ k ≤ 16 -18 ≤ l ≤ 18	-16 ≤ h ≤ 15 -16 ≤ k ≤ 16 -18 ≤ l ≤ 18	-18 ≤ h ≤ 18 -18 ≤ k ≤ 18 -21 ≤ l ≤ 21	-15 ≤ h ≤ 15 -16 ≤ k ≤ 16 -18 ≤ l ≤ 18	-15 ≤ h ≤ 14 -13 ≤ k ≤ 12 -16 ≤ l ≤ 17
Corrección por absorción	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
Refs colectadas	154332	109001	297196	60855	35042
Refs Indep. (Fo > 4sig(Fo))	8552	8387	13154	8025	5421
R(int.)	0.0692	0.0664	0.0798	0.1252	0.0497
R(sigma)	0.0265	0.0302	0.0332	0.0941	0.0343
F(000)	910.0	897.0	882.0	888.0	890.0
Completado (%)	99.7	99.2	99.3	98.1	72.5
Reflex./Restricc./Param.	8552/390/705	8387/722/854	13154/488/720	8025/615/720	5421/525/695
Bondad de ajuste F ²	1.045	1.093	1.024	1.026	1.088
Índices R [I ≥ 2σ (I)] [%]	R ₁ =2.97 wR ₂ =7.01	R ₁ =3.27 wR ₂ =6.36	R ₁ =4.34 wR ₂ =9.76	R ₁ =4.94 wR ₂ =8.89	R ₁ =3.31 wR ₂ =7.03
Índices R [Todos los datos] [%]	R ₁ =3.78 wR ₂ =7.312	R ₁ =04.19 wR ₂ =6.64	R ₁ =6.87 wR ₂ =10.85	R ₁ =10.59 wR ₂ =10.72	R ₁ =4.60 wR ₂ =7.57
Δρ _{min} [e•Å ⁻³]	-0.62	0.64	1.51	1.12	1.25
Δρ _{max} [e•Å ⁻³]	1.23	-1.26	-1.32	-1.89	-0.68

Método de refinamiento: Mínimos cuadrados de matriz completa en F². A) DMF=C₃N₁O₁H₇

Tabla 1. Datos cristalográficos de PBIA-TR

Parámetros geométricos seleccionados de los compuestos PBIA-Pr, PBIA-Eu, PBIA-Tb, PBIA-Er y PBIA-Tm obtenidos del análisis de difracción de rayos X de monocristal.

Distancias [Å]	PBIA-Pr	PBIA-Eu	PBIA-Tb	PBIA-Er	PBIA-Tm
M _{TR} -O(1) _{ESTER-SYN}	2.3456(19)	2.282(2)	2.234(13)	2.221(4)	2.214(4)
M _{TR} -O(1A) _{ESTER-SYN}	-----	-----	2.281(10)	-----	-----
M _{TR} -O(19) _{iso-SYN}	2.4575(19)	2.372(2)	2.342(3)	2.300(4)	2.292(4)
M _{TR} -O(18) _{iso-SYN}	2.464(2)	2.379(2)	2.347(3)	2.304(4)	2.297(4)
M _{TR} -O(27) _{aniso-T}	2.955(2)	3.066(3)	3.1458(2)	3.181(5)	3.2092(3)
M _{TR} -O(39) _{aniso-ANTI}	2.4944(19)	2.399(2)	2.358(3)	2.315(4)	2.306(4)
M _{TR} -O(27) _{aniso-ANTI}	2.4518(18)	2.349(2)	2.306(3)	2.261(4)	2.252(2)
M _{TR} -O(45) _{DMF1}	2.513(2)	2.435(2)	2.401(3)	2.358(5)	2.356(4)
M _{TR} -O(40) _{DMF2}	2.469(2)	2.436(16)	2.415(14)	2.36(2)	2.343(10)
M _{TR} -O(40A) _{DMF2A}	-----	2.380(16)	2.349(13)	2.331(19)	2.335(10)
M _{TR} -O(50) _{DMF3}	2.527(2)	2.490(4)	2.453(6)	2.445(10)	2.445(9)
M _{TR} -M _{TR} [CN=9]	4.2707(3)	4.2522(4)	4.2565(3)	4.2380(6)	4.2365(3)
O(27)-O(27) [CN=9]	3.3538(2)	3.428(5)	3.5083(2)	3.536(10)	3.5766(3)
O(1)-C(2) _{ESTER-SYN}	1.266(3)	1.266(4)	1.203(13)	1.260(7)	1.260(6)
O(26)-C(2) _{ESTER-SYN}	1.222(3)	1.224(4)	1.235(10)	1.223(7)	1.228(7)
O(27)-C(28) _{aniso-ANTI}	1.256(3)	1.250(4)	1.247(4)	1.249(7)	1.246(6)
O(39)-C(28) _{aniso-ANTI}	1.234(3)	1.242(4)	1.237(5)	1.235(7)	1.240(7)
O(18)-C(17) _{iso-SYN}	1.247(3)	1.241(4)	1.239(4)	1.238(7)	1.246(6)
O(19)-C(17) _{iso-SYN}	1.251(3)	1.252(4)	1.249(4)	1.256(7)	1.257(6)
O(45)-C(46) _{DMF1}	1.213(5)	1.231(5)	1.219(7)	1.219(8)	1.235(7)
O(40)-C(41) _{DMF2}	1.226(4)	1.23(2)	1.139(17)	1.20(3)	1.21(2)
O(40A)-C(41A) _{DMF2A}	-----	-----	1.27(2)	1.24(2)	1.24(2)
O(50)-C(51) _{DMF3}	1.221(4)	1.199(10)	1.17(3)	1.11(4)	1.15(3)
O(50)-C(51A) _{DMF3A}	-----	1.209(19)	1.20(2)	1.21(3)	1.24(3)
Ángulos de enlace [°]					
O(27)-M _{TR} -O(39) [CN=9]	122.73(7)	122.96(9)	122.82(12)	123.09(17)	123.22(16)
O(27)-M _{TR} -O(27) [CN=9]	76.04(7)	77.30(8)	78.449(3)	76.06(16)	9.725(3)
M _{TR} -O(27)-M _{TR} [CN=9]	103.96(7)	102.69(8)	101.551(3)	100.94(16)	100.275(3)
O(1) _{ESTER} -M _{TR} -O(39) _{aniso-ANTI}	80.62(7)	83.14(9)	81.3(4)	85.79(17)	86.46(16)
O(1) _{ESTER-SYN} -M _{TR} -O(19) _{iso-SYN}	140.34(7)	143.42(9)	139.6(3)	145.83(17)	146.57(15)
O(45) _{DMF1} -M _{TR} -O(40) _{DMF2}	68.53(10)	68.1(3)	78.4(3)	68.1(4)	68.9(4)
O(45) _{DMF1} -M _{TR} -O(40A) _{DMF2A}	-----	-----	66.5(3)	79.0(4)	79.6(4)
O(40) _{DMF2} -M _{TR} -O(50) _{DMF3}	70.91(8)	71.2(3)	72.1(3)	71.2(5)	70.3(4)
O(40A) _{DMF2A} -M _{TR} -O(50) _{DMF3}	-----	-----	59.1(3)	57.8(4)	56.7(4)
M _{TR} -O(27)-C(28) _{aniso-ANTI}	82.90(17)	78.3(2)	75.593(3)	73.3(4)	72.864(3)
M _{TR} -O(39)-C(28) _{aniso-ANTI}	105.54(16)	110.69(19)	114.3(2)	116.1(4)	117.3(3)
M _{TR} -O(27)-C(28) _{aniso-T}	171.0(2)	174.4(2)	172.7(3)	171.5(5)	169.766(1)
M _{TR} -O(1)-C(2) _{ESTER-SYN}	148.1(2)	148.0(2)	161.132(1)	147.7(5)	146.9(4)
M _{TR} -O(1A)-C(2) _{ESTER-SYN}	-----	-----	138.608(2)	-----	-----
M _{TR} -O(18)-C(17) _{iso-SYN}	136.86(19)	138.2(2)	138.392(2)	139.0(4)	138.7(4)
M _{TR} -O(19)-C(17) _{iso-SYN}	139.09(18)	139.5(2)	140.4(3)	140.6(4)	141.1(4)
Ángulos diedros [°]					
M _{TR} -O(1)-C(2)-O(26) _{ESTER-SYN}	74.661(6)	67.7(6)	-56.004(4)	-63.8(13)	-63.6(12)
M _{TR} -O(1A)-C(2)-O(26A) _{ESTER-SYN}	-----	-----	-60.995(5)	-----	-----
M _{TR} -O(19)-C(17)-O(18) _{iso-SYN}	32.994(3)	33.4(6)	-32.832(2)	-31.8(11)	-30.9(11)
M _{TR} -O(18)-C(17)-O(19) _{iso-SYN}	1.0048(1)	-1.1(6)	3.1008(3)	1.2(12)	1.9(11)
M _{TR} -O(39)-C(28)-O(27) _{aniso-ANTI}	-8.7788(5)	-8.4(4)	-8.808(4)	8.6(9)	8.9(8)
M _{TR} -O(19)-O(1)-M _{TR} SBU- <i>iso</i> -SBU	-10.3043(7)	-20.17(9)	-156.019(2)	19.9(3)	161.519(1)
O(1)-M _{TR} -M _{TR} -O(1) <i>iso</i> -SBU- <i>iso</i>	-180.00(5)	-180.0(2)	-180.00(5)	-180.0(2)	180.00(4)
M _{TR} -O(27)-O(27)-M _{TR} SBU- <i>ANTI</i> -SBU	-180.00(4)	-180.00(3)	180.00(4)	-180.00(4)	-180.00(8)
M _{TR} -C(28)-O(27)-M _{TR}	-39.126	-177.34(11)	176.726(3)	-176.9(2)	-47.958(5)

Tabla 2 Parámetros geométricos seleccionados de PBIA-TR

El ambiente de coordinación que rodea al átomo de Pr se describe a continuación: El átomo de Pr se encuentra coordinado con nueve átomos de oxígeno. Tres enlaces Pr-O (Pr-O(1)_{ESTER} = 2.3456(19), Pr-O(18)_{iso} = 2.464(2) y Pr-O(19)_{iso} = 2.4575(19) Å) se forman con tres ligantes **PBIA** en conformación *SYN*; tres enlaces Pr-O (Pr-O(27)_{aniso} = 2.4518(18), Pr-O(39)_{aniso} = 2.4944(19) y Pr-O(27)_{aniso-T} = 2.955(2) Å) que se obtienen con ligantes **PBIA** puenteados y en conformación *ANTI* (ver Figura 17). El enlace más largo entre el átomo de Pr con un oxígeno tiene lugar a causa de una interacción en forma de “*T*”, dando lugar a un átomo de oxígeno tipo μ -3, que produce la nonacoordinación en el caso de los compuestos de Pr y Eu. Pero se trata solo de una interacción en el caso de los materiales de Tb, Er y Tm, de acuerdo con las distancias de enlace. Por lo que en el caso de los últimos tres, los átomos metálicos se encuentran octacoordinados. También vale la pena recalcar que la diferencia en número de coordinación tiene que ver con el análisis estructural y la concavidad (Pr y Eu, nonacoordinados) o convexidad (Tb, Er y Tm, octacoordinados) del fragmento C-O \rightarrow TR que se observa claramente en las estructuras, la cual se muestra y discute más adelante.

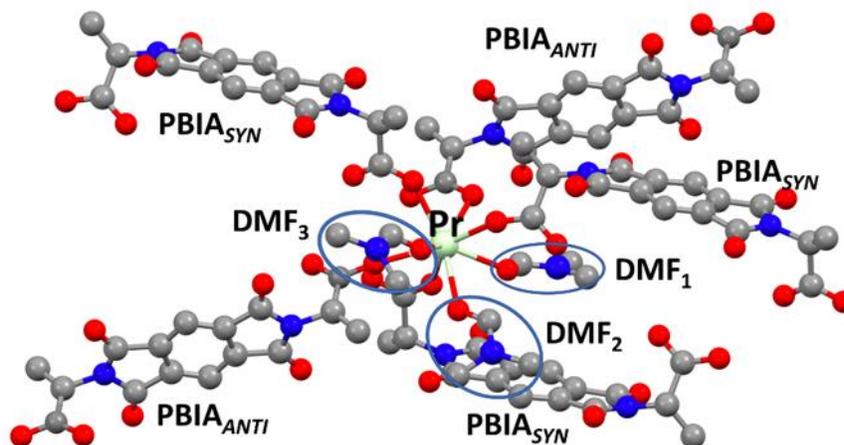


Figura 17. Ambiente de coordinación alrededor del átomo de Pr en PBIA-Pr

También es importante evidenciar que estas diferencias en la coordinación están relacionadas con el tamaño de los iones lantánidos. Siendo los más ligeros Pr y Eu los que se encuentran nonacoordinados, debido a que su mayor tamaño radial permite que un noveno oxígeno pueda coordinarse hacia el centro metálico, en cambio, los lantánidos más pesados, es decir los más pequeños (Tb, Er y Tm) no pueden coordinar un noveno

átomo de oxígeno por impedimento estérico. A partir de esta tendencia, se puede inferir que en el compuesto **PBIA-Sm**, el átomo metálico se encuentra nonacoordinado ya que tiene un mayor tamaño que el átomo de Eu. De igual manera, se esperaría que en el material **PBIA-Dy** el átomo de metálico se encuentre octacoordinado ya que es de menor tamaño que el átomo de Tb. Alrededor del átomo de Pr hay tres moléculas de DMF coordinadas, las cuales están posicionadas en un arreglo semi-meridional, apuntadas hacia las cavidades de la estructura.

En resumen, en el caso de los materiales **PBIA-Pr**, **PBIA-Eu** y muy probablemente **PBIA-Sm**, los átomos metálicos se encuentran nonacoordinados con tres oxígenos que provienen de las moléculas de DMF, y 6 de los ligantes. En los casos de los materiales **PBIA-Tb**, **PBIA-Er**, **PBIA-Tm** y probablemente **PBIA-Dy**, los átomos metálicos están octacoordinados con 3 oxígenos provenientes de las moléculas de DMF y 5 provenientes de los ligantes.

Mientras que los átomos de Pr y Eu muestran una geometría de coordinación de un prisma trigonal distorsionado, de cara cuadrada triapicado (TPRS-9), en el caso de los átomos de Tb, Er y Tm que están octacoordinados, la geometría es de un prisma trigonal distorsionado de cara cuadrada biapicado (TPRS-8)¹⁰⁰ (ver Figura 18).

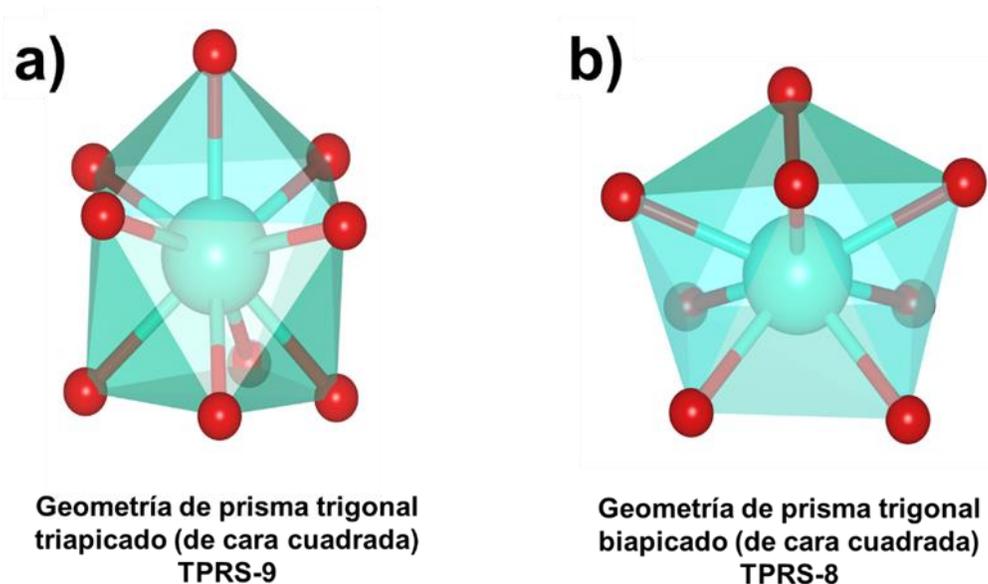


Figura 18. Geometrías de coordinación para los átomos a) nona y b) octa-coordinados

En este material, los átomos de praseodimio forman un cúmulo dinuclear al ser puenteados por cuatro grupos carboxilatos de los ligantes y un enlace adicional de uno de los oxígenos del ligante coordinado de forma *anisobidentada* (que es el que causa la nonacoordinación). De esta manera se obtiene la unidad de construcción secundaria o SBU por sus siglas en inglés, *secondary building unit* (ver Figura 19a), que consiste en un bis-(prisma trigonal triapicado), en el cual los dos poliedros colindan por una arista común. Para los materiales con octacoordinación, la SBU es similar, pero con un bis-(prisma trigonal biapicado), en el que las dos caras cuadradas se encuentran una frente a la otra. Cada SBU está conectada con el ligante en conformación *SYN* de manera *isobidentada* y monodentada, de tal manera que se forma una cadena que se extiende en una dimensión (ver Figura 19 b).

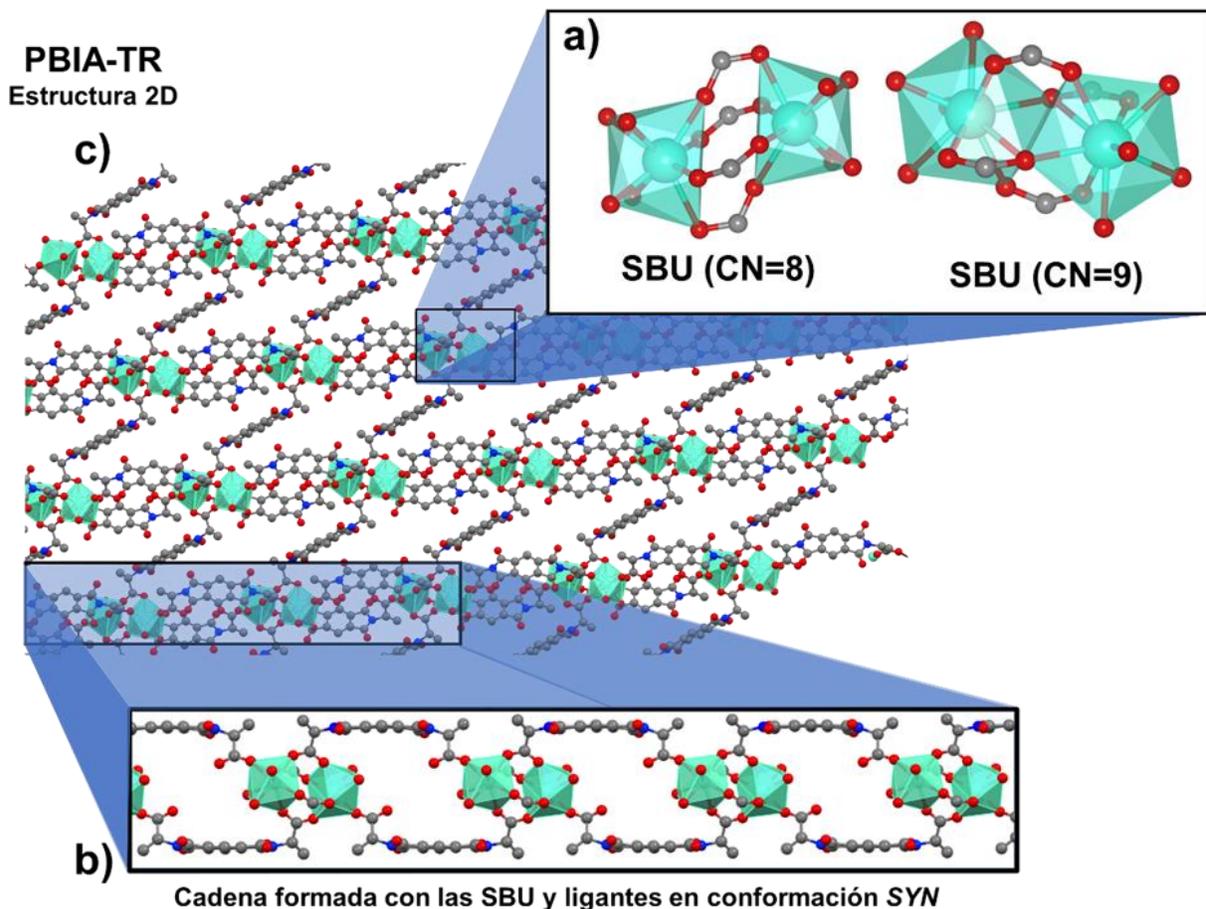


Figura 19. Fragmentos importantes de la estructura bidimensional de la familia PBIA-TR. Las moléculas de DMF, átomos de hidrógeno y desorden se omitieron para ayudar a la visualización

A su vez, la cadena unidimensional se encuentra unida de manera transversal a otra a través de otro ligante en conformación *ANTI*, con modo de coordinación *anisobidentado* en ambos lados, conectando las SBU de una cadena con la SBU de la cadena lateral dando lugar a una estructura bidimensional, que se puede describir como un hoja 2D (ver Figura 19c y Figura 20).

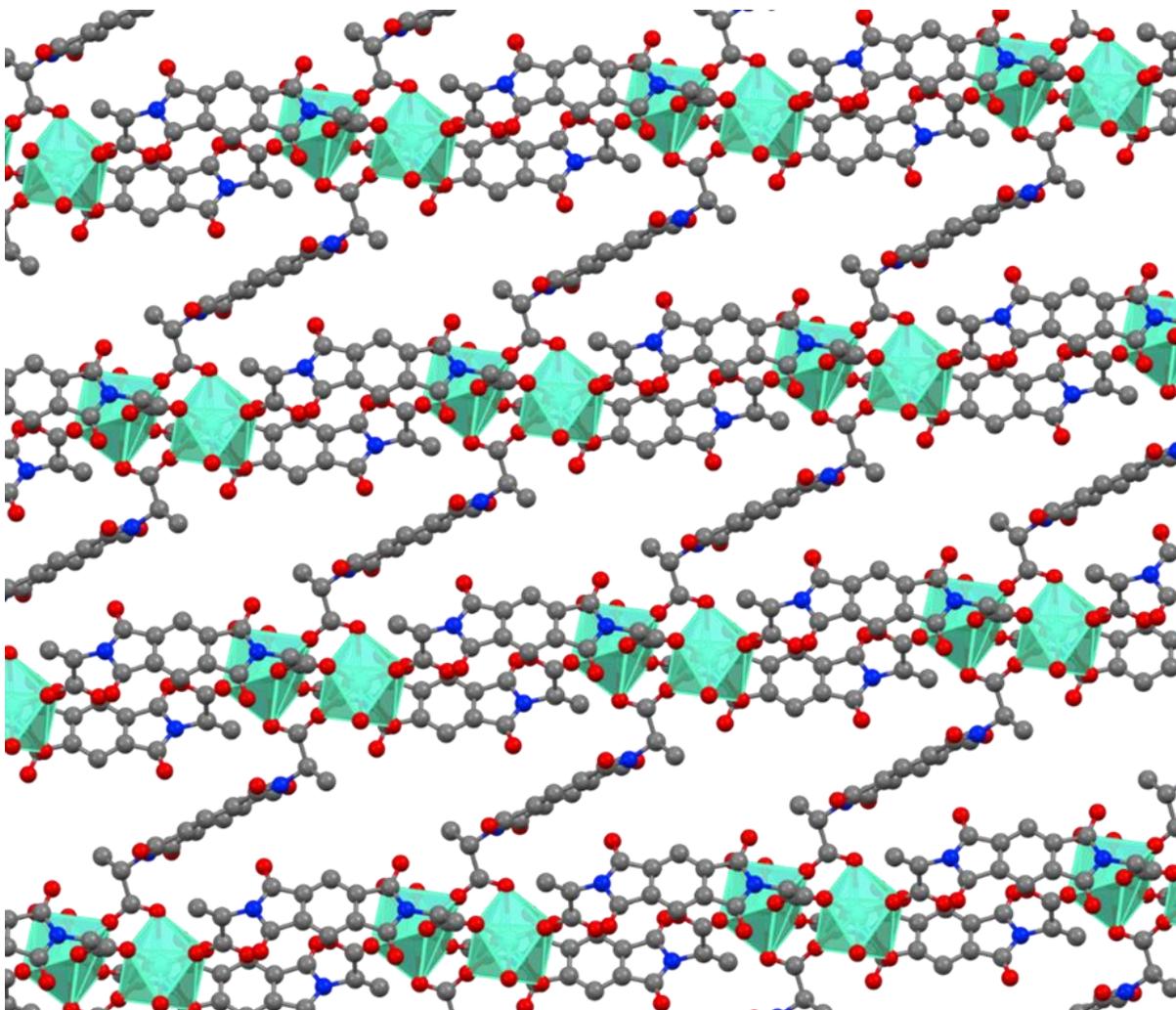


Figura 20. Estructura bidimensional, obtenida a través de la interacción de las cadenas unidimensionales unidas transversalmente por un ligante en conformación *ANTI*. Las moléculas de DMF, átomos de hidrógeno y desorden se omitieron para ayudar a la visualización

Estas estructuras de coordinación de dimensionalidad 2D, se apilan unas sobre otras a través de puentes de hidrógeno (ver Figura 21) formados entre i) oxígenos de carbonilo de imida e hidrógenos provenientes del anillo aromático piromelítico ($C_{\text{piromelítico}}\text{-H}\cdots\text{O}=\text{C}_{\text{imida}}$) y ii) oxígenos de la SBU e hidrógenos de metilos provenientes de moléculas de DMF coordinadas en los metales ($\text{O}_{\text{SBU}}\cdots\text{H}-\text{C}_{\text{CH}_3\text{-DMF}}$). El apilamiento de estas hojas da lugar a una estructura supramolecular 3D, que a su vez permite la formación de los cristales en forma de bloques.

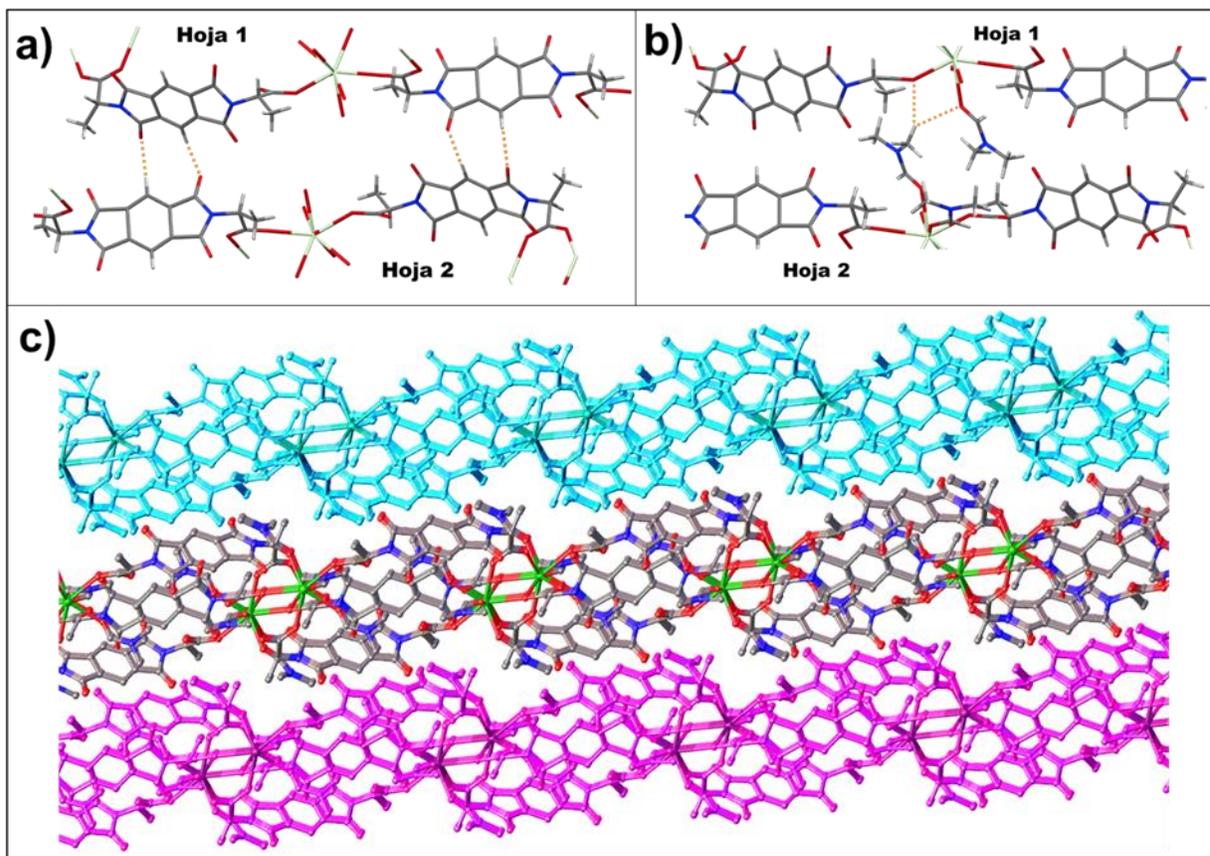


Figura 21. En a) y b) se muestran las interacciones que permiten el apilamiento entre distintas hojas 2D. c) Vista lateral del apilamiento de tres hojas 2D.

Es importante mencionar que a pesar de la diferencia en el número de coordinación (8 o 9) en los materiales, esto no provocó un cambio importante en la estructura global, dado

que la SBU mantiene un arreglo atómico muy similar en todos los casos (ver Figura 22 y Figura 23).

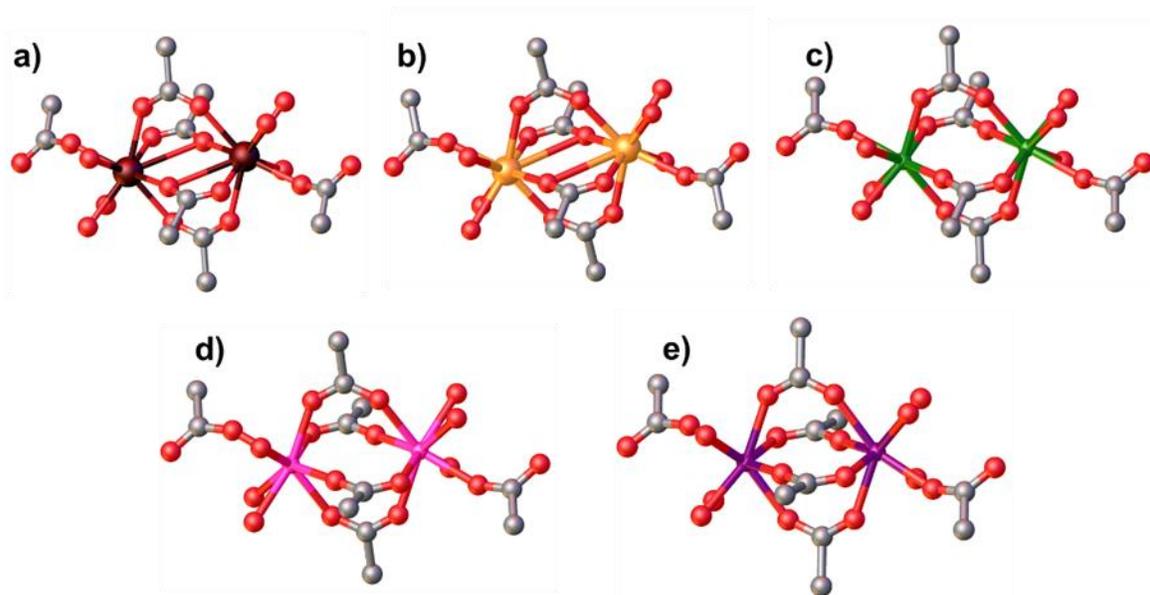


Figura 22. SBUs de los materiales nonacoordinados a) PBIA-Pr, b) PBIA-Eu y octacoordinados c) PBIA-Tb, d) PBIA-Er y e) PBIA-Tm

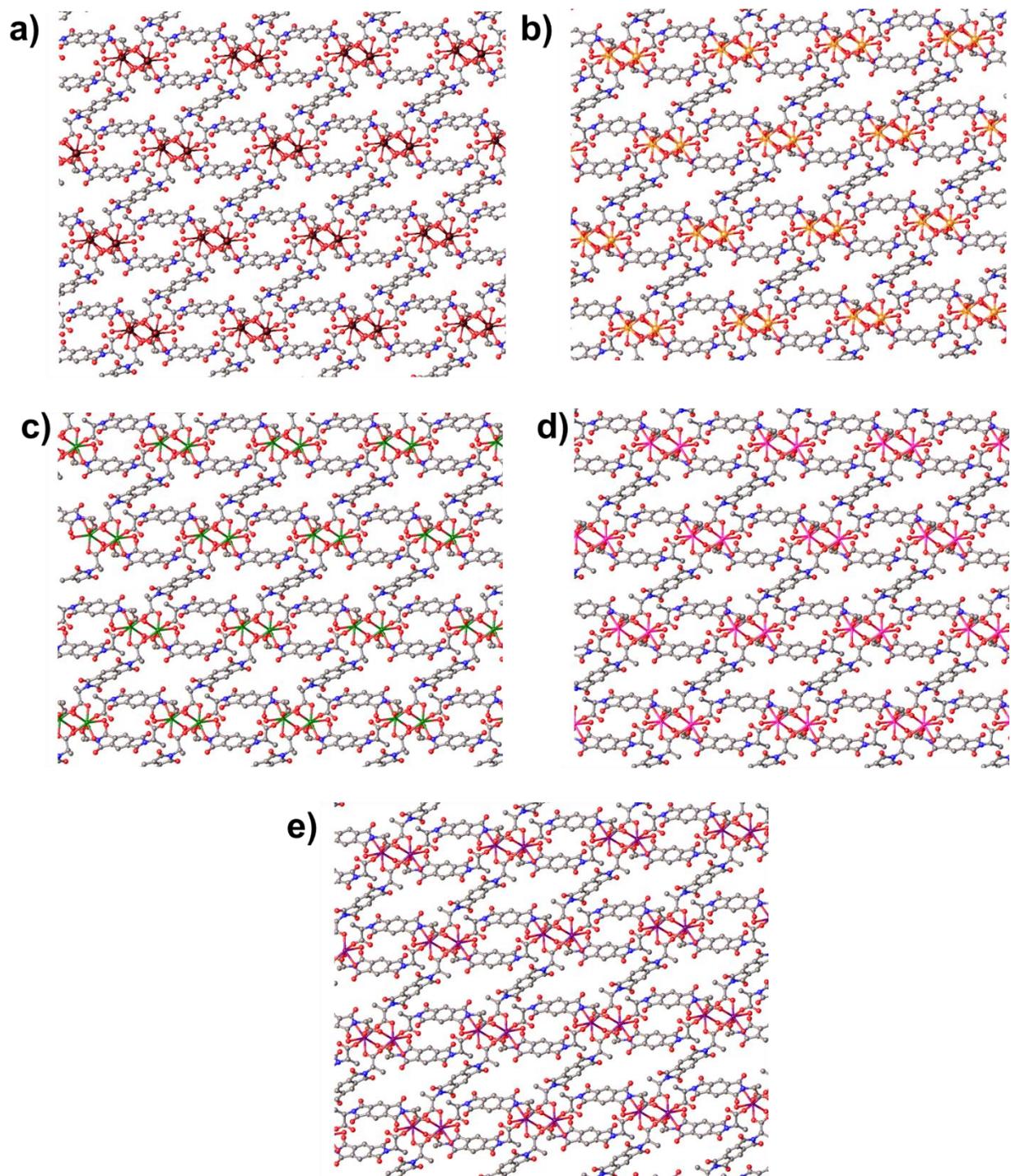


Figura 23. Modelos estructurales obtenidos de SCXRD. a) PBIA-Pr, b) PBIA-Eu, c) PBIA-Tb, d) PBIA-Er y e) PBIA-Tm. Se muestra claramente que las estructuras son muy similares entre si

Como se mencionó previamente, la variación en la coordinación puede explicarse en términos de efectos de la contracción lantánida. Por ejemplo, se observó un decremento en las longitudes de los enlaces M-O(1), M-O(18) y M-O(19) para el ligante con coordinación *isobidentada* al incrementar el número atómico del metal de TR. Estas evidencias se presentan de manera más clara en la Tabla 2 de los parámetros geométricos.

De acuerdo con las variaciones causadas por la octa o nona-coordinación en los materiales, hay también cambios en los enlaces del fragmento correspondiente al carboxilato (ver Figura 24).

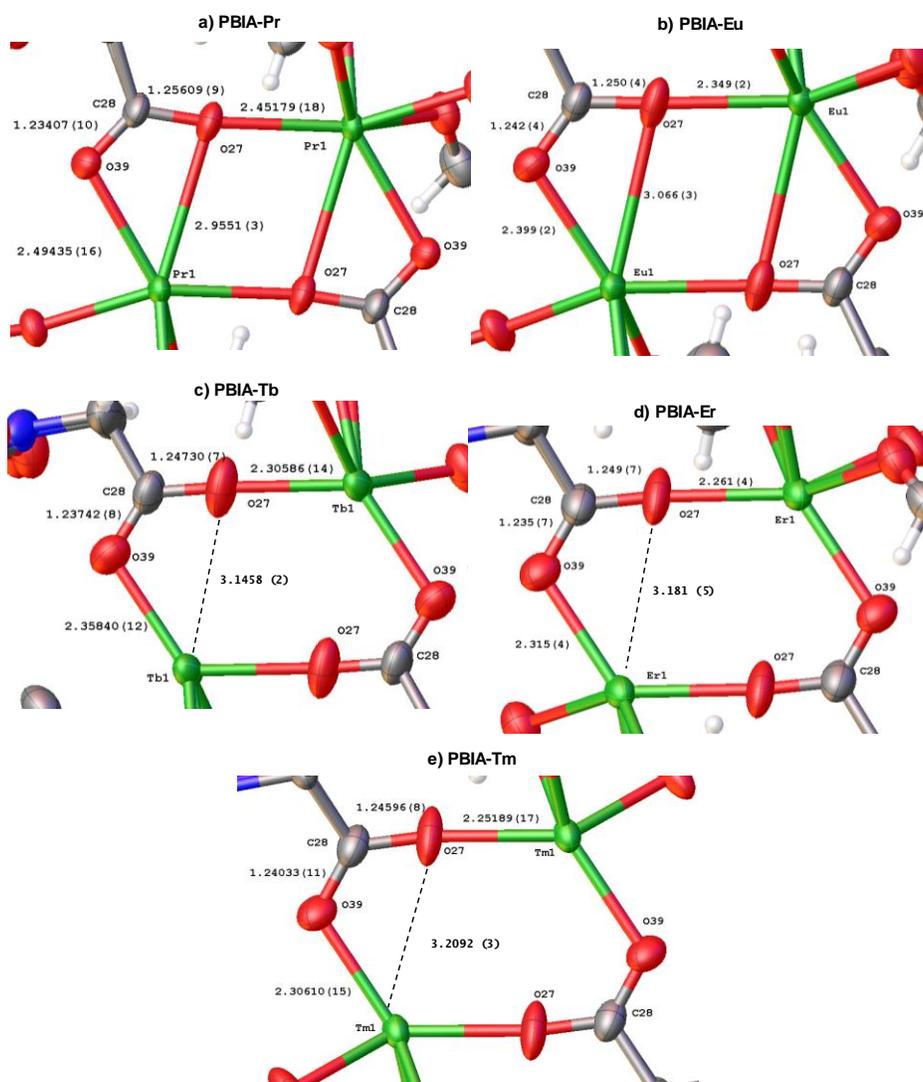


Figura 24. Distancias en los carboxilatos *anisobidentados* de las estructuras de PBIa-TR

Por ejemplo, en **PBIA-Pr**, el carboxilato *anisobidentado* tiene distancias de $d(\text{C}(28)\text{-O}(39))= 1.234(3) \text{ \AA}$ y $d(\text{C}(28)\text{-O}(27))=1.256(3)$. Por otro lado, en la estructura de **PBIA-Tm**, el carboxilato *anisobidentado* tiene distancias $d(\text{C}(28)\text{-O}(39))= 1.240(7) \text{ \AA}$ y $d(\text{C}(28)\text{-O}(27))=1.246(6) \text{ \AA}$ que resultan ser más de carácter *isobidentado* (menos *aniso*) debido a la “pérdida” de un enlace de coordinación. Esto también se observó en la distancia de la interacción “T”, que en el caso del compuesto de Pr_{NONA} resultó de $d(\text{O}(27)\text{-Pr}(1))=2.955(2) \text{ \AA}$ y para el compuesto de Tm_{OCTA} es $d(\text{O}(27)\text{-Tm}(1))=3.2092(3) \text{ \AA}$. Hay una diferencia importante en las distancias, debido a la disminución del número de coordinación.

Con el objetivo de analizar el comportamiento del ligante *isobidentado* en toda la serie (ver Figura 25), de nueva cuenta se observa el efecto de la contracción lantánida en las distancias de los enlaces $d(\text{O}(19)\text{-M}(1))$, $d(\text{O}(18)\text{-M}(1))$, donde los enlaces son más largos para los átomos más ligeros, y más cortos para los más pesados; la tendencia es la siguiente: Pr>Eu>Tb>Er>Tm.

Para el caso del fragmento correspondiente al carboxilato del ligante *isobidentado*, se observó que en los enlaces $d(\text{C}(17)\text{-O}(19))$ y $d(\text{C}(17)\text{-O}(18))$ no son tan simétricos como se esperaba. Por ejemplo, para el compuesto de Pr, las distancias $d(\text{C}(17)\text{-O}(19))$ y $d(\text{C}(17)\text{-O}(18))$ son $1.251(3)$ $1.247(3) \text{ \AA}$, que en comparación con el compuesto de Tm son $1.257(6)$ y $1.246(6) \text{ \AA}$ para los enlaces $d(\text{C}(17)\text{-O}(19))$ y $d(\text{C}(17)\text{-O}(18))$, siendo estos últimos los que presentan un carácter más *isobidentado* que en el caso del compuesto de Pr.

Finalmente, el ligante con el modo de coordinación monodentado (éster metálico), también presenta una tendencia de acuerdo con el efecto de la contracción lantánida, dando lugar a las siguientes longitudes en el enlace (\AA) M(1)-O(1): (Pr) 2.3456(19), (Eu) 2.282(2), (Tb) 2.234(13)/2.281(10), (Er) 2.221(4) y (Tm) 2.214(4). Se observa como las longitudes de enlace se vuelven más cortas conforme a la tendencia de la contracción lantánida.

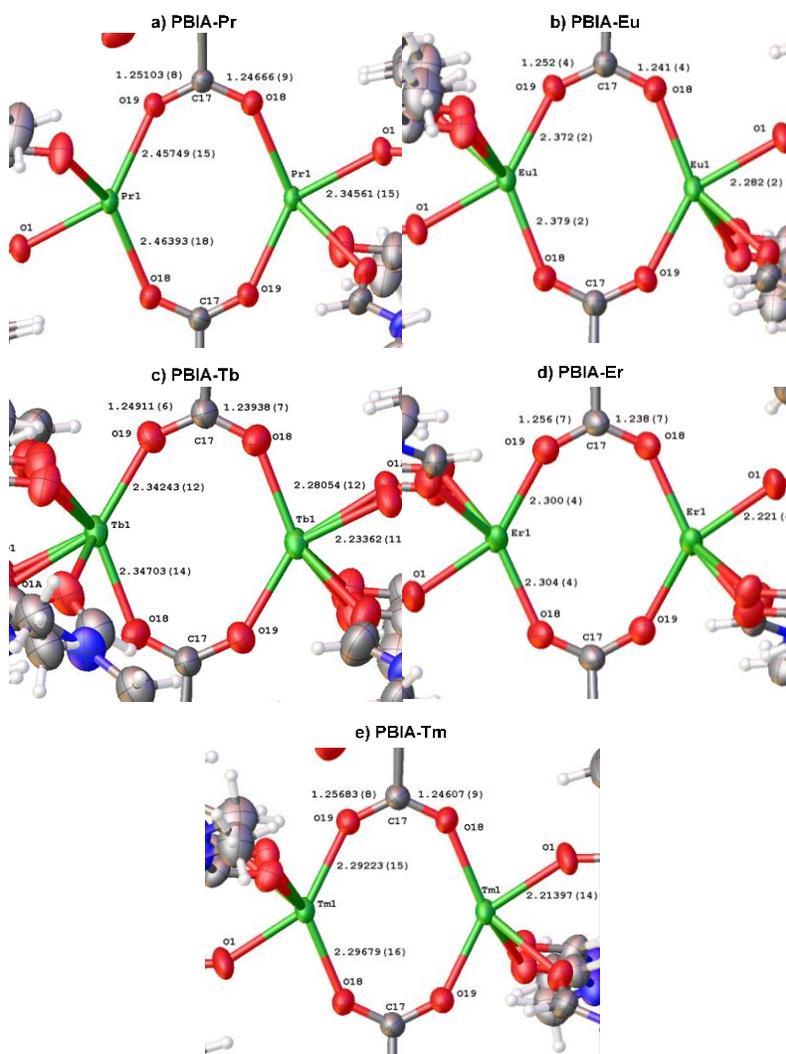


Figura 25. Distancias en los carboxilatos *isobidentados* y *monodentados* de las estructuras de PBIA-TR

Además de todas estas observaciones respecto a la geometría de las estructuras, se observó la presencia de desorden de molécula completa en los cinco materiales. Este tipo de desorden es inusual, pero se ha descrito en cristales moleculares y de materiales¹⁰¹⁻¹⁰⁷. En todas las estructuras, el ligante **PBIA** en conformación *ANTI* muestra desorden de molécula completa (ver Figura 26) con dos contribuciones en una proporción 50%/50%, que se atribuye a la presencia de la mezcla racémica (R y S) en el mismo cristal, del cual ya se ha descrito un caso similar¹⁰⁸. En el modelo propuesto, las moléculas de ligante se encuentran casi superpuestas, pero es posible observar un ligero desplazamiento en las posiciones atómicas de cada ligante, así como la división en dos posiciones de las cadenas alifáticas debido a la presencia de distintas contribuciones.

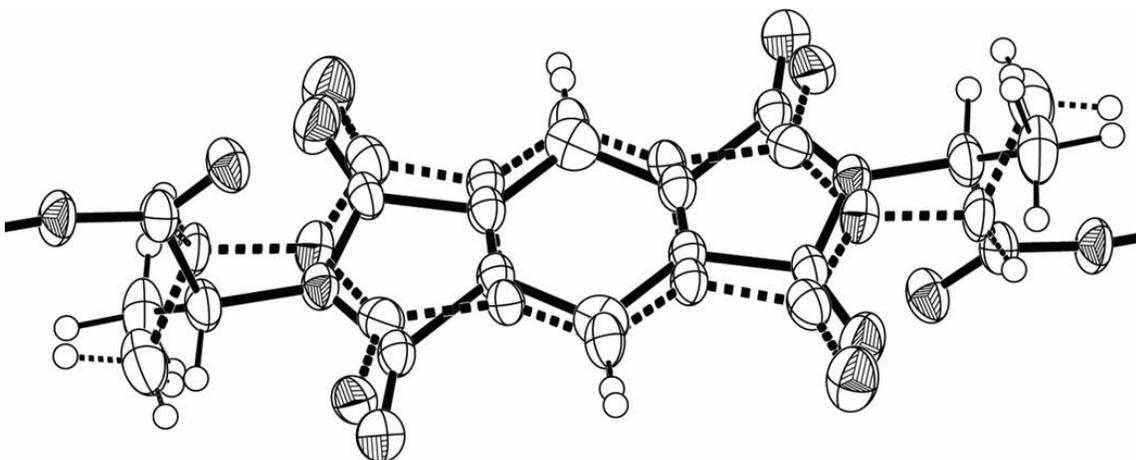


Figura 26. Desorden en el ligante en conformación *ANTI*, correspondiente a PBIA-Pr. Las dos contribuciones se representan con líneas sólidas o punteadas, respectivamente

El ligante **PBIA** en conformación *SYN* también muestra desorden de molécula completa (Ver Figura 27), que es muy similar al descrito líneas arriba, aunque en este caso solo se presenta en los materiales de Pr, Eu y Tb. En el caso de los materiales de Er y Tm, el desorden solo está presente en las cadenas alifáticas que presentan dos contribuciones, aunque en la mayoría de los átomos del ligante se puede observar que los elipsoides están ligeramente elongados. Lo que sugiere que el desorden se encuentra presente, pero después de numerosos intentos de resolver modelos de desorden, el modelo fue inestable por lo que se decidió que la representación del ligante con elipsoides elongados fue la mejor opción estable, en lugar de un modelo de desorden completo en la molécula.

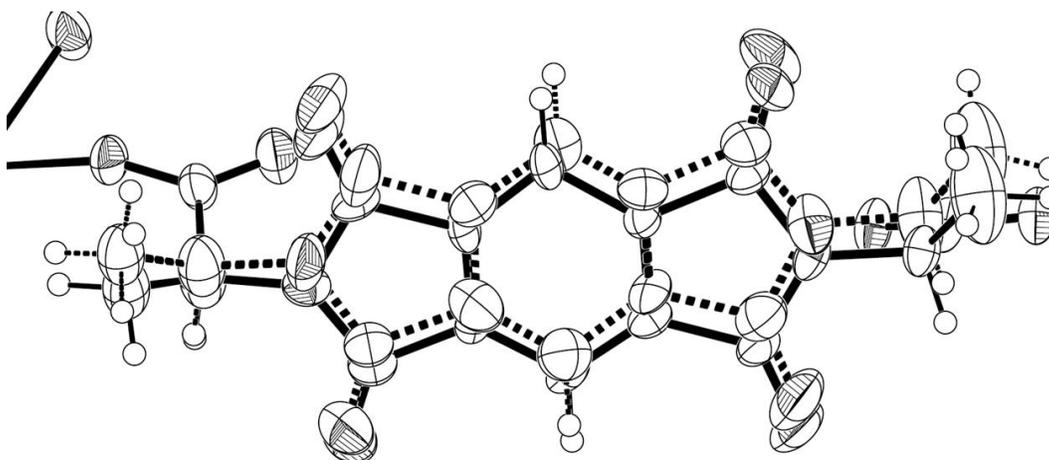


Figura 27. Desorden en el ligante en conformación *SYN*, correspondiente a PBIA-Pr. Las dos contribuciones se representan con líneas sólidas o punteadas, respectivamente

Por otro lado, las moléculas de DMF también se encuentran desordenadas (ver Figura 28), lo cual es común en este tipo de materiales ya que las moléculas de disolvente normalmente quedan en las cavidades de las redes metal orgánicas, y por lo tanto tienen mucha movilidad, lo que se traduce como desorden en los modelos cristalográficos. Inicialmente no se contempló el desorden en las moléculas de DMF, pero los elipsoides demasiado elongados daban evidencia de la presencia de desorden, por lo que fue necesario llevar a cabo el desdoblamiento de las posiciones atómicas en estas moléculas. Los modelos de desorden para las moléculas de DMF se aplicaron en todos los materiales, excepto en **PBIA-Pr**, ya que la difracción a baja temperatura permitió su refinamiento sin el modelado de desorden o con ocupaciones menores que 1. En las estructuras restantes, el desorden de las moléculas de DMF es similar. En la unidad asimétrica hay tres moléculas de DMF coordinadas al lantánido, una de esas moléculas (DMF₁) no presenta desorden en ninguna de las estructuras. En la segunda DMF (DMF₂) el desorden se modeló como un ligero desplazamiento, por lo que hay dos contribuciones, cada una del 50 %. La tercera molécula de DMF (DMF₃) se encuentra desordenada en dos posiciones opuestas o especulares, como si una posición estuviera girada 180° respecto a la otra, o como si hubiera un plano de reflexión. La única manera de realizar este modelo de desorden en esta molécula de DMF, fue con una ocupación total menor al 100 %. En el caso del material de Eu, las proporciones de ocupación fueron 50 % y 25 %, mientras que para los materiales de Tb, Er y Tm fueron 25 % y 25 %. Esta ocupación “fraccionaria” se podría explicar como la facilidad con la que el material libera sus moléculas de DMF de la red de manera espontánea cuando el cristal es removido del disolvente y expuesto al ambiente. Esto también podría tener relación con el cambio de fase observado, cuando los materiales están expuestos por cierto tiempo al medio ambiente. También se explica este fenómeno de manera que algunas SBU de la estructura tienen 6 moléculas de DMF coordinadas, mientras que otras SBU vecinas solo cuentan con 5 moléculas de DMF coordinadas, y esta ocupación fraccionaria también va de la mano con la contracción lantánida.

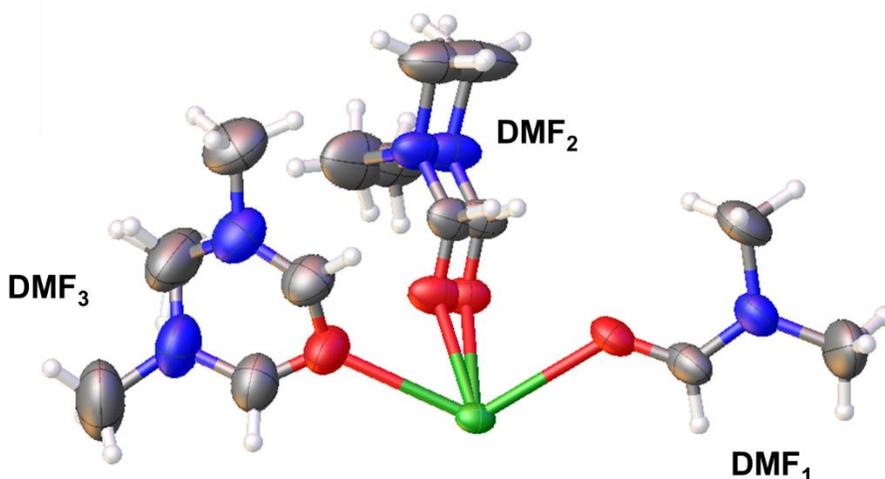


Figura 28. Fragmento de PBIA-Eu, en donde se muestran los modelos de desorden de las moléculas de DMF. En los materiales de Tb, Er y Tm el comportamiento es similar

4.3.2 Efecto de la contracción lantánida en la estructura

Ya se ha mencionado con anterioridad y en varias ocasiones el efecto de la contracción lantánida. Este término hace referencia a la disminución del tamaño de los iones de lantánidos del La al Lu. Para propósitos de comparación, se consideró la longitud de enlace promedio y el volumen del poliedro en los materiales, como si fuera un poliedro compuesto por 8 enlaces de coordinación (TPRS-8). Esto con el fin de observar el efecto de la contracción lantánida. En los compuestos **PBIA-TR** hay al menos 8 enlaces TR-O que forman un poliedro TPRS-8, de esta manera se observó la disminución en la longitud promedio del enlace de los ocho enlaces TR-O desde 2.465(55) (Pr), 2.392(63) (Eu), 2.357(68) (Tb), 2.320(68) (7) (Er) a 2.313(70) (Tm) Å. Esta variación en el tamaño de los iones podría explicar el comportamiento diferente de los materiales a pesar de ser isoestructurales. La tendencia general es que mientras más pequeño sea el ion, más grandes serán las repulsiones entre los átomos coordinados alrededor del centro metálico¹⁰⁹. Y esto provoca las diferentes ocupaciones de las moléculas de DMF, así como los diferentes perfiles termogravimétricos y la facilidad de interconversión entre las diferentes fases cristalinas después del proceso de activación, como se discutirá más adelante. Como se mencionó anteriormente, se empleó el poliedro TPRS-8, y se encontró que el volumen del poliedro disminuyó de la siguiente manera: 26.1458 (Pr), 23.9315

(Eu), 22.8484 (Tb), 21.7662 (Er) a 21.5416 (Tm) Å³. Es evidente que el efecto de la contracción lantánida está presente en las estructuras, y que, a pesar de haber un cambio en el tamaño de los iones, se conservó una estructura similar en todos los casos.

4.3.3 Topología

Se hizo la simplificación de la red y la determinación de su topología en el programa TOPOS-Pro¹¹⁰. Dando como resultado una topología **sql** (ver Figura 29) de acuerdo con la nomenclatura del RCSR¹¹¹ (*Reticular Chemistry Structure Resource*) o **4⁴** al usar la nomenclatura de los símbolos de Schläfli o llamado simplemente **símbolo corto**. Para mayor claridad, se recomienda reportar la topología usando el símbolo corto seguido de la nomenclatura de tres letras del RCSR¹¹², por lo que las redes metal orgánicas **PBIA-TR** poseen una topología **4⁴-sql**.

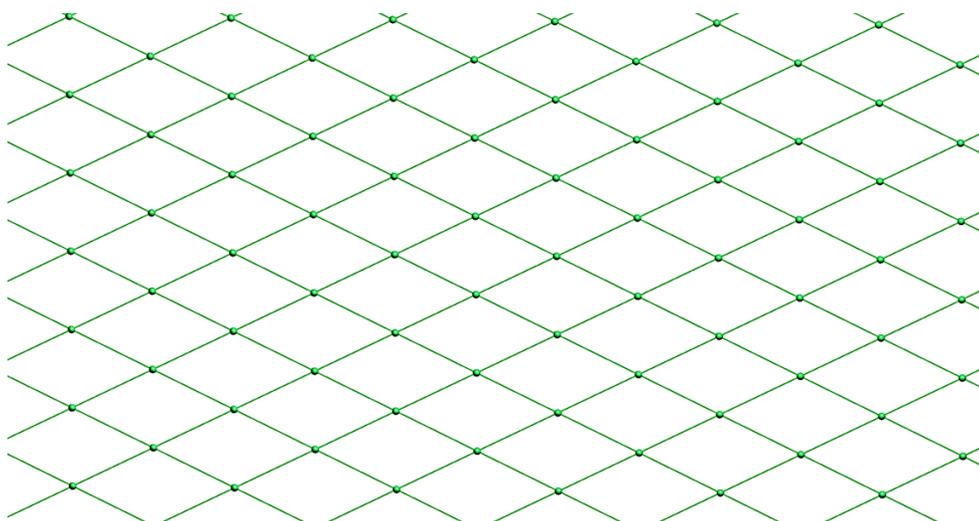


Figura 29. Red con topología sql. Se trata de una red unnodal

Es importante mencionar que la notación de tres letras del RCSR no es sistemática, y las tres letras están relacionadas al nombre de alguna estructura de referencia; en este caso **sql** proviene de **square lattice**. El símbolo corto o símbolo de Schläfli, se determina a partir del número de vértices en los circuitos más pequeños en la red, que se originan de los tipos de nodos, tomando en cuenta que puede haber más de un tipo de nodo en ciertas estructuras (A^{x1} , B^{x2} , C^{x3} , ...). En este caso, las redes son uninodales, es decir, poseen solo un tipo de nodo por lo que solo se denotará por la letra "A". El superíndice es igual al número de circuitos del tipo A, B, o C que existen en ese nodo. En la red **sql**,

los circuitos más pequeños están compuestos por 4 vértices, y por sus nodos pasan cuatro circuitos, por lo tanto, $A^{x^1} = 4^4$ (ver Figura 30).

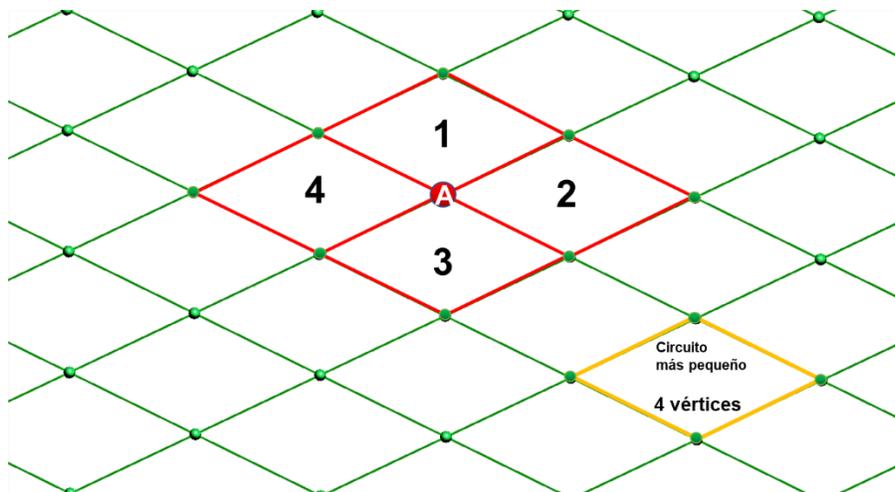


Figura 30. Los circuitos más pequeños en la red son de 4 vértices. A su vez, alrededor del nodo de tipo A, se encuentran 4 de estos circuitos, lo que da lugar al símbolo corto 4^4

Para la simplificación de la red, se suprimieron las moléculas de disolvente (DMF) que no resultan relevantes en la composición de la red por ser grupos “colgantes” o cadenas laterales. De igual manera, se suprimieron los “*loops*”, tal como se ha reportado en varias estructuras bidimensionales al simplificar su estructura, en la que no se consideran relevantes al determinar la topología^{113, 114}. Finalmente, se consideró como nodo el cúmulo dinuclear de lantánido, y el ligante como un puente entre dichos nodos (ver Figura 31).

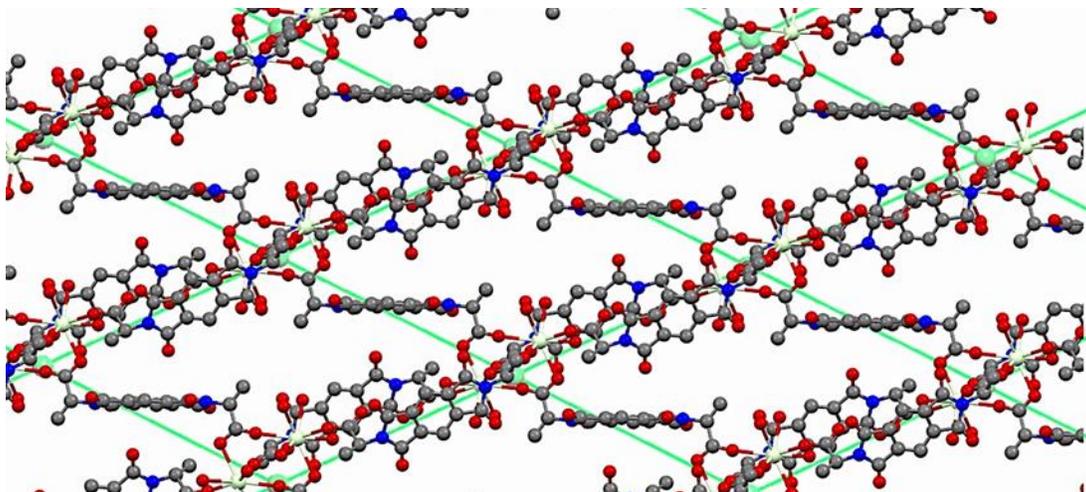


Figura 31. Superposición de la topología sql y la estructura de PBIA-Pr en la que se puede observar como se simplificó la red

4.3.4 Difracción de rayos X de polvos (PXRD)

Materiales inactivados (PBIA-TR)

Las muestras de los materiales **PBIA-TR** se estudiaron por PXRD y se observó que son isoestructurales entre sí, también que los patrones de difracción experimentales concuerdan muy bien con los patrones de difracción de polvos calculados a partir de los resultados de SCXRD. La buena concordancia entre el patrón experimental y el patrón calculado es evidencia de la pureza de los materiales como se muestra en la Figura 32 de los difractogramas experimental y calculado de **PBIA-Er** que es representativa de toda la serie.

Las pequeñas diferencias observadas, sobre todo en cuanto a las intensidades podrían ser a causa de crecimiento preferencial en ciertos planos o deformaciones geométricas menores (las demás comparaciones y difractogramas individuales se encuentran en el anexo). Las reflexiones más importantes se encontraron a ($^{\circ}$, 2θ (número de cuentas)_[h k l]): 6.92 (35.5)_[0 0 1], 8.18 (133.5)_[0 1 0]_[1 0 0], 9.08 (480.3)_[1 1 1], 9.26 (587.7)_[1 1 0], 9.52 (315.0)_[1 0 1], 11.76 (179.1)_[1 0 -1], 13.26 (85.8)_[1 1 2], 14.26 (65.0)_[0 1 2], 14.94 (60.3)_[1 -1 -1], 16.36 (50.8)_[2 0 0]_[2 0 1], 16.80 (111.0)_[2 1 2], 17.54 (54.8)_[1 0 -2], 18.60 (98.1)_[2 2 0], 19.02 (69.6)_[0 2 -1], 20.44 (68.9)_[1 0 3], 20.88 (83.8)_[1 -2 -1], 21.74 (97.3)_[3 1 1], 22.22 (41.6)_[2 -1 -1], 22.86 (73.3)_[3 1 0]_[3 2 2], 23.60 (42.3)_[0 3 1], 24.12 (79.1)_[3 0 1], 24.52 (74.7)_[3 0 0], 25.66 (42.9)_[1 1 4], 27.56 (46.6)_[3 2 -1], 28.28 (36.1)_[3 3 0], 29.20 (34.9)_[2 4 1], 30.08 (38.8)_[2 1 -3], 34.06 (47.1)_[1 0 5], 36.60 (32.7)_[1 -3 -4],

39.68 (26.4)_[5 3 4]. Siendo las más intensas por encima de las 100 cuentas la siguientes:
 8.18 (133.5)_{[0 1 0][1 0 0]}, 9.08 (480.3)_[1 1 1], 9.26 (587.7)_[1 1 0], 9.52 (315.0)_[1 0 1], 11.76 (179.1)_[1 0 -1], y 16.80 (111.0)_[2 1 2].

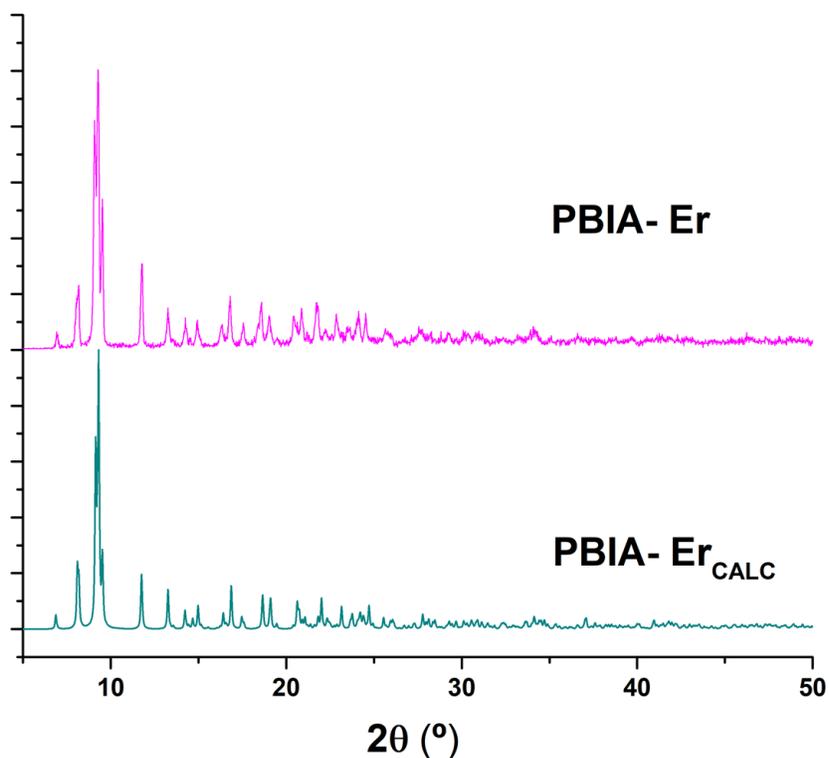


Figura 32. Comparación del difractograma de polvos experimental (rosa) y calculado (verde azulado)

Es importante hacer mención que a pesar de que no se realizó el estudio de SCXRD en los materiales de **PBIA-Sm** y **PBIA-Dy**, a través de PXRD fue posible determinar que estos compuestos son isoestructurales debido a la semejanza que tienen sus patrones de difracción de rayos X de polvos con los obtenidos de los otros compuestos presentes en esta familia de materiales (ver Figura 33).

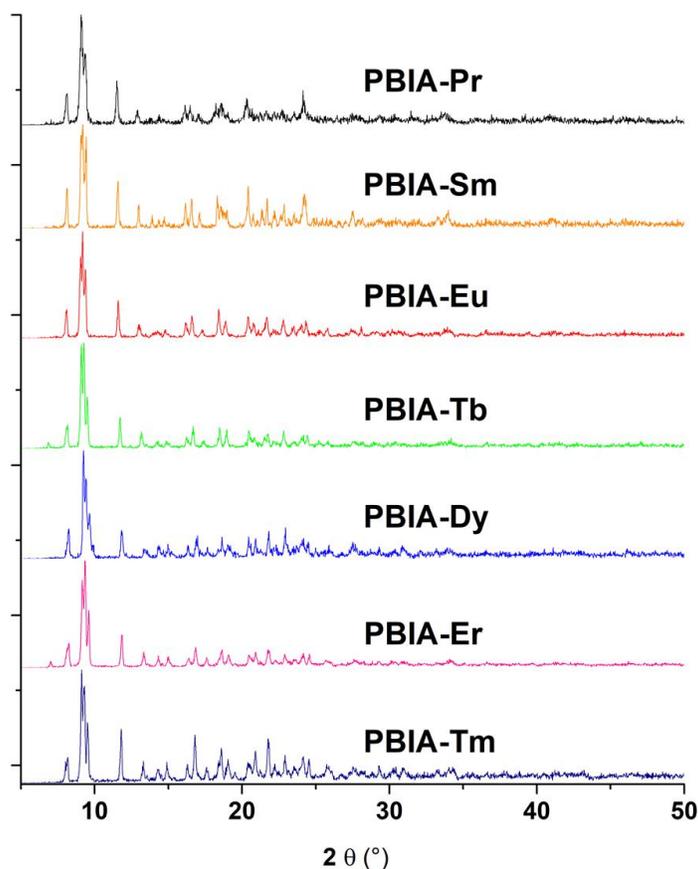


Figura 33. Apilamiento de los difractogramas de polvos de la familia PBIA-TR

Materiales activados (PBIA-TR_{ACT})

Los materiales **PBIA-TR_{ACT}** (**PBIA-Pr_{ACT}**, **PBIA-Eu_{ACT}**, **PBIA-Tb_{ACT}**, **PBIA-Er_{ACT}** y **PBIA-Tm_{ACT}**) también se analizaron con PXRD y mostraron la formación de nuevas fases cristalinas. Tal como se puede observar en la Figura 34, donde se observa la comparación entre el difractograma de **PBIA-Pr** y **PBIA-Pr_{ACT}**. Un cambio de fase ocurrió en las cinco redes metal orgánicas activadas, las demás comparaciones, así como los difractogramas individuales de **PBIA-TR_{ACT}** se encuentran en el anexo.

Incluso después de las fuertes condiciones de activación térmica (calentamiento en un rango de 170 a 205 °C), donde algunas de las moléculas de DMF fueron desorbidas, los materiales mantuvieron su cristalinidad. Entre estas nuevas fases hay similitudes en los patrones de difracción de polvos de los materiales **PBIA-Pr_{ACT}**, **PBIA-Eu_{ACT}** y **PBIA-Tb_{ACT}**, lo que sugiere que estas nuevas tres fases son isoestructurales entre ellas.

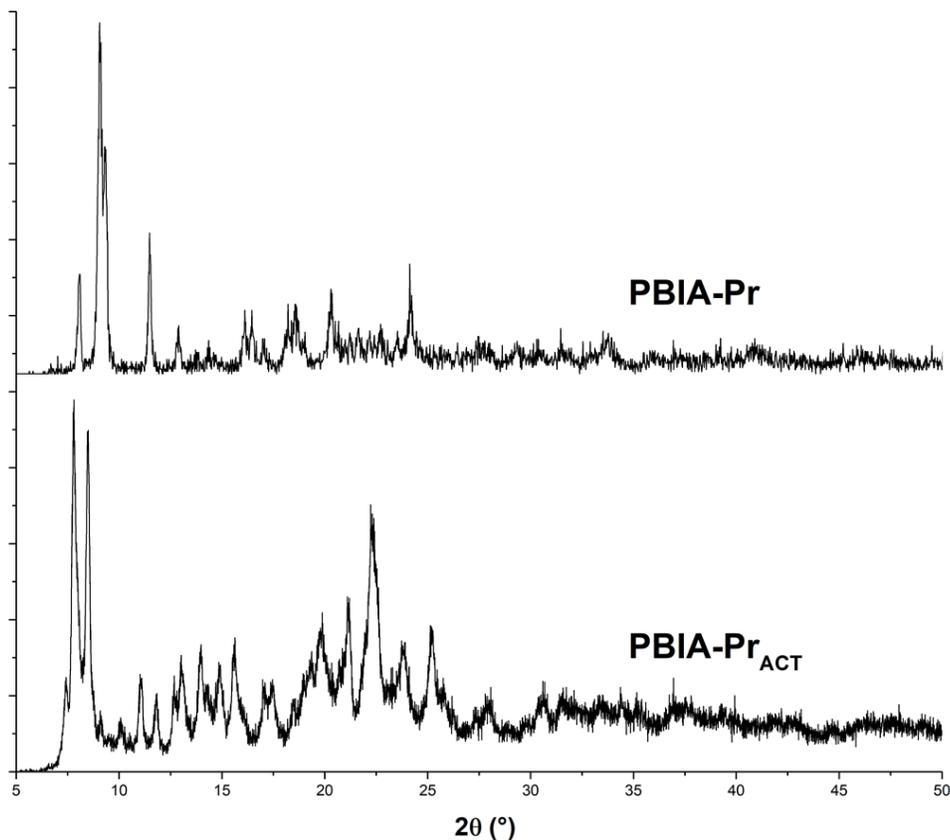


Figura 34. Comparación entre PBIA-Pr y PBIA-Pr_{ACT}, donde claramente se observa que ocurrió un cambio de fase luego del proceso de activación

Por otro lado, las fases de los materiales **PBIA-Er_{ACT}** y **PBIA-Tm_{ACT}** son diferentes respecto al grupo anterior, pero isoestructurales entre ellas, tal como se puede observar en la Figura 35.

La formación de una nueva fase es consecuencia de un reordenamiento que implica que el ligante se coordine una vez más hacia el metal cuando se liberan las moléculas de DMF durante el proceso de activación. Esto está en concordancia con lo observado en el cambio del patrón de bandas en los espectros de FTIR y en el análisis termogravimétrico, tal como se verá en la sección siguiente. El reordenamiento se podría explicar por la generación de vacancias que dejan las moléculas de DMF cuando son desorbidas, generando los llamados “*open metal-sites*” o sitios metálicos insaturados. Estos sitios libres son rápidamente ocupados por el oxígeno libre del ligante SYN que solo tiene una coordinación hacia metal, en el carboxilato que tiene modo de coordinación monodentado

o de éster metálico y que además es el más próximo en distancia cuando se analizó la información proveniente de SCXRD.

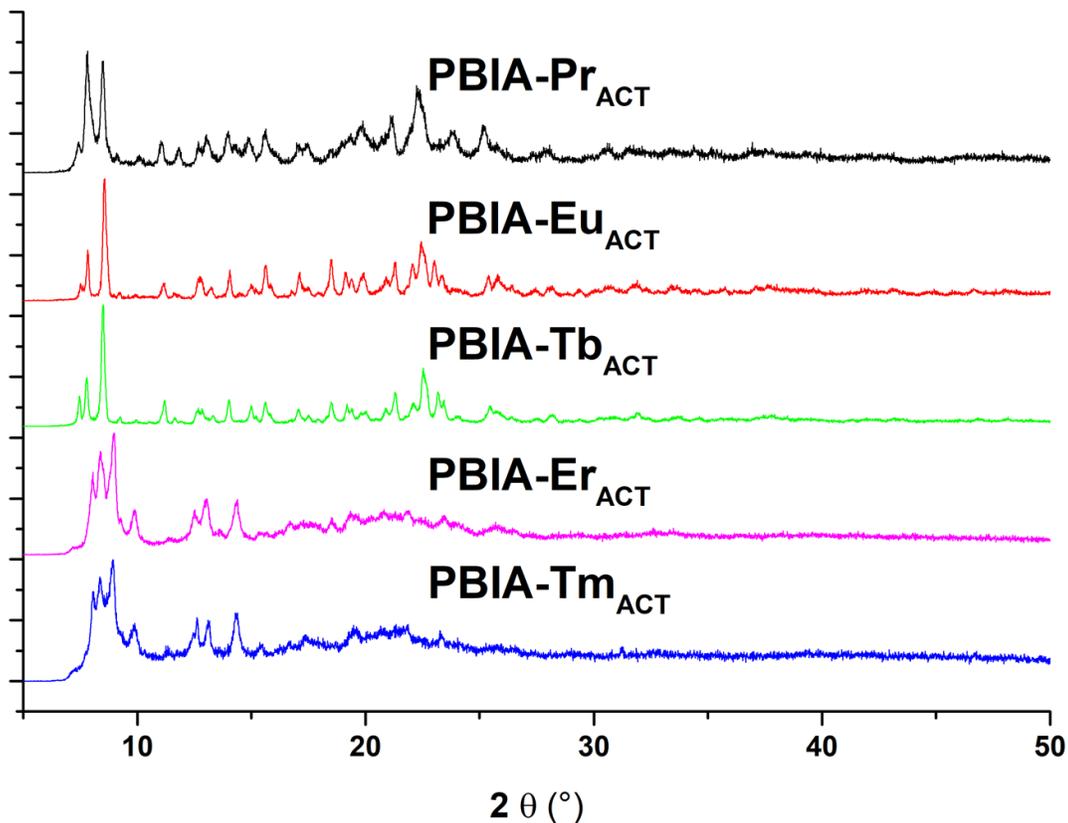


Figura 35. Apilamiento de los difractogramas de polvos de las redes metal orgánicas activadas

Las diferencias entre los patrones de difracción de polvos de los materiales activados de Er y Tm del resto de los materiales activados, se podría explicar como un efecto de la contracción lantánida^{109, 115}. Pues es muy común que en series de redes metal orgánicas sintetizadas con lantánidos, las estructuras obtenidas con los lantánidos ligeros difieran de las estructuras de los lantánidos más pesados. En este caso, ese fenómeno se observó una vez que los materiales se activaron. Los iones de Er y Tm al ser mucho más pequeños que los otros tres, y al removerse las moléculas de DMF, causaron un arreglo distinto alrededor de estos iones más pequeños, y por lo tanto una fase distinta. Se observa también un ensanchamiento de los picos que indica pérdida de cristalinidad, o amorfización de los materiales a causa del proceso de activación.

4.3.5 FTIR (PBIA-TR y PBIA-TR_{ACT})

Los materiales, al ser isoestructurales, tienen prácticamente el mismo espectro de infrarrojo (ver Figura 36) por lo que el análisis se explicará con base en el material **PBIA-Pr** (ver Figura 37), a menos que explícitamente se mencione otro material.

En esta figura se observa una banda ancha en el rango de 3600 a 2700 cm^{-1} , característica del estiramiento (-OH) del hidroxilo de moléculas de H_2O . Lo que indica que el material es higroscópico (corroborado por el análisis termogravimétrico). Se conservan las bandas características del ligante de los grupos funcionales que no están involucrados en el enlace de coordinación; tales como las de $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ de los anillos aromáticos que se observan en 3101, 3074 y 3041 cm^{-1} . Así como en 2997 y 2944 cm^{-1} se observan las bandas características de los estiramientos $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ correspondientes a los fragmentos alifáticos en el ligante. Se observan también las bandas de la funcionalidad imida en 1773 y 1721 cm^{-1} ⁹⁸, que se encontraban traslapadas con los COO del ligante PBIA y ahora se logran evidenciar claramente. Las siguientes asignaciones de las bandas se logró con apoyo en las evidencias encontradas en la difracción de rayos X de monocristal y del análisis termogravimétrico. Se observa una banda en 1656 cm^{-1} que se asignó al modo vibracional del estiramiento del C=O del carboxilato cuando se encuentra en un modo de coordinación monodentado, del tipo éster metálico COO-Pr. A 1631 cm^{-1} se observó la banda correspondiente al C=O de DMF coordinada al átomo de Pr^{116, 117}. Otra banda, a 1604 cm^{-1} se asignó al estiramiento asimétrico del COO *anisobidentado*, y finalmente a 1582 cm^{-1} se encontró la banda asignada al estiramiento asimétrico del COO *isobidentada*. La banda a 1386 cm^{-1} se asignó al estiramiento de C-N y en esa región aparecen además varias bandas (1362, 1346, 1285, 1253, 1174, 1158, 1134, 1108 y 1082) que corresponden a los estiramientos simétricos de C=O y C-O, así como también a la vibración de flexión del CH_3 ⁹⁸. A 732 cm^{-1} se observó la banda que corresponde a la deformación del anillo de imida⁹⁹, la cual persiste desde el ligante.

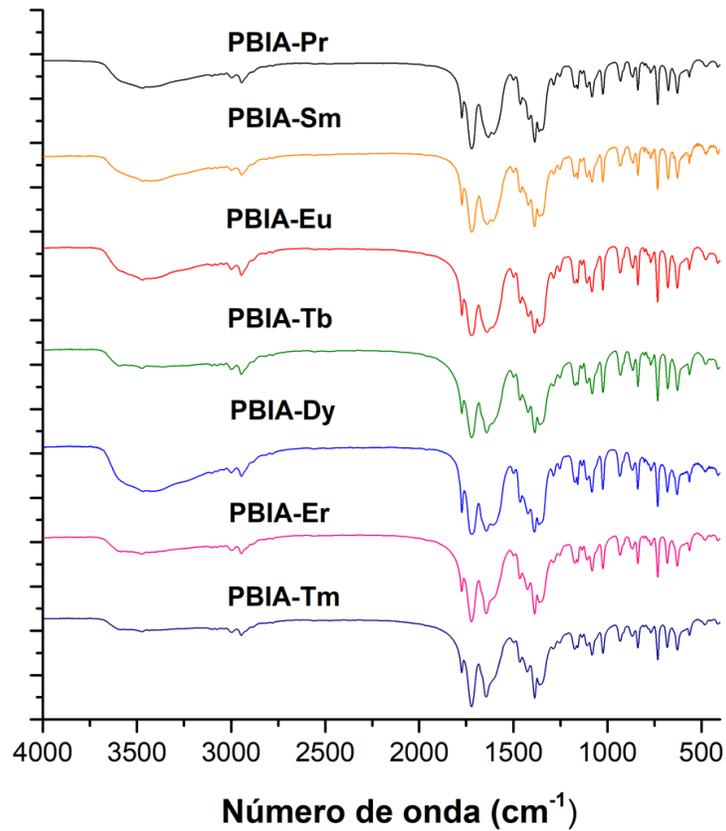


Figura 36. Apilamiento de espectros de IR de la familia PBIA-TR

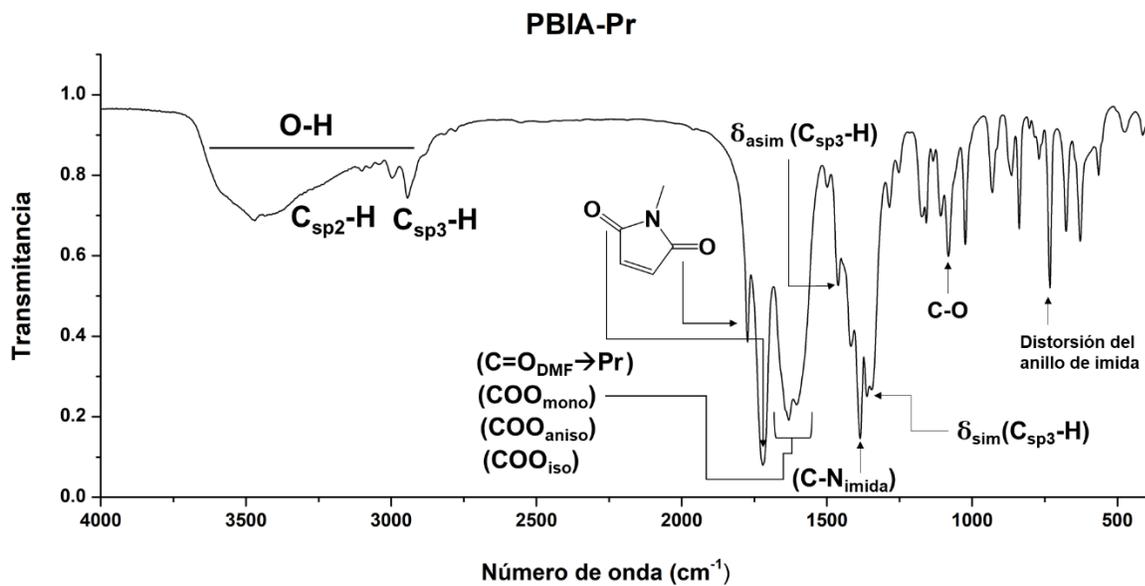


Figura 37. Espectro de FTIR de PBIA-Pr

Se encontraron algunas variaciones; ese fue el caso de los espectros de FTIR de los materiales de Er y Tm. Las bandas asignadas al estiramiento asimétrico del modo de coordinación *isobidentado* y *anisobidentado* se encuentran traslapadas aproximadamente en 1604 cm^{-1} , y en ambos casos son solo visibles como hombros de las bandas principales.

Para el material activado **PBIA-Pr_{ACT}** la banda ancha en el rango de 3600 a 2700 cm^{-1} ($\text{O-H}_{\text{H}_2\text{O}}$), las bandas de estiramiento de $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ y $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$, así como también las bandas a frecuencias menores a 1300 cm^{-1} permanecen prácticamente sin cambios. Y la integridad del material se confirma porque las bandas a 1773 y 1721 cm^{-1} , que son las de imida de **PBIA**, también permanecen. Sin embargo, se evidencia que hay importantes cambios estructurales, debido a la diferencia observada entre las bandas de COO presentes en los materiales **PBIA-Pr** y **PBIA-Pr_{ACT}** (ver Figura 38), que sugieren cambios en los modos de coordinación que se describen a continuación. La banda de coordinación asignada al COO-Pr monodentado en 1656 cm^{-1} , disminuye considerablemente debido al procedimiento de activación. Esto implica que, durante la activación, las moléculas de DMF se liberaron (aproximadamente 2 por cada SBU determinado a partir de TGA) y el carboxilato cambió su estructura a un modo de coordinación distinto. La banda de $\text{C}=\text{O}_{\text{DMF}\rightarrow\text{Pr}}$ a 1631 cm^{-1} también disminuye ligeramente a causa de la liberación de las moléculas de DMF de la estructura y la banda asignada al COO *anisobidentado* a 1604 cm^{-1} disminuye también después de la liberación de las moléculas de DMF, probablemente a causa de su cambio hacia un modo de coordinación *isobidentado*. De manera correspondiente, la banda en 1582 cm^{-1} asignada al estiramiento asimétrico del COO *isobidentado* es la banda que más aumentó debido a la activación y reordenamiento que éste causó. Este hallazgo está en concordancia con la formación de vacancias en la esfera de coordinación debido a la liberación de moléculas de DMF coordinadas, y al reordenamiento de los COO para ocupar las mencionadas vacancias nuevas alrededor de la esfera de coordinación.

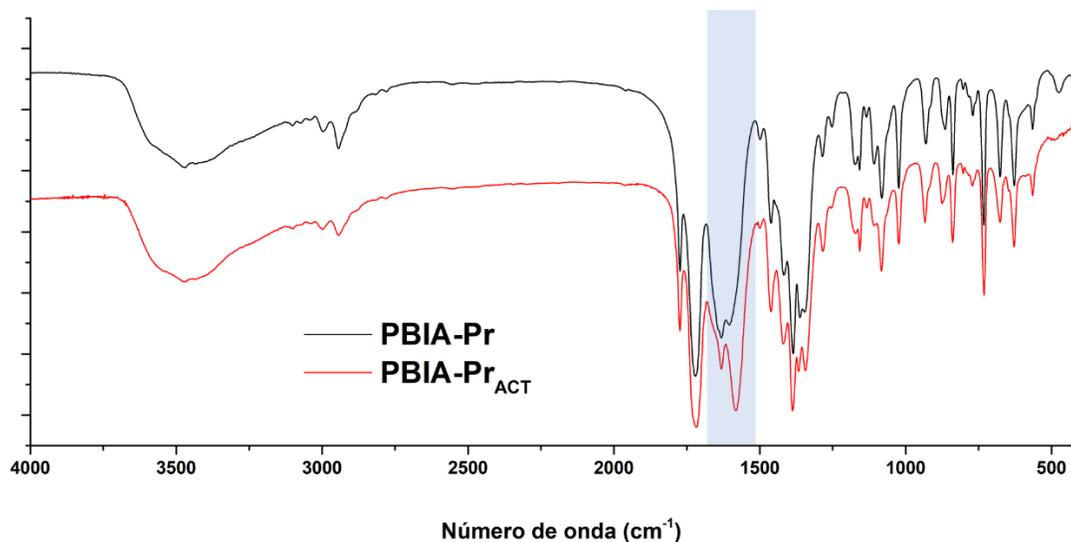


Figura 38. Comparación de espectros de FTIR de PBIA-Pr y PBIA-Pr_{ACT}. Se observan cambios evidentes en las bandas de los carbonilos

El espectro de FTIR de los materiales activados de Er y Tm muestran ligeras diferencias respecto a los de Pr, Eu y Tb; la banda centrada en 1600 cm^{-1} es mucho más ancha que en el caso de los otros tres compuestos activados (ver Figura 39), lo que sugiere que hay diferencias entre el ambiente de coordinación de estos dos materiales y los tres restantes. Esto se demuestra más adelante con el análisis de los patrones de difracción de rayos X de polvos de estos dos materiales, que da evidencia de que después del proceso de activación se obtuvo una nueva fase, que es distinta de la fase obtenida en el resto de los materiales activados.

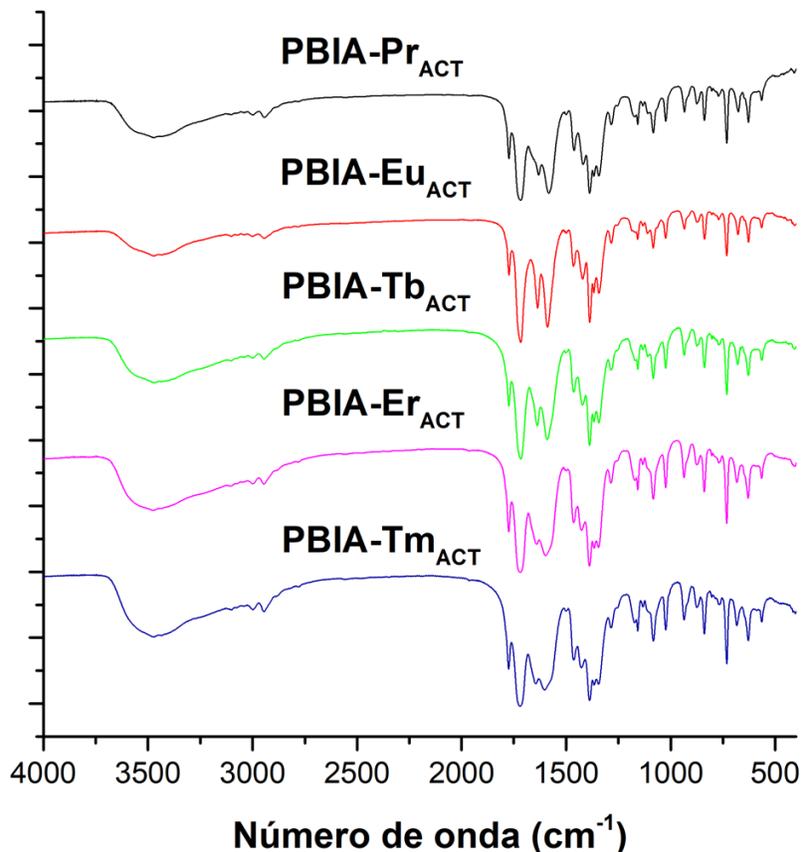


Figura 39. Apilamiento de espectros de IR de la familia PBIA-TR_{ACT}

4.3.6 TGA

Materiales inactivados

Se realizó el análisis termogravimétrico en atmósfera de N₂ en un rango de 20 a 995 °C a 10 °C·min⁻¹. Los termogramas de la familia **PBIA-TR** se muestran en la Figura 40; el termograma de **PBIA-Pr** con el detalle de procesos de pérdida, se muestra en la Figura 41 y el resumen de los procesos se encuentra en la Tabla 3 (el resto de los termogramas se presentan de manera individual en el anexo).

A pesar de que los materiales son isoestructurales, estos exhiben un comportamiento diferente en los procesos de pérdida de peso. Los materiales de Pr, Eu, Tb, y Er tienen cuatro etapas principales de pérdida de peso, mientras que los materiales de Sm, Dy y Tm muestran al menos cinco etapas y en algunas de las cuales es difícil establecer los límites entre una y otra. Los compuestos de Pr, Eu, Tb y Er liberan el agua o volátiles en un rango de temperatura de 20 a 120 °C, donde la pérdida de peso de cada muestra es

2.44, 2.93, 3.70, y 3.49 % respectivamente. Luego, aproximadamente de 120 a 230 °C, la pérdida de peso es de 10.03 (Pr), 8.55 (Eu), 6.34 (Tb), y 9.25 (Er) % para cada material, que puede ser atribuida a la desorción de moléculas de DMF tanto en bulto como coordinadas. Estas pérdidas están atribuidas de la siguiente manera: 1.88 % de DMF en bulto y 8.14 % que corresponde a dos moléculas de DMF coordinadas por cada SBU en el material de Pr; en el material de Eu corresponde 0.51 % de DMF en bulto y 8.04 % para dos moléculas coordinadas en la SBU de Eu; 2.35 % de DMF en bulto y 3.99 % que corresponde a solo una molécula de DMF coordinada a Tb; 1.34 % de DMF en bulto y 7.91 % para dos moléculas de DMF coordinadas a Er. De 230 a 370 °C la pérdida de peso de las muestras es ca. 8.45 (Pr), 8.65 (Eu), 8.46 (Tb) %, que corresponden a dos moléculas de DMF coordinadas a cada metal, y 5.38 % para un valor entre una o dos moléculas de DMF coordinadas a Er. En conjunto, esta información indica que la cantidad de moléculas de DMF podría no ser tan homogénea en todo el material, como se esperaría.

En este punto, deberían restar aproximadamente dos moléculas de DMF coordinadas a cada SBU aproximadamente, los reordenamientos de los fragmentos de los carboxilatos del ligante han tenido lugar debido a las vacancias de los sitios de coordinación alrededor de los metales. Evidencia de esto puede obtenerse en el análisis y comparación de los espectros de FTIR entre los compuestos sin activar y activados.

En el caso de los materiales de Sm, Dy y Tm, se observó un comportamiento distinto a bajas temperaturas. A diferencia del resto de los materiales, ocurren dos procesos de 20 a ca. 155 °C. El primero de 20 a 70 °C y el segundo de 70 a 155 °C aproximadamente. La pérdida de peso en todo este rango, de 20 a 155 °C es de 5.31 % (Sm), 5.67 % (Dy) y 5.94 % (Tm) y corresponde al agua, volátiles y DMF en bulto. A partir de este punto, el comportamiento de los materiales de Sm y Dy es muy parecido a los de Pr, Eu, Tb y Er.

En el caso de Sm y Dy, el siguiente rango se observó aproximadamente entre 150 y 220 °C, en el cual el material de Sm pierde 9.28 %, correspondiendo 1.23 % a DMF en bulto y 8.05 % a dos moléculas de DMF coordinadas en la SBU; en el caso del material de Dy, se pierde 8.023 %, del cual 0.284 % se atribuye a DMF en bulto y 7.95 % a la pérdida de dos moléculas de DMF coordinadas en la SBU. En el rango de 220 a 370 °C,

se observó una pérdida de 8.09 y 7.95 % en los materiales de Sm y Dy, que en ambos casos equivale a la pérdida de dos moléculas de DMF coordinadas.

En el material de Tm, a temperaturas entre 155 y 334 °C, ocurre una pérdida de peso de 11.85 % correspondiente a 3 moléculas de DMF coordinadas. En todos los materiales, el calentamiento que ocurre más allá del rango anteriormente mencionado causa la liberación de las moléculas restantes de DMF coordinadas y la descomposición de la parte orgánica de la red metal orgánica. Este último proceso implica una pérdida de peso de 57.78 (Pr), 55.69 (Sm), 58.88 (Eu), 56.10 (Tb), 56.16 (Dy), 59.45 (Er) y 58.92 (Tm) %. Los materiales de Pr, Sm, Eu y Er presentaron una clara descomposición entre 400 y ca. 700 °C, después de esa temperatura se puede observar un peso prácticamente constante. En el caso del material de Tb, este comenzó a descomponerse a aprox. 400 °C y este proceso persistió hasta 995 °C sin que se alcanzara a observar una meseta en el termograma, por lo que probablemente habría sido necesario llevar el experimento más allá de esta temperatura, sin embargo, fue imposible debido a las limitaciones del equipo. De manera similar, para el compuesto de Dy, se aprecia la etapa de descomposición a una temperatura aproximada de 400 °C y este proceso persiste hasta los 995 °C sin que se observe claramente una zona de peso constante.

Finalmente, el material de Tm exhibe un comportamiento análogo en esta última etapa que comenzó en aproximadamente 400 °C, y el proceso persistió hasta los 995 °C. Finalmente, como remanente se obtuvieron 21.30 (Pr), 20.97 (Sm), 20.98 (Eu), 25.34 (Tb), 21.93 (Dy), 22.43 (Er) y 23.22 (Tm) % en cada caso, probablemente se generaron los óxidos de cada metal (Pr_2O_3 , Eu_2O_3 , Tb_2O_3 , Er_2O_3 y Tm_2O_3).

Análisis termogravimétrico de los compuestos PBIA-TR

Compuesto	Rango (°C)	Pico en derivada (°C)	Pérdida de peso (%)	Proceso
PBIA-Pr	20-104	56	2.44	Volátiles
	104-220	146	10.03	1.88 % DMF _{BULTO} y 8.14 % 2 DMF _{COORDINADAS}
	220-375	326	8.45	2 DMF _{COORDINADAS}
	375-995	445	57.78	DMF _{COORDINADAS} y descomposición
PBIA-Sm	20-76	45	1.80	Volátiles
	76-144	136	3.51	Volátiles y DMF _{BULTO}
	144-222	169	9.28	1.23 % DMF _{BULTO} y 8.05 % 2 DMF _{COORDINADAS}
	222-374	314	8.09	2 DMF _{COORDINADAS}
	374-995	465	55.69	2 DMF _{COORDINADAS} y descomposición
PBIA-Eu	20-115	48	2.93	Volátiles
	115-210	165	8.55	0.51 % DMF _{BULTO} y 8.04 % 2 DMF _{COORD}
	210-360	306	8.65	2 DMF _{COORDINADAS}
	360-995	450	58.88	2 DMF _{COORDINADAS} y descomposición
PBIA-Tb	20-120	70	3.70	Volátiles
	120-215	174	6.34	2.35 % DMF _{BULTO} y 3.99 % 1 DMF _{COORD}
	215-360	295	8.46	2 DMF _{COORDINADAS}
	360-995	484	56.10	3 DMF _{COORDINADAS} y descomposición
PBIA-Dy	20-70	46	1.61	Volátiles
	70-158	126	4.05	Volátiles y DMF _{BULTO}
	158-224	198	8.23	0.284 % DMF _{BULTO} y 7.95 % 2 DMF _{COORDINADAS}
	224-365	290	7.95	2 DMF _{COORDINADAS}
	365-995	491	56.16	2 DMF _{COORDINADAS} y descomposición
PBIA-Er	20-115	45	3.49	Volátiles
	115-235	210	9.25	1.34 % DMF _{BULK} y 7.91 % 2 DMF _{COORD}
	235-365	272	5.38	1-2 DMF _{COORD}
	365-995	473'	59.45	DMF _{COORDINADAS} y descomposición
PBIA-Tm	20-68	41	1.77	Volátiles
	68-115	119	4.16	Volátiles y DMF _{BULTO}
	115-265	220	---	
	265-334	287	11.85''	3 DMF _{COORDINADAS}
	334-995	457	58.92	3 DMF _{COORDINADAS} y descomposición

* En la curva de la derivada se observaron dos picos muy cercanos. Esta cantidad es el promedio entre esos dos valores.

** Este es el valor acumulado de las pérdidas de peso de los procesos 3 y 4, que corresponde a 3 moléculas coordinadas de DMF.

Tabla 3. Datos del análisis termogravimétrico para la familia PBIA-TR

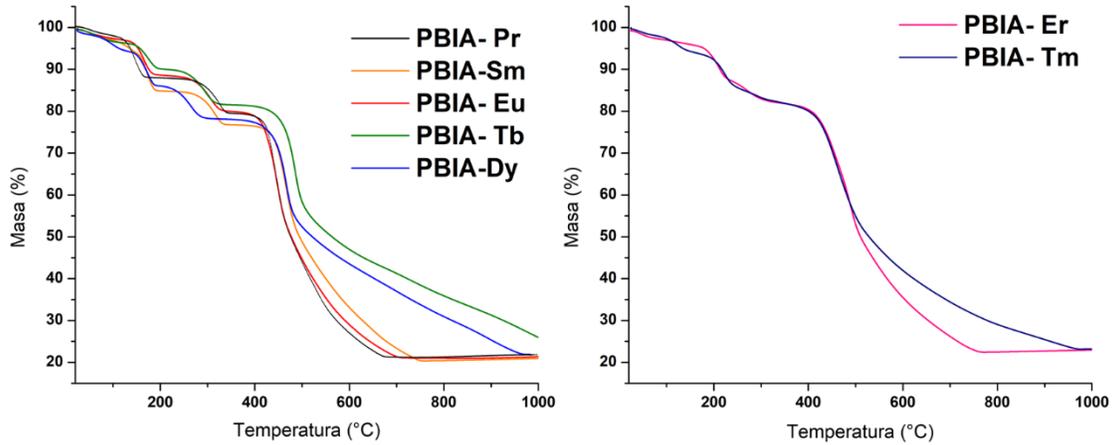


Figura 40. Termogramas de la familia PBIa-TR

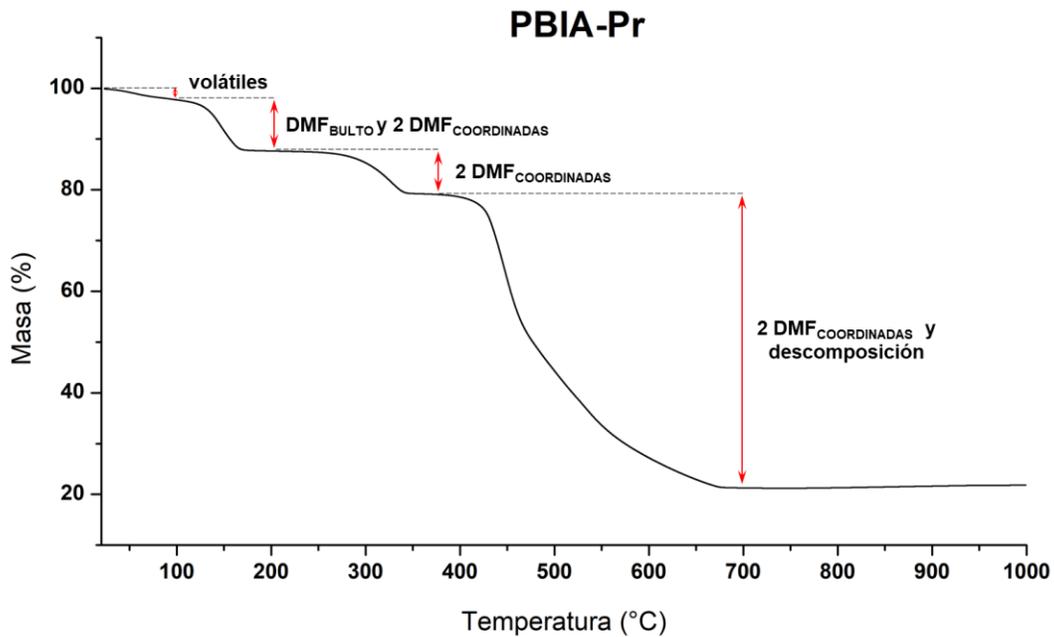


Figura 41. Termograma de PBIa-Pr con detalle de los procesos

Materiales activados (PBIa-TR_{ACT})

Los cinco materiales activados se analizaron bajo las mismas condiciones, en atmósfera de N₂ en un rango de 20 a 995 °C a 10 °C·min⁻¹. Los principales resultados están resumidos en la Tabla 4. Los termogramas de todos los materiales exhiben tres etapas. El comportamiento de los compuestos activados de Pr, Eu y Tb es similar, pues muestran las tres etapas bien definidas. Mientras que en el caso de los materiales activados de Er

y Tm, su perfil de pérdidas de masa es casi continuo y son muy similares entre ellos, con ligeras diferencias respecto a los tres primeros como se puede observar en la Figura 42 (los termogramas de la familia **PBIA-TR_{ACT}** se muestran individualmente en el anexo).

La primera etapa de 20 a aprox. 185 °C es atribuida a la desorción de agua que el material captó cuando estuvo expuesto al medio ambiente después del proceso de activación. Las pérdidas de peso son 2.22 (Pr), 1.25 (Eu), 1.57 (Tb), 2.97 (Er), y 3.23 (Tm) %, mostrando que los materiales de Er y Tm captaron una mayor cantidad de agua en comparación a los primeros tres. La segunda etapa es atribuida a la desorción de las moléculas de DMF y ocurre en un rango aproximado de 185 a 365 °C. Las pérdidas de peso resultaron ser 9.15 (Pr), 9.01 (Eu), 8.15 (Tb), 3.55 (Er), y 3.6 (Tm) %, correspondiendo cada una a aprox. dos moléculas de DMF en los casos de Pr, Eu y Tb, mientras que, en los casos de Er y Tm, los porcentajes corresponden a menos de una molécula de DMF. Esto puede explicarse por el hecho de que las etapas de desorción de DMF en estos dos materiales están muy juntas, por lo que en el proceso de activación probablemente se desorbieron algunas de las moléculas de DMF que corresponden a esta etapa.

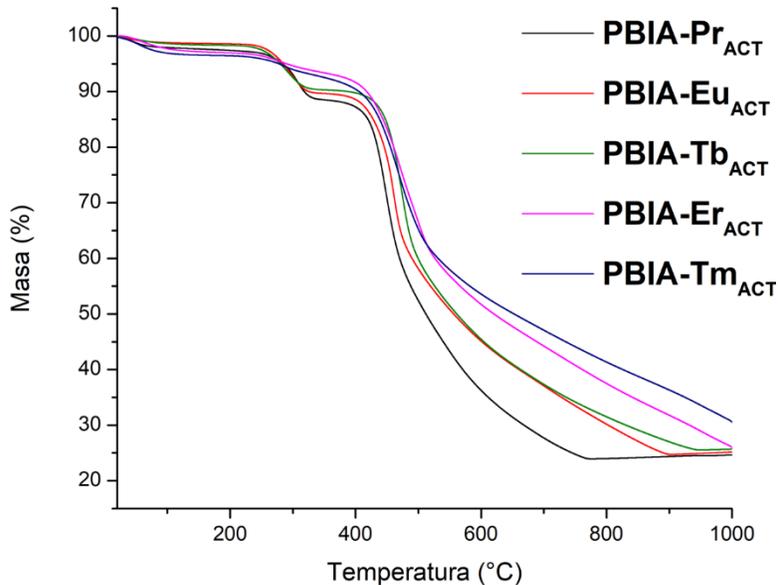


Figura 42. Termogramas de la familia **PBIA-TR_{ACT}**

La última etapa ocurre en un rango aproximado de 365 a 995 °C y es atribuido a la desorción de las últimas moléculas de DMF en el material, así como a su descomposición, donde las pérdidas son 63.84 (Pr), 64.47 (Eu), 64.56 (Tb), 67.13 (Er) y 61.86 (Tm) %.

Para **PBIA-Pr_{ACT}**, **PBIA-Eu_{ACT}**, **PBIA-Tb_{ACT}** la etapa de descomposición se observa de 400 a 770 °C para Pr, de 400 a 900 °C para Eu y de 400 a 940 °C para Tb. En el caso de los materiales **PBIA-Er_{ACT}** y **PBIA-Tm_{ACT}**, la descomposición comienza aprox. en 400 °C y persiste hasta 995 °C sin que llegue a observarse una meseta. Los remanentes se atribuyen a los óxidos de cada metal (Pr_2O_3 , Eu_2O_3 , Tb_2O_3 , Er_2O_3 y Tm_2O_3) y son de 24.63 (Pr), 25.17 (Eu), 25.68 (Tb), 26.35 (Er), y 31.08 (Tm) % respectivamente.

En la Figura 43 se muestran los termogramas **PBIA-Pr** y **PBIA-Pr_{ACT}** donde claramente se observan las etapas en las que se liberan las moléculas de DMF, y en donde el material activado no muestra uno de los procesos de desorción de DMF, lo que indica que el procedimiento de activación propuesto dio el resultado esperado. El resto de los materiales presenta un comportamiento similar (en el anexo se muestran las comparaciones de los termogramas de los demás materiales).

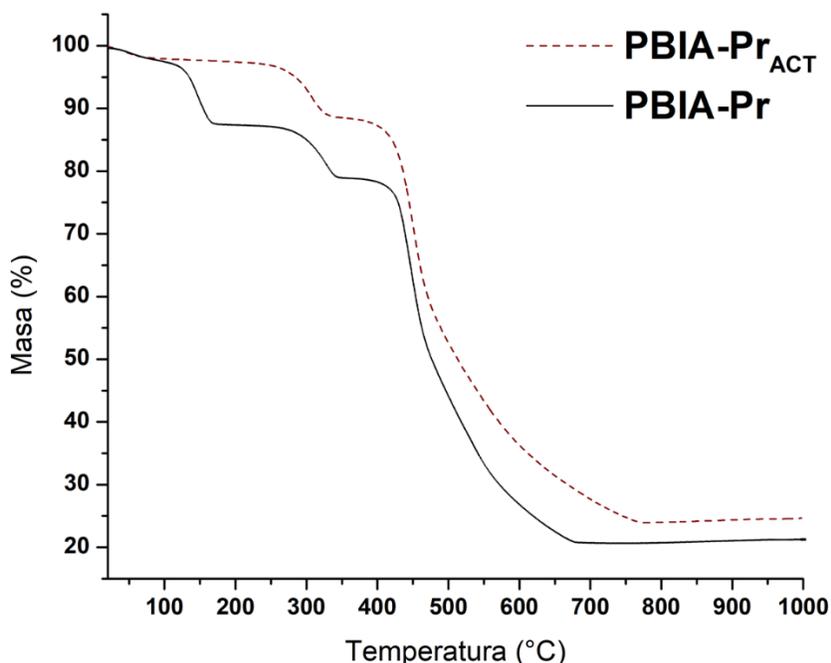


Figura 43. Comparación de termogramas de PBIA-Pr y PBIA-Pr_{ACT}

Luego de los procesos de desorción de volátiles y DMF en las redes metal orgánicas, se observa que son estables hasta temperaturas cercanas a los 400 °C. Tomando en cuenta que la estabilidad térmica de las redes metal orgánicas se encuentra típicamente en un rango aproximado de 150 a 500 °C¹¹⁸, es posible decir que esta familia de materiales posee una buena estabilidad térmica.

Análisis termogravimétrico de los compuestos PBIA-TR_{ACT}				
Compuesto	Rango (°C)	Pico en derivada (°C)	Pérdida de peso (%)	Proceso
PBIA-Pr_{ACT}	20-161	46	2.22	Volátiles
	161-355	308	9.15	DMF _{COORDINADAS}
	355-995	449	63.84	DMF _{COORDINADAS} y descomposición
PBIA-Eu_{ACT}	20-167	40	1.25	Volátiles
	167-354	295	9.01	DMF _{COORDINADAS}
	354-995	460	64.47	DMF _{COORDINADAS} y descomposición
PBIA-Tb_{ACT}	20-165	49	1.57	Volátiles
	165-365	290	8.15	DMF _{COORDINADAS}
	365-995	475	64.56	DMF _{COORD} y descomposición
PBIA-Er_{ACT}	20-187	59	2.97	Volátiles
	187-345	280	3.55	DMF _{COORDINADAS}
	345-995	486**	67.13	DMF _{COORDINADAS} y descomposición
PBIA-Tm_{ACT}	20-168	56	3.23	Volátiles
	168-336	287	3.60	DMF _{COORDINADAS}
	336-995	469	61.86	DMF _{COORDINADAS} y descomposición

** En la curva de la derivada se observaron dos picos muy cercanos. Esta cantidad es el promedio entre esos dos valores.

Tabla 4. Datos del análisis termogravimétrico en familia PBIA-TR_{ACT}

4.3.7 Microscopía electrónica de barrido

Se analizaron muestras de los lotes de reacción para la obtención de cristales adecuados para SCXRD, con el objetivo de observar la morfología de los cristales obtenidos.

En las micrografías de los materiales se observa que en todos los casos se trata de muestras cristalinas y es posible apreciar cristales de formas prismáticas triangulares o rectangulares con esquinas truncadas, que en general presentan bordes y caras bien definidas.

PBIA-Pr

En la Figura 44 se observan los resultados correspondientes a **PBIA-Pr**; se muestra una micrografía a 400 aumentos en a), y es posible observar cristales con tamaños en un rango de 100 a 200 μm de largo, en forma de bloque con las esquinas truncadas, con

bordes bien definidos, que están más elongados en una dirección. En este caso se observó que esta elongación está relacionada con el plano [1 0 1] que en el PXRD corresponde al pico que se encuentra a 11.44° y es más grande de lo esperado tomando en cuenta el difractograma calculado por lo que se trata de crecimiento preferencial en este plano. En b) se muestra otro campo, con cristales con características similares a las de la imagen a). Finalmente, en la imagen del inciso c) con 1000 aumentos, se observa un cristal aislado con forma de bloque rectangular y bordes regulares.

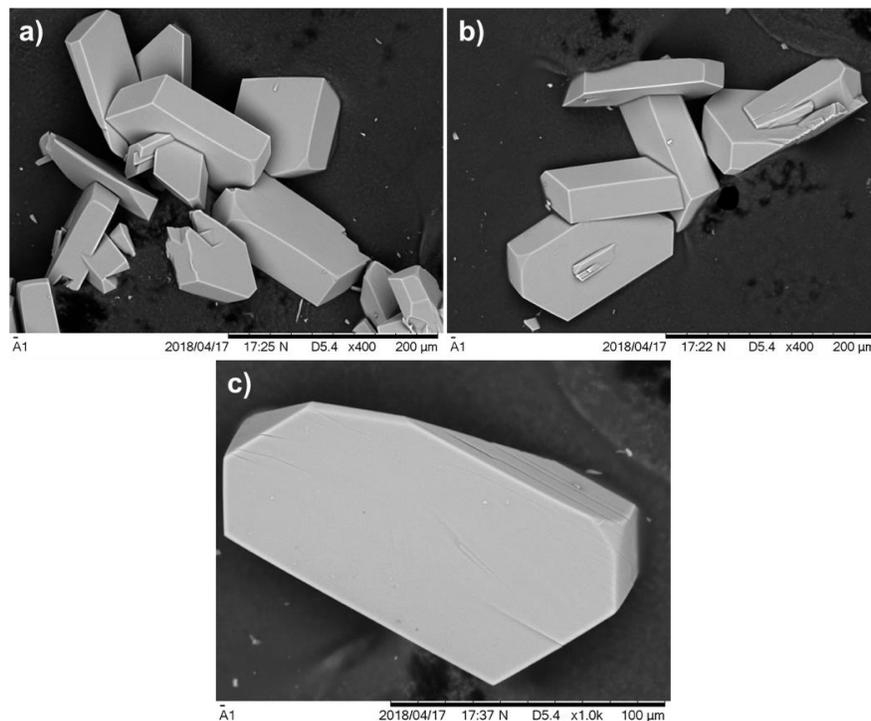


Figura 44. Micrografías de PBIA-Pr; a) a 400 aumentos, b) a 400 aumentos y c) a 1000 aumentos

PBIA-Eu

En la Figura 45 se muestran las micrografías del material **PBIA-Eu**, en a) se presenta una micrografía a 250 aumentos, donde se observan cristales aglomerados con morfologías romboides o hexagonales de diferentes tamaños. En b) se observa el mismo material en diferente campo, con 500 aumentos donde es posible observar un cristal aislado con morfología parecida a la de una pirámide trapezoidal truncada. En la micrografía c) con 200 aumentos es posible observar la aglomeración de cristales de diferentes tamaños, pero claramente más grandes que los de **PBIA-Pr**, que tienen tamaños entre 100 y 300 μm de largo. En estos cristales se puede observar que hay dos

direcciones de crecimiento preferencial, de tal manera que los microobjetos poseen caras más grandes en comparación a los otros materiales. Se pueden observar cristales que poseen formas parecidas a pirámides truncadas de base hexagonal.

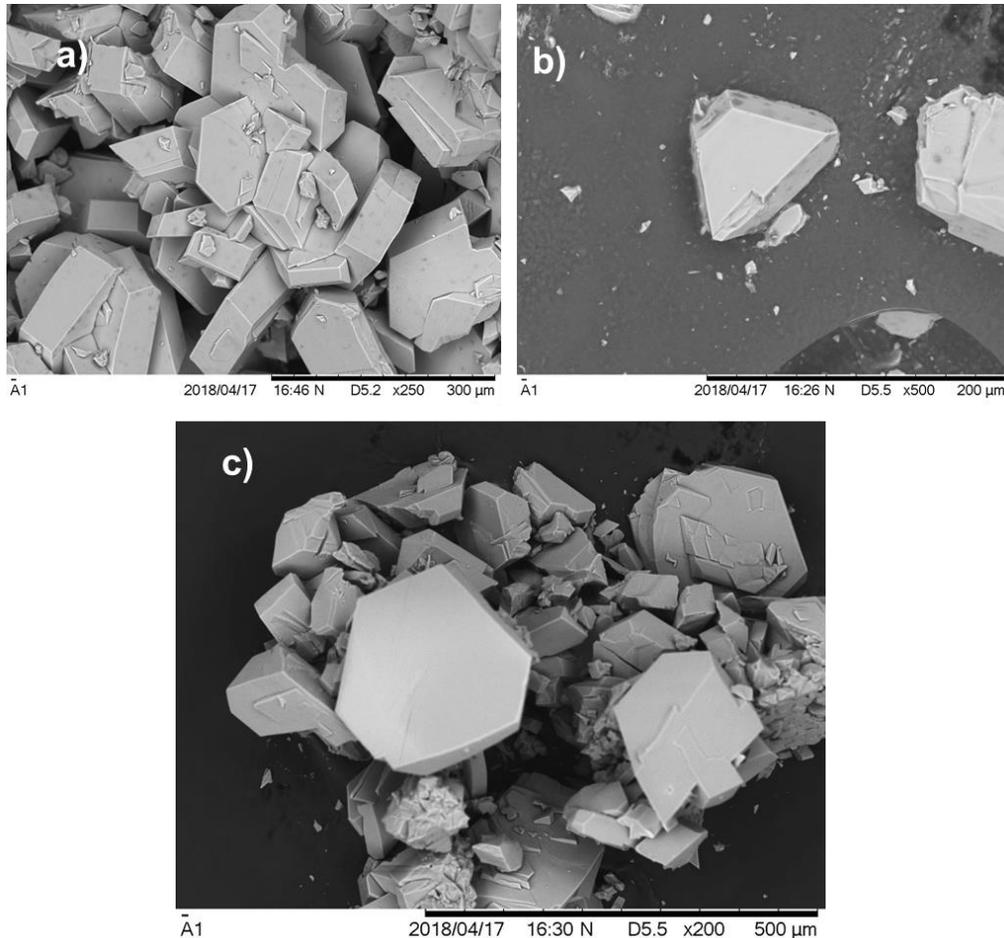


Figura 45. Micrografías de PBIAEu; a) a 250 aumentos, b) a 500 aumentos y c) a 200 aumentos

PBIA-Tb

En la Figura 46 se muestran micrografías del material **PBIA-Tb**. En a) se muestra la micrografía con 800 aumentos en la que se puede observar un conjunto de cristales, con tamaños entre 30 y 100 μm de largo, donde sobresale uno en forma de bloque rectangular. El inciso b) muestra la micrografía de 800 aumentos, donde es posible observar un conjunto de cristales con bordes regulares y caras bien definidas. En este caso los prismas presentan formas más planas en comparación a los otros cristales, de acuerdo con las proporciones de sus aristas, pues muestran también caras de mayor tamaño.

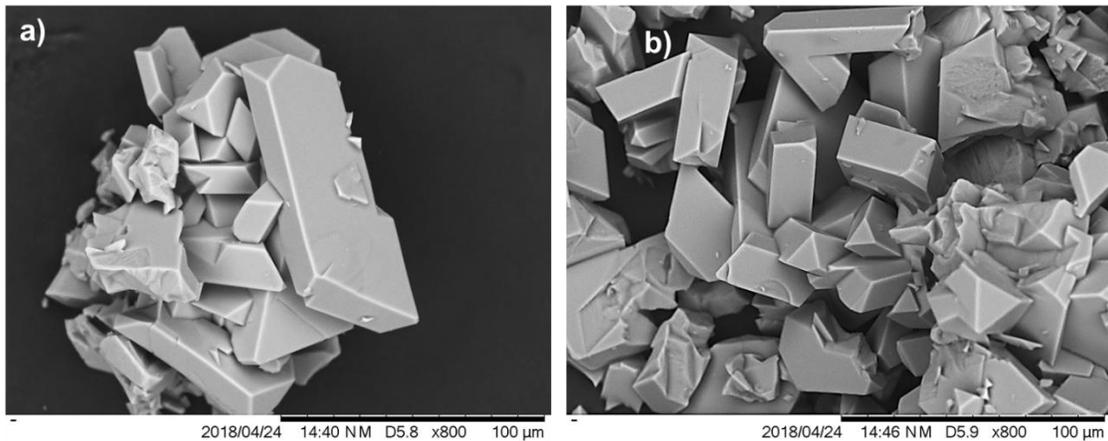


Figura 46. Micrografías de PBIA-Tb en distintos campos; a) a 800 aumentos, b) a 800 aumentos

PBIA-Er

En la Figura 47 se muestran micrografías del material **PBIA-Er** en distintos campos. En a) la micrografía con 600 aumentos muestra un cristal aislado en forma de bloque con bordes bien definidos. En b) se muestra otro campo, en el que de igual manera se observa otro cristal aislado, en forma de bloque hexagonal, con bordes definidos. También en la esquina inferior derecha, es posible observar pequeños cristales aglomerados, con morfología distinta. En el caso de estos cristales, al parecer hay dos direcciones de crecimiento preferencial, pues presenta caras grandes de 300 µm de largo y 130 µm de ancho aprox., parecidas a las encontradas en **PBIA-Eu**.

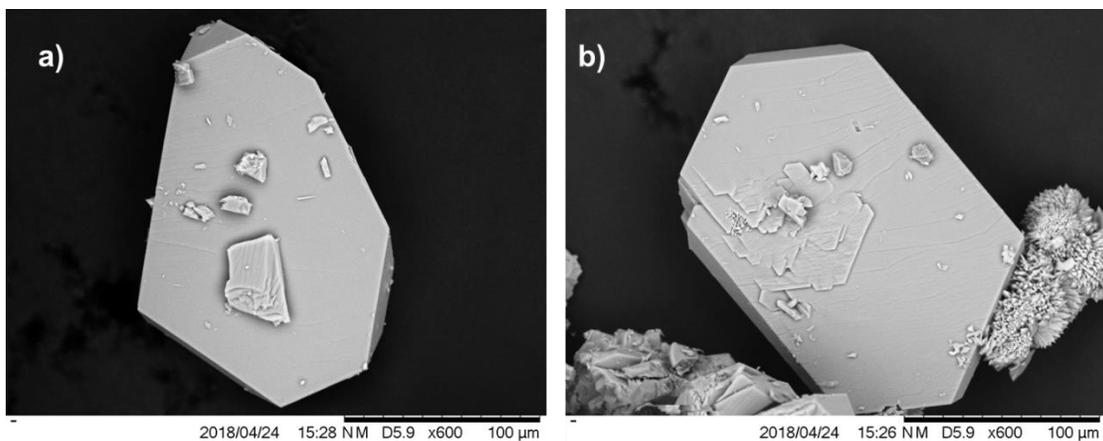


Figura 47. Micrografías de PBIA-Er en distintos campos; a) a 600 aumentos, b) a 600 aumentos

PBIA-Tm

De este material fue complicado obtener buenas micrografías, ya que los cristales se encontraron muy aglomerados, por lo que no fue posible obtener una micrografía de un cristal aislado. Sin embargo, en la Figura 48 es posible observar cristales con bordes regulares, algunos en forma de bloques rectangulares y de pirámides truncadas de base hexagonal muy similares a los obtenidos en **PBIA-Pr** y **PBIA-Eu**. Sin embargo, es evidente que en este caso los cristales obtenidos presentan menor tamaño en comparación al resto, así como una mayor dispersión de tamaños. En la micrografía, el cristal más grande es de aproximadamente 150 μm , con forma hexagonal. Los cristales más pequeños tienen dimensiones aproximadas de 30 μm . Se puede observar también que se formaron muchos centros de nucleación, lo que propició el crecimiento de cristales fusionados o aglomerados.



Figura 48. Micrografías de PBIA-Tm a 250 aumentos

A pesar de que los materiales son isoestructurales, y las condiciones de reacción fueron análogas, es evidente que al emplear diferentes metales se obtuvieron cristales con diferentes morfologías y tamaños, por lo tanto, esto resulta en la modulación de la

microestructura. Los materiales son isoestructurales, pero hay ligeras diferencias en el tamaño de los átomos de lantánidos, lo que deriva en pequeñas diferencias en las longitudes y ángulos de enlaces, desencadenando estas diferencias a su vez en variación de morfologías y tamaños de los cristales. Los cristales de **PBIA-Eu** y **PBIA-Er** resultaron ser los más grandes, alcanzando dimensiones aproximadas de 300 μm . El sistema con los cristales más pequeños fue el de **PBIA-Tm**, con dimensiones aproximadas de 30 μm .

4.3.8 Fotoluminiscencia

Se obtuvieron espectros de excitación y emisión, así como curvas de decaimiento de luminiscencia para los compuestos **PBIA-Eu**, **PBIA-Eu_{ACT}**, **PBIA-Tb** y **PBIA-Tb_{ACT}** en forma de polvo a temperatura ambiente.

El espectro de excitación de los compuestos de Eu se obtuvo al monitorear la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ a 617 nm para el compuesto **PBIA-Eu** y a 621 nm para el compuesto **PBIA-Eu_{ACT}** (ver Figura 49). El espectro de excitación de **PBIA-Eu** muestra una banda ancha y de poca intensidad en la zona de longitudes de onda más cortas, que se atribuye a la transición $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ del ligante **PBIA**. En el espectro de excitación de **PBIA-Eu_{ACT}**, la banda atribuida a la transición del ligante es incluso más débil. En ambos espectros de excitación, las bandas finas corresponden a las transiciones $f-f$ que son mucho más intensas que las correspondientes al ligante.

Para el compuesto **PBIA-Eu**, estas bandas se observan a 384 ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_{2-6}$), 394 ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$), 415 ($^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_3$), 464 ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$), 525 ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$) y 535 nm ($^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$). En el caso del compuesto **PBIA-Eu_{ACT}**, las bandas se encuentran a 384 ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_{2-6}$), 393 ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$), 415 ($^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_3$), 465 ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$), 525 ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$) y 534 nm ($^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$)¹¹⁹⁻¹²². En ambos casos se observa de manera clara que la contribución del ligante es despreciable. Esto es indicio de que la sensibilización de la luminiscencia de estos compuestos resulta ineficiente cuando la excitación se realiza a través del ligante, en cambio, el proceso de excitación es más eficiente cuando se realiza de manera directa en el ion Eu^{3+} ^{119, 123}.

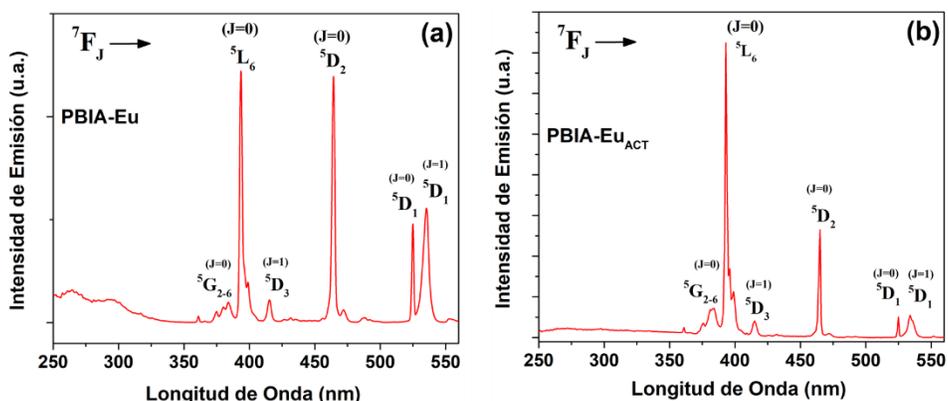


Figura 49. Espectros de excitación de los compuestos de Eu, monitoreado la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. a) PBIa-Eu ($\lambda_{\text{emisión}} = 617$ nm) y b) PBIa-Eu_{ACT} ($\lambda_{\text{emisión}} = 621$ nm)

El mecanismo de excitación de los compuestos de Tb es diferente. Los espectros de excitación se obtuvieron al monitorear la transición ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ a 543 nm para el compuesto **PBIa-Tb** y a 542 nm para el compuesto **PBIa-Tb_{ACT}** (ver Figura 50). En ambos casos, las bandas anchas que se observan debajo de los 300 nm se atribuyen a las transiciones del ligante. Dichas bandas son más intensas que las que corresponden a las transiciones *f-f* del ion Tb^{3+} , que son muy débiles en el espectro de excitación de **PBIa-Tb**. Dichas bandas se observan a 369 (${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{10}$) y 377 (${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6$; ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$) nm y corresponden a las transiciones que provienen del estado basal 7F_6 . El espectro de excitación de **PBIa-Tb_{ACT}** muestra también bandas que provienen del estado basal 7F_6 y son más intensas que en el compuesto **PBIa-Tb**. Estas bandas se observan a 351 (${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_9$), 358 (${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_5$; ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_2$), 371 (${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{10}$) y 377 nm (${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6$; ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$)^{120, 123-125}.

A diferencia de los compuestos de Eu, la excitación a través del ligante en los compuestos de Tb es más eficiente, aunque el compuesto **PBIa-Tb_{ACT}** también puede ser excitado directamente en el ion Tb^{3+} de acuerdo con lo observado en su espectro de excitación.

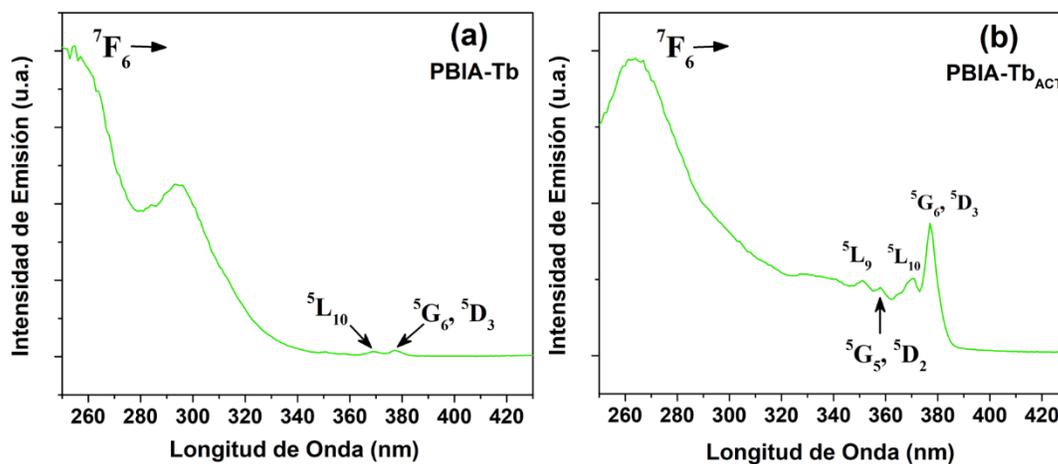


Figura 50. Espectros de excitación de los compuestos de Tb, monitoreando la transición ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$. a) PBIA-Tb ($\lambda_{\text{emisión}} = 543$ nm) y PBIA-Tb_{ACT} ($\lambda_{\text{emisión}} = 542$ nm)

Los compuestos **PBIA-Eu**, **PBIA-Eu_{ACT}**, **PBIA-Tb** y **PBIA-Tb_{ACT}** mostraron las emisiones características de sus iones correspondientes. Los espectros de emisión de **PBIA-Eu** y **PBIA-Eu_{ACT}** (ver Figura 51) se obtuvieron al excitar con una longitud de onda correspondiente a la transición ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ de 394 y 393 nm, respectivamente.

Las bandas en el espectro de emisión del compuesto **PBIA-Eu** se observaron a 579, 593, 617, 652 y 701 nm, que corresponden a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$). En el caso del compuesto **PBIA-Eu_{ACT}**, las bandas se observaron a 583, 592, 621, 651 y 700 nm que corresponden a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) del ion Eu^{3+} ¹²⁶.

La transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ resultó la más intensa, lo que sugiere que en las estructuras, tanto de **PBIA-Eu_{ACT}** como de **PBIA-Eu_{ACT}** el ion Eu^{3+} está localizado en un sitio con baja simetría ^{36, 127, 128}, que es incluso más baja para **PBIA-Eu_{ACT}**, lo cual es corroborado en el análisis de SCXRD que muestra una geometría de coordinación TPRS-9.

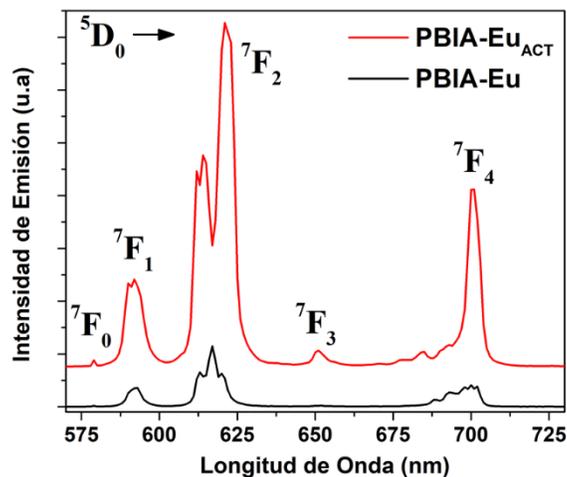


Figura 51. Espectro de emisión de PBIA-Eu ($\lambda_{exc} = 394$ nm) y PBIA-Eu_{ACT} ($\lambda_{exc} = 393$ nm)

Los espectros de emisión de los compuestos **PBIA-Tb** y **PBIA-Tb_{ACT}** fueron obtenidos excitando directamente en el ion Tb³⁺ (377 nm), y también excitando a través del ligante a 260/265 nm (ver Figura 52). Las bandas de emisión características se observaron en todos los casos a 490, 543, 587 y 620 nm que corresponden a las transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$) del ion Tb³⁺¹²⁹.

Se advierte el aumento de la intensidad para los espectros de emisión de los compuestos activados, en comparación con los espectros de emisión de los inactivados, tanto para los compuestos de Eu como los de Tb. Los factores de aumento de la intensidad de emisión para los compuestos de Eu y Tb son 6.7 y 30.6, respectivamente (cuando la excitación se hace directamente en el ion). Esto se puede explicar por el hecho bien conocido de que la presencia de moléculas de disolvente coordinadas hacia los lantánidos afecta la emisión de estos iones^{130, 131}. Por lo tanto, la disminución de las moléculas coordinadas de DMF hacia los lantánidos debería ser un factor importante que cause este aumento en la intensidad de la emisión de fluorescencia.

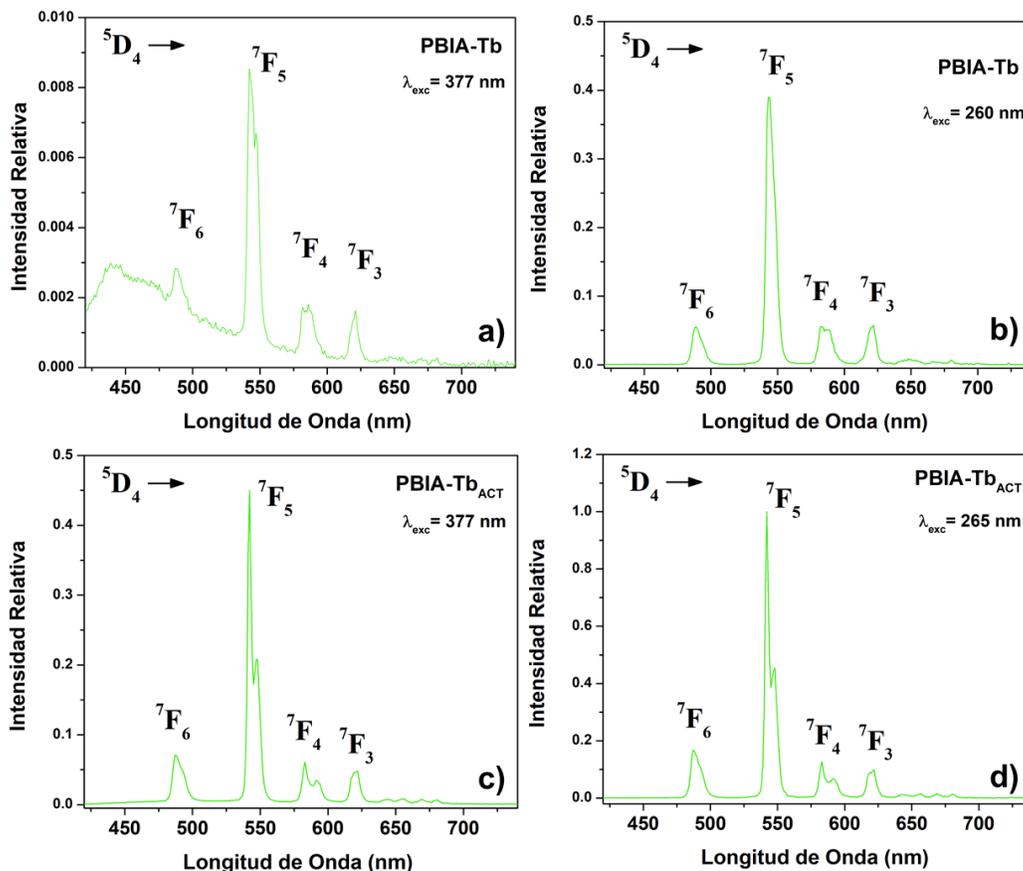


Figura 52. Espectros de emision normalizados de PBIa-Tb a) $\lambda_{exc}=377_{Tb^{3+}}$, b) 260_{PBIa} nm) y PBIa-Tb_{ACT} c) $\lambda_{exc}=377_{Tb^{3+}}$, d) 265_{PBIa} nm. La normalización se hizo respecto a d), es importante observar el eje de la intensidad de emisión de cada figura.

Con el objetivo de tener más evidencia acerca de los procesos involucrados en el aumento de la intensidad de emisión causado por la activación de los compuestos de Eu y Tb, se llevaron a cabo mediciones de tiempos de vida para obtener las curvas de decaimiento de luminiscencia. Esta información se muestra en la Figura 53a para **PBIa-Eu** y **PBIa-Eu_{ACT}**, en la Figura 53b para **PBIa-Tb** y en la Figura 53c para **PBIa-Tb_{ACT}**, en las que se observan distintos comportamientos para los compuestos de Eu y Tb que a continuación se discuten.

Mientras que no se observan cambios significativos en la dinámica de excitación de los compuestos de Eu (Figura 53a y Tabla 5), con tiempos de vida promedio ($\tau[\mu s]$) de 1395.8 (**PBIa-Eu_{ACT}**) y 1517.4 (**PBIa-Eu**), en el caso de Tb, se observa una diferencia importante (Figura 53b y Figura 53c, y Tabla 5), con tiempos de vida promedio ($\tau[\mu s]$) de 728.7

(**PBIA-Tb_{ACT}**) y 271.6 (**PBIA-Tb**) cuando los compuestos se excitan directamente en el metal ($\lambda_{exc} = 377$ nm). Y con tiempos de vida media ($\tau[\mu s]$) de 645.1 (**PBIA-Tb_{ACT}**) y 842.4 (**PBIA-Tb**) cuando son excitados a través del ligante ($\lambda_{exc} = 265/260$ nm). Evidenciando un cambio de tendencia claro o cruzado en función de la longitud de onda de excitación, siendo el proceso de desexcitación más largo en **PBIA-Tb** cuando se irradia directamente en el ligante. Mientras que el proceso más largo para **PBIA-Tb_{ACT}** es cuando se irradia directamente al Tb³⁺. Una explicación plausible a este comportamiento es que cuando más moléculas de DMF están coordinadas hacia el Tb, es decir, cuando el material no ha sido activado, se observan diferencias en los tiempos de vida dependiendo de la longitud de onda de excitación utilizada, lo que es indicio de que el proceso de excitación es diferente. Lo cual era de esperarse, ya que al excitar con longitud de onda de 377 o 260 nm, la vía de excitación es directa en el metal, o a través del ligante, respectivamente, por lo que esta diferencia en la ruta de transferencia de energía tiene efecto en el tiempo de vida del proceso de emisión. Cuando se excita directamente en el metal, a 377 nm, la vida media ($\tau[\mu s]$) es de 271.6, probablemente a causa de procesos no radiativos como son los movimientos rotacionales y vibracionales de las moléculas de DMF coordinadas en el átomo de Tb. En cambio, cuando se excita a 260 nm, el tiempo de vida media es mayor ($\tau = 842.4 \mu s$), dado que en este caso el proceso de transferencia de energía a través del ligante es muy eficiente, comparado a la ineficiencia de la excitación directa en el metal, como se mostró anteriormente en el espectro de excitación.

Compuesto	λ_{exc} (PBIA) [nm]	$\tau[\mu s]$	λ_{exc} (Ln ³⁺) [nm]	$\tau[\mu s]$
PBIA-Eu	---	---	393	1517.4
PBIA-Eu_{ACT}	---	---	394	1395.8
PBIA-Tb	260	842.4	377	271.6
PBIA-Tb_{ACT}	265	645.1	377	728.7

(---) no determinado.

Tabla 5. Tiempos de vida media en función de la λ_{exc} en PBIA-TR y PBIA-TR_{ACT}

Este contraste, en las curvas de decaimiento de luminiscencia entre los compuestos de Eu y Tb, evidencia que operan diferentes mecanismos en el aumento de la intensidad de

emisión para los compuestos activados correspondientes. Cuando el compuesto **PBIA-Tb_{ACT}** es excitado directamente en el ion, el incremento en el tiempo de vida media, respecto al inactivado, indica que la disminución de las moléculas de DMF coordinadas da lugar a una reducción en los procesos no radiativos, causando un aumento en la intensidad de la emisión.

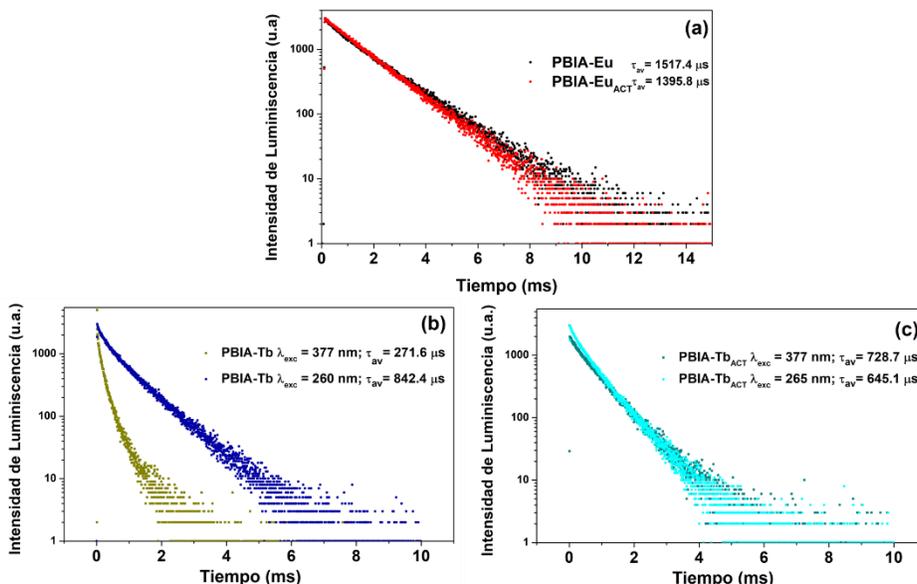


Figura 53. Curvas de decaimiento de luminiscencia de a) **PBIA-Eu** (●: $\lambda_{exc} = 393$, $\lambda_{em} = 621$ nm), y **PBIA-Eu_{ACT}** (●: $\lambda_{exc} = 394$, $\lambda_{em} = 617$ nm); b) **PBIA-Tb** (●: $\lambda_{exc} = 377$, $\lambda_{em} = 543$ nm; ●: $\lambda_{exc} = 260$, $\lambda_{em} = 543$ nm); y c) **PBIA-Tb_{ACT}** (●: $\lambda_{exc} = 265$, $\lambda_{em} = 542$ nm; ●: $\lambda_{exc} = 377$, $\lambda_{em} = 542$ nm).

En el caso de los compuestos de Eu, la pequeña diferencia entre los valores de los tiempos de vida promedio sugiere que los procesos no radiativos no tienen un papel decisivo en la modificación de la intensidad de luminiscencia, como en el caso de los compuestos de Tb. Esto se puede explicar con base en la simetría del sitio que ocupa el ion Eu^{3+} en la estructura del material. La proporción de asimetría (A_R), definida como el cociente entre la intensidad de emisión integrada de la transición de dipolo eléctrico $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ y la de la transición de dipolo magnético $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, da información acerca de los cambios en los entornos y ambiente alrededor del ion Eu^{3+} ¹³². Dicho valor fue calculado para **PBIA-Eu** y **PBIA-Eu_{ACT}**, siendo 3.86 y 5.36, respectivamente. El incremento de 39% en el valor de A_R de **PBIA-Eu_{ACT}** respecto a **PBIA-Eu**, es compatible con el hecho de que el ion Eu^{3+} ocupa un sitio de menor simetría en el compuesto activado, respecto al material inactivado. Este cambio en la simetría del sitio de ocupación

del ion Eu^{3+} ocurrió a causa del reordenamiento (evidenciado por el cambio de fase observado por PXRD) del material que sucedió en el proceso de activación. De esta manera, se infiere que este cambio en la simetría es un factor muy importante en el aumento de la intensidad de emisión del compuesto **PBIA-Eu_{ACT}**. Otro factor a tomar en cuenta es que al liberarse las moléculas de DMF, la concentración molar del ion Eu^{3+} aumenta, por lo tanto también la emisión¹³².

En cuanto a la fotoluminiscencia de los otros materiales sintetizados en este trabajo, no se observaron las emisiones características de los iones Pr, Er y Tm en el rango estudiado (200-800 nm), lo que es indicio de que este ligante no es adecuado para sensibilizar las transiciones que pueden ocurrir en ese rango. De hecho, es poco común que dichas emisiones se observen en materiales de tipo metal orgánico, y por ende los reportes son escasos. En dichos trabajos se describe que cuando es posible observar estas emisiones características, resultan de muy baja intensidad^{133, 134}.

De acuerdo con esta evidencia, en la que la emisión de los compuestos de Eu y Tb es de buena intensidad (ver Figura 54) y que ésta cambia con la interacción del disolvente en la estructura, se decidió llevar a cabo estudios empleando **PBIA-Eu_{ACT}**, y evaluar si podría tener potencial uso como un material sensor.

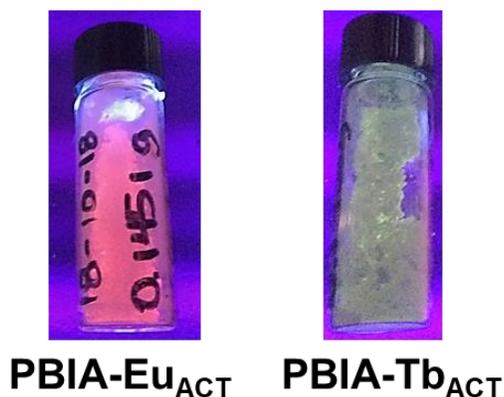


Figura 54. **PBIA-Eu_{ACT}** y **PBIA-Tb_{ACT}** irradiados con luz UV de 365 nm, donde se puede observar la emisión característica en rojo y verde respectivamente

4.4 Aplicaciones de redes metal orgánicas de lantánidos

4.4.1 Estudio de **PBIA-Eu_{ACT}** como sensor

Dado que la emisión del compuesto **PBIA-Eu_{ACT}** resultó intensa, se eligió para hacer los estudios como sensor molecular; tomando como base la intensidad de emisión de la banda correspondiente a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Se ha reportado que las LMOFs pueden exhibir cambios en la intensidad de emisión en función de su interacción con diversas especies químicas. Tal como se observó en el caso de **PBIA-Eu** que al retirar moléculas coordinadas de DMF aumentó su intensidad de emisión. La naturaleza π -deficiente en el centro del ligante, así como la posibilidad de crear sitios metálicos insaturados después del proceso de activación del material, hacen atractivas a estas redes metal orgánicas como potenciales sensores de moléculas y de iones.

4.4.2 Elección del disolvente de dispersión

Debido a que se trata de un material insoluble, se realizó un estudio de la intensidad de emisión de dispersiones de $5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ del compuesto **PBIA-Eu_{ACT}** en diferentes disolventes, tanto polares (próticos y apróticos) como apolares. Se eligieron: CH_3CN , MeOH , EtOH , CHCl_3 , CHCl_2 , DMF , DMSO , acetato de etilo, tolueno y agua. Se observó que el compuesto dispersado en CH_3CN mostró la intensidad de emisión más alta entre los disolventes evaluados. Por otro lado, la intensidad de emisión disminuyó de manera importante en el agua (ver Figura 55). En tolueno y acetato de etilo no se lograron formar dispersiones estables, cambiando la forma de los cristales, por lo que no se pudo evaluar la emisión en estos dos casos.

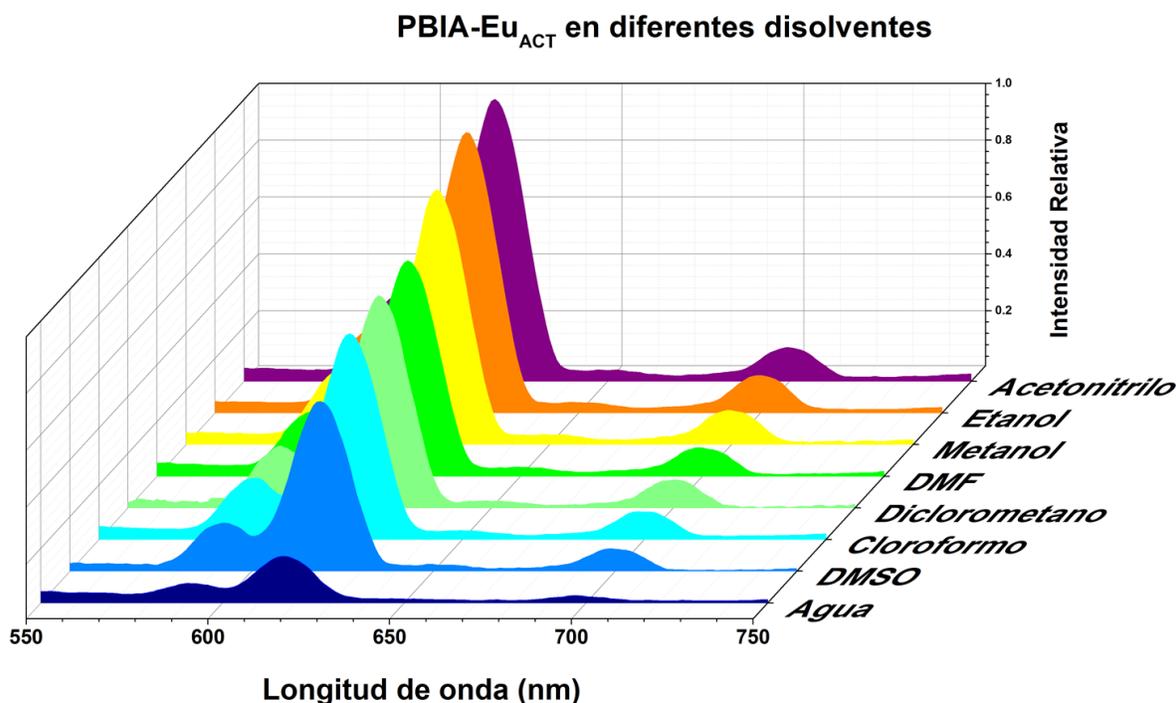


Figura 55. Apilamiento de los espectros de emisión del compuesto PBIA-Eu_{ACT} dispersado en distintos disolventes. En tolueno y acetato de etilo no se lograron preparar dispersiones estables por lo que no se pudo evaluar la emisión

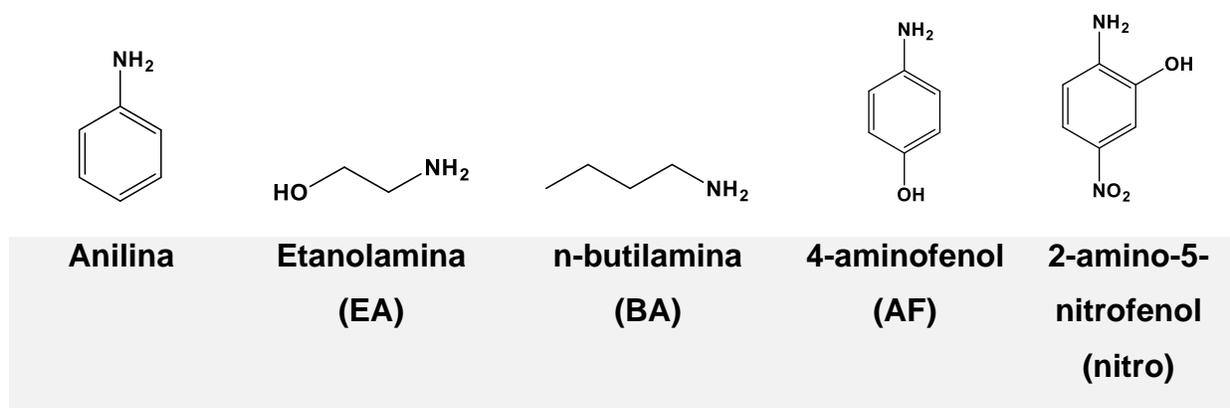
Como se puede observar, el compuesto dispersado en CH₃CN presenta una intensidad de emisión adecuada, por lo cual se eligió como el disolvente de dispersión para llevar a cabo los siguientes estudios de **PBIA-Eu_{ACT}** como sensor. El EtOH también podría haber sido un buen disolvente de dispersión, ya que se observó una intensidad de emisión similar a la obtenida en la dispersión de CH₃CN, pero por el momento no se empleó debido a la posibilidad de formación de puentes de hidrógeno y variación en las determinaciones por este tipo de interacciones en función del analito a probar/sensar.

4.4.3 Estudio de PBIA-Eu_{ACT} como sensor de moléculas

Del experimento anterior, se determinó que el CH₃CN es un disolvente adecuado como medio de dispersión, polar y aprótico, para evaluar otros analitos, por lo que se llevó a cabo la evaluación del compuesto como sensor de moléculas con grupos amino, hidroxilo y nitro (ver Esquema 8). La elección de estas moléculas se debe a que contienen grupos funcionales con pares de electrones libres, para en su caso propiciar interacciones tanto con el metal como con el fragmento electrodeficiente del **PBIA**. También se tiene la intención de evaluar si existe algún tipo de efecto que dependa de la presencia o ausencia

de anillos aromáticos en la estructura de los analitos. Se ha descrito que moléculas nitroaromáticas tienen la capacidad de provocar un apagamiento de la emisión de las redes metal orgánicas de lantánidos^{87, 135-138}. Para verificar este tipo de efecto en **PBIA-Eu_{ACT}**, se usó el 2-amino-5-nitrofenol (“nitro”), y dos moléculas de similitud estructural pero que no contienen el grupo nitro, es decir, la anilina y el aminofenol (“AF”). También se emplearon moléculas alifáticas más simples como la n-butilamina (BA) y la etanolamina (EA), para evidenciar las diferencias en la emisión al contacto de estos analitos.

Se prepararon dispersiones de 5 mg•mL⁻¹ del compuesto **PBIA-Eu_{ACT}** en CH₃CN, en presencia de las distintas moléculas del Esquema 8 en concentración de 0.01 M. Se encontró que el 2-amino-5-nitrofenol provocó el apagamiento de la emisión de la dispersión. Mientras que las demás tuvieron poco efecto en la intensidad de emisión, destacando el aminofenol con el mayor efecto de apagamiento, pero de cualquier manera es un efecto moderado (ver Figura 56).



Esquema 8. Compuestos orgánicos evaluados en la dispersión de PBIA-Eu_{ACT}

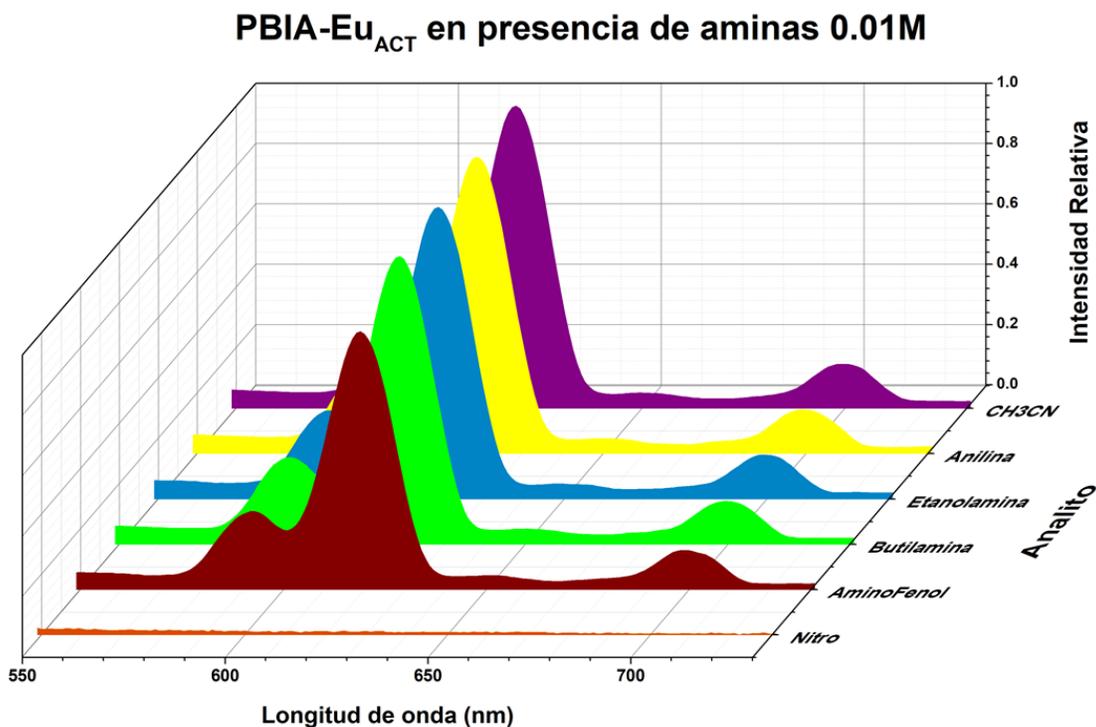


Figura 56. Espectros de emisión del compuesto dispersado en acetonitrilo, en presencia de distintas moléculas

Se calculó la eficiencia de apagamiento (QE) definida en la siguiente ecuación:

$$QE = \frac{I_0 - I}{I_0} * 100$$

QE = eficiencia de apagamiento

I_0 = Intensidad de emisión sin el analito

I = Intensidad de emisión en presencia del analito

Mientras mayor sea el valor del porcentaje de eficiencia de apagamiento, mayor es la capacidad del analito de disminuir la intensidad de emisión de fluorescencia. Es destacable la eficiencia de apagamiento del 99 % del compuesto 2-amino-5-nitrofenol (“nitro”) en una concentración de 0.01 M (ver Figura 57), esto sugiere que se podría detectar por el material de Eu.

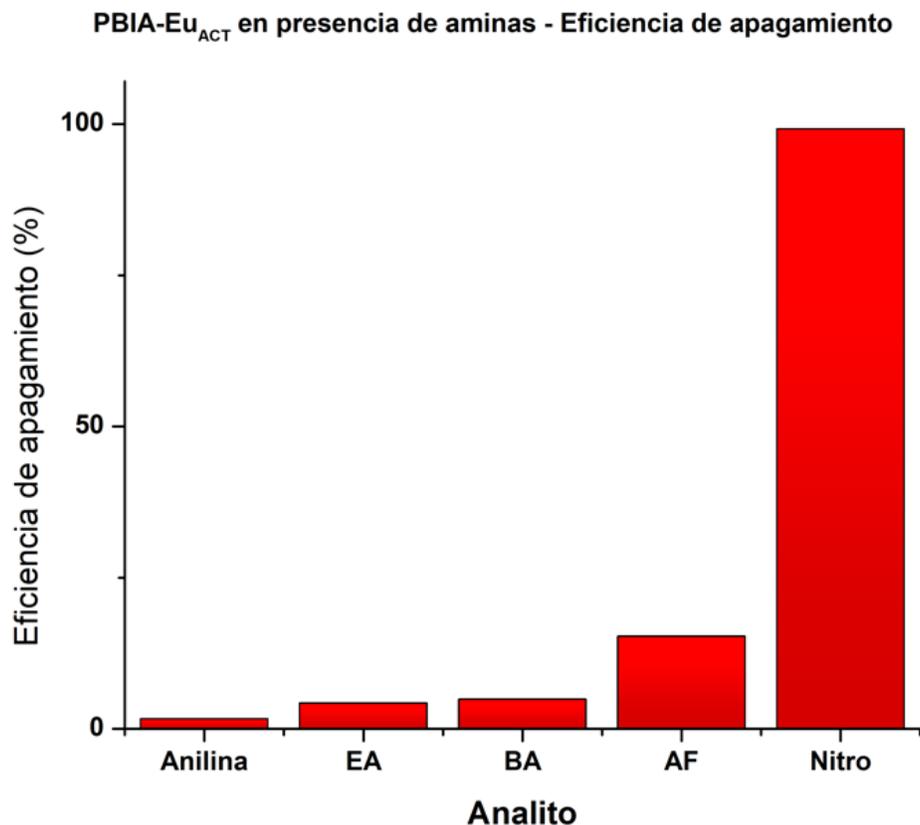


Figura 57. Eficiencia de apagamiento de las aminas en concentración 0.01 M en las dispersiones del compuesto PBIA-Eu_{ACT}

Debido al buen desempeño del 2-amino-5-nitrofenol como apagador de la luminiscencia, sería interesante evaluar el comportamiento de **PBIA-Eu_{ACT}** al interactuar con otros compuestos nitroaromáticos y determinar si existe selectividad.

4.4.4 Estudio de PBIA-Eu_{ACT} como sensor de iones

También se realizó la evaluación de **PBIA-Eu_{ACT}** dispersado en CH₃CN como sensor de iones. En particular en presencia de los iones Zn²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cu²⁺ y Fe³⁺, todos en una concentración de 0.01 M. Se observó que los iones Zn²⁺ y Ca²⁺ generan un ligero incremento de la intensidad. Y se encontró que los iones de Cu²⁺ y Fe³⁺ provocaron un apagamiento de la emisión de la dispersión, siendo el Fe³⁺ el que provocó el apagamiento casi total de la emisión; mientras que los iones restantes prácticamente no causaron un cambio en la intensidad de emisión (ver Figura 58 y Figura 59); por lo que **PBIA-Eu_{ACT}** podría usarse como un sensor de iones de Fe³⁺.

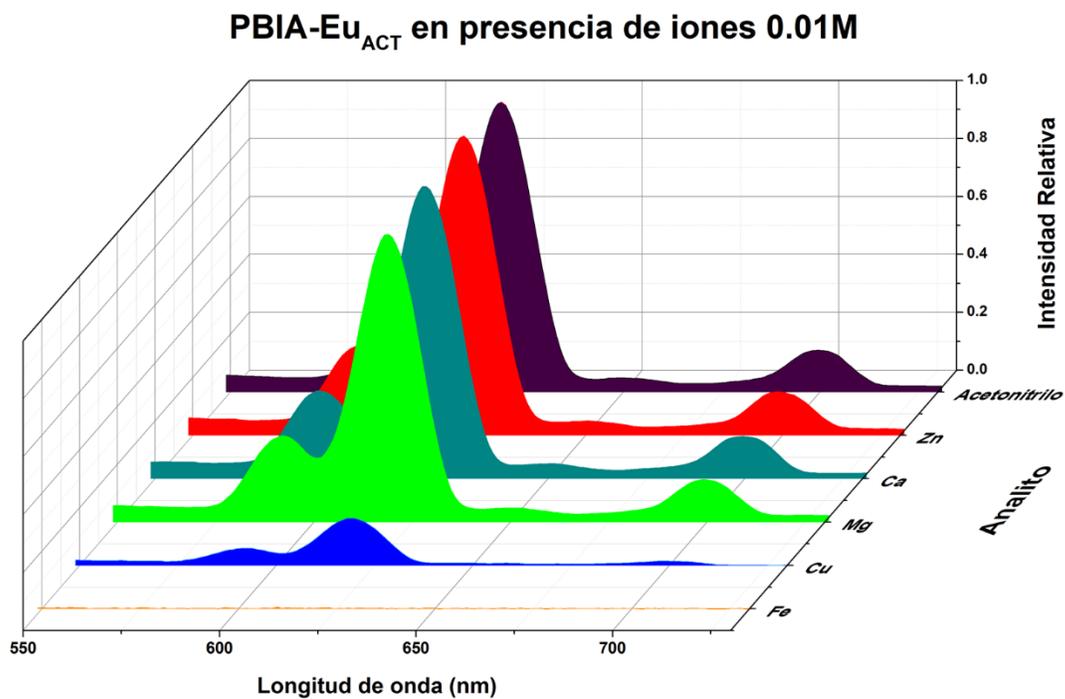


Figura 58. Espectros de emisión de PBIA-Eu_{ACT} dispersado en acetonitrilo, en presencia de distintos iones en concentración 0.01 M

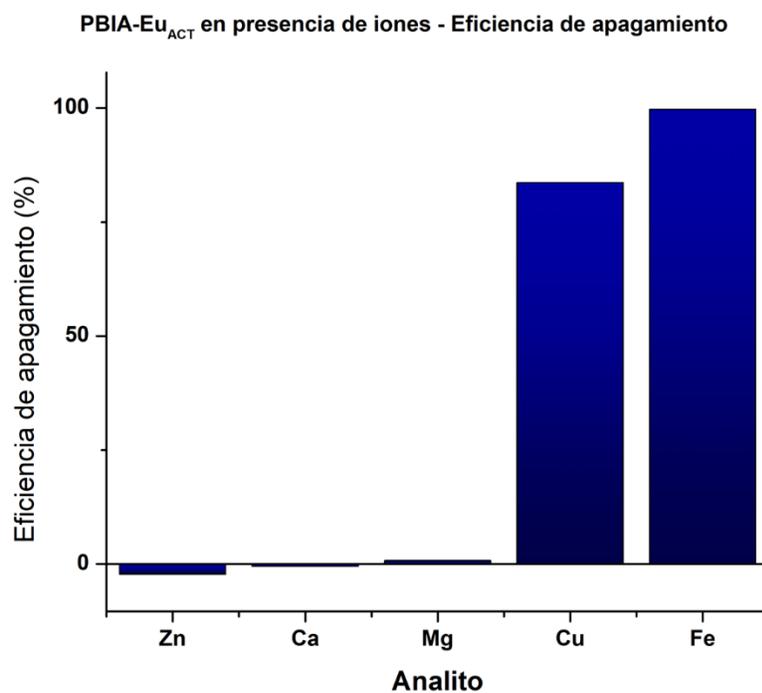


Figura 59. Eficiencia de apagamiento de los iones en concentración 0.01 M en las dispersiones del compuesto PBIA-Eu_{ACT}

Resultó de particular interés la capacidad de Fe^{3+} como agente de apagamiento, ya que obtuvo una eficiencia de apagamiento de casi el 100 % a esa concentración. Por lo que, con el fin de tratar de entender un poco más este caso, se llevó a cabo el seguimiento de la intensidad de emisión del compuesto **PBIA-Eu_{ACT}** dispersado en CH_3CN al incrementar gradualmente la cantidad de Fe^{3+} . La intensidad de emisión se midió a partir de la banda que corresponde a la transición electrónica $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, en 618 nm. Tal como se esperaba, al incrementar la cantidad de Fe^{3+} , la intensidad de emisión fue decayendo como se muestra en la Figura 60.

Titulación de Fe^{3+} 0.01 M en PBIA-Eu_{ACT} disperso en CH_3CN

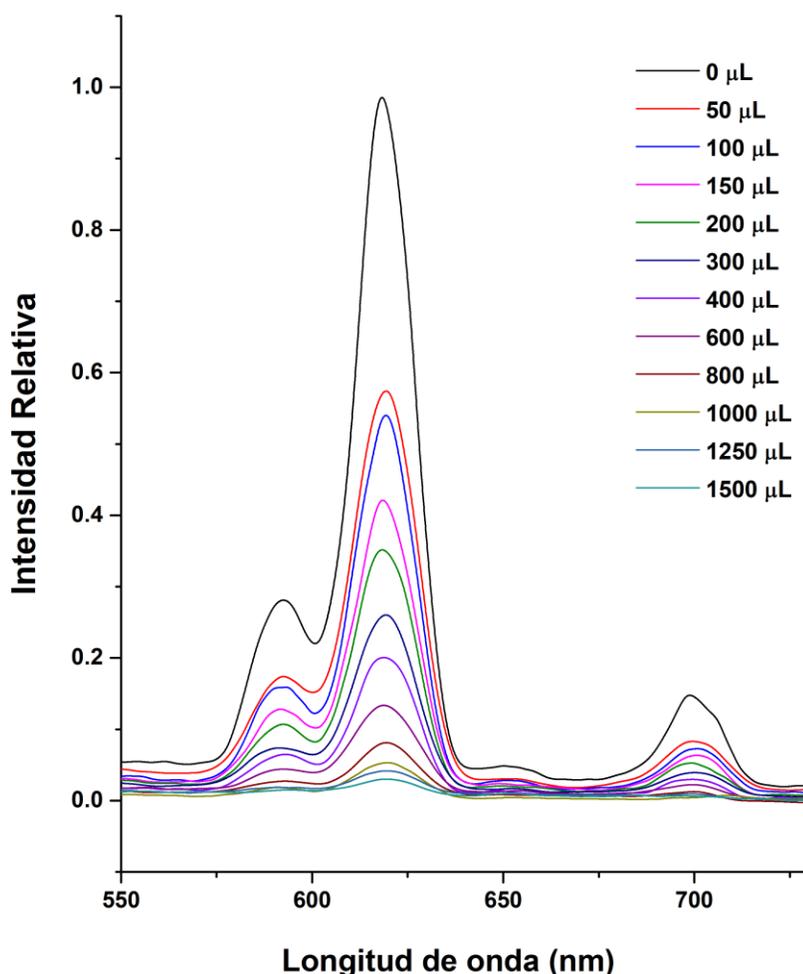


Figura 60. Incremento gradual de Fe^{3+} en PBIA-Eu_{ACT} dispersado en CH_3CN y su efecto en la intensidad de la emisión

La eficiencia del apagamiento se puede describir cuantitativamente mediante la ecuación de Stern-Volmer $I_0/I = K_{SV} \cdot [Q] + 1$

$$\frac{I_0}{I} = K_{SV} \cdot [Q] + 1$$

Donde:

I_0 = Intensidad de emisión en ausencia del apagador

I = Intensidad de emisión en la presencia del apagador

Q = concentración del apagador en M

K_{SV} = Constante de apagamiento de Stern-Volmer

Para determinar K_{SV} se realiza un gráfico de I_0/I vs $[Q]$, siendo la pendiente de la curva el valor de K_{SV} .

Se elaboró el gráfico de Stern-Volmer a partir de los valores obtenidos de la titulación de Fe^{3+} . En el gráfico (ver Figura 61) se observó un comportamiento lineal, a bajas concentraciones, del cual se determinó la constante de Stern-Volmer, $K_{SV} = 3171.83 \text{ M}^{-1}$.

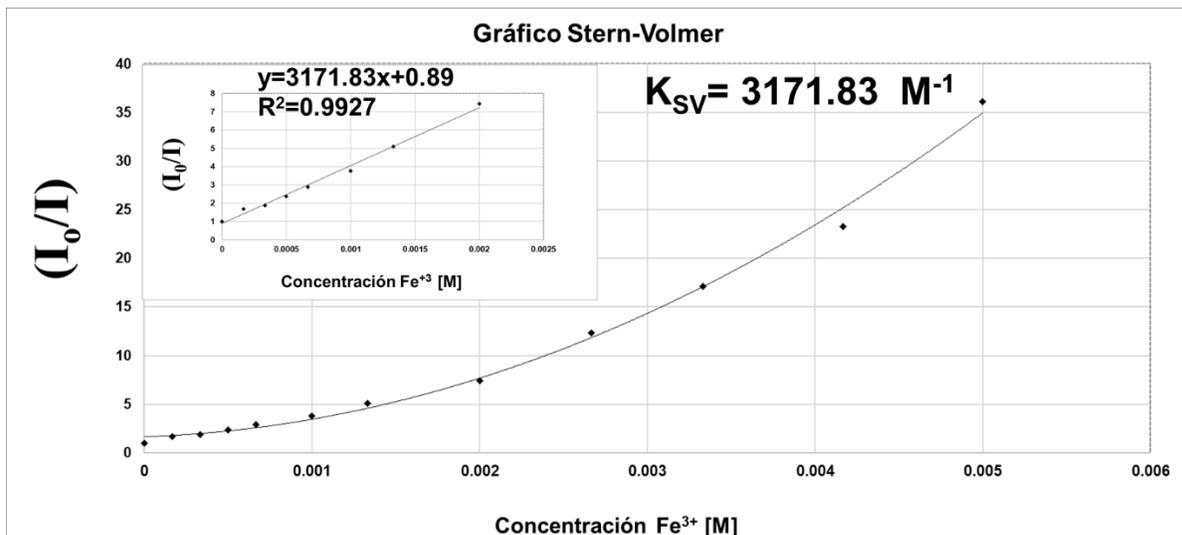


Figura 61. Gráfico Stern-Volmer donde se observa que a bajas concentraciones hay un comportamiento lineal

En la Figura A 46 se encuentra el resumen de las estadísticas de la regresión.

De acuerdo con la recomendación de ICH (*International council for Harmonisation of technical requirements for pharmaceutical for human use*) el límite de detección (**LOD** por sus siglas en inglés “*limit of detection*”) y el límite de cuantificación (**LOQ** por sus siglas en inglés “*limit of quantification*”) se puede calcular a partir de K_{sv} y la desviación estándar de la regresión¹³⁹, usando las siguientes ecuaciones:

$$LOD = \frac{3.3 \sigma}{S}$$

$$LOQ = \frac{10 \sigma}{S}$$

Donde

σ = Desviación estándar de la regresión

S = Pendiente de la curva de regresión lineal o K_{sv}

El valor calculado de $\sigma = 0.1954$, de tal manera que los valores obtenidos son los siguientes:

$$LOD = \frac{3.3 \sigma}{S} = \frac{3.3 (0.1954)}{3171.83 M^{-1}} = 2.0 * 10^{-4} M$$

$$LOQ = \frac{10 \sigma}{S} = \frac{10 (0.1954)}{3171.83 M^{-1}} = 6.1 * 10^{-4} M$$

Los mecanismos y procesos de apagamiento de la emisión en redes metal orgánicas a causa de los iones no están del todo claros. Se suponen algunas causas, como puede ser la destrucción/disolución de las redes metal orgánicas o su modificación estructural, la interacción de los iones con los ligantes, intercambio de los iones de la estructura de la red con los iones de la solución, y una competencia en la absorción de energía¹⁴⁰. El comportamiento de esta red metal orgánica es similar al de otras redes metal orgánicas de lantánidos, que muestran un apagamiento en presencia del ion Fe^{3+} ^{82, 136, 137, 140}.

4.5 Caracterización de las Redes Metal orgánicas (PBIA-TR_{1D})

Debido a la obtención de dos redes metal orgánicas con estructura 1D en lugar de 2D, **PBIA-Tm_{1D}** y **PBIA-Er_{1D}**, se indicó que esto puede ser fuertemente inducido por el efecto de la contracción lantánida. Por lo tanto, se determinaron las propiedades fisicoquímicas y espectroscópicas de estos dos nuevos materiales.

4.5.1 Descripción estructural (Difracción de rayos X de monocristal)

Se obtuvo la familia **PBIA-TR_{1D}** conformada por **PBIA-Tm_{1D}** y **PBIA-Er_{1D}**. De acuerdo con lo observado en PXRD estas redes metal orgánicas podrían ser isoestructurales entre sí. La técnica de SCXRD se aplicó únicamente en **PBIA-Tm_{1D}** y es, por lo tanto, la estructura que se describe a continuación.

PBIA-Tm_{1D} cristalizó en el grupo espacial triclinico *P*-1 (ver Tabla 6). El ligante se coordina hacia el átomo de Tm de forma *isobidentada* (**PBIA_{iso}**) con uno de sus carboxilatos, que hace de puente entre dos átomos metálicos, y de forma quelato-*isobidentada* (**PBIA_{quelato-isobidentado}**) con el otro carboxilato del ligante. La unidad asimétrica de **PBIA-Tm_{1D}** contiene un átomo de Tm, una molécula del ligante **PBIA** en conformación *SYN*, dos moléculas de DMF coordinadas hacia el átomo metálico y un nitrato coordinado de forma *isobidentada* hacia el átomo de Tm. El átomo de Tm se encuentra coordinado con 8 oxígenos, de los cuales 2 provienen de las moléculas de DMF y 2 de nitrato que se encuentra coordinado de forma bidentada (Ver Figura 62).

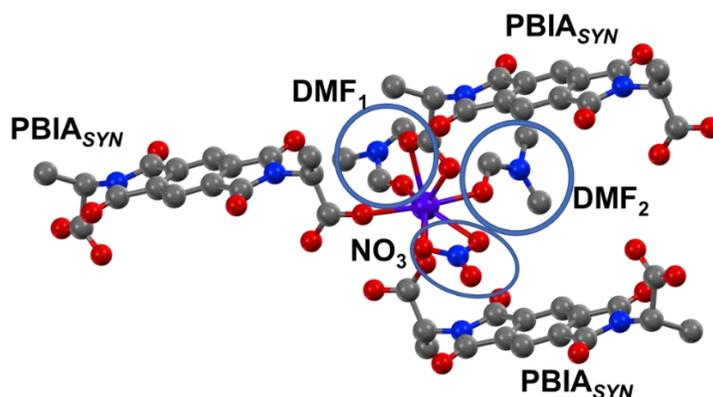


Figura 62. Ambiente de coordinación alrededor del átomo de Tm, en el que se observan las dos moléculas de DMF coordinadas hacia el Tm, así como el nitrato coordinado de modo *isobidentado*

Compuesto	PBIA-Tm _{1D}
Fórmula	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₈ Tm•3DMF ^A •NO ₃
PM, g•mol ⁻¹	735.39
Dimensiones de celda	
a [Å]	8.6753(5)
b [Å]	12.6601(7)
c [Å]	13.8621(7)
α [°]	64.282(2)
β [°]	76.253(2)
γ [°]	84.090(2)
Volumen [Å ³]	1332.37(13)
Z	2
Tamaño de cristal [mm ³]	0.19x0.09x0.04
T [K]	178(2)
ρ _{calc} [g•cm ⁻³]	1.833
μ [mm ⁻¹]	3.406
2θ rango [°]	4.834 a 72.928
Rangos de índices	-14 ≤ h ≤ 14 -21 ≤ k ≤ 21 -23 ≤ l ≤ 23
Corrección por absorción	Multi-scan
Refs colectadas	236958
Refs Indep. (Fo > 4sig(Fo))	13053
R(int.)	0.0623
R(sigma)	0.0253
F(000)	728.0
Completado (%)	99.7
Data/Restricciones/Param.	13053/155/614
Bondad de ajuste F ²	1.084
Índices R [I >=2σ (I)] [%]	R ₁ =3.51 wR ₂ =6.61
Índices R [Todos los datos] [%]	R ₁ =5.71 wR ₂ =7.23
Δρ _{min} [e•Å ⁻³]	-1.97
Δρ _{max} [e•Å ⁻³]	1.57
Método de refinamiento: Mínimos cuadrados de matriz completa en F ² . A) DMF=C ₃ N ₁ O ₁ H ₇	

Tabla 6. Parámetros geométricos de PBIA-Tm_{1D}

Los cuatro oxígenos restantes provienen de los ligantes **PBIA**, que forman cuatro enlaces Tm-O; dos de un modo *isobidentado*: Tm-O(1)_{iso} = 2.2584(18) Å, Tm-O(26)_{iso} = 2.2433(17) Å; y dos de un modo de coordinación quelato bidentado: Tm-O(18)_{quelato-isobidentado} = 2.354(2) Å y Tm-O(19)_{quelato-isobidentado} = 2.409(2) Å. Ver Tabla 7, Figura 63 y Figura 70 para los detalles de distancias y geometrías de enlace.

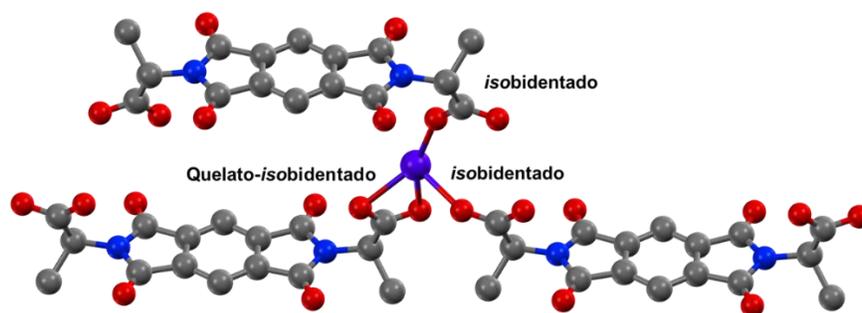


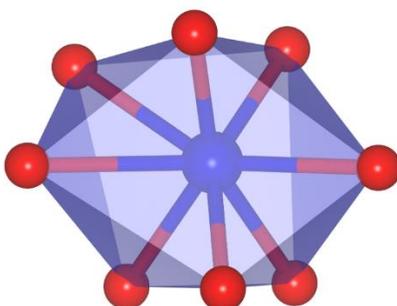
Figura 63. Ambiente de coordinación alrededor del átomo de Tm. Se aprecia un ligante coordinando de modo quelato-*isobidentado*, y dos ligantes, cada uno con un oxígeno proveniente de un modo de coordinación *isobidentado*. Únicamente se muestran las moléculas de ligante para ayudar a la visualización

Parámetros geométricos seleccionados del compuesto PBIA-Tm_{1D} obtenidos del análisis de difracción de rayos X de monocristal.

Distancias [Å]	PBIA-Tm_{1D}
Tm-O(1) _{iso}	2.2584(18)
Tm-O(26) _{iso}	2.2433(17)
Tm-O(18) _{quelato-isobidentado}	2.354(2)
Tm-O(19) _{quelato-isobidentado}	2.409(2)
Tm-O(37) _{nitrate-bidentado}	2.457(2)
Tm-O(39) _{nitrate-bidentado}	2.375(2)
Tm-O(27) _{DMF1}	2.261(9)
Tm-O(27A) _{DMF1A}	2.230(5)
Tm-O(32) _{DMF2}	2.266(7)
Tm-O(32A) _{DMF2A}	2.285(6)
C(2)-O(26)	1.235(3)
C(2)-O(1)	1.237(3)
C(17)-O(18)	1.241(4)
C(17)-O(19)	1.233(4)
N(38)-O(37)	1.258(5)
N(38)-O(39)	1.270(4)
N(38)-O(40)	1.219(4)
C(28)-O(27)	1.155(11)
C(28A)-O(27A)	1.116(12)
C(33)-O(32)	1.243(9)
C(33A)-O(32A)	1.321(10)
Ángulos de enlace [°]	
O(26)-Tm-O(1) _{iso}	89.09(7)
O(18)-Tm-O(19) _{quelato-isobidentado}	53.95(8)
O(37)-Tm-O(39) _{nitrate-isobidentado}	52.89(10)
O(1)-C(2)-O(26) _{iso}	126.4(2)
O(18)-C(17)-O(19) _{quelato-isobidentado}	121.7(3)
O(37)-N(38)-O(39) _{nitrate-isobidentado}	116.8(3)
Ángulos diedros [°]	
Tm-O(26)-C(2)-O(1)	-85.7(4)
Tm-O(1)-C(2)-O(26)	14.9(6)
C(2)-O(1)-Tm-O(26)	16.5460(13)
C(2)-O(26)-Tm-O(1)	76.157(2)
Tm-O(19)-C(17)-O(18)	3.4(4)
Tm-O(18)-C(17)-O(19)	-3.5(4)
Tm-O(37)-N(38)-O(1)	3.32760(2)
Tm-O(39)-N(38)-O(37)	-3.4636(2)

Tabla 7. Parámetros geométricos seleccionados de PBIA-Tm_{1D}

En resumen, alrededor del átomo de Tm, hay ocho oxígenos coordinados (ver Figura 64), de los cuales, 2 provienen del nitrato y 2 de C=O de moléculas de DMF, y los cuatro restantes de los oxígenos de los ligantes. De tal manera que en **PBIA-Tm_{1D}** los átomos del metal se encuentran octacoordinados, y adoptan una geometría de coordinación de prisma trigonal biapicado de cara cuadrada (TPRS-8). Es decir, la misma geometría que adoptan los metales en el caso de los materiales bidimensionales de este trabajo, que tienen este mismo número de coordinación.



Geometría de prisma trigonal
biapicado (de cara cuadrada)
TPRS-8

Figura 64. Geometría de coordinación de los átomos de Tm en PBIA-Tm_{1D}

La SBU en este material consiste en un cúmulo dinuclear que se forma a través de dos carboxilatos *isobidentados* que hacen de puente entre los dos átomos de Tm (ver Figura 65). A su vez, estas SBUs se encuentran conectadas unas con otras a través de un ligante en conformación *SYN*, por un lado de modo *isobidentado* y del otro de un modo quelato-*isobidentado*. De esta manera se obtiene una cadena unidimensional, muy similar a la observada en las estructuras de **PBIA-TR**, aunque en este caso, las cadenas no se encuentran conectadas. Es así como se obtiene la estructura de coordinación que es definida como unidimensional.

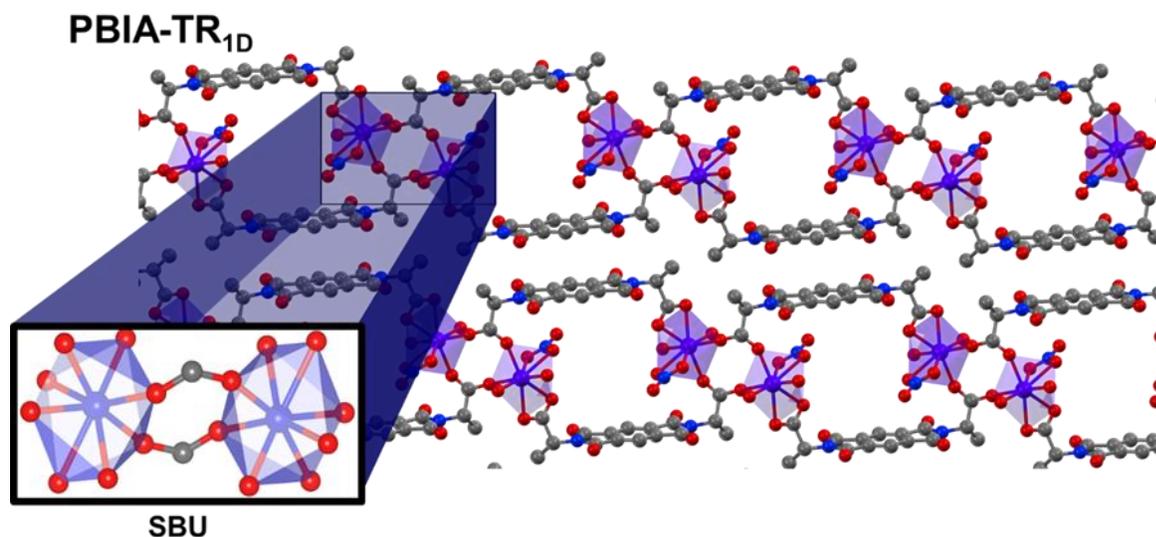


Figura 65. Estructura de PBIA-Tm_{1D} donde se muestra la formación de la SBU a través de los puentes formados por los carboxilatos de los ligantes

Sin embargo, estas cadenas se apilan una sobre otra de manera que el material crece en una segunda dimensión (ver Figura 66), debido a interacciones π - π entre los anillos aromáticos del ligante a través de un apilamiento paralelo desplazado.

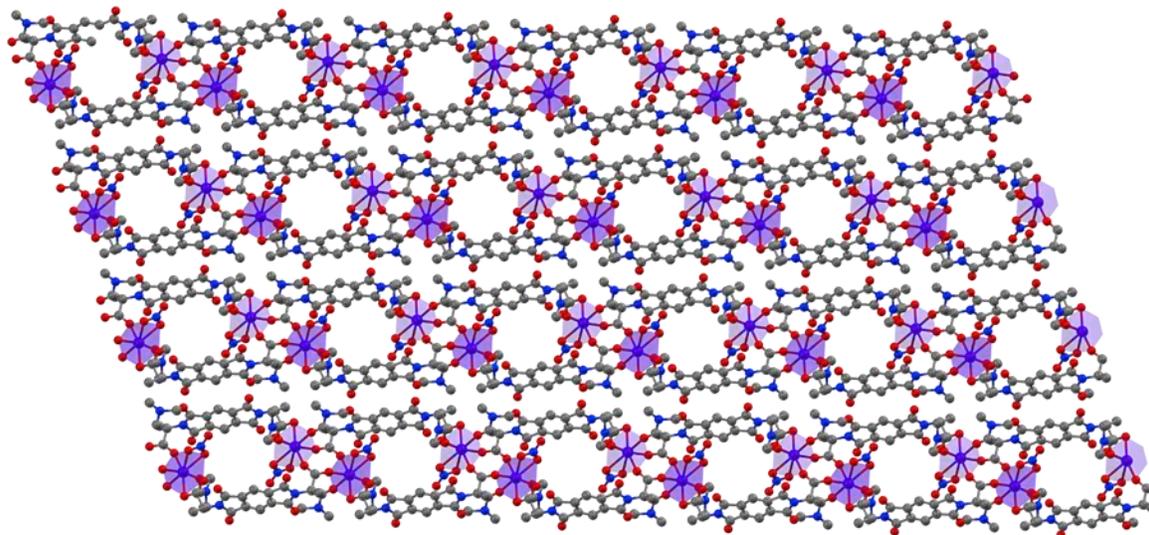


Figura 66. Apilamiento de las cadenas unidimensionales a través de interacciones π - π

La distancia entre los anillos aromáticos es de 3.053 Å. La interacción entre los anillos aromáticos se puede describir desde un punto de vista electrostático, en el que la nube electrónica causa una carga parcial negativa, deslocalizada sobre las caras del anillo, mientras que el anillo en sí posee una carga parcial positiva. Un apilamiento “cara a cara” sería poco favorable por la repulsión de cargas negativas, por lo que el apilamiento paralelo desplazado es energéticamente favorable, de manera que interactúe la carga parcial positiva del anillo aromático, con la carga parcial negativa sobre una de las caras del otro anillo aromático¹⁴¹⁻¹⁴³ (ver Figura 67).

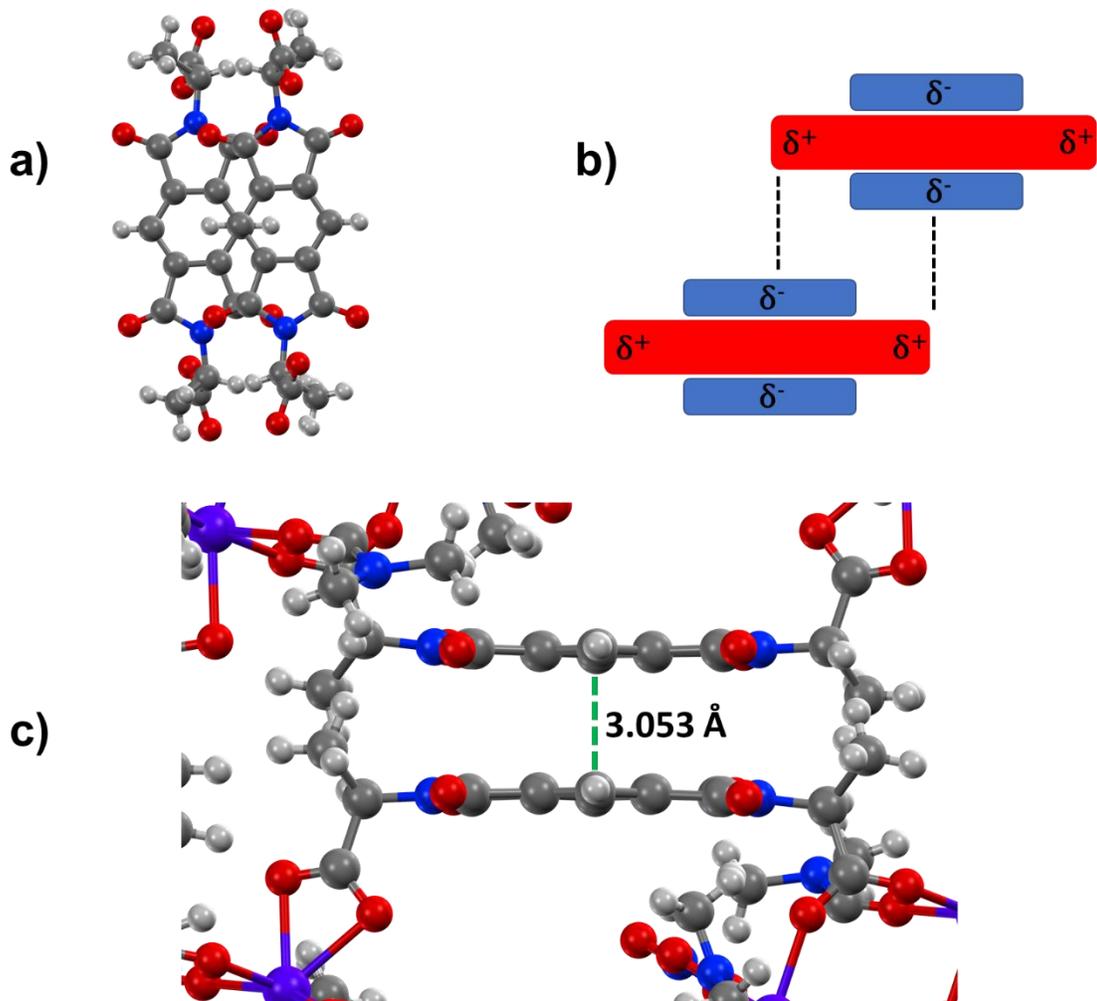


Figura 67. a) apilamiento de los anillos aromáticos de diferentes cadenas; b) diagrama del modelo de apilamiento paralelo desplazado; c) distancia entre los anillos aromáticos de distintas cadenas apiladas

Además, se observa un apilamiento de las cadenas en una dirección casi ortogonal al apilamiento paralelo desplazado, que da lugar a canales unidimensionales, en los que están localizadas las moléculas de DMF y los nitratos (Ver Figura 68).

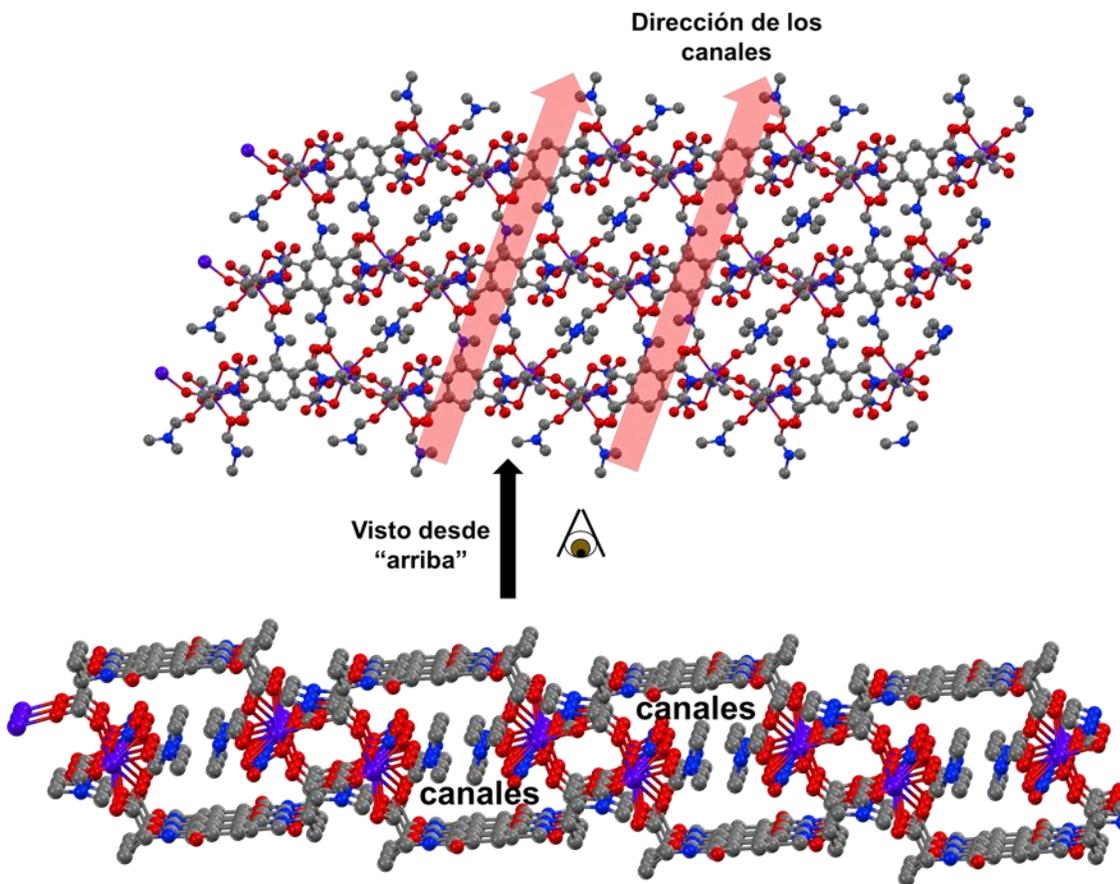


Figura 68. Vista de la dirección de los canales en PBIA-Tm_{1D}, en la parte superior se muestra como se ve la estructura desde "arriba". En la parte inferior se indican los canales en los que se encuentran las moléculas de DMF y los nitratos

Mediante un proceso de activación adecuado, se podrían retirar las moléculas de DMF coordinadas y los nitratos, de modo que se podrían crear los "huecos" o potenciales espacios vacíos característicos de las redes metal orgánicas, tal como se muestra en la Figura 69.

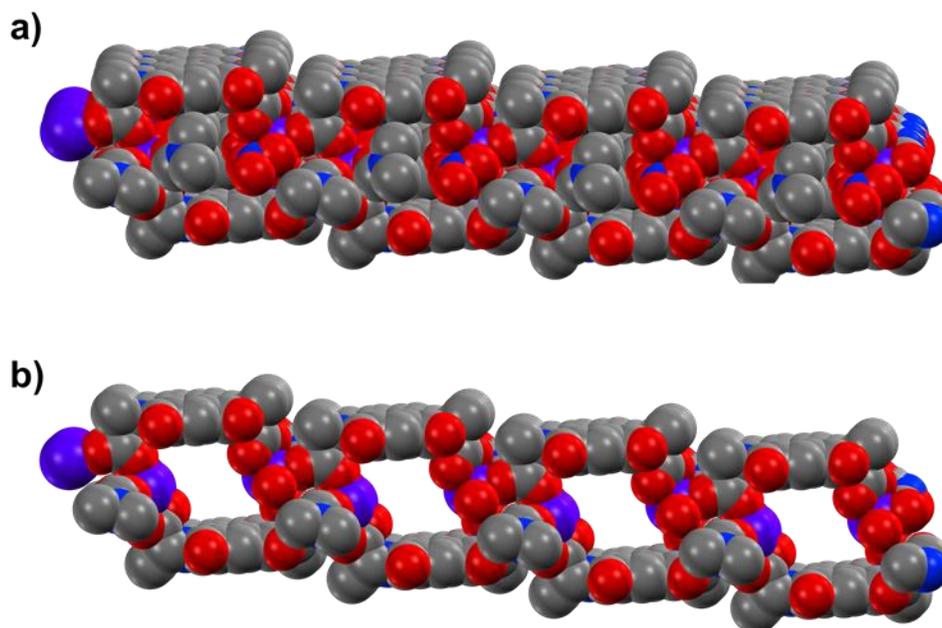


Figura 69. Modelo de espacio lleno de PBlA-Tm_{1D}. En a) la estructura con los espacios ocupados con moléculas de disolvente y nitratos. En b) se muestran los espacios vacíos al eliminar los componentes que ocupan el canal

Adicionalmente, se analizaron las distancias de los enlaces C-O del ligante. En el carboxilato coordinado de modo *isobidentado*, se encontró que las distancias C-O difieren muy poco entre ellas. La distancia C(2)-O(1) = 1.237(3), mientras que la distancia C(2)-O(26) = 1.235(3). En cuanto al carboxilato con modo de coordinación quelato-*isobidentado*, la distancia para el enlace C(17)-O(18) = 1.241(4) mientras que para el enlace C(17)-O(19) = 1.233(4) (ver Figura 70) indicando en todos los casos que son *iso*.

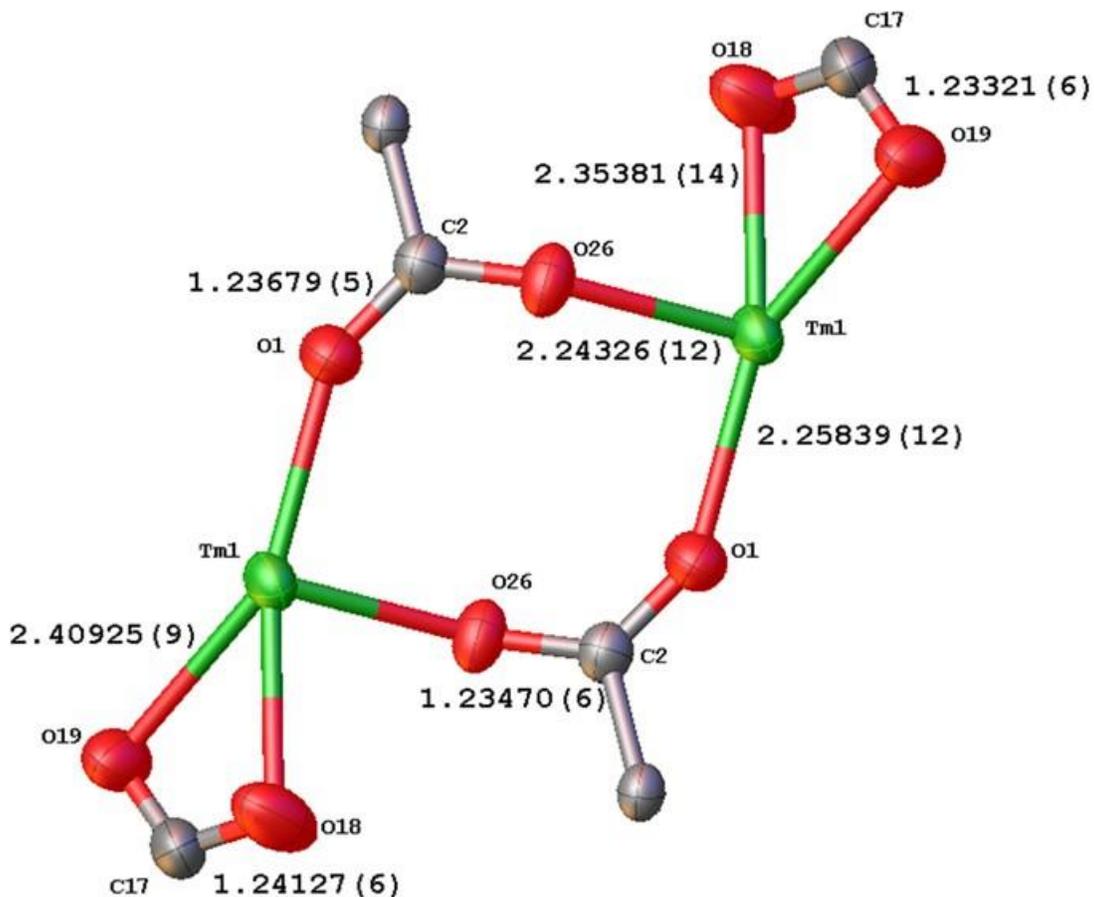


Figura 70. Distancias de enlace de los carboxilatos con distintos modos de coordinación en PBIA-Tm_{1D}

4.5.2 Desorden

De manera similar al desorden observado en las estructuras de **PBIA-TR**, en la estructura del compuesto **PBIA-Tm_{1D}** se observó desorden de molécula completa (ver Figura 71) y se atribuye a las mismas causas, es decir a la presencia de la mezcla racémica (R y S) en el mismo cristal. En esta estructura, el desorden en el ligante en conformación *SYN* se modeló con dos contribuciones, en la cuales una se encuentra ligeramente desplazada de la otra, además del desdoblamiento completo de las cadenas alifáticas. Cada contribución es del 50 %.

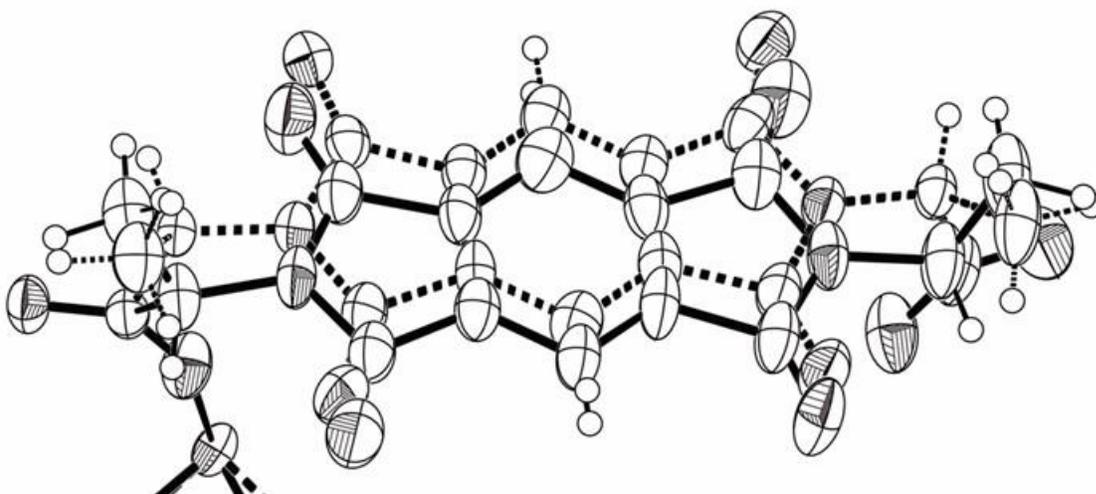


Figura 71. Desorden de molécula completa en el material PBIA-Tm_{1D} en el que se observan dos contribuciones. En líneas sólidas y punteadas respectivamente

En esta estructura también las moléculas de DMF que están coordinadas al átomo de Tm se encuentran desordenadas. Estas moléculas se encuentran en las cavidades del material por lo que tienen cierto grado de movilidad, que es lo que causa el desorden de éstas en la estructura cristalina. Ambas moléculas de DMF se modelaron en dos posiciones. En DMF_1 las dos contribuciones están desplazadas ligeramente una sobre la otra, cada una con una contribución del 50 %. En DMF_2 , una contribución está girada 180° respecto a la otra, teniendo al nitrógeno como átomo pivote. Por lo tanto, el átomo de nitrógeno se modeló con una ocupación del 100 %, mientras que el resto de los átomos que componen a las moléculas se modelaron con una ocupación del 50 %. En este caso, a diferencia de lo observado en la familia **PBIA-TR** no fue necesario modelar con ocupaciones menores al 100 %, pues al parecer estos materiales, **PBIA-TR**_{1D}, no liberan las moléculas tan fácilmente, de hecho, no se observó algún cambio de fase asociado a su exposición al medio ambiente como sucedió con la familia de estructura bidimensional.

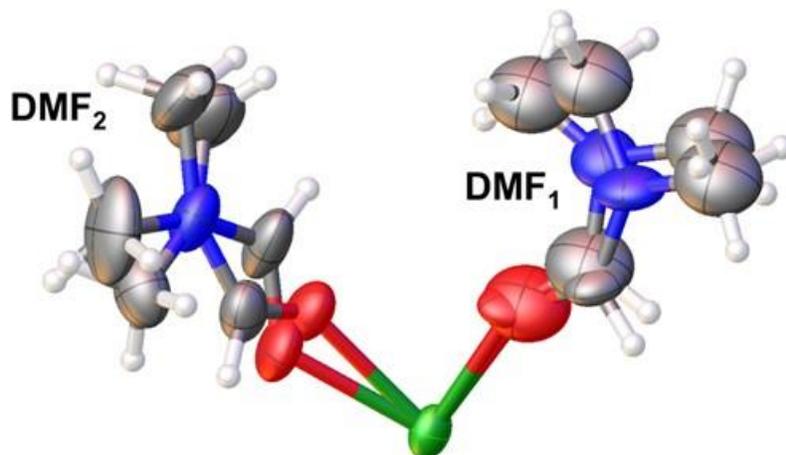


Figura 72. Desorden de las moléculas de DMF coordinadas al átomo de Tm

4.5.3 Difracción de rayos X de polvos (PXRD)

Al comparar el difractograma experimental de polvos de **PBIA-Tm_{1D}** con el calculado a partir del análisis de SCXRD, se comprobó la generación de esa fase particular así como su pureza. En general los difractogramas concuerdan muy bien, lo que indica que la pureza del compuesto en bulto es alta. Las pequeñas diferencias pueden deberse a crecimiento preferencial, y a la presencia de una pequeña cantidad de impureza, que podría ser de la fase bidimensional, es decir **PBIA-Tm**.

Dado que no se llevó a cabo el análisis de SCXRD en el material de Er, se comparó el difractograma de polvos experimental con el calculado de Tm y se encontró que esta red metal orgánica podría ser isoestructural con la de Tm. Hay ligeras diferencias en los picos observados en los ángulos bajos y en las intensidades, pero en general hay una gran similitud y concordancia para una fase análoga. Las pequeñas diferencias podrían ser causadas por una pequeña cantidad de impurezas, o simplemente a pequeñas diferencias estructurales debido al efecto de cambio de tamaño del Ln. Sin embargo, son más las similitudes observadas, por lo que esta técnica sugiere que **PBIA-Tm_{1D}** y **PBIA-Er_{1D}** son en efecto materiales isoestructurales (ver Figura 73).

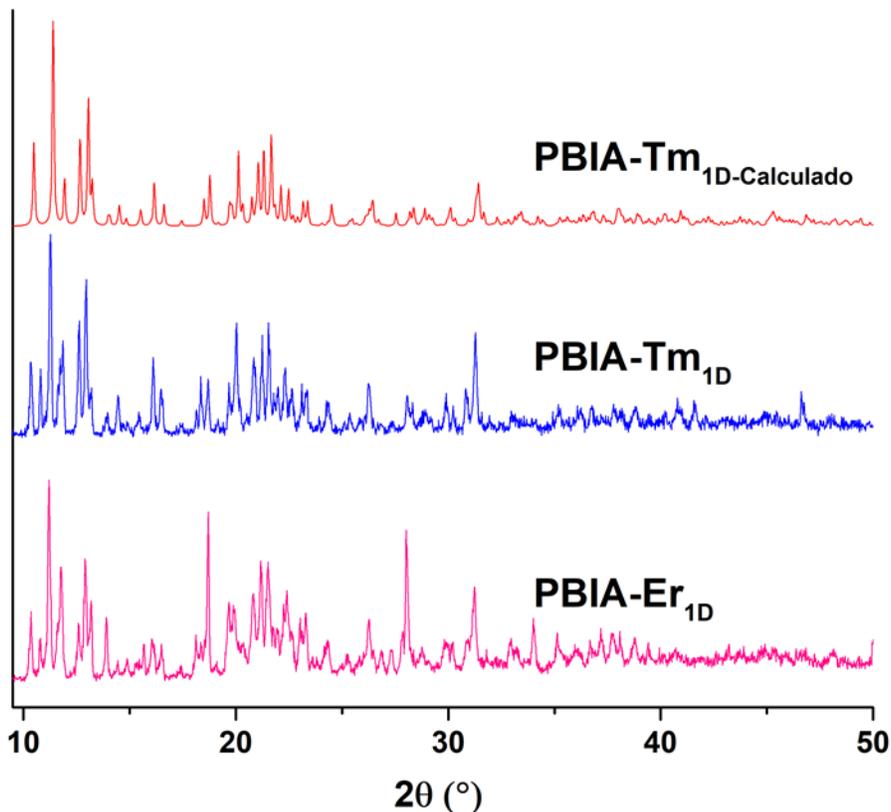


Figura 73. Difractogramas experimentales de la familia PBIA-TR_{1D} y el calculado de PBIA-Tm_{1D}

4.5.4 FTIR PBIA-TR

Siendo esta una familia isoestructural, los espectros de infrarrojo son muy similares entre sí (Figura 74 y Figura 75). Por lo que el análisis se explicará con base en el compuesto **PBIA-Tm_{1D}**.

Se observó una banda ancha en el rango de 3600 a 2700 cm⁻¹, característica del estiramiento (-OH) del hidroxilo de moléculas de H₂O. Lo cual es indicio de que el material es higroscópico (corroborado por el análisis termogravimétrico). La mayoría de las bandas provenientes del fragmento orgánico se conservan, tales como las de C_{sp²}-H de los anillos aromáticos que se observan en 3099 cm⁻¹, así como las bandas características de los estiramientos C_{sp³}-H en 2999 y 2946 cm⁻¹, que corresponden a los fragmentos alifáticos del ligante. Se conservan también las bandas características de la funcionalidad imida en 1772 y 1718 cm⁻¹⁹⁸. La siguiente asignación se llevó a cabo con ayuda respecto a lo determinado para la estructura obtenida a partir del análisis de SCXRD. Se observaron cambios importantes en las bandas de los carbonilos respecto al espectro del

ligante libre; en 1686 cm^{-1} se observa la banda que se asignó al estiramiento asimétrico del C=O del carboxilato cuando se encuentra coordinado como quelato bidentado. En 1650 cm^{-1} se observa la banda que se atribuye al estiramiento asimétrico del C=O del carboxilato coordinado de modo *isobidentado*. En 1623 cm^{-1} se puede observar la banda que corresponde al C=O de la DMF coordinada al átomo de Tm^{III} [116](#), [117](#). La banda en 1385 cm^{-1} fue asignada al estiramiento de C-N y en esa región aparecen además varias bandas (1368 , 1350 , 1296 , 1253 , 1175 , 1169 , 1157 , 1117 , 1084 , 839 y 686 cm^{-1}) que corresponden a las deformaciones de NO₃ coordinado de modo *isobidentado* [144-146](#), los estiramientos de C-O, así como a la vibración de flexión del CH₃ [98](#). A 732 cm^{-1} se observó la banda que corresponde a la deformación del anillo de imida [99](#).

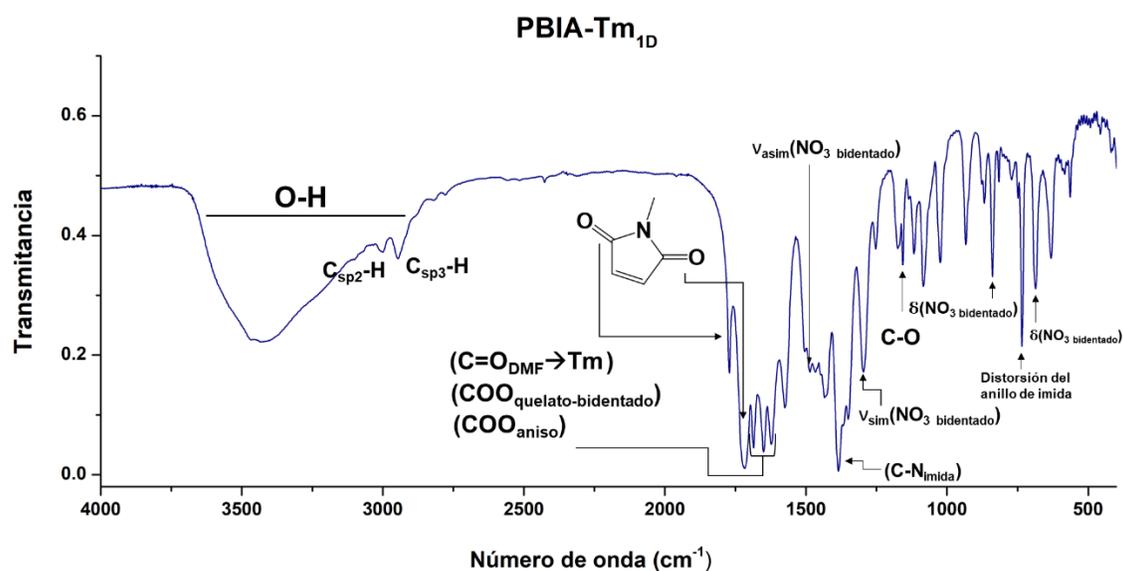


Figura 74. Espectro de IR de PBIA-Tm_{1D} con asignación de bandas de interés

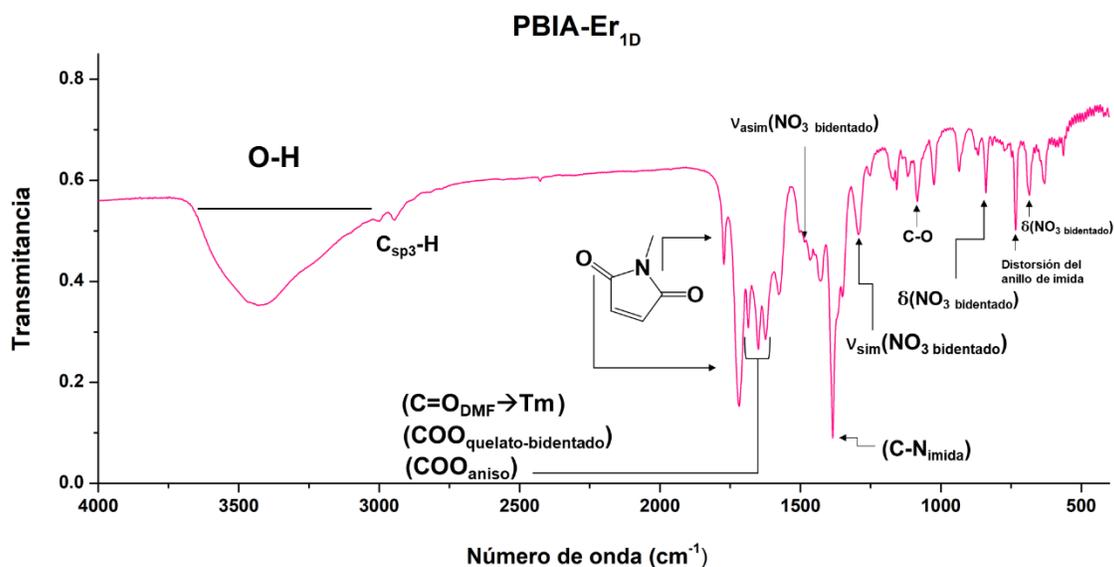


Figura 75. Espectro de IR de PBIA-Er_{1D} con asignación de bandas de interés

4.5.5 TGA

Se llevó a cabo el análisis termogravimétrico de muestras de las dos redes metal orgánicas de la familia **PBIA-TR_{1D}** en atmósfera de nitrógeno en un rango de 20 a 995 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C•min⁻¹. Los termogramas se muestran en Figura 76 y Figura 77; el resumen de las transiciones se encuentra en la Tabla 8.

Los termogramas de estos materiales muestran un comportamiento muy similar entre sí; se observan cuatro principales etapas de pérdida de peso. Solo la primera se delimita claramente en un rango de 20 a ca. 120 °C, en la que el material **PBIA-Tm_{1D}** pierde aproximadamente 0.61 % de masa, y **PBIA-Er_{1D}** pierde 0.90 %, dichas pérdidas se atribuyeron a la desorción de moléculas de H₂O que los materiales captan del medio ambiente, lo cual es común en esta clase de materiales. Es interesante notar que la cantidad de agua que capta esta familia de materiales unidimensionales es mucho menor en comparación a la capacidad de los materiales bidimensionales que se describen en este trabajo.

Tal como se puede apreciar en la Figura 77, las siguientes etapas ocurren muy juntas, una detrás de otra por lo que es difícil delimitar de forma adecuada donde termina un proceso y en donde comienza el otro. Con esto en mente, la segunda y tercera etapa se delimitaron en un solo rango aproximado de 120 a 402 °C en el que el material de Tm

perdió 30.25 de masa y el de Er 29.95 %. Dichas pérdidas se atribuyen a la desorción de las moléculas coordinadas de DMF y a los nitratos coordinados en la estructura. No se tiene la certeza de que especie se libera primero, o si la desorción ocurre de manera conjunta. Sin embargo, la pérdida de peso teórica de 4 moléculas de DMF y dos nitratos por SBU concuerda con lo experimental, siendo estos valores calculados 28.31 % y 28.39 % para el material de Tm y Er respectivamente.

La siguiente etapa, de aproximadamente 402 a 995 °C se atribuye a la descomposición del material, en el que se pierden 41.43 y 42.37 % para los materiales de Tm y Er, hasta la obtención de los óxidos correspondientes (Tm_2O_3 y Er_2O_3). De esta manera, se puede decir que los materiales son estables hasta aproximadamente 400 °C, que es donde comienza su proceso de descomposición y se considera que poseen una buena estabilidad térmica tomando en cuenta que la estabilidad de las redes metal orgánicas se encuentra en un rango típico de 150 a 500 °C¹¹⁸.

Análisis termogravimétrico de los compuestos PBIA-TR_{1D}				
Compuesto	Rango (°C)	Pico en derivada (°C)	Pérdida de peso (%)	Proceso
PBIA-Er_{1D}	20-124	31	0.902	Volátiles
	124-315	267	17.64	2 NO ₃ y 4 DMF _{COORDINADA}
	315-402	379	12.30	
	402-995	452	42.37	Descomposición
PBIA-Tm_{1D}	20-116	36	0.61	Volátiles
	116-305	267	17.10	2 NO ₃ y 4 DMF _{COORDINADA}
	305-404	382	13.15	
	404-995	447	41.43	Descomposición

Tabla 8. Datos del análisis termogravimétrico en familia PBIA-TR_{1D}

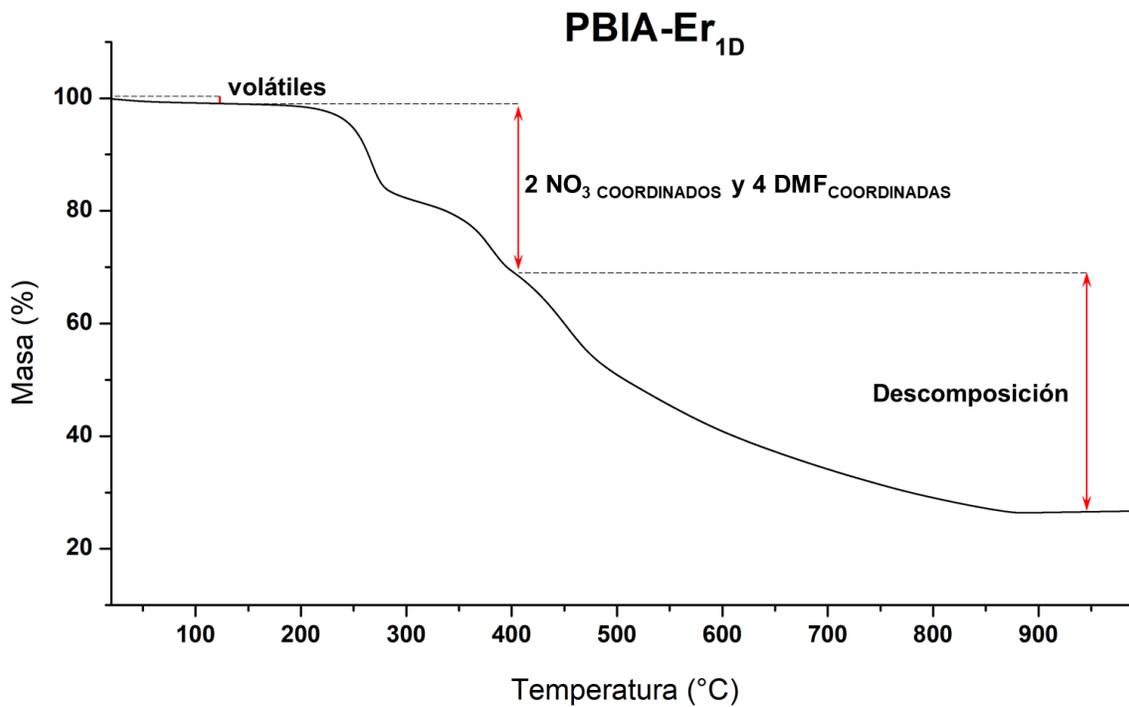


Figura 76. Posibles procesos observados en el termograma de PBIA-Er_{1D}

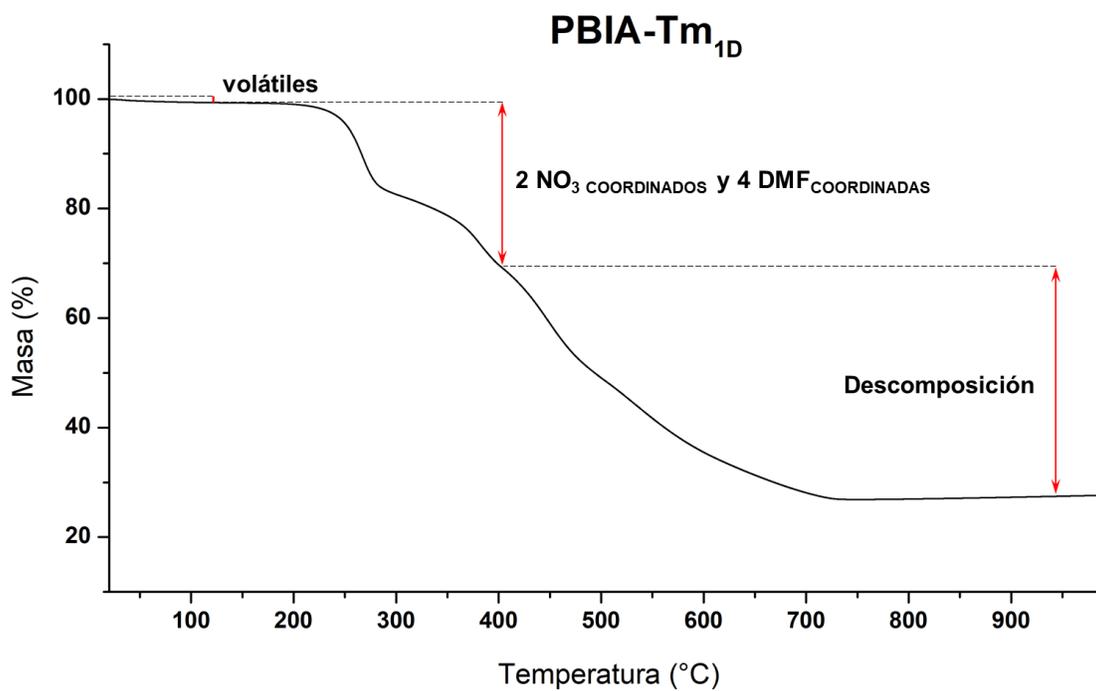


Figura 77. Posibles procesos observados en el termograma de PBIA-Tm_{1D}

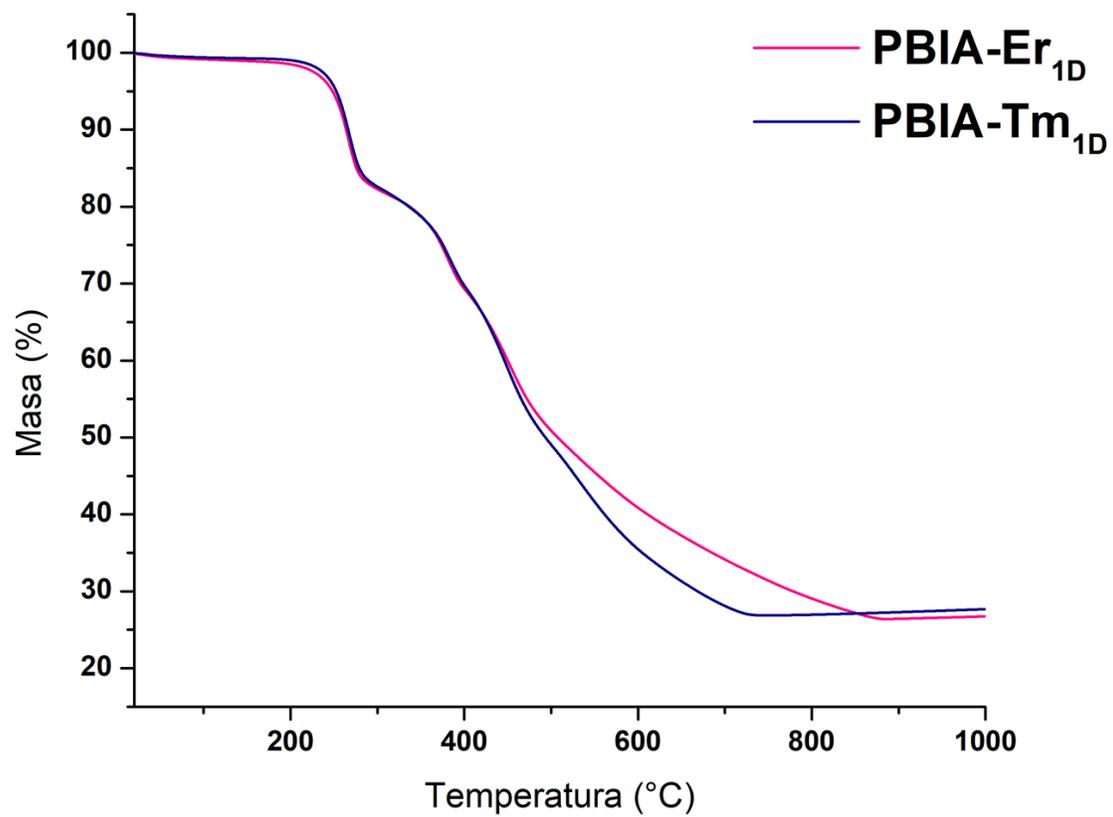


Figura 78. Apilamiento de los termogramas de PBIA-Er_{1D} y PBIA-Tm_{1D}

Conclusiones

Se describió la síntesis y caracterización fisicoquímica de dos familias de redes metal orgánicas de lantánidos, obtenidas a partir un ligante semiflexible de tipo bis-imida piromelítica y los nitratos de Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Er y Tm. La familia **PBIA-TR** está compuesta por 7 redes metal orgánicas de estructura bidimensional, y la familia **PBIA-TR_{1D}** está compuesta por dos redes metal orgánicas unidimensionales. De acuerdo con lo observado, la estequiometría de la reacción y la contracción lantánida son dos factores importantes en la obtención de la estructura 2D o 1D.

En la familia **PBIA-TR**, hay 6 moléculas de DMF coordinadas a la SBU, mientras que en la 1D se encuentran 4 moléculas de DMF, y 2 nitratos coordinados de forma bidentada en la SBU.

Se diseñó un procedimiento de activación térmica a partir de la información obtenida del análisis termogravimétrico que fue aplicado a algunas de las MOFs de la familia **PBIA-TR**, con el cual se obtuvo la familia **PBIA-TR_{ACT}** que también se caracterizó fisicoquímicamente. En el proceso de activación se liberaron algunas de las moléculas de DMF coordinadas, lo que dio como resultado la formación de nuevas fases cristalinas. El análisis FTIR sugiere que estas nuevas fases presentaron un entorno de coordinación diferente del ligante **PBIA** que depende de las vacancias generadas por la desorción de las moléculas del disolvente, tendiendo más al carácter isobidentado. Este cambio en la forma de coordinación no solo tuvo consecuencias en la estructura de los materiales, sino también en sus propiedades, tales como la emisión de fluorescencia.

Los materiales de Eu y Tb mostraron la emisión característica en el rojo y verde, respectivamente, cuando se irradiaron con luz UV. De acuerdo con los espectros de excitación, los compuestos de Eu pueden ser excitados de manera eficiente directamente en el ion Eu^{3+} , mientras que los materiales de Tb pueden ser excitados a través del ligante, lo que indica que el ligante **PBIA** es adecuado para la sensibilización de la fotoluminiscencia de estos compuestos de Tb. Adicionalmente, el compuesto **PBIA-Tb_{ACT}** también puede ser excitado eficientemente directamente en el ion Tb^{3+} , y ambos esquemas de excitación producen resultados diferentes en las curvas de decaimiento y

en la modulación de las bandas y estados activados particulares. Los materiales de Eu y Tb mostraron un aumento en la intensidad de emisión después del proceso de activación de 6.7 y 30.6 veces respectivamente. De acuerdo con el análisis de las curvas de decaimiento de fluorescencia, en el caso de los compuestos de Tb, este aumento de la intensidad de emisión responde a una disminución de los procesos no radiativos, como son los movimientos vibracionales o rotacionales de las moléculas de DMF coordinadas hacia los centros metálicos. En cambio, en los compuestos de Eu, los procesos no radiativos no tienen un papel de gran relevancia, sino, la disminución de la simetría del sitio de ocupación que tiene el Eu en el material, que ocurre luego del proceso de activación. Por lo que este proceso, diseñado a través de la información obtenida a través del análisis termogravimétrico dio excelentes resultados y perspectivas para aplicaciones. Las técnicas de caracterización demostraron que las redes metal orgánicas de la familia **PBIA-TR** son isoestructurales, y a pesar de ser obtenidas en condiciones análogas, es evidente que el empleo de diferentes metales dio como resultado diferentes morfologías y tamaños de cristal, lo cual se observó por MEB. Las pequeñas variaciones geométricas, así como los números de coordinación podrían ser factores importantes en la modulación de la microestructura obtenida.

La red metal orgánica **PBIA-Eu_{ACT}** se evaluó como sensor de moléculas y de iones. Se encontró que el compuesto 2-amino-5-nitrofenol causó el apagamiento de la emisión, por lo que esta MOF tiene potencial uso como sensor de compuestos nitroaromáticos. Aunque es necesario profundizar en esta aplicación con la evaluación de una mayor cantidad de este tipo de compuestos y tratar de evidenciar sensibilidad a una estructura particular conteniendo el grupo nitro. Se evaluó también como sensor de iones, y se encontró potencial uso para la detección de Fe³⁺, con un límite de detección y cuantificación debajo de concentración milimolar y consiguiendo apagamientos prácticamente totales.

En general, las redes metal orgánicas obtenidas presentan las características fisicoquímicas adecuadas para potenciales aplicaciones, tales como sensores. Su estabilidad térmica se considera buena dentro de los parámetros de las redes metal orgánicas.

El diseño, la síntesis, la descripción estructural y la caracterización fisicoquímica de estas redes metal orgánicas de lantánidos incrementa el conocimiento en este campo. Además de contribuir al desarrollo de técnicas de síntesis para la obtención de nuevas redes metal orgánicas. Así como en el futuro, coadyuvar al desarrollo de metodologías para mejorar la predictibilidad de la estructura de este tipo de materiales.

Perspectivas

En ambas familias sería interesante llevar a cabo la medición de adsorción de gases para determinar el área superficial, no solamente usando N_2 , si no otros gases con implicaciones medioambientales como el H_2 , CH_4 o CO_2 .

Resultaría interesante realizar interacciones con vapores de disolventes, como EtOH, tolueno y acetato de etilo para evaluar el efecto sobre la estructura, tal cual se evidenció preliminarmente al realizar las dispersiones para las mediciones de sensibilidad.

Valdría la pena evaluar estos materiales como catalizadores, tomando en cuenta que son estables térmica y químicamente, así como diseñar sistemas heterometálicos para modular el color de la emisión, principalmente usando los materiales de Eu y Tb, y probablemente los de Sm y Dy, modulando las propiedades de emisión y excitación.

Los materiales de Pr, Er y Tm podrían ser emisivos en el rango del infrarrojo cercano, por lo que es necesario realizar estos estudios de fotoluminiscencia para comprobarlo.

Con estudios de difracción de rayos X de polvos de alta resolución (o difracción de electrones o neutrones) podrían aumentar las posibilidades de determinar las estructuras de las fases activadas. No está de más decir que la resolución de estructuras a partir de patrones de difracción de polvos es un tema desafiante y no es un procedimiento de rutina, pues se requiere equipo especializado y conocimiento avanzado en resolución de estructuras por diversos métodos.

Existen otras sales de lantánidos comercialmente disponibles como las de La, Ce, Gd, Ho, Yb y Lu con las cuales se podrían usar las metodologías de síntesis descritas en este trabajo y potencialmente obtener nuevas redes metal orgánicas isoestructurales a las que aquí se presentaron, tanto las bidimensionales como las unidimensionales; tomando en cuenta las condiciones necesarias para ello.

Referencias

1. Yaghi, O. M.; Li, H., Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, (41), 10401-10402.
2. Seth, S.; Matzger, A. J., Metal–Organic Frameworks: Examples, Counterexamples, and an Actionable Definition. *Crystal Growth & Design* **2017**, 17, (8), 4043-4048.
3. Batten, S.; Champness, N.; Chen, X.-M.; García-Martínez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O'Keeffe, M.; Suh, M.; Reedijk, J., *Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)**. 2013; Vol. 85, p 1715-1724.
4. Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O'Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J., Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. *CrystEngComm* **2012**, 14, (9), 3001-3004.
5. King, S. C.; Lin, R.-B.; Wang, H.; Arman, H. D.; Chen, B., Two-dimensional metal–organic frameworks for selective separation of CO₂/CH₄ and CO₂/N₂. *Materials Chemistry Frontiers* **2017**, 1, (8), 1514-1519.
6. Moghadam, P. Z.; Li, A.; Wiggin, S. B.; Tao, A.; Maloney, A. G. P.; Wood, P. A.; Ward, S. C.; Fairen-Jimenez, D., Development of a Cambridge Structural Database Subset: A Collection of Metal–Organic Frameworks for Past, Present, and Future. *Chemistry of Materials* **2017**, 29, (7), 2618-2625.
7. Perez, V. E.; Karunaweera, C.; Musselman, H. I.; Balkus, J. K.; Ferraris, P. J., Origins and Evolution of Inorganic-Based and MOF-Based Mixed-Matrix Membranes for Gas Separations. *Processes* **2016**, 4, (3).
8. Schlesinger, M.; Schulze, S.; Hietschold, M.; Mehring, M., Evaluation of synthetic methods for microporous metal–organic frameworks exemplified by the competitive formation of [Cu₂(btc)₃(H₂O)₃] and [Cu₂(btc)(OH)(H₂O)]. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, 132, (1–2), 121-127.
9. Stock, N.; Biswas, S., Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chemical Reviews* **2012**, 112, (2), 933-969.
10. Loera-Serna, S.; Oliver-Tolentino, M. A.; de Lourdes López-Núñez, M.; Santana-Cruz, A.; Guzmán-Vargas, A.; Cabrera-Sierra, R.; Beltrán, H. I.; Flores, J., Electrochemical behavior of [Cu₃(BTC)₂] metal–organic framework: The effect of the method of synthesis. *Journal of Alloys and Compounds* **2012**, 540, 113-120.
11. Byrappa, K.; Yoshimura, M., 1 - Hydrothermal Technology—Principles and Applications. In *Handbook of Hydrothermal Technology*, Byrappa, K.; Yoshimura, M., Eds. William Andrew Publishing: Norwich, NY, 2001; pp 1-52.
12. Laye, Rebecca H.; McInnes, Eric J. L., Solvothermal Synthesis of Paramagnetic Molecular Clusters. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, 2004, (14), 2811-2818.
13. Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D., A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n. *Science* **1999**, 283, (5405), 1148-1150.

14. Klimakow, M.; Klobes, P.; Thünemann, A. F.; Rademann, K.; Emmerling, F., Mechanochemical Synthesis of Metal–Organic Frameworks: A Fast and Facile Approach toward Quantitative Yields and High Specific Surface Areas. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, (18), 5216-5221.
15. Pichon, A.; James, S. L., An array-based study of reactivity under solvent-free mechanochemical conditions-insights and trends. *CrystEngComm* **2008**, *10*, (12), 1839-1847.
16. Pichon, A.; Lazuen-Garay, A.; James, S. L., Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework. *CrystEngComm* **2006**, *8*, (3), 211-214.
17. Yang, H.; Orefuwa, S.; Goudy, A., Study of mechanochemical synthesis in the formation of the metal–organic framework Cu₃(BTC)₂ for hydrogen storage. *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, *143*, (1), 37-45.
18. Boldyreva, E., Mechanochemistry of inorganic and organic systems: what is similar, what is different? *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, (18), 7719-7738.
19. Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastre, J., Metal-organic frameworks-prospective industrial applications. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, (7), 626-636.
20. Mueller, U.; Puetter, H.; Hesse, M.; Wessel, H.; Guzman, M.; Huff, J.; Schubert, M., Method for electrochemical production of a crystalline porous metal organic skeleton material. In Google Patents: 2012.
21. Li, Z.-Q.; Qiu, L.-G.; Xu, T.; Wu, Y.; Wang, W.; Wu, Z.-Y.; Jiang, X., Ultrasonic synthesis of the microporous metal–organic framework Cu₃(BTC)₂ at ambient temperature and pressure: An efficient and environmentally friendly method. *Materials Letters* **2009**, *63*, (1), 78-80.
22. Li, Z.-Q.; Qiu, L.-G.; Wang, W.; Xu, T.; Wu, Y.; Jiang, X., Fabrication of nanosheets of a fluorescent metal–organic framework [Zn(BDC)(H₂O)]_n (BDC=1,4-benzenedicarboxylate): Ultrasonic synthesis and sensing of ethylamine. *Inorganic Chemistry Communications* **2008**, *11*, (11), 1375-1377.
23. Qiu, L.-G.; Li, Z.-Q.; Wu, Y.; Wang, W.; Xu, T.; Jiang, X., Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal-organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines. *Chemical Communications* **2008**, (31), 3642-3644.
24. Bang, J. H.; Suslick, K. S., Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials. *Advanced Materials* **2010**, *22*, (10), 1039-1059.
25. Lee, Y. R.; Kim, J.; Ahn, W. S., Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2013**, *30*, (9), 1667-1680.
26. Son, W.-J.; Kim, J.; Kim, J.; Ahn, W.-S., Sonochemical synthesis of MOF-5. *Chemical Communications* **2008**, (47), 6336-6338.
27. Barooah, N.; Sarma, R. J.; Baruah, J. B., Solid-state hydrogen bonded assembly of N,N'-bis(glycynyl)-pyromellitic diimide with aromatic guests. *CrystEngComm* **2006**, *8*, (8), 608-615.
28. Mitra, A.; Clark, R. J.; Hubley, C. T.; Saha, S., Anion–π and CH•••anion interactions in naphthalenediimide-based coordination complexes. *Supramolecular Chemistry* **2014**, *26*, (3-4), 296-301.
29. Hameury, S.; Kunz, S.; Sommer, M., Expanding the Scope of Electron-Deficient C–H Building Blocks: Direct Arylation of Pyromellitic Acid Diimide. *ACS Omega* **2017**, *2*, (6), 2483-2488.

30. Greenlee, A. J.; Ofosu, C. K.; Xiao, Q.; Modan, M. M.; Janzen, D. E.; Cao, D. D., Pyridinium-Functionalized Pyromellitic Diimides with Stabilized Radical Anion States. *ACS Omega* **2018**, 3, (1), 240-245.
31. Joarder, B.; Mukherjee, S.; Chaudhari, A. K.; Desai, A. V.; Manna, B.; Ghosh, S. K., Guest-Responsive Function of a Dynamic Metal–Organic Framework with a π Lewis Acidic Pore Surface. *Chemistry – A European Journal* **2014**, 20, (47), 15303-15308.
32. Lü, X.-Q.; Jiang, J.-J.; zur Loye, H.-C.; Kang, B.-S.; Su, C.-Y., A Noninterpenetrated 1D Molecular Ladder and 2D Butterfly Network: Effect of Positional Isomerism of Semirigid Bis(pyridylmethyl)pyromellitic Diimide Ligands on the Architecture of Their Metal(II) Complexes. *Inorganic Chemistry* **2005**, 44, (6), 1810-1817.
33. Li, G.-B.; Liu, J.-M.; Cai, Y.-P.; Su, C.-Y., Structural Diversity of a Series of Mn(II), Cd(II), and Co(II) Complexes with Pyridine Donor Diimide Ligands. *Crystal Growth & Design* **2011**, 11, (7), 2763-2772.
34. Li, G.-B.; Li, L.; Liu, J.-M.; Yang, T.; Su, C.-Y., A CdSO₄-Type 3D Metal–Organic Framework Showing Coordination Dynamics on Cu²⁺ Axial Sites: Vapochromic Response and Guest Sorption Selectivity. *Crystal Growth & Design* **2013**, 13, (4), 1518-1525.
35. Wang, P.; Fan, R.; Yang, Y.; Liu, X.; Cao, W.; Yang, B., Synthesis, crystal structures and properties of lanthanide-organic frameworks based benzene carboxylates with two/three-dimensional structure. *Journal of Solid State Chemistry* **2012**, 196, 441-450.
36. Zhang, H.; Zhou, L.; Wei, J.; Li, Z.; Lin, P.; Du, S., Highly luminescent and thermostable lanthanide-carboxylate framework materials with helical configurations. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, (39), 21210-21217.
37. Zhao, X.; Yu, X.-Y.; Chen, T.-L.; Luo, Y.-H.; Yang, J.-J.; Zhang, H., A series of lanthanide compounds based on mixed aromatic carboxylate ligands: Syntheses, crystal structures and luminescent properties. *Inorganic Chemistry Communications* **2012**, 20, 247-251.
38. Li, Z.; Zhu, G.; Guo, X.; Zhao, X.; Jin, Z.; Qiu, S., Synthesis, Structure, and Luminescent and Magnetic Properties of Novel Lanthanide Metal–Organic Frameworks with Zeolite-like Topology. *Inorganic Chemistry* **2007**, 46, (13), 5174-5178.
39. Cadman, L. K.; Mahon, M. F.; Burrows, A. D., The effect of metal distribution on the luminescence properties of mixed-lanthanide metal–organic frameworks. *Dalton Transactions* **2018**, 47, (7), 2360-2367.
40. Wang, S.; Cao, T.; Yan, H.; Li, Y.; Lu, J.; Ma, R.; Li, D.; Dou, J.; Bai, J., Functionalization of Microporous Lanthanide-Based Metal–Organic Frameworks by Dicarboxylate Ligands with Methyl-Substituted Thieno[2,3-b]thiophene Groups: Sensing Activities and Magnetic Properties. *Inorganic Chemistry* **2016**, 55, (11), 5139-5151.
41. Luo, L.-L.; Qu, X.-L.; Li, Z.; Li, X.; Sun, H.-L., Isostructural lanthanide-based metal–organic frameworks: structure, photoluminescence and magnetic properties. *Dalton Transactions* **2018**, 47, (3), 925-934.
42. Karraker, D. G., Coordination of trivalent lanthanide ions. *Journal of Chemical Education* **1970**, 47, (6), 424.
43. Atwood, J. L., *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry - Two-Volume Set (Print)*. CRC Press: 2013.
44. Herbstein, F. H., *Crystalline Molecular Complexes and Compounds: Structures and Principles*. Oxford University Press: 2005.

45. Wang, J.; Sun, W.; Chang, S.; Liu, H.; Zhang, G.; Wang, Y.; Liu, Z., A terbium metal–organic framework with stable luminescent emission in a wide pH range that acts as a quantitative detection material for nitroaromatics. *RSC Advances* **2015**, 5, (60), 48574-48579.
46. Yang, T.; Feng, L.; Chen, B.; Tang, L.; Wang, J.; Ning, Z.; Bi, J.; Gao, D.; Lai, X.; Li, W., Magnolia-like terbium-based metal-organic frameworks hierarchical architectures: Solvent-induced synthesis, microstructure and enhanced luminescent properties. *Optical Materials* **2018**, 81, 64-70.
47. He, N.; Gao, M.; Shen, D.; Li, H.; Han, Z.; Zhao, P., Rapid visual detection of nitroaromatic explosives using a luminescent europium-organic framework material. *Forensic Science International* **2019**, 297, 1-7.
48. Lian, X.; Zhao, D.; Cui, Y.; Yang, Y.; Qian, G., A near infrared luminescent metal–organic framework for temperature sensing in the physiological range. *Chemical Communications* **2015**, 51, (100), 17676-17679.
49. Yang, Y.; Liu, X.; Guo, Z.; Zhan, H., A series of near-infrared rare earth metal–organic frameworks based on a ketone functionalized aromatic tricarboxylate ligand. *Inorganic Chemistry Communications* **2018**, 92, 18-21.
50. Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T., Luminescent metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009**, 38, (5), 1330-1352.
51. Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J., Luminescent metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev* **2009**, 38, (5), 1330-52.
52. Bünzli, J.-C. G., On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, 293-294, 19-47.
53. Moore, E. G.; Samuel, A. P. S.; Raymond, K. N., From Antenna to Assay: Lessons Learned in Lanthanide Luminescence. *Accounts of Chemical Research* **2009**, 42, (4), 542-552.
54. de Bettencourt-Dias, A., *Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials*. Wiley: 2014.
55. Reineke, T. M.; Eddaoudi, M.; Fehr, M.; Kelley, D.; Yaghi, O. M., From Condensed Lanthanide Coordination Solids to Microporous Frameworks Having Accessible Metal Sites. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, (8), 1651-1657.
56. Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P.; Hupp, J. T., Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors. *Chemical Reviews* **2012**, 112, (2), 1105-1125.
57. Banerjee, D.; Hu, Z.; Li, J., Luminescent metal-organic frameworks as explosive sensors. *Dalton Transactions* **2014**, 43, (28), 10668-10685.
58. Mallick, A.; Garai, B.; Addicoat, M. A.; Petkov, P. S.; Heine, T.; Banerjee, R., Solid state organic amine detection in a photochromic porous metal organic framework. *Chemical Science* **2015**, 6, (2), 1420-1425.
59. Farrusseng, D.; Aguado, S.; Pinel, C., Metal–Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, (41), 7502-7513.
60. Garcia-Garcia, P.; Muller, M.; Corma, A., MOF catalysis in relation to their homogeneous counterparts and conventional solid catalysts. *Chemical Science* **2014**, 5, (8), 2979-3007.
61. Wang, C.-C.; Li, J.-R.; Lv, X.-L.; Zhang, Y.-Q.; Guo, G., Photocatalytic organic pollutants degradation in metal-organic frameworks. *Energy & Environmental Science* **2014**, 7, (9), 2831-2867.

62. Zhang, F.; Wei, Y.; Wu, X.; Jiang, H.; Wang, W.; Li, H., Hollow Zeolitic Imidazolate Framework Nanospheres as Highly Efficient Cooperative Catalysts for [3+3] Cycloaddition Reactions. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136, (40), 13963-13966.
63. Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R. E.; Serre, C., Metal–Organic Frameworks in Biomedicine. *Chemical Reviews* **2012**, 112, (2), 1232-1268.
64. Keskin, S.; Kızılel, S., Biomedical Applications of Metal Organic Frameworks. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, 50, (4), 1799-1812.
65. Lu, K.; He, C.; Lin, W., Nanoscale Metal–Organic Framework for Highly Effective Photodynamic Therapy of Resistant Head and Neck Cancer. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136, (48), 16712-16715.
66. Mason, J. A.; Veenstra, M.; Long, J. R., Evaluating metal-organic frameworks for natural gas storage. *Chemical Science* **2014**, 5, (1), 32-51.
67. He, Y.; Zhou, W.; Qian, G.; Chen, B., Methane storage in metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2014**, 43, (16), 5657-5678.
68. Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science* **2002**, 295, (5554), 469-472.
69. Suh, M. P.; Park, H. J.; Prasad, T. K.; Lim, D.-W., Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews* **2012**, 112, (2), 782-835.
70. Barea, E.; Montoro, C.; Navarro, J. A. R., Toxic gas removal - metal-organic frameworks for the capture and degradation of toxic gases and vapours. *Chemical Society Reviews* **2014**, 43, (16), 5419-5430.
71. Van de Voorde, B.; Bueken, B.; Denayer, J.; De Vos, D., Adsorptive separation on metal-organic frameworks in the liquid phase. *Chemical Society Reviews* **2014**, 43, (16), 5766-5788.
72. Zhang, Z.; Yao, Z.-Z.; Xiang, S.; Chen, B., Perspective of microporous metal-organic frameworks for CO₂ capture and separation. *Energy & Environmental Science* **2014**, 7, (9), 2868-2899.
73. Loera-Serna, S.; Nunez, L. L.; Flores, J.; Lopez-Simeon, R.; Beltran, H. I., An alkaline one-pot metathesis reaction to give a [Cu₃(BTC)₂] MOF at r.t., with free Cu coordination sites and enhanced hydrogen uptake properties. *RSC Advances* **2013**, 3, (27), 10962-10972.
74. Bao, Z.; Yu, L.; Ren, Q.; Lu, X.; Deng, S., Adsorption of CO₂ and CH₄ on a magnesium-based metal organic framework. *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, 353, (2), 549-556.
75. Wang, B.; Xie, L.-H.; Wang, X.; Liu, X.-M.; Li, J.; Li, J.-R., Applications of metal–organic frameworks for green energy and environment: New advances in adsorptive gas separation, storage and removal. *Green Energy & Environment* **2018**, 3, (3), 191-228.
76. Panella, B.; Hirscher, M.; Pütter, H.; Müller, U., Hydrogen Adsorption in Metal–Organic Frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs Compared. *Advanced Functional Materials* **2006**, 16, (4), 520-524.
77. Schlögl, L., Hydrogen as a Fuel and Its Storage for Mobility and Transport. *MRS Bulletin* **2002**, 27, (9), 675-679.
78. Li, H.; Wang, K.; Sun, Y.; Lollar, C. T.; Li, J.; Zhou, H.-C., Recent advances in gas storage and separation using metal–organic frameworks. *Materials Today* **2018**, 21, (2), 108-121.

79. Chen, B.; Yang, Y.; Zapata, F.; Lin, G.; Qian, G.; Lobkovsky, E. B., Luminescent Open Metal Sites within a Metal–Organic Framework for Sensing Small Molecules. *Advanced Materials* **2007**, 19, (13), 1693-1696.
80. Guo, Z.; Xu, H.; Su, S.; Cai, J.; Dang, S.; Xiang, S.; Qian, G.; Zhang, H.; O’Keeffe, M.; Chen, B., A robust near infrared luminescent ytterbium metal–organic framework for sensing of small molecules. *Chemical Communications* **2011**, 47, (19), 5551-5553.
81. Hao, Z.; Song, X.; Zhu, M.; Meng, X.; Zhao, S.; Su, S.; Yang, W.; Song, S.; Zhang, H., One-dimensional channel-structured Eu-MOF for sensing small organic molecules and Cu²⁺ ion. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, 1, (36), 11043-11050.
82. Liu, W.; Huang, X.; Xu, C.; Chen, C.; Yang, L.; Dou, W.; Chen, W.; Yang, H.; Liu, W., A Multi-responsive Regenerable Europium–Organic Framework Luminescent Sensor for Fe³⁺, CrVI Anions, and Picric Acid. *Chemistry – A European Journal* **2016**, 22, (52), 18769-18776.
83. Sun, N.-N.; Yan, B., Rapid and facile ratiometric detection of CO₃²⁻ based on heterobimetallic metal-organic frameworks (Eu/Pt-MOFs). *Dyes and Pigments* **2017**, 142, 1-7.
84. Wu, J.-X.; Yan, B., Eu(III)-functionalized In-MOF (In(OH)bpdc) as fluorescent probe for highly selectively sensing organic small molecules and anions especially for CHCl₃ and MnO₄⁻. *Journal of Colloid and Interface Science* **2017**, 504, 197-205.
85. Wang, D.; Liu, J.; Liu, Z., A chemically stable europium metal-organic framework for bifunctional chemical sensor and recyclable on–off–on vapor response. *Journal of Solid State Chemistry* **2017**, 251, 243-247.
86. Bünzli, J.-C. G., Review: Lanthanide coordination chemistry: from old concepts to coordination polymers. *Journal of Coordination Chemistry* **2014**, 67, (23-24), 3706-3733.
87. Ren, L.-L.; Cui, Y.-Y.; Cheng, A.-L.; Gao, E.-Q., Water-stable lanthanide-based metal-organic frameworks for rapid and sensitive detection of nitrobenzene derivatives. *Journal of Solid State Chemistry* **2019**, 270, 463-469.
88. Bruker APEX3 APEX3 (version 2016.1); BrukerAXS Inc: Madison, Wisconsin, USA, 2015.
89. SADABS, A.-D. A. C., Siemens Industrial Automation Inc. *Madison, WI* **1996**.
90. Sheldrick, G., A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A* **2008**, 64, (1), 112-122.
91. Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H., OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography* **2009**, 42, (2), 339-341.
92. Jafari, E.; Jarah-Najafabadi, N. T.; Jahanian-Najafabadi, A.; Poorirani, S.; Hassanzadeh, F.; Sadeghian-Rizi, S., Synthesis and evaluation of antimicrobial activity of cyclic imides derived from phthalic and succinic anhydrides. *Res Pharm Sci* **2017**, 12, (6), 526-534.
93. Kushwaha, N.; Kaushik, D., Recent Advances and Future Prospects of Phthalimide Derivatives. *Journal of Applied Pharmaceutical Science* **2016**, 159-171.
94. Heravi, Majid M.; Ghavidel, M.; Mohammadkhani, L., Beyond a solvent: triple roles of dimethylformamide in organic chemistry. *RSC Advances* **2018**, 8, (49), 27832-27862.
95. Tian, C.; Xiu, P.; Meng, Y.; Zhao, W.; Wang, Z.; Zhou, R., Enantiomerization Mechanism of Thalidomide and the Role of Water and Hydroxide Ions. *Chemistry – A European Journal* **2012**, 18, (45), 14305-14313.

96. Trapp, O., The unified equation for the evaluation of degenerated first-order reactions in dynamic electrophoresis. *ELECTROPHORESIS* **2006**, 27, (15), 2999-3006.
97. Testa, B.; Carrupt, P.-A.; Gal, J., The so-called "interconversion" of stereoisomeric drugs: An attempt at clarification. *Chirality* **1993**, 5, (3), 105-111.
98. Socrates, G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. Wiley: 2004.
99. Hsiao, S.-H.; Liou, G.-S.; Kung, Y.-C.; Lee, Y.-J., Synthesis and characterization of electrochromic poly(amide-imide)s based on the diimide-diacid from 4,4'-diamino-4"-methoxytriphenylamine and trimellitic anhydride. *European Polymer Journal* **2010**, 46, (6), 1355-1366.
100. Connelly, N. G.; Pure, I. U. o.; Nomenclature, A. C. D. o. C.; Representation, S.; Chemistry, R. S. o.; Hartshorn, R. M.; Damhus, T.; Pure, I. U. o.; Chemistry, A.; Hutton, A. T.; Pure, I. U. o.; Chemistry, A. C. D. o. I., *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC recommendations 2005*. Royal Society of Chemistry Publishing/IUPAC,. 2005.
101. Hobday, C. L.; Marshall, R. J.; Murphie, C. F.; Sotelo, J.; Richards, T.; Allan, D. R.; Düren, T.; Coudert, F.-X.; Forgan, R. S.; Morrison, C. A.; Moggach, S. A.; Bennett, T. D., A Computational and Experimental Approach Linking Disorder, High-Pressure Behavior, and Mechanical Properties in UiO Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, 55, (7), 2401-2405.
102. Collings Ines, E.; Tucker Matthew, G.; Keen David, A.; Goodwin Andrew, L., Static disorder and local structure in zinc(II) isonicotinate, a quartzlike metal-organic framework. In *Zeitschrift für Kristallographie Crystalline Materials*, 2012; Vol. 227, p 313.
103. Zeng, X.-H.; Deng, S.-H.; Chen, P.; Wang, H.-M.; Gao, H.-T., 6-Isopropyl-3-phenyl-5-(p-tolyloxy)-3H-1,2,3-triazolo[4,5-d]pyrimidin-7(6H)-one: whole-molecule disorder. *Acta Crystallographica Section E* **2009**, 65, (11), o2653-o2654.
104. Burchell, T. J.; Soldatov, D. V.; Enright, G. D.; Ripmeester, J. A., The ability of lower peptides to form co-crystals: inclusion compounds of Leu-Leu-Leu tripeptide with pyridine and picolines. *CrystEngComm* **2007**, 9, (10), 922-929.
105. Cox, P. J.; Wardell, J. L., 4,4'-Sulfonylbis[N-(4-nitrophenylmethylene)benzenamine]: whole-molecule disorder. *Acta Crystallographica Section C* **2003**, 59, (12), o706-o708.
106. Ichharam, V.; Boeyens, J. C. A., Structural analysis of 2-(2-thienyl)-1-(2-pyrazinyl)ethene [C₁₀H₈N₂S] and 2-(2-thienyl)-1-(2-quinoxaliny)ethene [C₁₄H₁₀N₂S]. *Crystal Engineering* **2001**, 4, (2), 171-178.
107. de Poel, W.; Tinnemans, P.; Duchateau, A. L. L.; Honing, M.; Rutjes, F. P. J. T.; Vlieg, E.; de Gelder, R., The Crystalline Sponge Method in Water. *Chemistry – A European Journal* **2019**, 0, (0).
108. Macias, M. A.; Sanabria, E. E.; Acosta-Quintero, L. M.; Palma, A.; Suescun, L., Observation of an infrequent enantiomer/conformer substitutional disorder in ethyl 13-ethyl-4-oxo-8,13-dihydro-4H-benzo[5,6]azepino[3,2,1-ij]quinoline-5-carboxylate heptane hemisolvate. *Acta Crystallographica Section C* **2018**, 74, (12), 1569-1575.
109. Wang, X.; Zhang, L.; Yang, J.; Liu, F.; Dai, F.; Wang, R.; Sun, D., Lanthanide metal-organic frameworks containing a novel flexible ligand for luminescence sensing of small organic molecules and selective adsorption. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, 3, (24), 12777-12785.

110. Blatov, V. A.; Shevchenko, A. P.; Proserpio, D. M., Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro. *Crystal Growth & Design* **2014**, 14, (7), 3576-3586.
111. O’Keeffe, M.; Peskov, M. A.; Ramsden, S. J.; Yaghi, O. M., The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) Database of, and Symbols for, Crystal Nets. *Accounts of Chemical Research* **2008**, 41, (12), 1782-1789.
112. Öhrström, L.; Larsson, K., *Molecule-Based Materials: The Structural Network Approach*. Elsevier Science: 2005.
113. Parmar, B.; Patel, P.; Murali, V.; Rachuri, Y.; Kureshy, R. I.; Khan, N.-u. H.; Suresh, E., Efficient heterogeneous catalysis by dual ligand Zn(ii)/Cd(ii) MOFs for the Knoevenagel condensation reaction: adaptable synthetic routes, characterization, crystal structures and luminescence studies. *Inorganic Chemistry Frontiers* **2018**, 5, (10), 2630-2640.
114. Pal, A.; Chand, S.; Das, M. C., A Water-Stable Twofold Interpenetrating Microporous MOF for Selective CO₂ Adsorption and Separation. *Inorganic Chemistry* **2017**, 56, (22), 13991-13997.
115. Xu, J.; Cheng, J.; Su, W.; Hong, M., Effect of Lanthanide Contraction on Crystal Structures of Three-Dimensional Lanthanide Based Metal–Organic Frameworks with Thiophene-2,5-Dicarboxylate and Oxalate. *Crystal Growth & Design* **2011**, 11, (6), 2294-2301.
116. Bardwell, D. A.; Jeffery, J. C.; Ward, M. D., The coordination chemistry of mixed pyridine-phenol ligands; syntheses and crystal structures of Mn(III) and Ni(II) complexes of 2-(2-hydroxyphenyl)pyridine. *Inorganica Chimica Acta* **1995**, 236, (1), 125-130.
117. L. V. Mann, K.; C. Jeffery, J.; A. McCleverty, J.; D. Ward, M., Synthesis and coordination chemistry of the tetradentate chelating ligand 1,3-bis[3-(2-pyridyl)pyrazol-1-yl]propane: crystal structures of complexes with FeII, CuII, ZnII, AgI and PbII. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1998**, (18), 3029-3036.
118. Devic, T.; Serre, C., High valence 3p and transition metal based MOFs. *Chemical Society Reviews* **2014**, 43, (16), 6097-6115.
119. Abdelhamid, H. N.; Wilk-Kozubek, M.; El-Zohry, A. M.; Bermejo Gómez, A.; Valiente, A.; Martín-Matute, B.; Mudring, A.-V.; Zou, X., Luminescence properties of a family of lanthanide metal-organic frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials* **2019**, 279, 400-406.
120. Rezende Souza, E.; Silva, I. G. N.; Teotonio, E. E. S.; Felinto, M. C. F. C.; Brito, H. F., Optical properties of red, green and blue emitting rare earth benzenetricarboxylate compounds. *Journal of Luminescence* **2010**, 130, (2), 283-291.
121. Guo, Y.; Dou, W.; Zhou, X.; Liu, W.; Qin, W.; Zang, Z.; Zhang, H.; Wang, D., Influence of Conformational Flexibility on Self-Assembly and Luminescence Properties of Lanthanide Coordination Polymers with Flexible exo-Bidentate Biphenol Derivatives. *Inorganic Chemistry* **2009**, 48, (8), 3581-3590.
122. Shyni, R.; Biju, S.; Reddy, M. L. P.; Cowley, A. H.; Findlater, M., Synthesis, Crystal Structures, and Photophysical Properties of Homodinuclear Lanthanide Xanthene-9-carboxylates. *Inorganic Chemistry* **2007**, 46, (26), 11025-11030.
123. Smith, J. A.; Singh-Wilmot, M. A.; Carter, K. P.; Cahill, C. L.; Ridenour, J. A., Lanthanide-2,3,5,6-Tetrabromoterephthalic Acid Metal–Organic Frameworks: Evolution of Halogen•••Halogen Interactions across the Lanthanide Series and Their Potential as

Selective Bifunctional Sensors for the Detection of Fe³⁺, Cu²⁺, and Nitroaromatics. *Crystal Growth & Design* **2019**, 19, (1), 305-319.

124. Medina-Velazquez, D. Y.; Caldiño, U.; Morales-Ramirez, A.; Reyes-Miranda, J.; Lopez, R. E.; Escudero, R.; Ruiz-Guerrero, R.; Morales Perez, M. F., Synthesis of luminescent terbium-thenoyltrifluoroacetone MOF nanorods for green laser application. *Optical Materials* **2019**, 87, 3-10.

125. Jiao, M.; Guo, N.; Lü, W.; Jia, Y.; Lv, W.; Zhao, Q.; Shao, B.; You, H., Synthesis, structure and photoluminescence properties of europium-, terbium-, and thulium-doped Ca₃Bi(PO₄)₃ phosphors. *Dalton Transactions* **2013**, 42, (34), 12395-12402.

126. Yao, Q.; Bermejo Gómez, A.; Su, J.; Pascanu, V.; Yun, Y.; Zheng, H.; Chen, H.; Liu, L.; Abdelhamid, H. N.; Martín-Matute, B.; Zou, X., Series of Highly Stable Isoreticular Lanthanide Metal–Organic Frameworks with Expanding Pore Size and Tunable Luminescent Properties. *Chemistry of Materials* **2015**, 27, (15), 5332-5339.

127. Cunha-Silva, L.; Lima, S.; Ananias, D.; Silva, P.; Mafra, L.; Carlos, L. D.; Pillinger, M.; Valente, A. A.; Almeida Paz, F. A.; Rocha, J., Multi-functional rare-earth hybrid layered networks: photoluminescence and catalysis studies. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, (17), 2618-2632.

128. Li, R.; Qu, X.-L.; Zhang, Y.-H.; Han, H.-L.; Li, X., Lanthanide–organic frameworks constructed from naphthalenedisulfonates: structure, luminescence and luminescence sensing properties. *CrystEngComm* **2016**, 18, (31), 5890-5900.

129. Li, H.-Y.; Wei, Y.-L.; Dong, X.-Y.; Zang, S.-Q.; Mak, T. C. W., Novel Tb-MOF Embedded with Viologen Species for Multi-Photofunctionality: Photochromism, Photomodulated Fluorescence, and Luminescent pH Sensing. *Chemistry of Materials* **2015**, 27, (4), 1327-1331.

130. Lin, X.-M.; Niu, J.-L.; Wen, P.-X.; Pang, Y.; Hu, L.; Cai, Y.-P., A Polyhedral Metal–Organic Framework Based on Supramolecular Building Blocks: Catalysis and Luminescent Sensing of Solvent Molecules. *Crystal Growth & Design* **2016**, 16, (8), 4705-4710.

131. Lo, W.-S.; Wong, W.-T.; Law, G.-L., Friend or foe? The role of solvents in non-triplet, intraligand charge transfer sensitization of lanthanide(III) luminescence. *RSC Advances* **2016**, 6, (78), 74100-74109.

132. Kolesnikov, I. E.; Povolotskiy, A. V.; Mamonova, D. V.; Kolesnikov, E. Y.; Kurochkin, A. V.; Lähderanta, E.; Mikhailov, M. D., Asymmetry ratio as a parameter of Eu 3+ local environment in phosphors. *Journal of Rare Earths* **2018**, 36, (5), 474-481.

133. Sedykh, A. E.; Kurth, D. G.; Müller-Buschbaum, K., Two Series of Lanthanide Coordination Polymers and Complexes with 4'-Phenylterpyridine and their Luminescence Properties. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2019**, 2019, (42), 4564-4571.

134. Han, Y.; Yan, P.; Sun, J.; An, G.; Yao, X.; Li, Y.; Li, G., Luminescence and white-light emitting luminescent sensor of tetrafluoroterephthalate-lanthanide metal-organic frameworks. *Dalton Trans* **2017**, 46, (14), 4642-4653.

135. Zhang, X. J.; Su, F. Z.; Chen, D. M.; Peng, Y.; Guo, W. Y.; Liu, C. S.; Du, M., A water-stable Eu(III)-based MOF as a dual-emission luminescent sensor for discriminative detection of nitroaromatic pollutants. *Dalton Trans* **2019**, 48, (5), 1843-1849.

136. Pu, Y.; Yu, Z.; Wang, F.; Fu, Y.; Yan, T.; Cheng, H., Selective fluorescence sensing of p-nitroaniline and Fe³⁺ ions by luminescent Eu-based metal-organic framework. *Sensor Review* **2019**, 39, (2), 149-161.

137. Ma, J. J.; Liu, W. S., Effective luminescence sensing of Fe(3+), Cr₂O₇(2-), MnO₄(-) and 4-nitrophenol by lanthanide metal-organic frameworks with a new topology type. *Dalton Trans* **2019**, 48, (32), 12287-12295.
138. Sun, Z.; Hu, P.; Ma, Y.; Li, L., Lanthanide organic frameworks for luminescence sensing of nitrobenzene and nitrophenol with high selectivity. *Dyes and Pigments* **2017**, 143, 10-17.
139. use, I. c. o. h. o. t. r. f. r. o. p. f. h., Validation of analytical procedures: Text and Methodology **2005**, 11.
140. Guo, H.; Wu, N.; Xue, R.; Liu, H.; Li, L.; Wang, M.-y.; Yao, W.-q.; Li, Q.; Yang, W., Multifunctional Ln-MOF luminescent probe displaying superior capabilities for highly selective sensing of Fe³⁺ and Al³⁺ ions and nitrotoluene. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2020**, 585, 124094.
141. Dhotel, A.; Chen, Z.; Delbreilh, L.; Youssef, B.; Saiter, J. M.; Tan, L., Molecular motions in functional self-assembled nanostructures. *Int J Mol Sci* **2013**, 14, (2), 2303-33.
142. Janiak, C., A critical account on π–π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands†. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2000**, (21), 3885-3896.
143. Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M., The nature of .pi.-.pi. interactions. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112, (14), 5525-5534.
144. Bloch, W. M.; Doonan, C. J.; Sumbly, C. J., Using hinged ligands to target structurally flexible copper(ii) MOFs. *CrystEngComm* **2013**, 15, (45), 9663-9671.
145. Bertin, E. P.; Penland, R. B.; Mizushima, S.; Curran, C.; Quagliano, J. V., Infrared Absorption Studies of Inorganic Coördination Complexes. XX. Cobalt(III) Ammine Complexes Containing Some Coördinated Anions¹. *Journal of the American Chemical Society* **1959**, 81, (15), 3818-3821.
146. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. Wiley: 2009.

Anexo

PXRD PBIA-TR

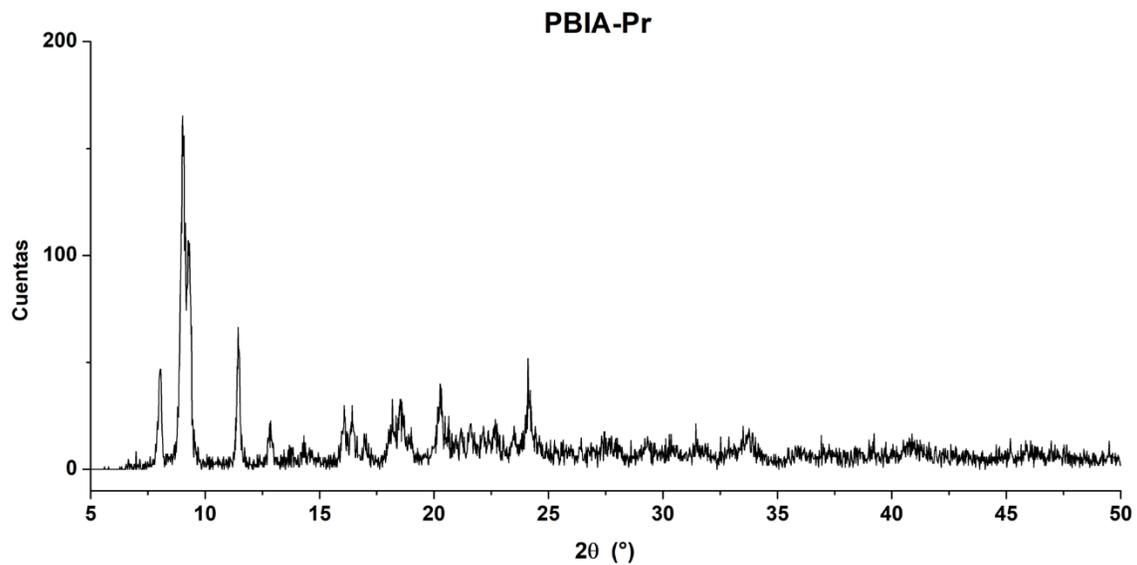


Figura A 1. Difractograma de PBIA-Pr

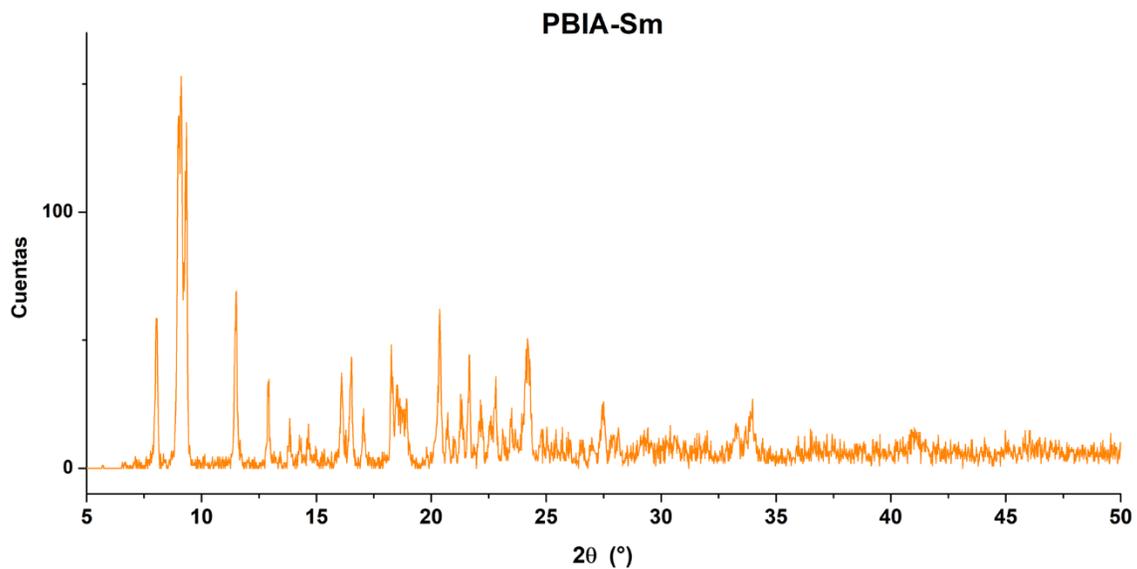


Figura A 2. Difractograma de PBIA-Sm

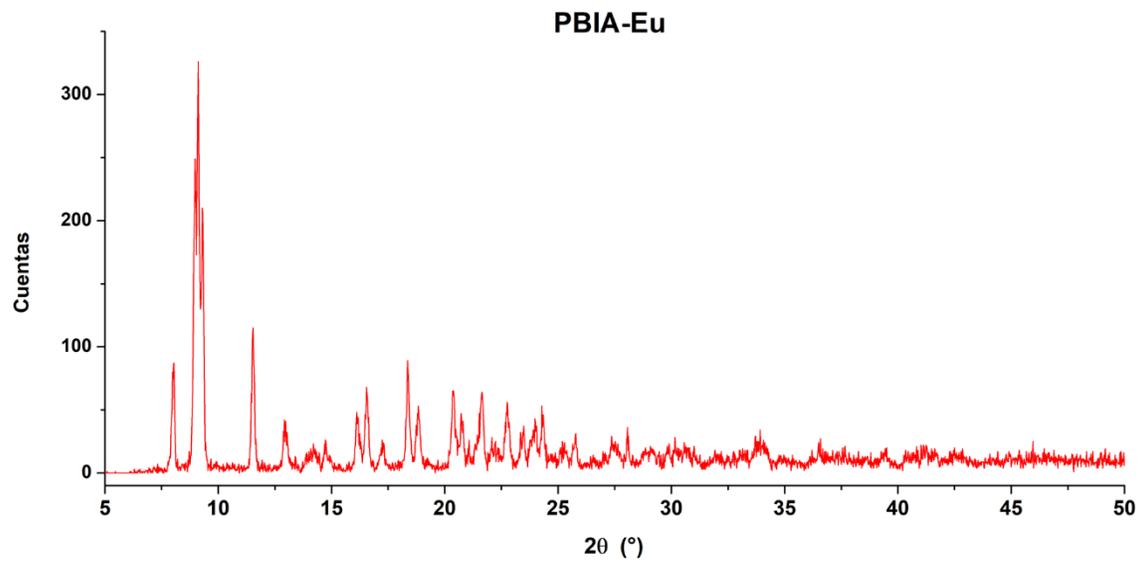


Figura A 3. Difractograma de PBIA-Eu

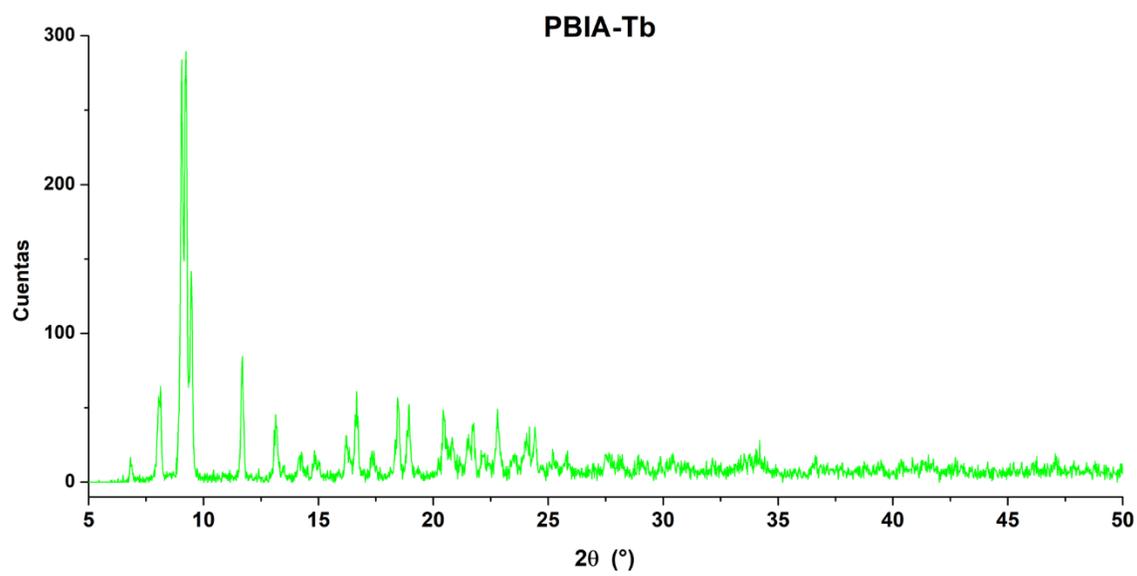


Figura A 4. Difractograma de PBIA-Tb

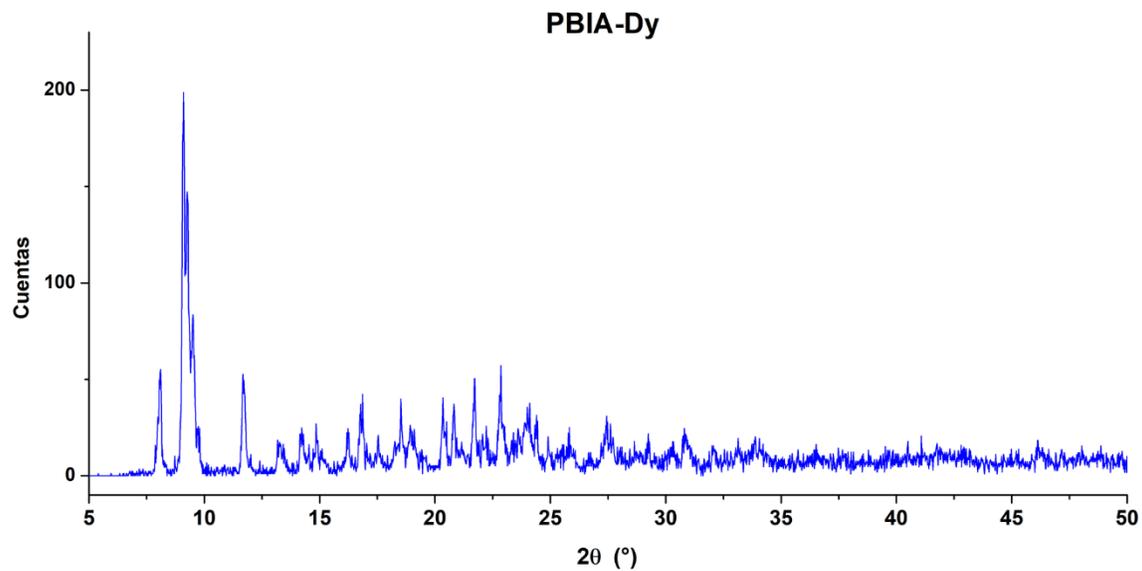


Figura A 5. Difractograma de PBIA-Dy

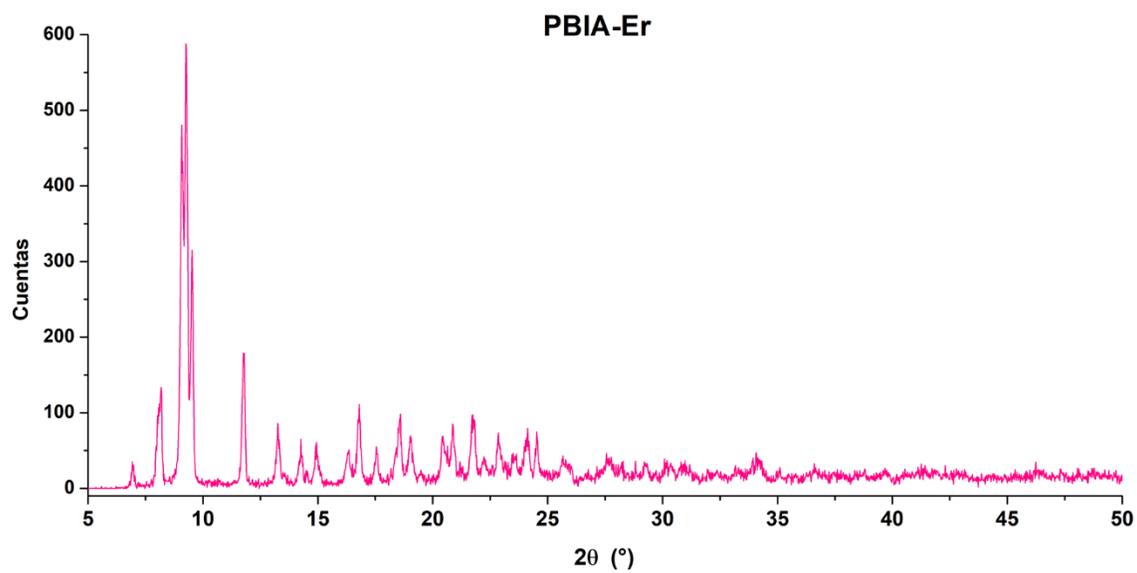


Figura A 6. Difractograma de PBIA-Er

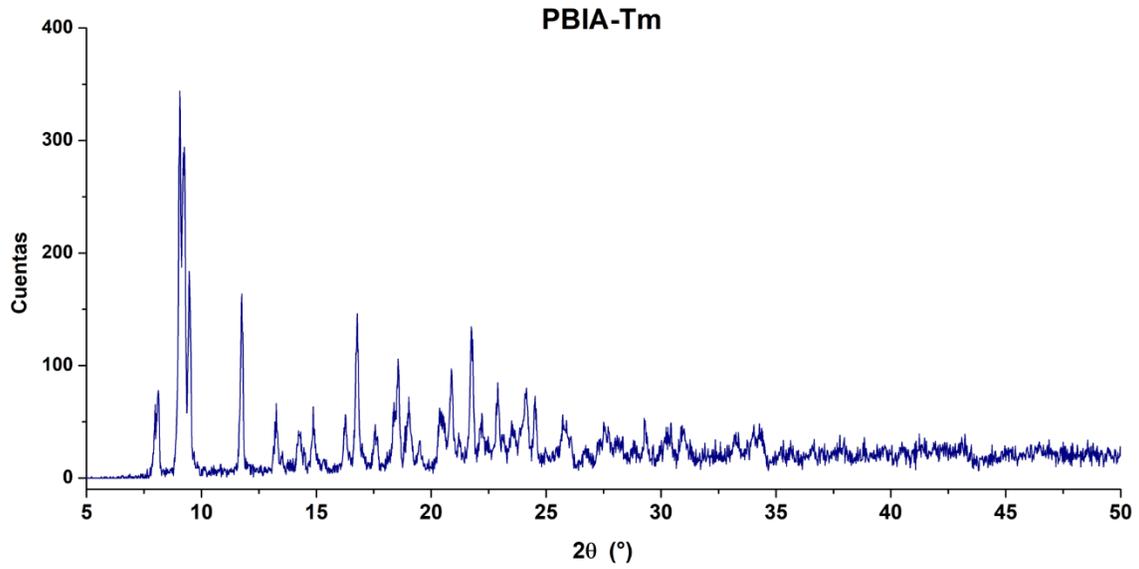


Figura A 7. Difractograma de PBIA-Tm

Comparación de PXRD entre experimentales y calculados

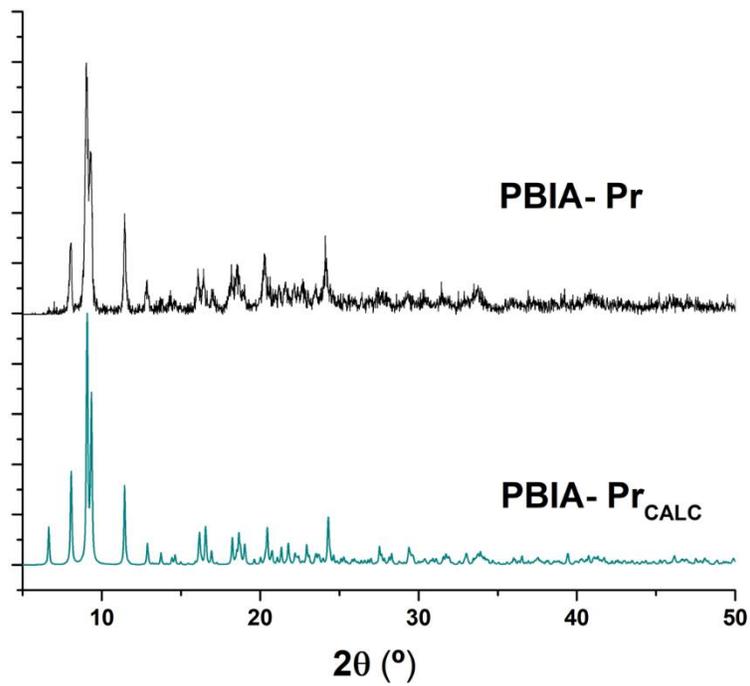


Figura A 8. Comparación entre PBIA-Pr experimental y calculado

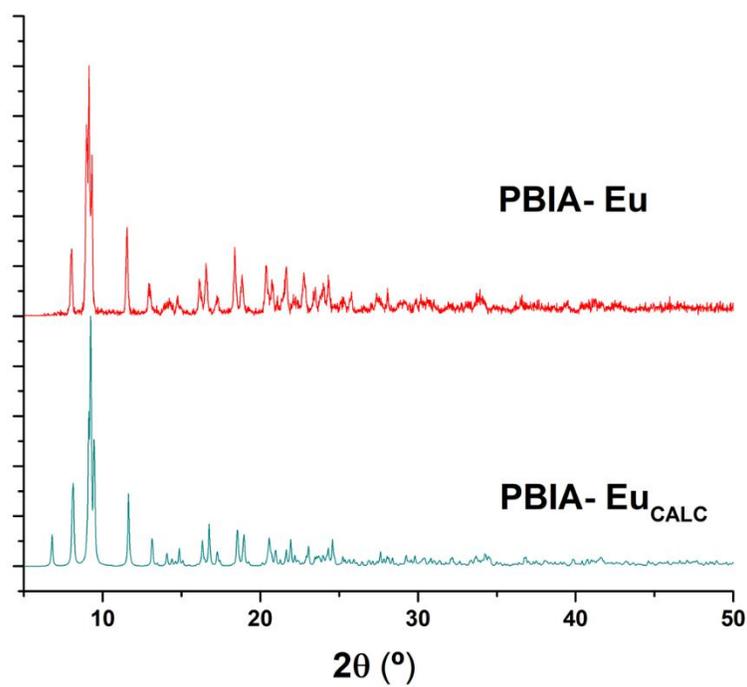


Figura A 9. Comparación entre PBIA-Eu experimental y calculado

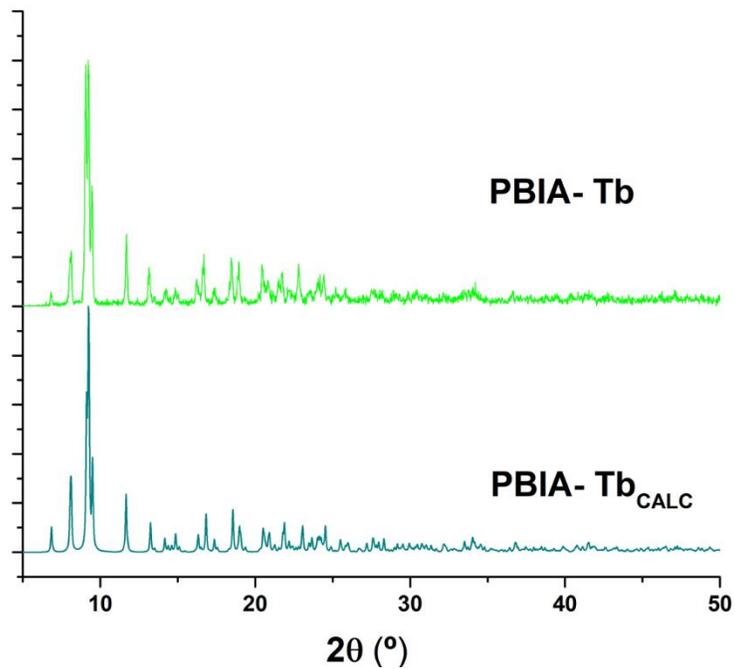


Figura A 10. Comparación entre PBIA-Tb experimental y calculado

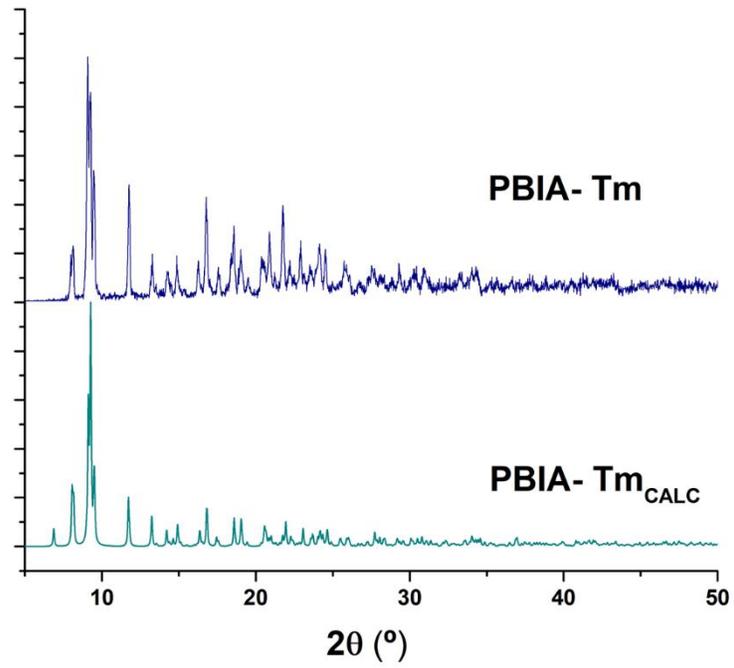


Figura A 11. Comparación entre PBIa-Tm experimental y calculado

PXRD de PBIa-TR_{ACT}

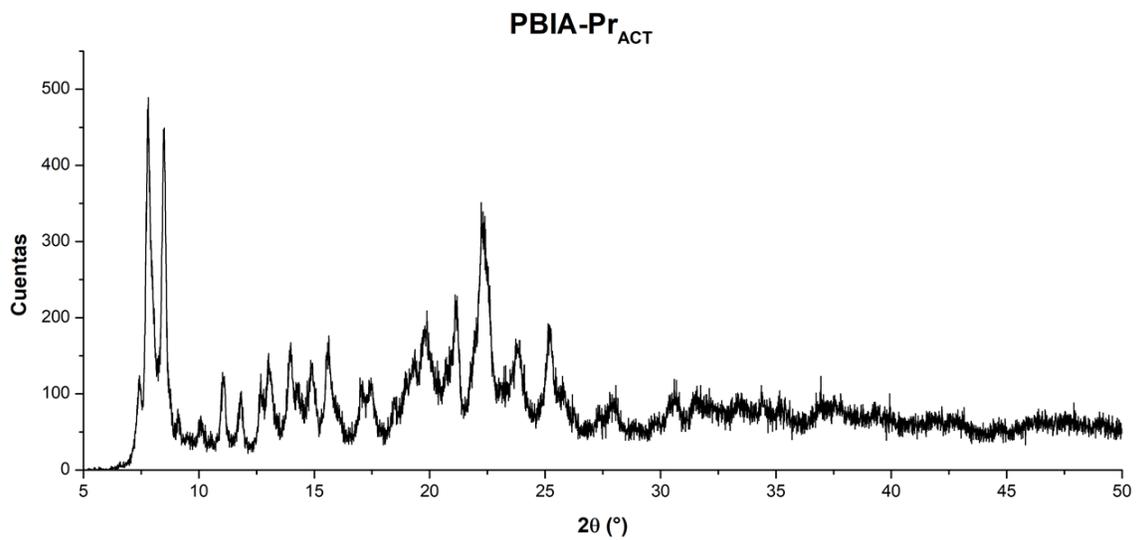


Figura A 12. Difractograma de PBIa-Pr_{ACT}

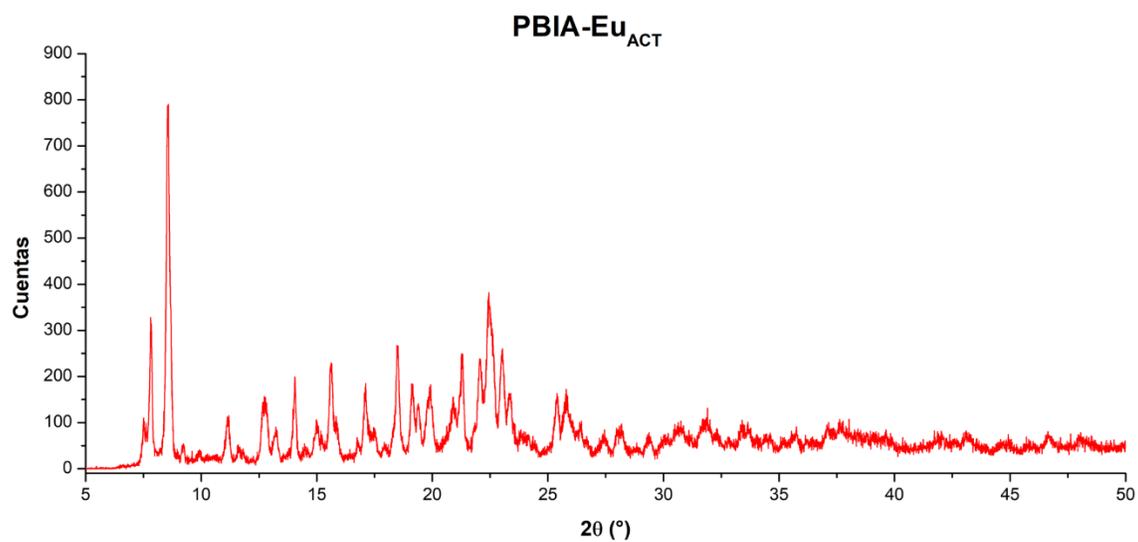


Figura A 13. Difractograma de PBIA-Eu_{ACT}

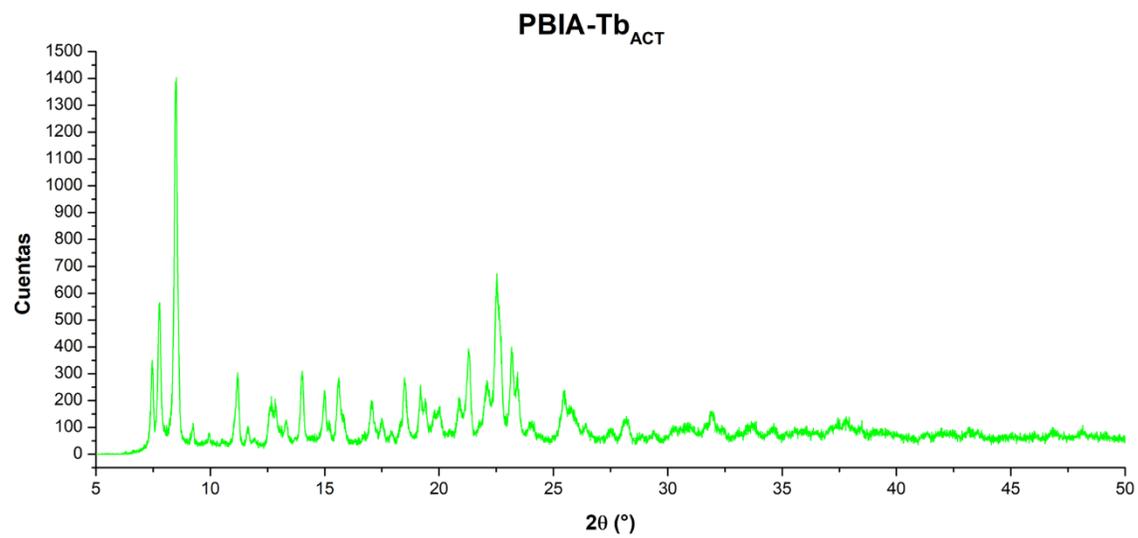


Figura A 14. Difractograma de PBIA-Tb_{ACT}

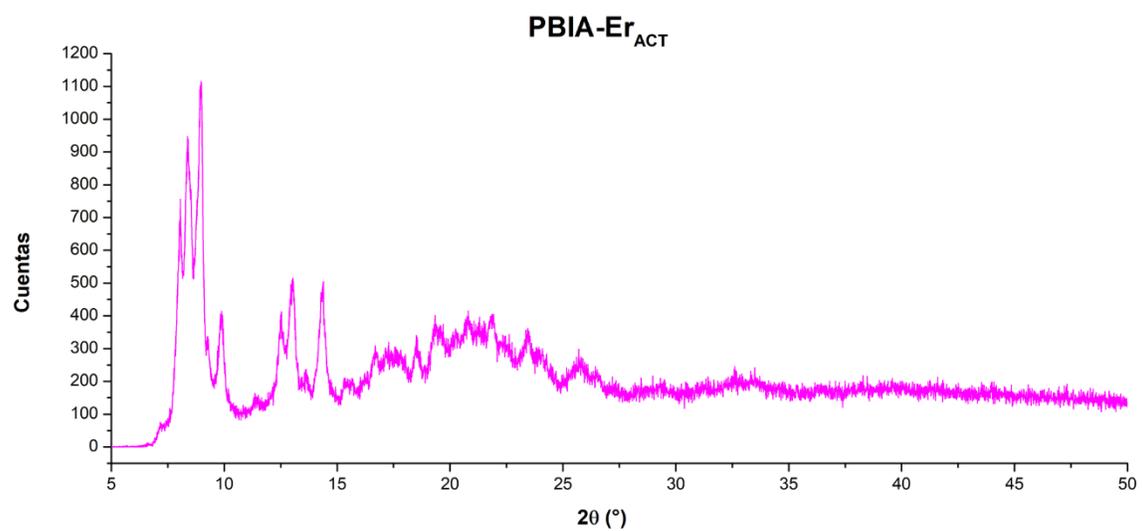


Figura A 15. Difractograma de PBIA-Er_{ACT}

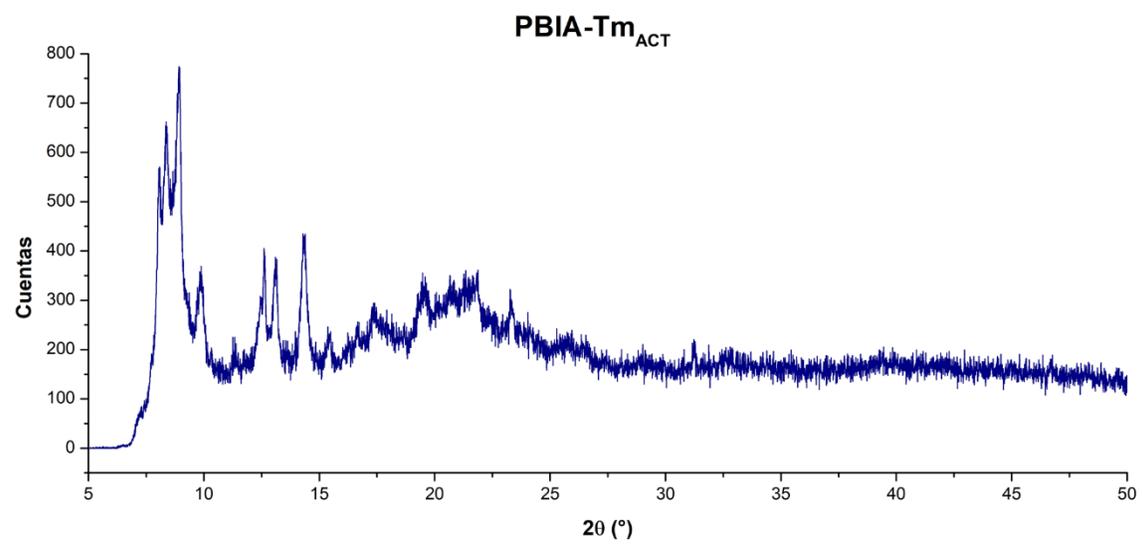


Figura A 16. Difractograma de PBIA-Tm_{ACT}

Comparación de PXRD entre PBIA-TR y PBIA-TR_{ACT}

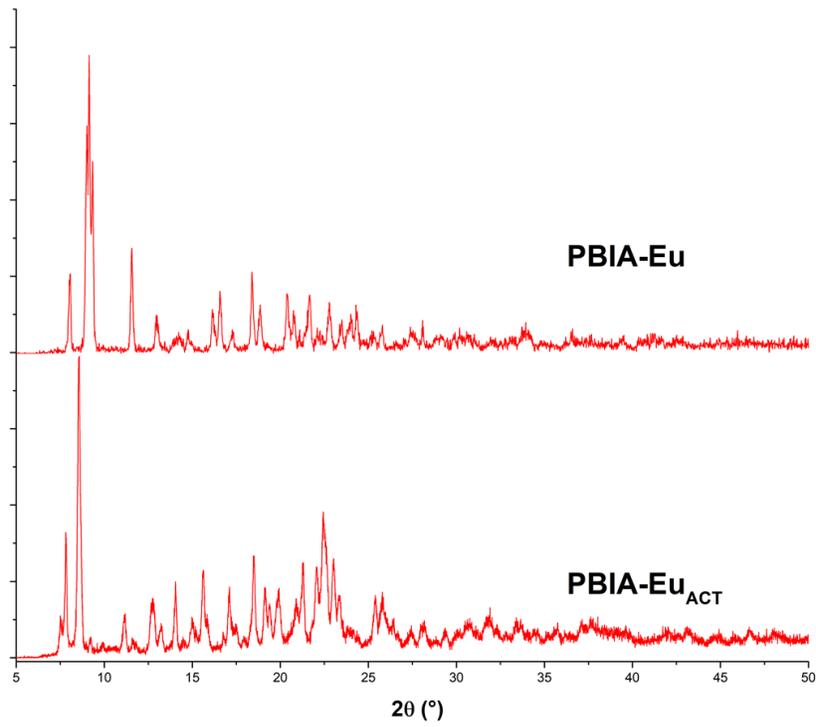


Figura A 17. Comparación entre PBIA-Eu y PBIA-Eu_{ACT}

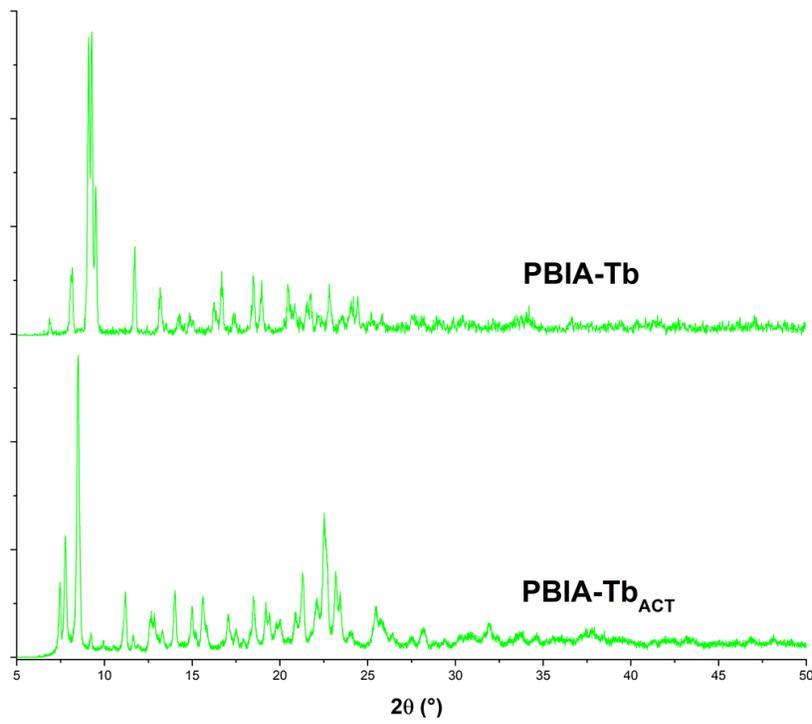


Figura A 18. Comparación entre PBIA-Tb y PBIA-Tb_{ACT}

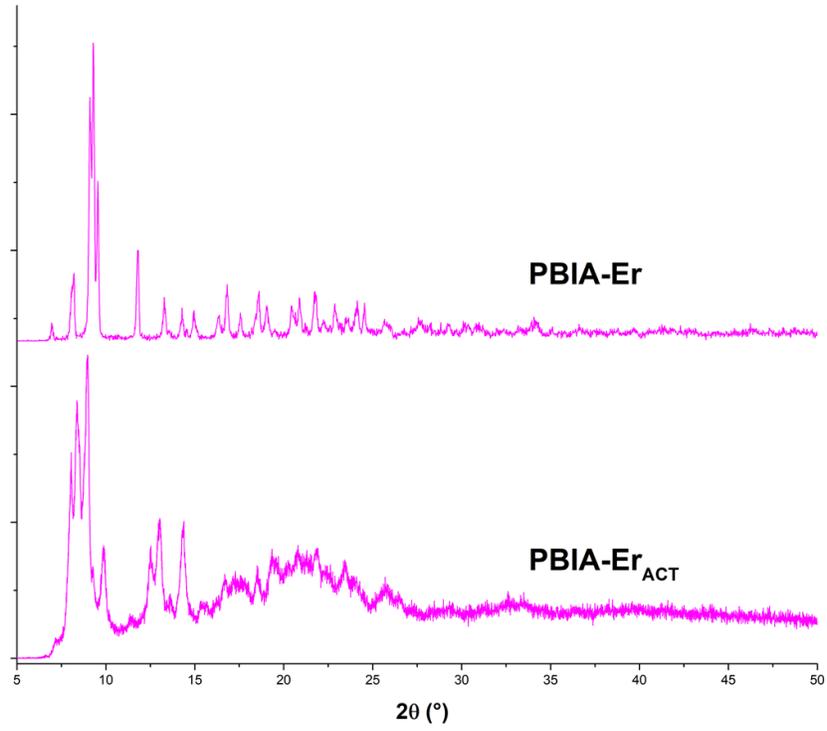


Figura A 19. Comparación entre PBIA-Er y PBIA-Er_{ACT}

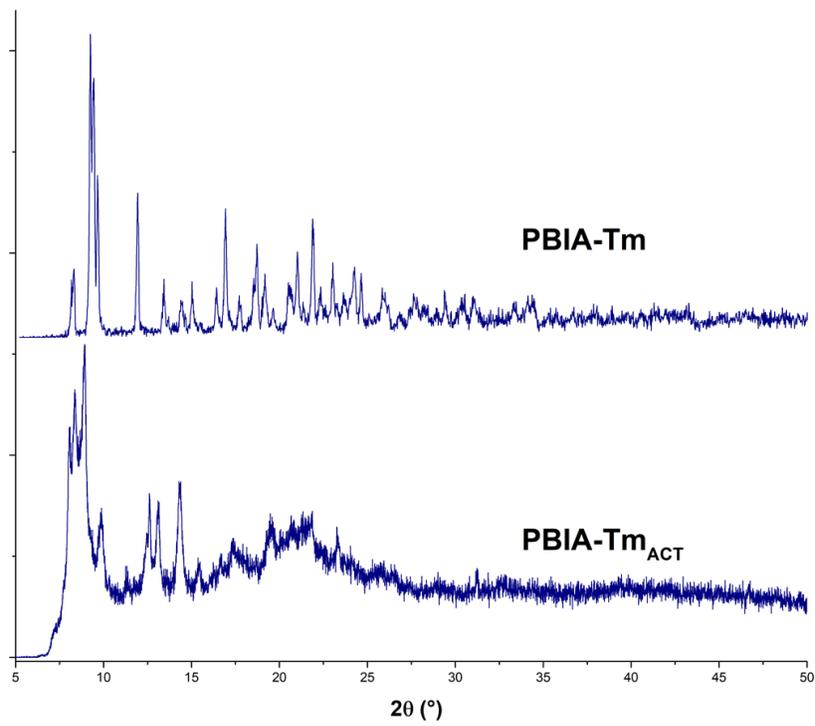


Figura A 20. Comparación entre PBIA-Tm y PBIA-Tm_{ACT}

Espectros de FTIR de PBIA-TR

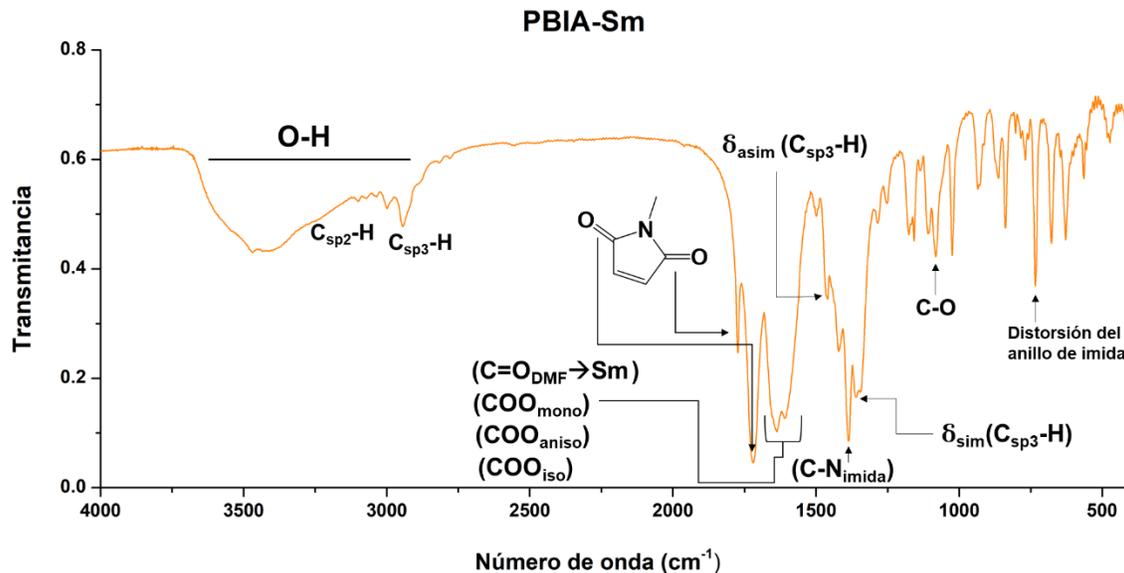


Figura A 21. Espectro de FTIR de PBIA-Sm

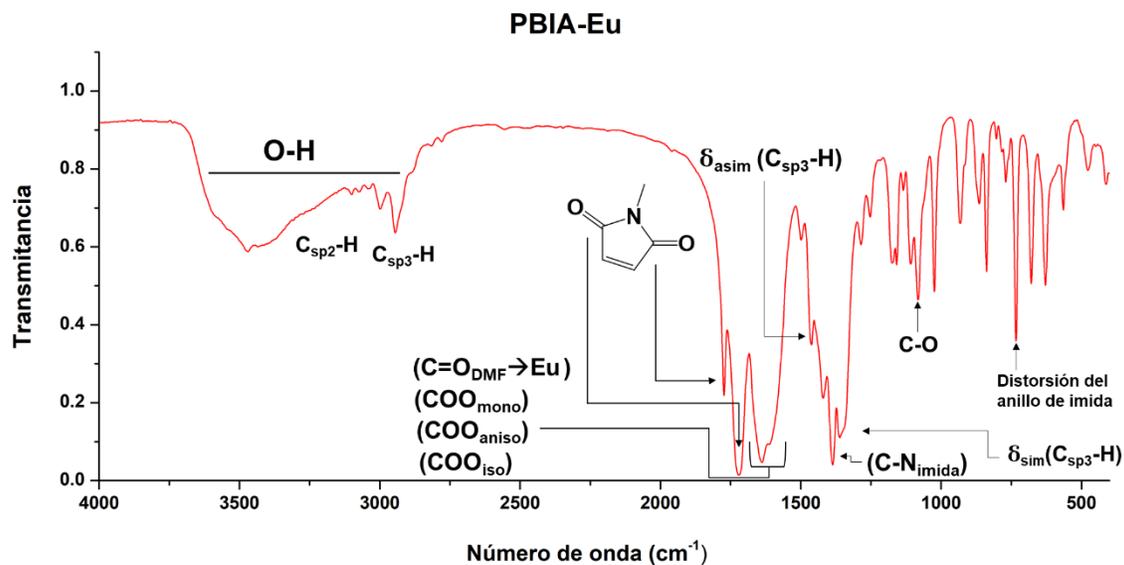


Figura A 22. Espectro de FTIR de PBIA-Eu

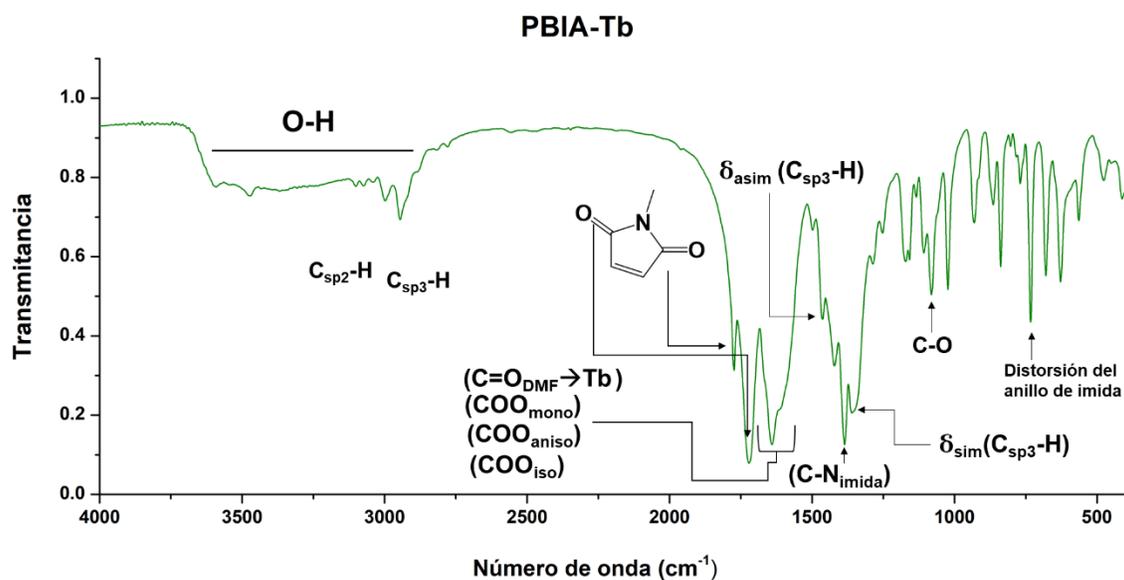


Figura A 23. Espectro de FTIR de PBIA-Tb

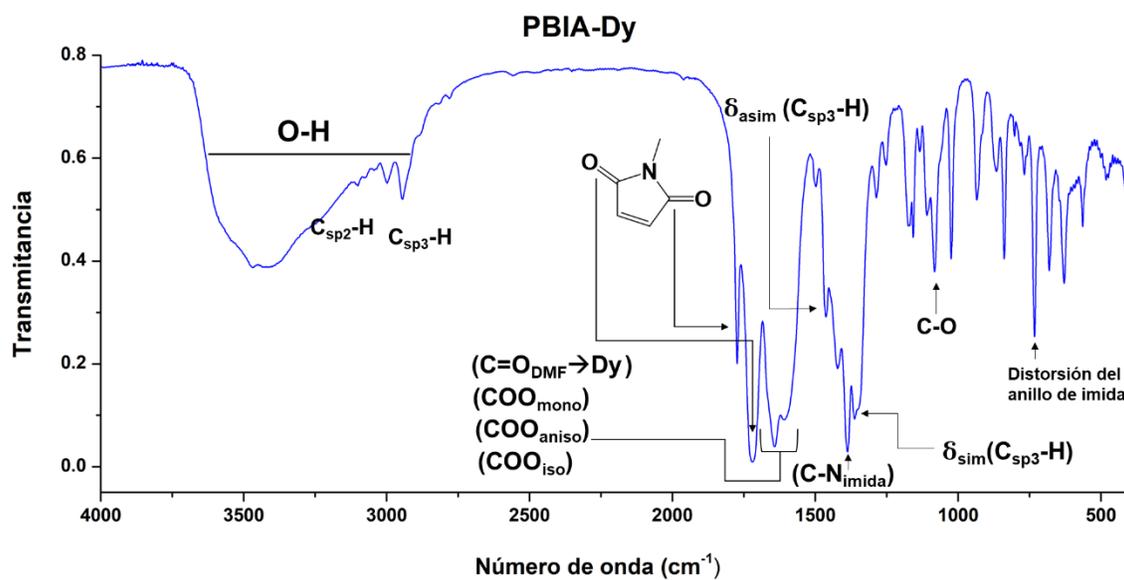


Figura A 24. Espectro de FTIR de PBIA-Dy

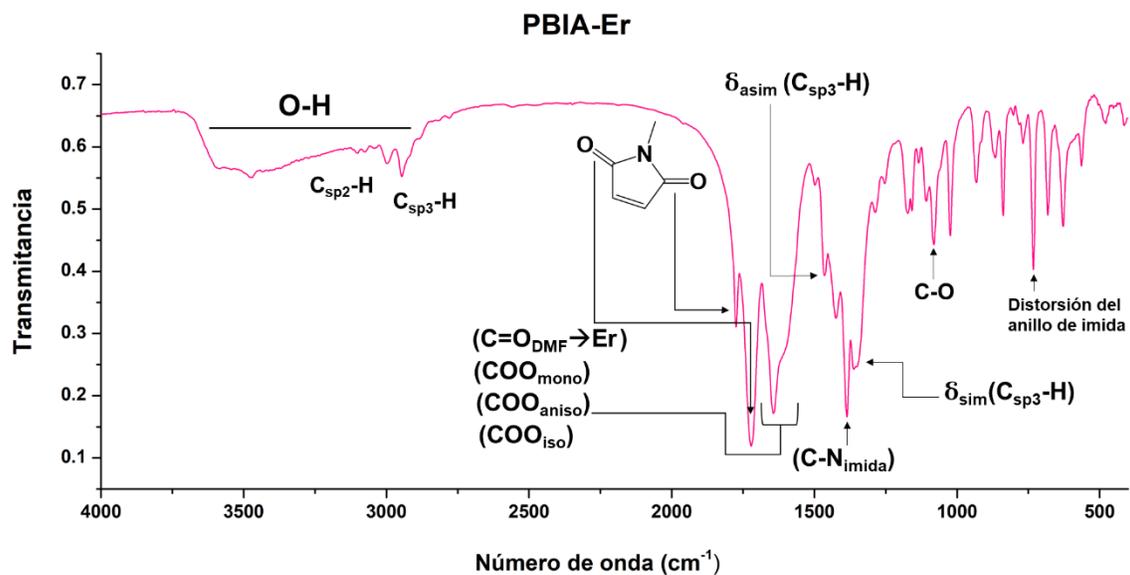


Figura A 25. Espectro de FTIR de PBIA-Er

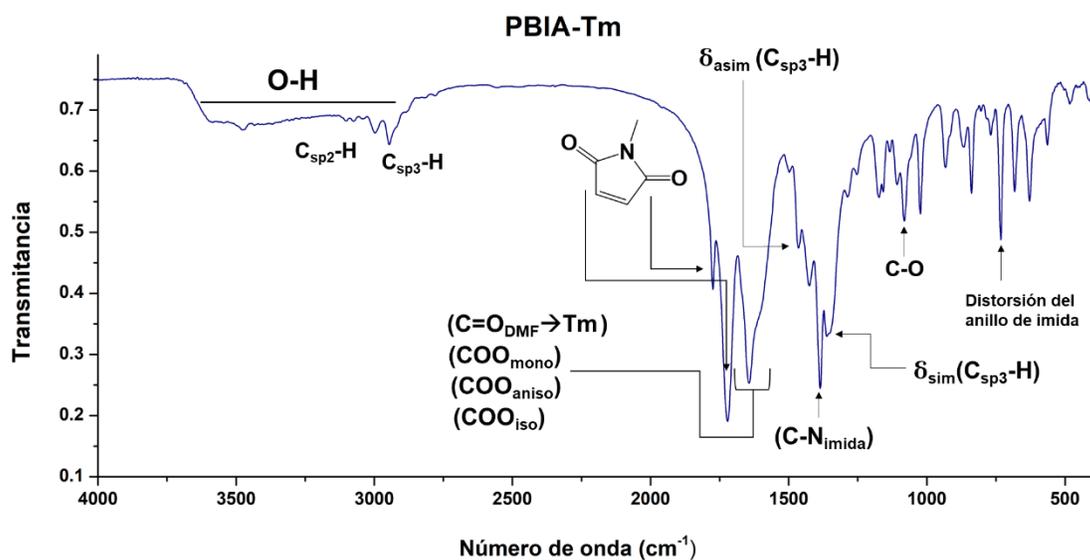


Figura A 26. Espectro de FTIR de PBIA-Tm

Comparación de espectros de FTIR entre PBIA-TR y PBIA-TR_{ACT}

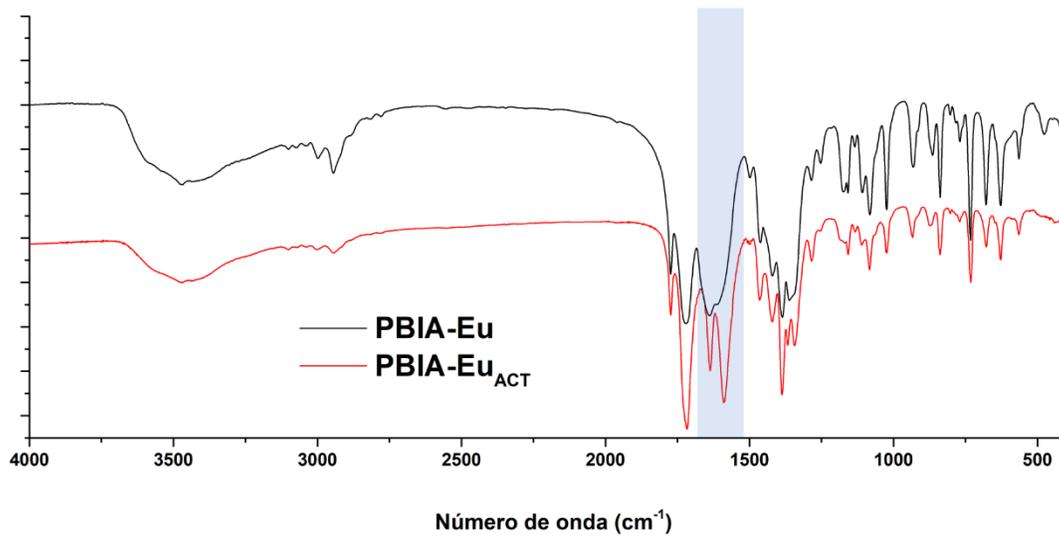


Figura A 27. Comparación entre los espectros de FTIR de PBIA-Eu y PBIA-Eu_{ACT}

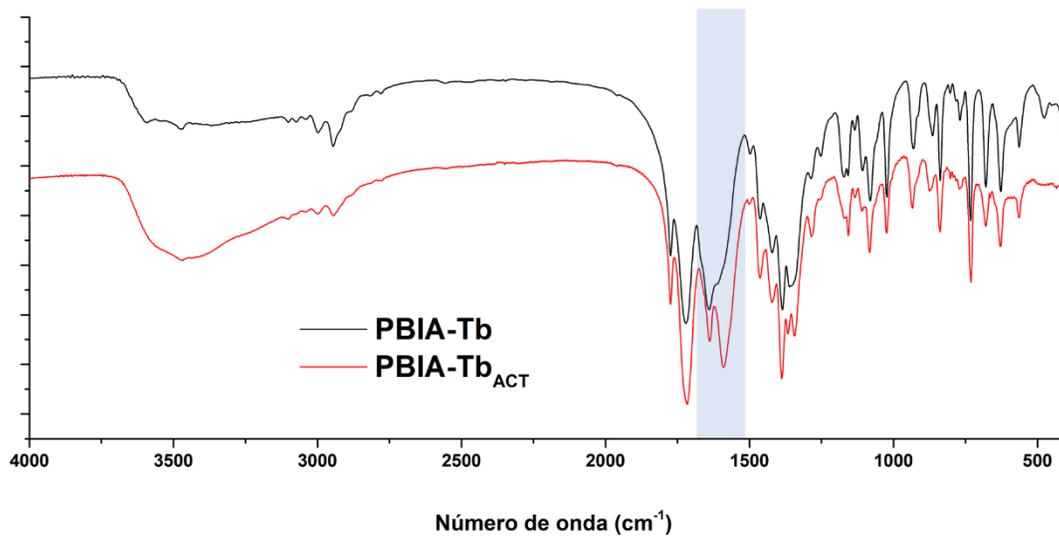


Figura A 28. Comparación entre los espectros de FTIR de PBIA-Tb y PBIA-Tb_{ACT}

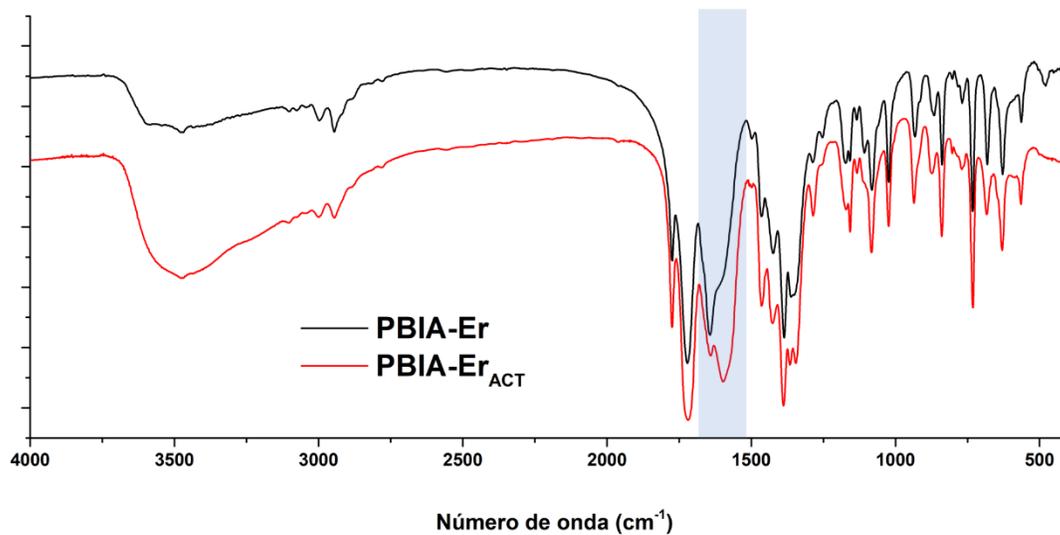


Figura A 29. Comparación entre los espectros de FTIR de PBIA-Er y PBIA-Er_{ACT}

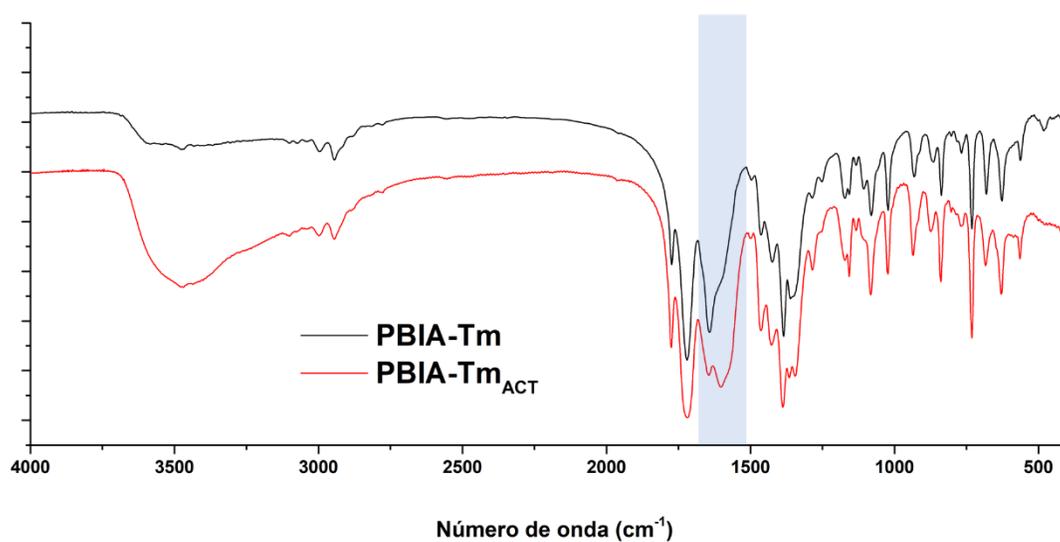


Figura A 30. Comparación entre los espectros de FTIR de PBIA-Tm y PBIA-Tm_{ACT}

Termogramas de PBIA-TR

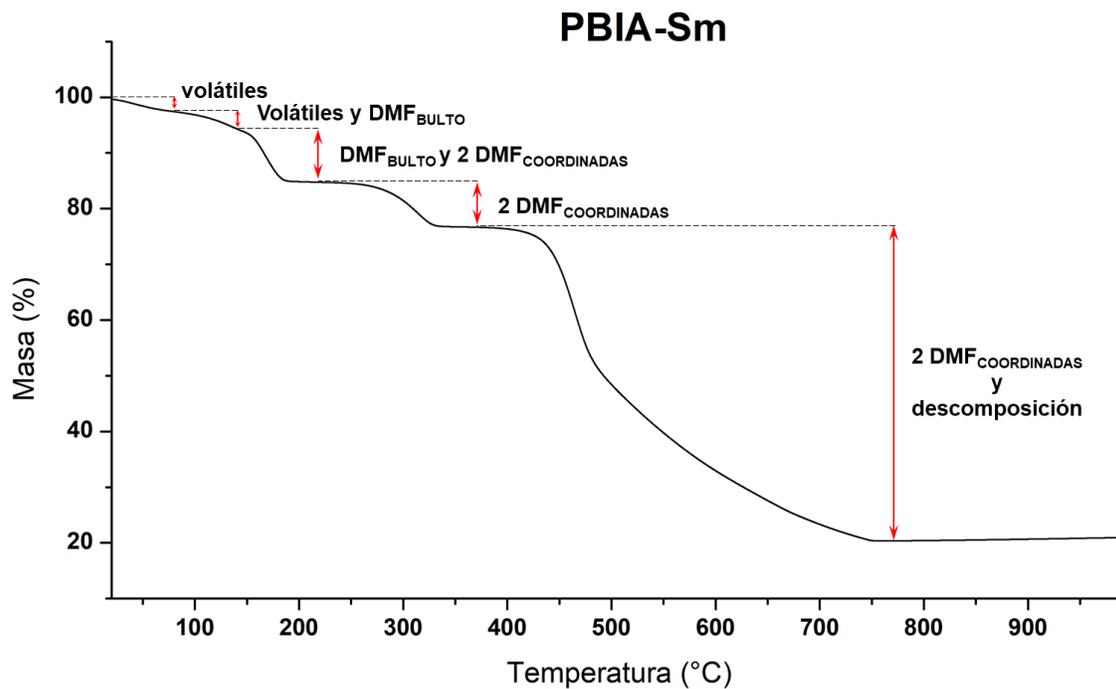


Figura A 31. Termograma de PBIA-Sm

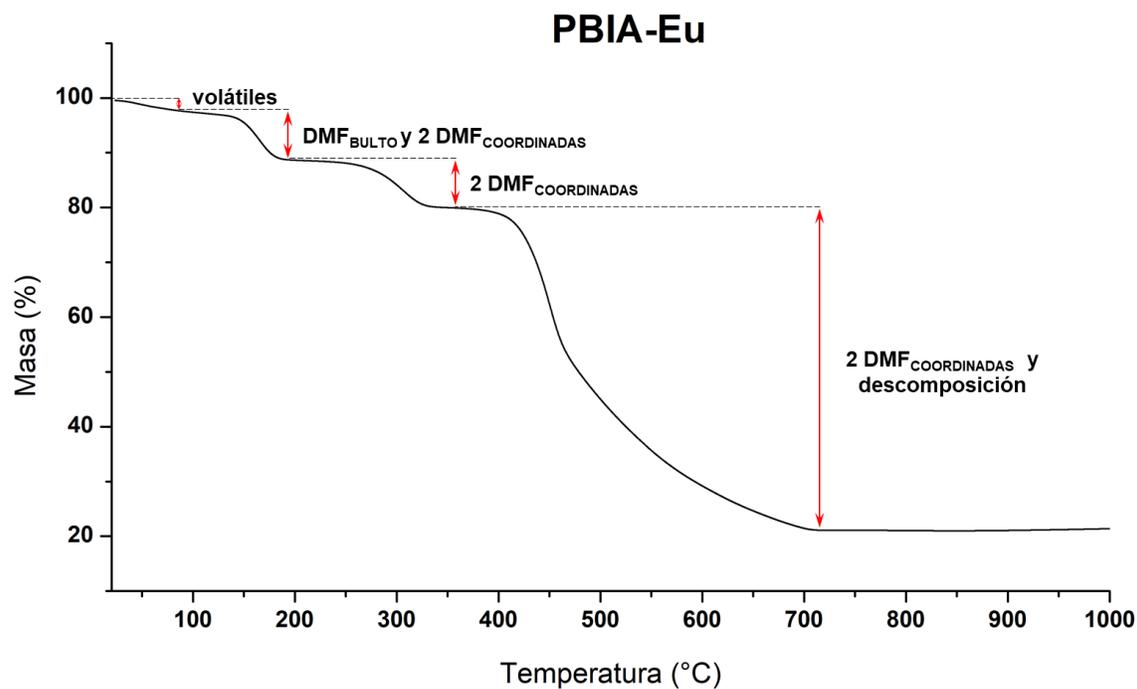


Figura A 32. Termograma de PBIA-Eu

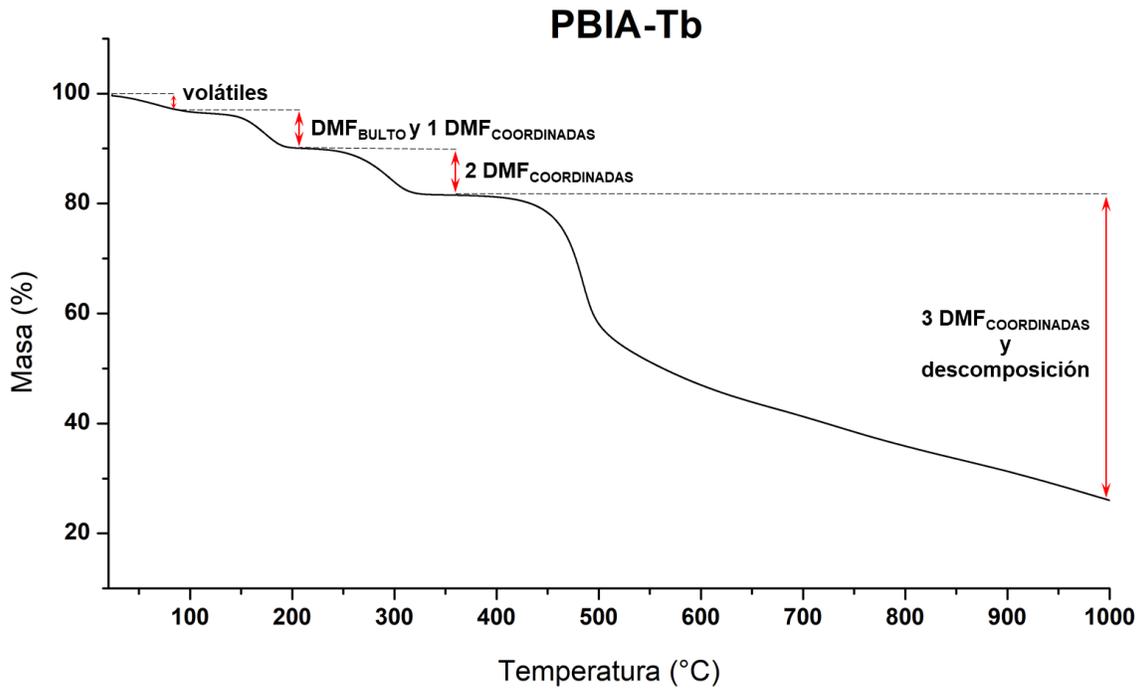


Figura A 33. Termograma de PBIA-Tb

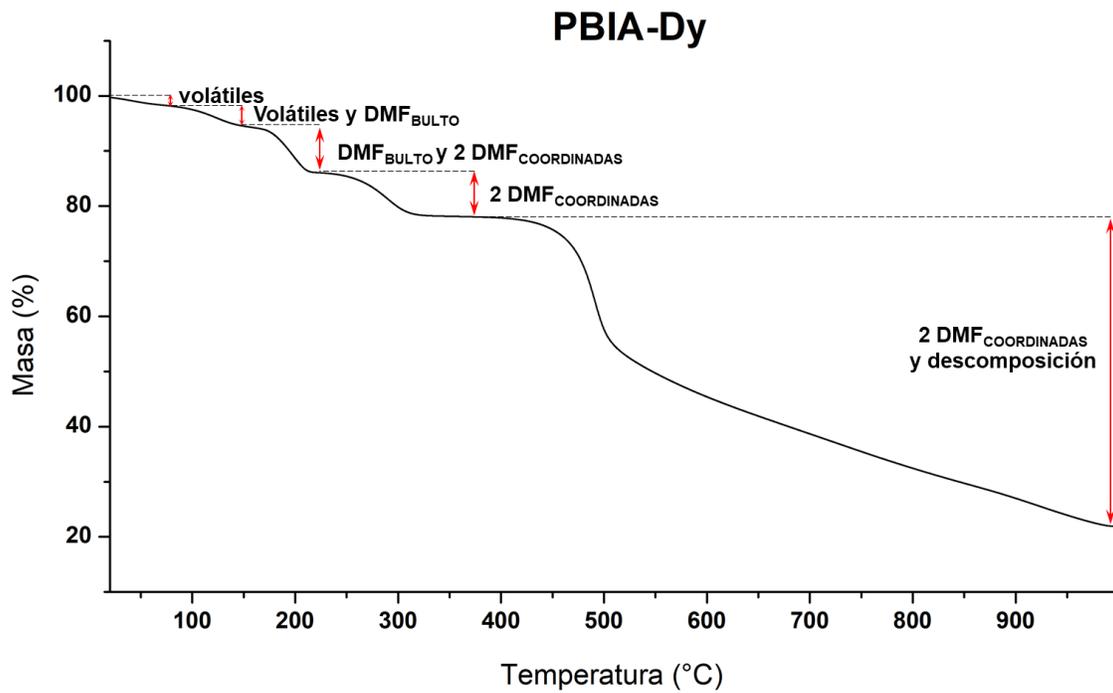


Figura A 34. Termograma de PBIA-Dy

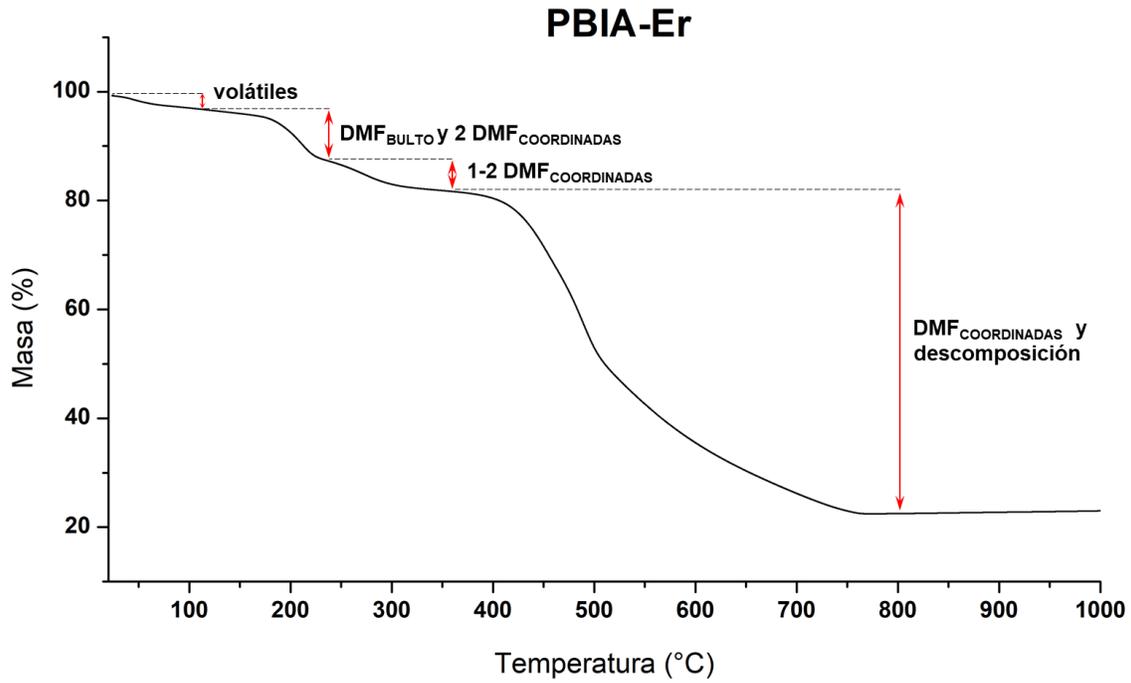


Figura A 35. Termograma de PBIA-Er

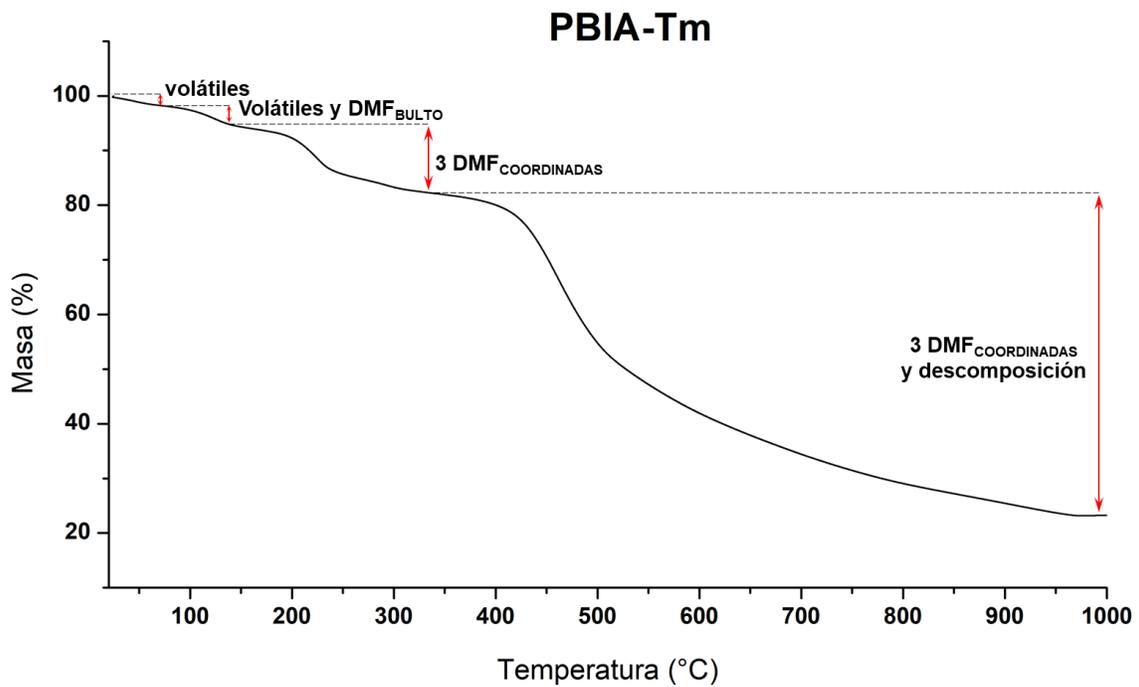


Figura A 36. Termograma de PBIA-Tm

Termogramas de PBIA-TR_{ACT}

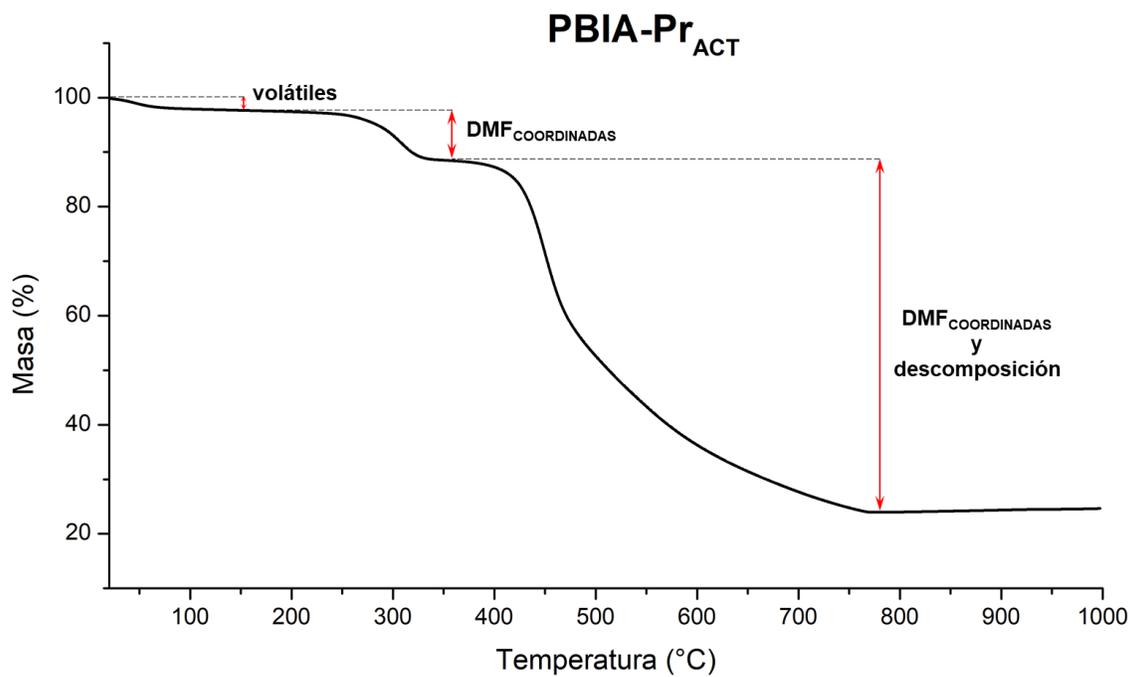


Figura A 37. Termograma de PBIA-Pr_{ACT}

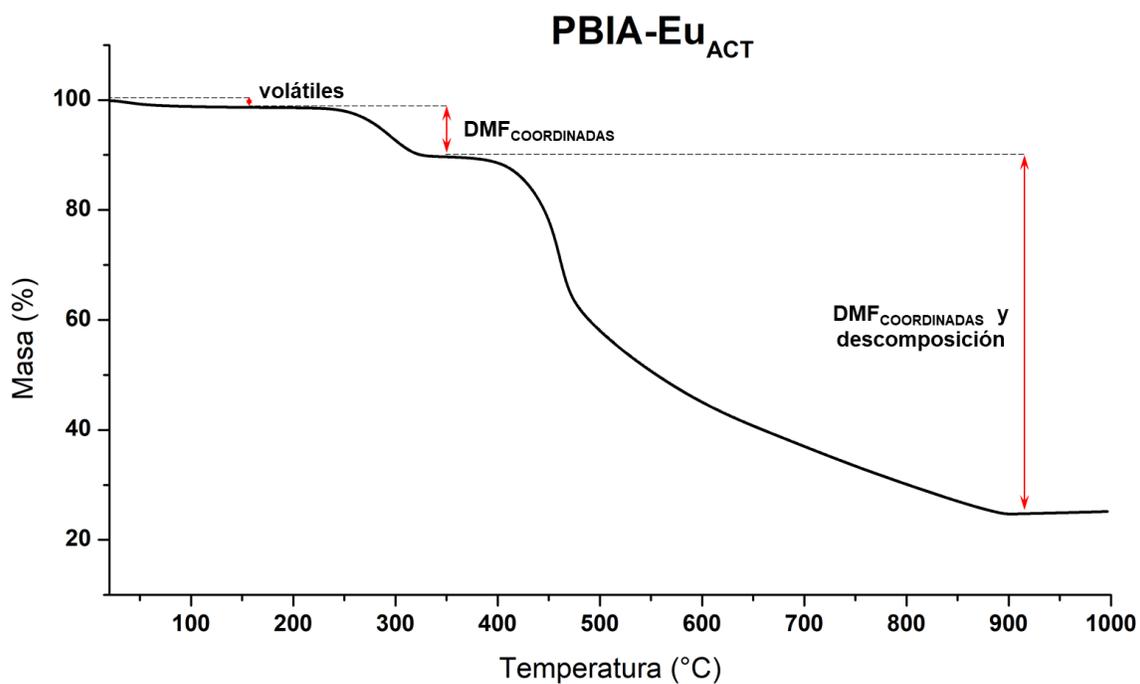


Figura A 38. Termograma de PBIA-Eu_{ACT}

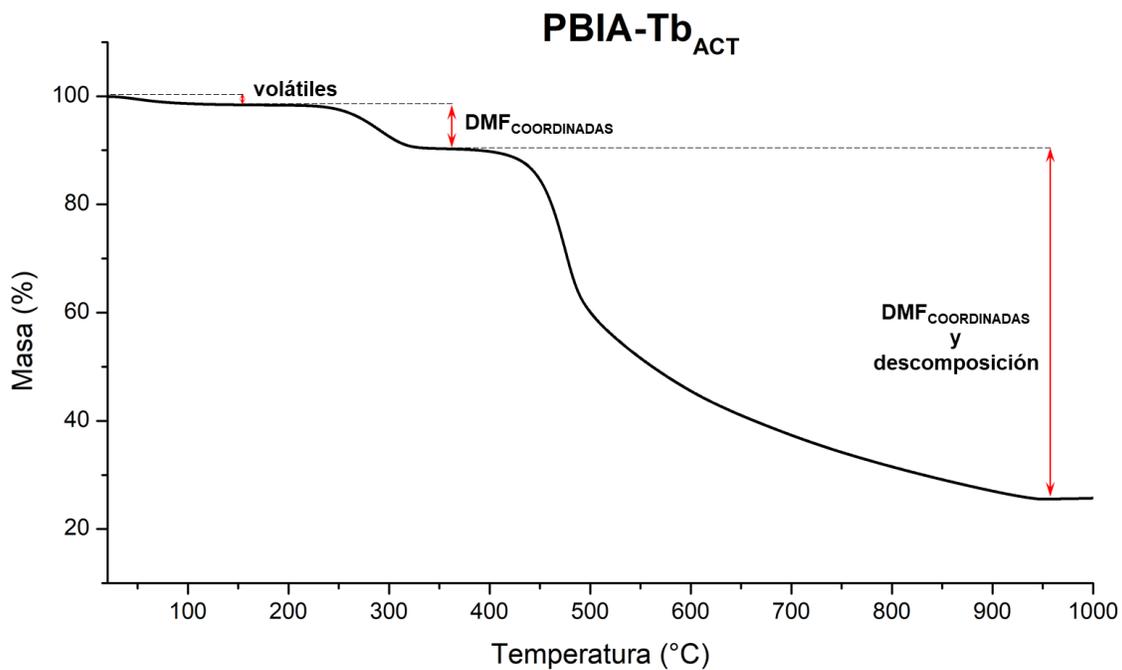


Figura A 39. Termograma de PBIA-Tb_{ACT}

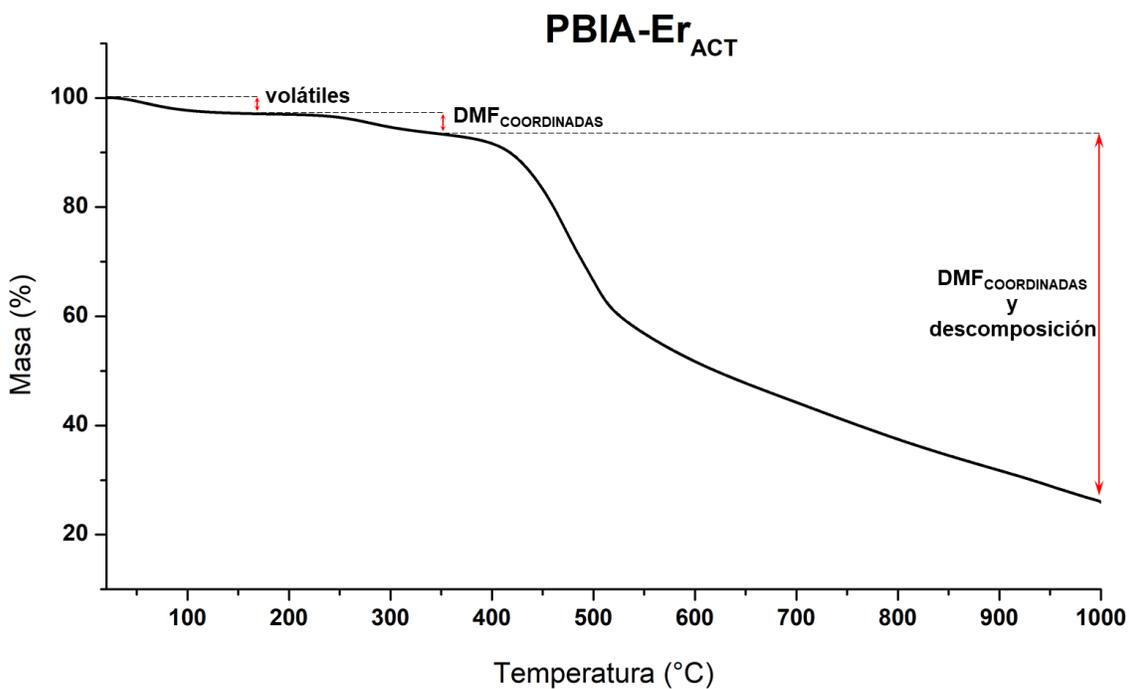


Figura A 40. Termograma de PBIA-Er_{ACT}

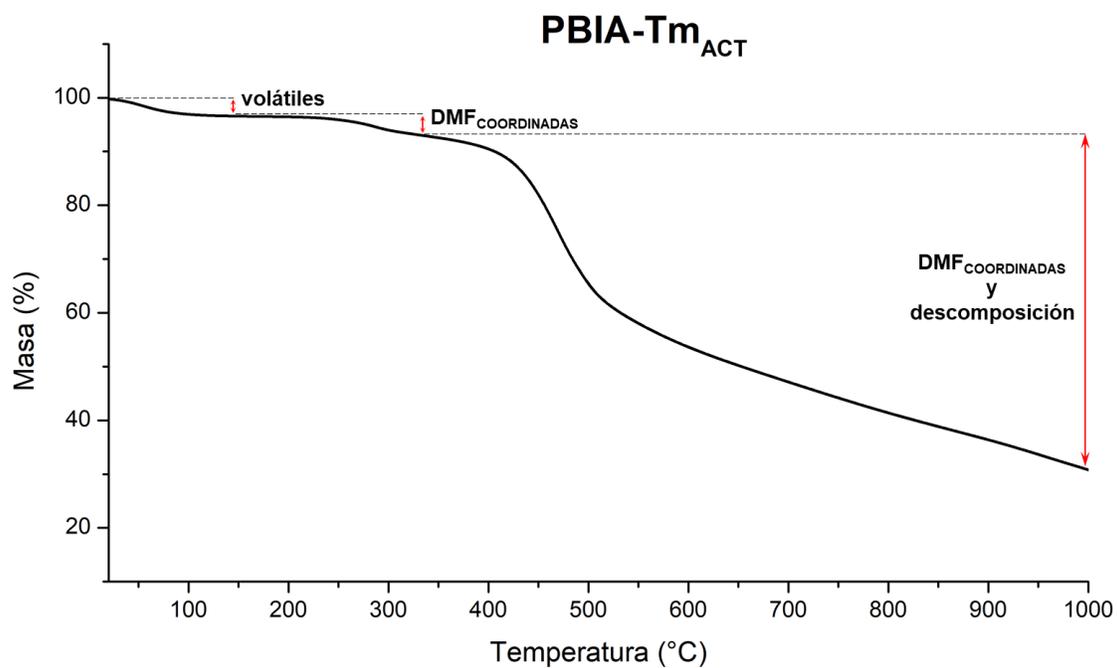


Figura A 41. Termograma de PBIA-Tm_{ACT}

Comparación de termogramas entre PBIA-TR y PBIA-TR_{ACT}

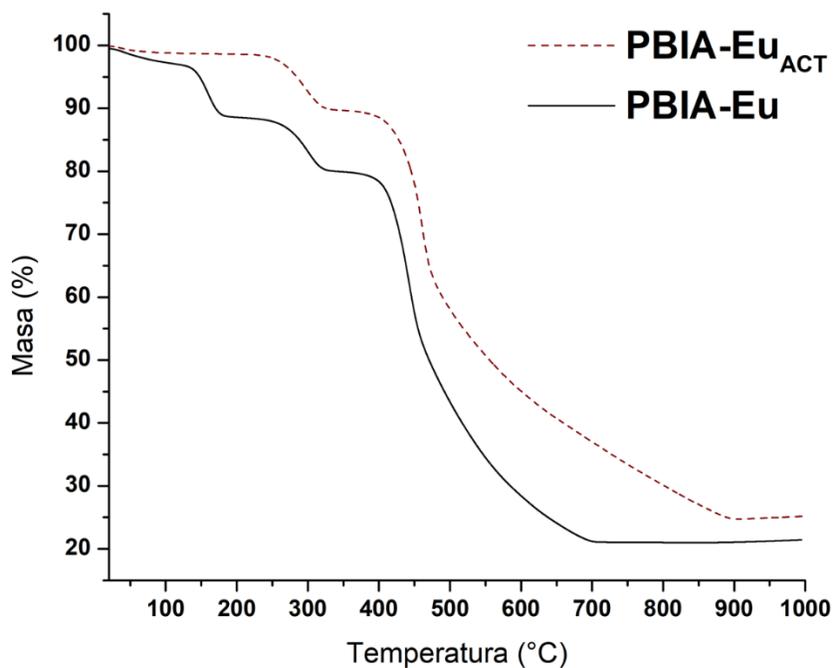


Figura A 42. Comparación entre los termogramas de PBIA-Eu y PBIA-Eu_{ACT}

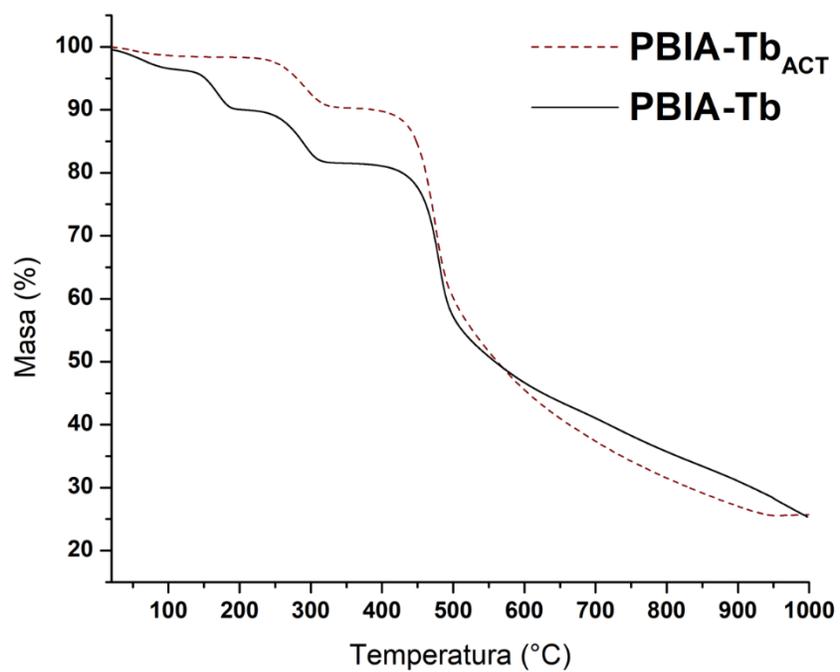


Figura A 43. Comparación entre los termogramas de PBIA-Tb y PBIA-Tb_{ACT}

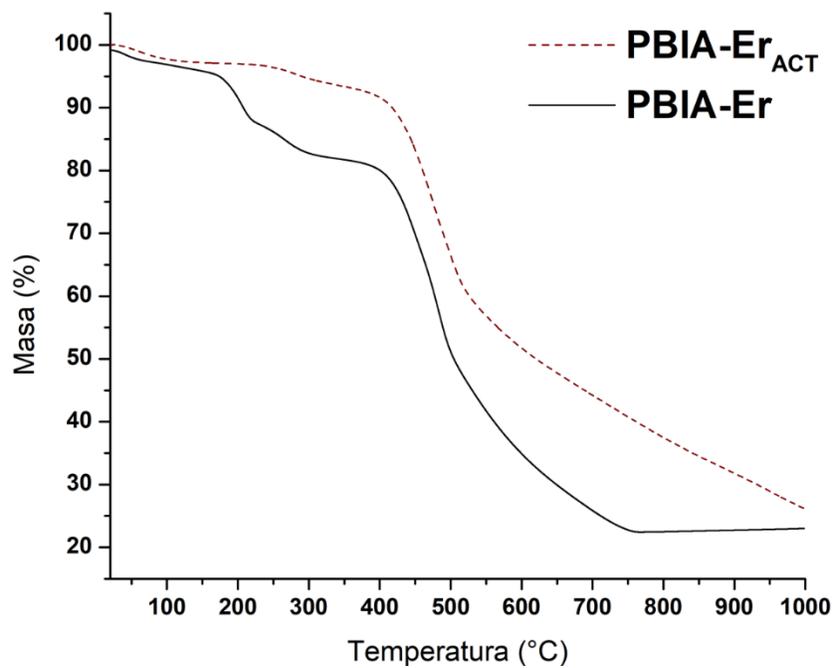


Figura A 44. Comparación entre los termogramas de PBIA-Er y PBIA-Er_{ACT}

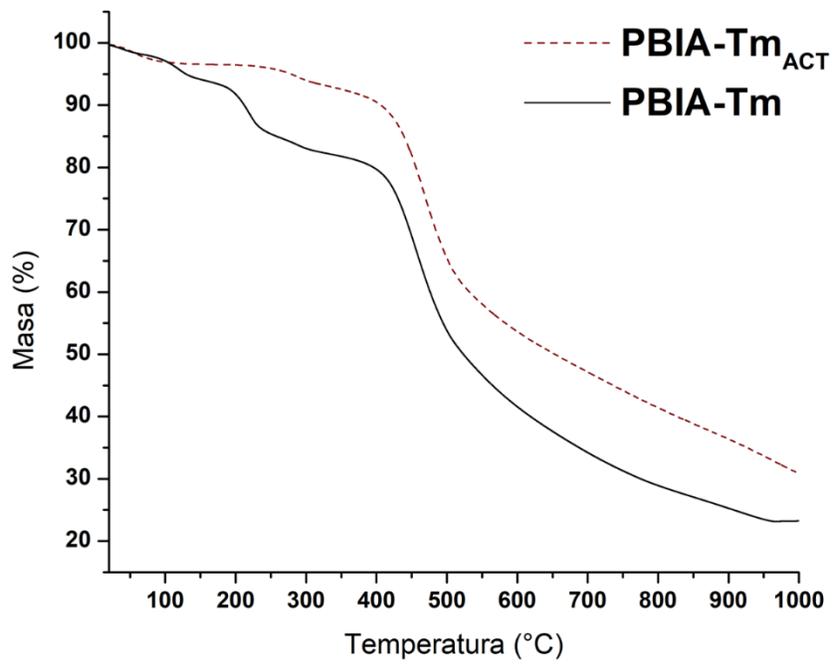
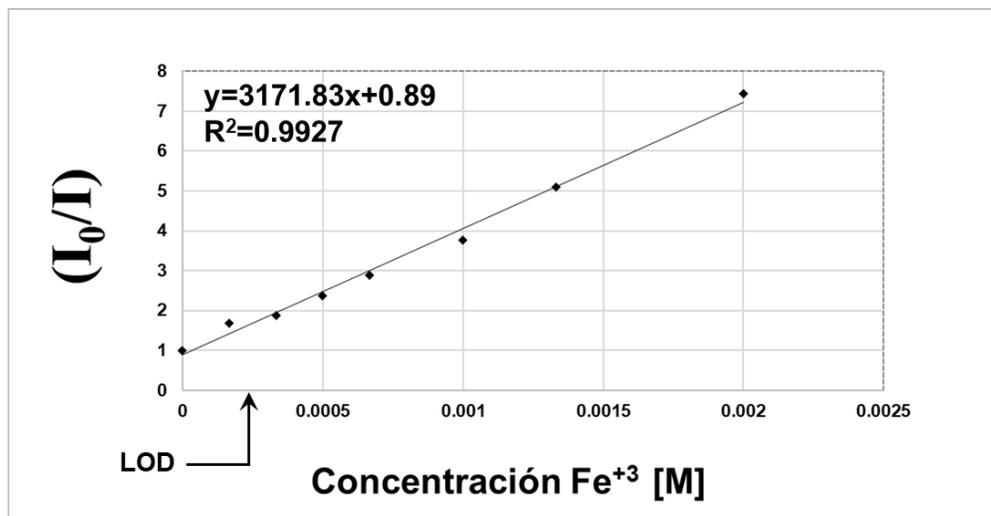


Figura A 45. Comparación entre los termogramas de PBIA-Tm y PBIA-Tm_{ACT}

Resumen de la regresión lineal



Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de determinación R^2	0.992733911
R^2 ajustado	0.991522897
Desviación estándar de la regresión	0.195400959
Observaciones	8

Límites de confianza	
Pendiente	3171.83 ± 271.42
Ordenada al origen	0.89 ± 0.26

	Coeficientes	Desviación estándar	Límite Inferior (95%)	Límite Superior (95%)
Ordenada al origen	0.886036214	0.108055771	0.621633268	1.150439161
Pendiente	3171.835394	110.7819306	2900.761775	3442.909012

Figura A 46. Resumen de datos de la regresión lineal de la titulación de Fe^{3+}

Apilamiento de los espectros de FTIR de PBIA-TR_{1D}

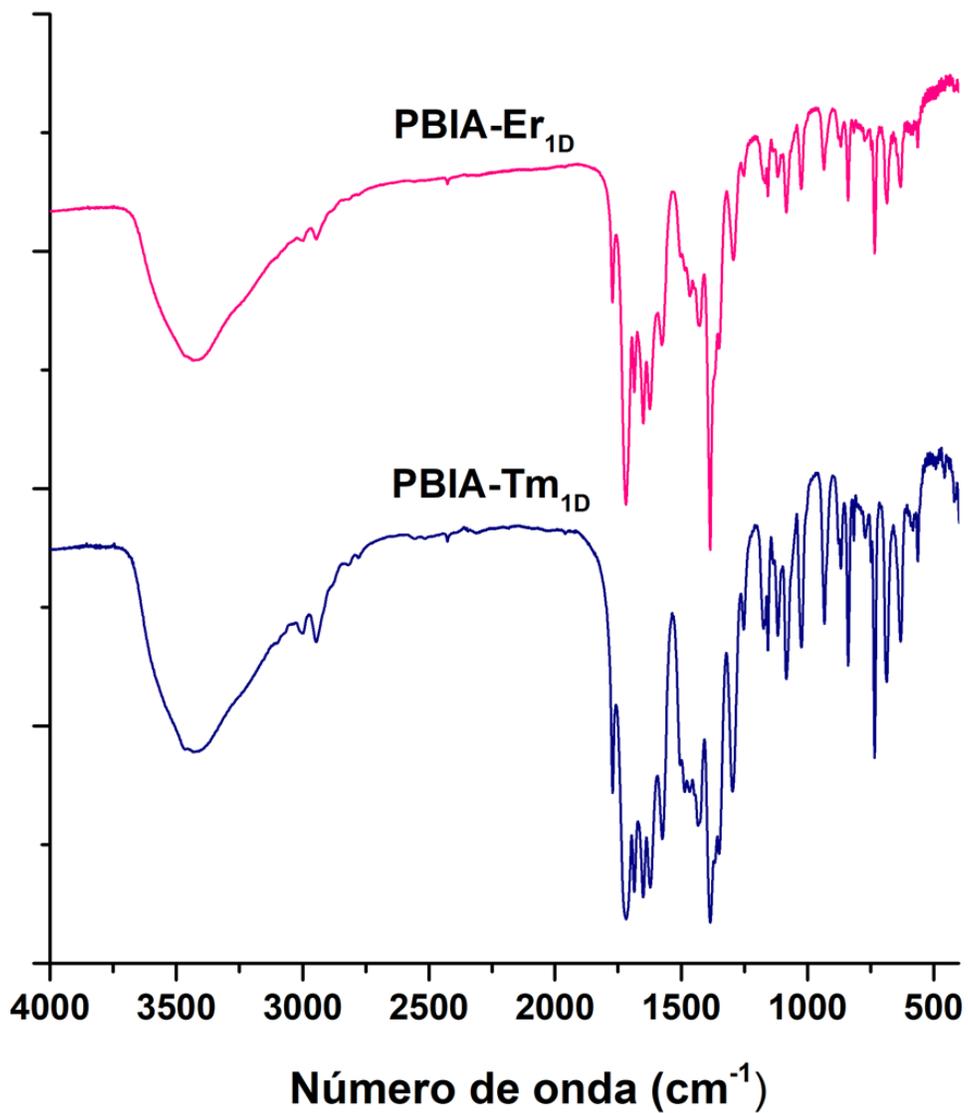


Figura A 47. Espectros de FTIR de la familia PBIA-TR_{1D}