



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Diseño y caracterización de nuevos compuestos de coordinación luminiscentes tipo MOF con metales de transición del bloque d y iones lantánidos

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. ANA BEATRIZ MAZA MARTÍNEZ

ASESORA DRA. SILVIA ELENA CASTILLO BLUM
FACULTAD DE QUÍMICA

Ciudad de México, ENERO 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**Diseño y caracterización de nuevos compuestos de coordinación
luminiscentes tipo MOF con metales de transición del bloque d y
iones lantánidos**

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRA EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q. ANA BEATRIZ MAZA MARTÍNEZ



Ciudad de México, 2021.

Jurado asignado

Presidente: Dr. David Díaz

Vocal: M. en C. José Manuel Méndez Stivalet

Vocal: Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde

Vocal: Dr. Diego Solís Ibarra

Secretario: Dr. Manuel José Amézquita Valencia

Lugar donde se desarrolló la investigación:

Laboratorio 214 División de Estudios de Posgrado, Ed. "B", Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, Del. Coyoacán, D. F., México, C. P. 04510

Asesor:

Dra. Silvia Elena Castillo Blum

Sustenta:

Q. Ana Beatriz Maza Martínez

“Todos sabemos que es más fácil descender que subir una montaña, pero la vista es mejor desde la cumbre”

B.P.

Agradecimientos

Agradezco al CONACYT por la beca otorgada no. CVU: 957185

Al proyecto PAPIIT IN221320, PAIP 50009036 por el financiamiento

A la Dra. Silvia E. Castillo Blum por el asesoramiento integral del presente proyecto, así como por su apoyo incondicional. Le estaré agradecida siempre.

A mis padres por apoyarme en todo momento y alentarme a ser cada día una mejor versión de mí, y por ser mi mejor ejemplo a seguir. Los amo.

A mi hermanito por estar conmigo y apoyarme en mis proyectos académicos y no académicos, por creer en mi e inspirarme a ser un ejemplo a seguir, y por todo lo que vivimos juntos. Te quiero hermanito menor.

A mi abuelita, por cuidar de mí siempre, por mostrarme el buen camino, por enseñarme que en la vida siempre hay que decir ¡sí puedo!, por ser esa luz que siempre ilumina mi camino. Te amo bonita.

Adrian no veo como describir en palabras el profundo agradecimiento que tengo contigo, creo que simplemente ya lo sabes. Gracias.

Alejandro por ser mi apoyo cuando lo necesito, por todos esos momentos divertidos y por hacerme reír incluso ante las dificultades. Gracias.

Miel por estar conmigo en mis mejores y peores momentos, por siempre darme ese ánimo adicional cuando lo necesito.

A mis profesores de la maestría, Dr. David Díaz, Dra. Martha E. Sosa, Dr. Rubén Toscano, Dr. Federico Del Río, Dr. Alejandro Solano, Dra. Tatiana Klimova por su excelente calidad e interés en las clases que me impartieron. De corazón gracias.

A los miembros del jurado Dr. David Díaz, M. en C. José Manuel Méndez Stivalet, Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde, Dr. Diego Solís Ibarra, Dr. Manuel José Amézquita Valencia, por la revisión del presente proyecto.

A los compañeros de laboratorio 214, por su apoyo y consejo.

A los técnicos de la USAII, Marisela Gutiérrez Franco, Marcos Flores Álamo, Víctor Hugo Lemus Neri, Minerva Monroy Barreto por su apoyo en los análisis solicitados.

Al Dr. Alejandro Dorazco por su apoyo en las mediciones de fluorimetría.

Al Dr. Augusto Rodríguez por su apoyo en las mediciones SEM.

Al Dr. Víctor Fabián Ruiz Ruiz, por sus valiosas aportaciones en el desarrollo del presente escrito así como la asesoría brindada en las diversas técnicas.

A las Dra. Karla Patricia Salas Martin y R. Patricia Fierro Ramírez por el apoyo brindado al laboratorio 214 en el área técnica.

Índice

Formato de la tesis	9
Abreviaturas	10
Resumen	11
Justificación.....	12
Marco teórico.....	14
Antecedentes	21
Hipótesis.....	27
Objetivos	28
Métodos de síntesis	29
Síntesis de Zn-MOF	29
Síntesis de Zn-PC	30
Obtención de La@Zn-MOF, Dy@Zn-MOF, Yb@Zn-MOF, La@Zn-PC, Dy@Zn-PC, Yb@Zn-PC.....	31
Obtención de DyYb@Zn-MOF y DyYb@Zn-PC.....	32
Análisis elemental	33
Puntos de descomposición.....	35
Espectroscopia infrarroja.....	36
Zn-MOF y Ln@ Zn-MOF	36
Zn-PC y Ln@Zn-PC.....	40
Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	44
Zn-MOF.....	44
La@Zn-MOF	46
Dy@Zn-MOF.....	48
Yb@Zn-MOF.....	50
DyYb@Zn-MOF	52
Difracción de rayos X de Monocristal	54
Zn-MOF.....	54
Zn-PC.....	60
Resonancia Magnética Nuclear.....	61
Zn-MOF.....	61

La@Zn-MOF	64
Espectros de absorción, emisión y excitación	69
Espectroscopía electrónica de absorción de Zn-MOF y Ln@Zn-MOF.....	69
Espectroscopía electrónica de absorción de Zn-MOF y Ln@Zn-MOF.....	70
Espectros de absorción de Zn-PC y Ln@Zn-PC.....	76
Espectros de excitación y absorción de Zn-PC y Ln@Zn-PC.....	77
Conclusiones.....	82
Análisis pendientes.	85
Referencias	88
Anexos	94
Reactivos	94
Instrumental	94
Comparación entre difractogramas.....	95
Aspecto de los compuestos	100
Otras proyecciones y medidas del Zn-MOF.....	101
Susceptibilidad magnética	102

Formato de la tesis

En el presente escrito se encontrará el desarrollo de una investigación basada en polímeros de coordinación impurificados con iones lantánidos(III) con el propósito de determinar su potencial para ser empleados como materiales que permitan la mejora de dispositivos de iluminación tipo LED que se producen actualmente.

Para conseguir dicho propósito la tesis requirió de hacer uso de diversas técnicas para sintetizar, determinar la estructura y propiedades de tales materiales.

Con el fin facilitar la lectura y la búsqueda de la información que se desee consultar, la tesis se estructuró de la siguiente forma:

En la primera parte se encuentran las síntesis de los polímeros de coordinación comenzando por el Zn-MOF seguido del Zn-PC. El proceso de impurificación se reporta iniciando con los productos de reacción con iones lantánido(III) en orden ascendente del metal con respecto al número atómico.

La segunda sección se dividió por tipo de análisis esta vez separando al Zn-MOF y sus compuestos impurificados los cuales respetan el orden de la sección precedente. Después se reportó la caracterización del Zn-PC con sus respectivos productos de reacción en concordancia con el formato descrito para esta sección. En cada apartado de presentan los resultados y el análisis de estos.

De los productos presentados a lo largo de la tesis el La@Zn-MOF es el que posee la mayor caracterización, por lo que se tomará como referente para el resto de los Ln@Zn-MOF, de los cuales aun queda caracterización pendiente.

Los Ln@Zn-PC y el Zn-PC requieren de mayor estudio, por tal motivo el presente escrito, no presenta suficiente información para determinar su estructura, pero si describe algunas propiedades.

Debido a lo anterior se agregó la sección denominada como análisis pendientes, para dar una idea de la línea que se piensa seguir para el estudio completo del Zn-PC, los Ln@Zn-PC y los Ln@Zn-MOF.

Abreviaturas

λ	longitud de onda
4,4'-bypi	4,4'-bipiridina
¹ S	estado singulete
¹ T	estado triplete
ACQ	apagamiento por concentración
bpe	1,2-di(4-piridil)etileno
CPS	conteos por segundo
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
FRET	Transferencia de Energía de Resonancia Förster
m	<i>medium</i>
MOF	<i>Metal Organic Frameworks</i>
UV	ultravioleta
PC	polímero de coordinación
IC	conversión interna
IR	infrarojo
ECS	entrecruzamiento de sistemas
LED	<i>Light-Emitting Diode</i>
Ln	lantánido
MeOH	metanol
OAc	acetato
OLED	<i>Organic Light-Emitting Diode</i>
ppm	partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	<i>small</i>
SDBS	<i>Spectral Data Base for organic compounds</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>
RV	relajación vibracional
w	<i>weak</i>

Resumen

En el presente proyecto se sintetizaron polímeros de coordinación, uno de ellos tipo MOF, usando $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$, y los ligantes 4,4'-bipiridina y 1,2-di(4-piridil)etileno, a los cuales se les dopó con las sales de los iones lantánidos (Ln) $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y $Dy(NO_3)_3 \cdot XH_2O$. Se encontró que el $Ln@Zn$ -MOF formado funciona como antena para el ion disprosio(III) incluso si este se dopa en la misma proporción con el ion yterbio(III) en el Zn-MOF. Por otro lado, se encontró que la presencia del Ln(III) en los intersticios de la estructura intensifica la luminiscencia del Zn-MOF dopado.

Se encontró que al añadir las sales de los lantánidos al polímero de coordinación Zn-PC, estas reaccionan y forman polímeros de coordinación híbridos. Los polímeros de coordinación exhiben sensibilización de ion disprosio(III).

Los productos de reacción $Dy@Zn$ -MOF, $DyYb@Zn$ -MOF, $Dy@Zn$ -PC y $DyYb@Zn$ -PC sensibilizaron al ion disprosio(III) presentan la emisión amarilla perseguida en los objetivos del trabajo.

Los productos obtenidos se caracterizaron por medio de análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo (FTIR), resonancia magnética nuclear en estado sólido (SS-RMN), difracción de rayos X de monocristal (scXRD), microscopía de barrido electrónico (SEM), rayos x en polvos y se estudiaron sus propiedades luminiscentes.

Justificación

En los últimos años se han empleado compuestos de coordinación sintetizados con iones lantánidos y ligantes orgánicos que resultan atractivos para diversas aplicaciones tecnológicas, dentro de las cuales se pueden resaltar las telecomunicaciones, las celdas solares, los láseres, los dispositivos de iluminación tipo LED (Diodo emisor de luz o LED por sus siglas en inglés), las sondas luminiscentes en fluoroinmunología, y los medios de contraste para RMN en bioimagen.^[1-8]

Este proyecto se llevó a cabo con la finalidad de obtener polímeros de coordinación dopados que tengan la capacidad de mejorar la intensidad lumínica y modular el color de la emisión (preferentemente a blanco y amarillo) de dispositivos LED comerciales. Por medio de la creación de un recubrimiento para el LED utilizando estos polímeros.

Los LED son dispositivos óptico-electrónicos muy eficientes y duraderos que permiten reducir el consumo de energía con respecto a los sistemas de iluminación convencionales.

Una de las propuestas más recientes de mejora a estos dispositivos es el uso de compuestos con moléculas orgánicas, ya que éstas optimizan la intensidad de la luminiscencia. A los dispositivos modificados de esta manera se les denomina OLED (por sus siglas en inglés *Organic Light-Emitting Diode*).^[9]

El problema con estos dispositivos radica en que pueden presentar inconvenientes debido a la solubilidad, y la baja estabilidad térmica de los compuestos en comparación con las temperaturas que los LED suelen alcanzar al estar en funcionamiento. ^[9,10]

Como una alternativa para superar tales inconvenientes se planteó el uso de MOF (*Metal Organic Frameworks*, por sus siglas en inglés), que son un tipo de polímeros de coordinación en 3D que presentan propiedades tales como porosidad, alta resistencia térmica y estabilidad.

Para que el uso de los dispositivos pueda ser implementado en la iluminación cotidiana, se busca que los LED tengan emisiones amarillas o blancas. Por lo que se plantea que

el uso de iones lantánidos insertados en las porosidades/cavidades de la matriz puede ser suficiente para conseguirlo.^[11, 12]

Se ha observado que el método descrito en el párrafo precedente permite aumentar la luminiscencia mediante la restricción de las vibraciones, y posibilita la obtención de un color específico.^[13] A continuación, se ahondará en las propiedades que hacen que lo anterior sea posible.

Los iones lantánidos poseen emisiones localizadas, como consecuencia de sus transiciones f-f. Sin embargo, como la regla de Laporte prohíbe estas transiciones, es necesario sensibilizarlas (intensificarlas) para poderlas observar.

Para sortear este inconveniente, se hace uso del efecto antena, que consiste en emplear matrices, en este caso el MOF, con la capacidad de absorber energía y transferirla al ion lantánido.^[14-17]

El presente proyecto tendrá contemplada la síntesis de compuestos tipo MOF y su posterior dopaje con iones lantánidos con el fin de caracterizarlos con las técnicas análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo (FTIR), resonancia magnética nuclear en estado sólido (SS-RMN), difracción de rayos X de monocristal (scXRD), microscopía de barrido electrónico (SEM), rayos x en polvos y estudiar sus propiedades luminiscentes y de resistencia térmica, además de hacer una primera evaluación en la posibilidad de ser utilizados en dispositivos LED.

Marco teórico

La luminiscencia se define como la emisión de luz que ocurre en cualquier sustancia tras absorber energía.^[18-20]

En el diagrama de Jablonski (ver fig.1) se describen diversos tipos de fenómenos involucrados en la relajación de la molécula o material una vez que absorbe un fotón.^[18]

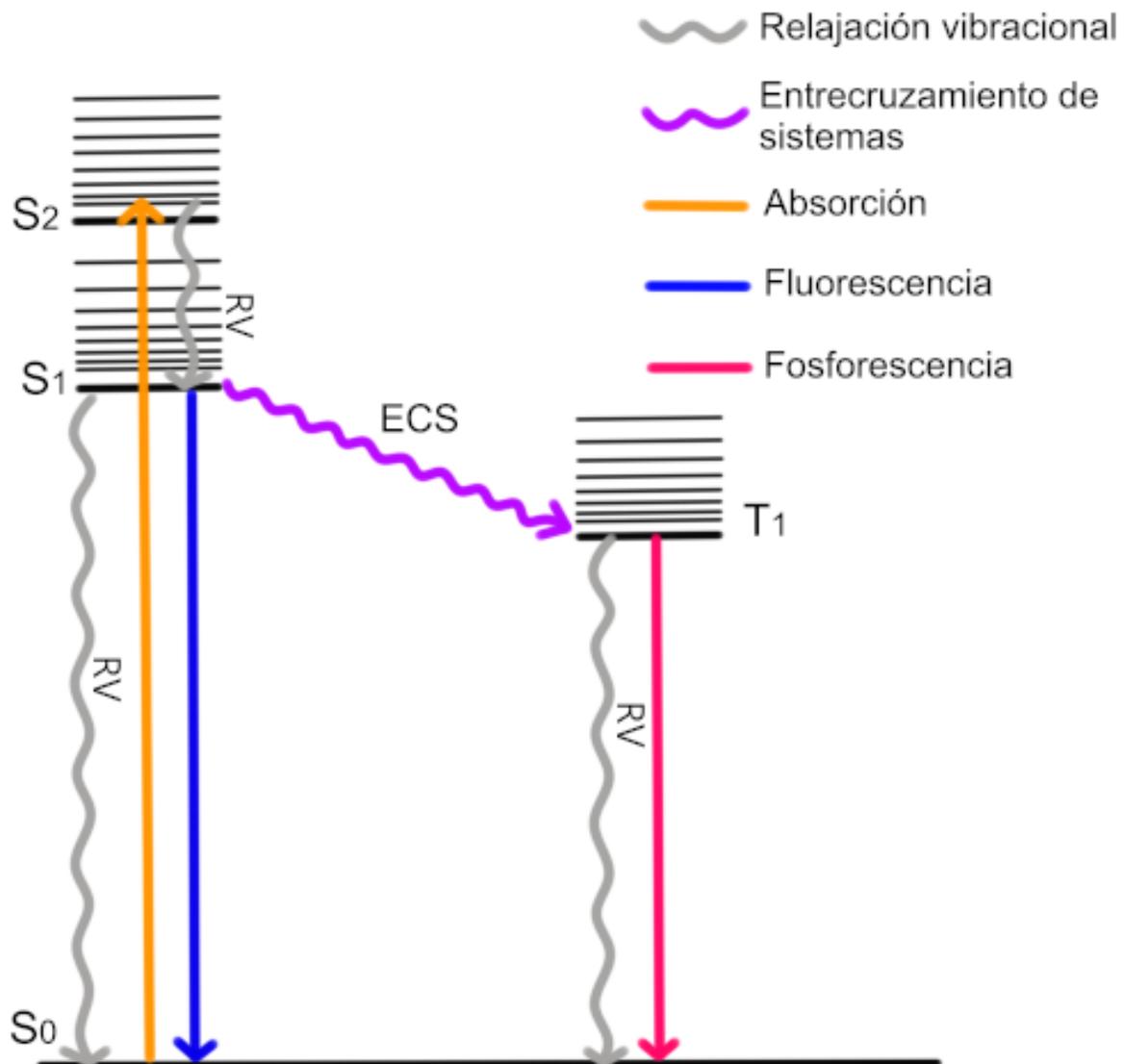


Fig 1. Diagrama de Jablonski.

En ese diagrama es posible distinguir dos tipos de procesos, el de absorción (S_0 a S_n) y los de relajación. Los procesos de relajación pueden ser radiativos o no radiativos, y se dan de los estados de mayor energía a los estados de menor energía, ambos procesos se encuentran en competencia.

Cuando los procesos de relajación son de tipo vibracional (no radiativo) se da un fenómeno conocido como apagamiento. Este fenómeno suele darse cuando se acoplan débilmente los niveles excitados de los iones y los estados vibracionales de otras moléculas o átomos aledaños. ^[21] En general la energía se transfiere a moléculas de agua (u otras moléculas) presentes en su entorno, o dándose un acoplamiento entre el estado excitado de un lantánido y los estados no excitados de los lantánidos vecinos (relajación cruzada).^[22]

La intensidad de este apagamiento es inversamente proporcional a la brecha energética entre el estado emisor de menor energía y el estado emisor de mayor energía; cuanto menor sea la brecha energética, más se facilitará la relajación de tipo vibracional.^[21]

La relajación vibracional también suele darse de forma intramolecular. Al tener tiempos de relajación (10^{-15} - 10^{-12} s) mucho más rápidos que los de emisión fotónica, se promueve el apagamiento de la luminiscencia. Este efecto es independiente de la longitud de onda de excitación, pues sin importar que se puedan alcanzar niveles superiores de energía, estos decaerán al estado excitado de más baja energía. Es por ello que en los espectros de emisión y excitación las bandas suelen tener la misma forma. A esto se conoce como la regla de Kasha.^[23-24]

Cuando por el contrario la brecha energética es mayor entre ambos estados, se favorecen los procesos radiativos que se clasifican en dos tipos: la fluorescencia y la fosforescencia. Por lo regular los procesos de fluorescencia se asocian a una menor duración en la emisión (10^{-9} - 10^{-6} s), mientras que la duración de emisión es mayor en los procesos de fosforescencia (100 a 10^{-6} s).^[21, 25]

Debido a que los procesos de fluorescencia se llevan a cabo cuando la emisión de un fotón es suscitada a partir de que la molécula pasa del estado excitado S_1 al estado basal S_0 , los tiempos cortos de emisión suelen ajustar con este fenómeno.

En el caso de la fosforescencia la ruta de relajación la realiza la molécula atravesando por un proceso adicional, (un entrecruzamiento de sistemas accediendo al estado T_1) para su posterior relajación, como consecuencia los tiempos de emisión suelen ser mayores.^[21] Sin embargo, los parámetros de tiempo no son un factor inequívoco para determinar si se trata de un proceso de fosforescencia o fluorescencia, ya que es posible observar procesos de fluorescencia con mayor tiempo de emisión.^[26]

Si bien los ligantes orgánicos pueden presentar estos fenómenos de luminiscencia, se ha buscado mejorar estas propiedades llevando a cabo la coordinación de centros metálicos con diversas moléculas orgánicas.^[27]

Entre los compuestos sintetizados para este propósito podemos encontrar a los MOF, también llamados Polímeros Porosos de Coordinación (PCP por sus siglas en inglés). Los MOF son un tipo de polímero de coordinación sólido y cristalino en los que el ligante actúa como una base y el metal como un ácido de Lewis; además, son de interés debido a su gran resistencia mecánica y térmica, su extensa superficie, densidad estructural y porosidad.^[28,29]

La resistencia térmica de los polímeros de coordinación es una propiedad crucial para que estos compuestos puedan ser empleados en la mejora de dispositivos LED ya que estos pueden llegar a calentarse hasta 120°C aproximadamente antes de que el aumento de temperatura lleve a la destrucción del dispositivo.^[30]

Como inconveniente en la mejora de dispositivos LED los MOF pueden presentar apagamiento por concentración (ACQ por sus siglas en inglés). Como una estrategia para evitar el AQC, los MOF pueden doparse con iones lantánidos que, al restringir las rotaciones intermoleculares, evitan la pérdida de energía de forma vibracional. Con ello, se crean nuevos materiales con potencial de emisión con gran utilidad en luminiscencia.^[31]

Al dopar los compuestos con lantánidos se busca aprovechar las transiciones f-f. Estas transiciones suelen verse poco afectadas por el ambiente químico, lo cual se debe a que los orbitales f apantallan muy débilmente al núcleo y sienten una mayor atracción hacia este al aumentar la carga nuclear. Como consecuencia, se da una disminución del radio atómico e iónico. A este fenómeno se le conoce como *contracción lantánida*.

Dada la disminución del radio atómico la densidad electrónica aumenta en los orbitales 5s y 5p, mientras que los orbitales 4f se encuentran más cercanos al núcleo, esto ocasiona que los orbitales externos brinden mayor protección a los orbitales 4f (ver fig. 2).

Obteniendo así emisiones f-f finas y localizadas con grandes diferencias entre la energía absorbida y la energía emitida en forma de fotones. A estas diferencias se les conoce como desplazamientos de Stokes cuando la energía absorbida es mayor que la emitida, o de anti-Stokes en caso contrario.^[32-35]

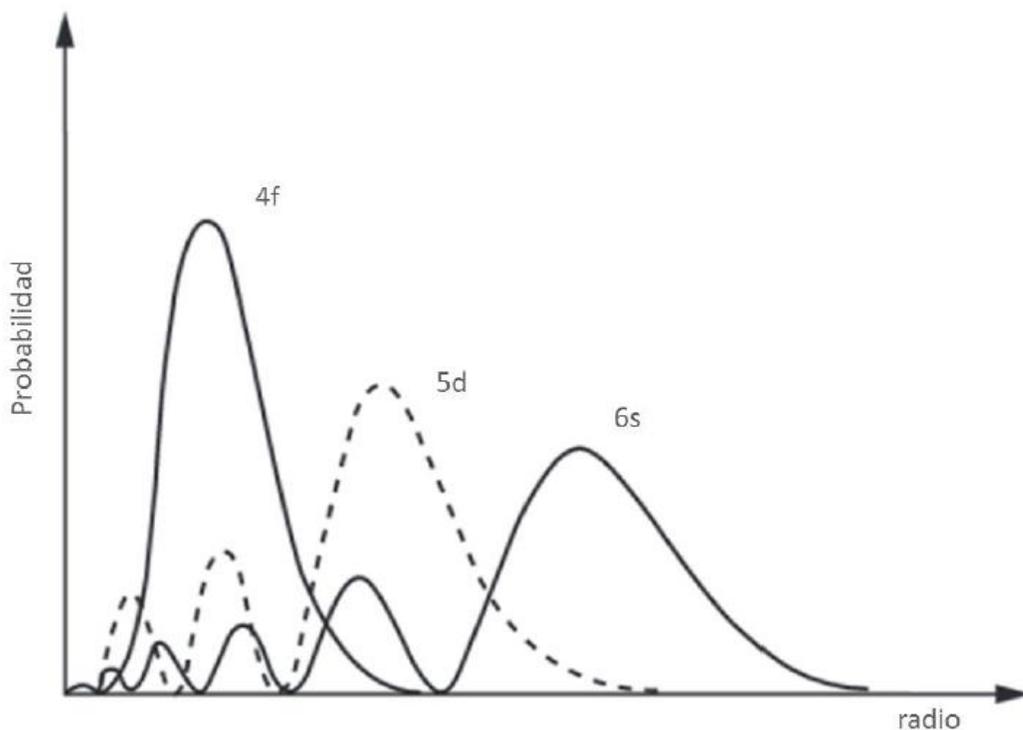


Fig.2. Probabilidad de encontrar los orbitales 4f, 5d y 6s conforme aumenta el radio para el átomo de Ce.

A pesar de ello los lantánidos podrían parecer una opción poco viable para ofrecer luminiscencia debido a los bajos coeficientes de absortividad molar y, por tanto, a la débil emisión que exhiben.^[36]

No obstante, la emisión puede ser sensibilizada por medio de una transferencia de energía por parte de una matriz adecuada (efecto antena) (Fig 3). Con dicha sensibilización, los tiempos de emisión de los iones lantánidos van desde los μs hasta los ms, que son tiempos de vida mayores a los que suelen encontrarse para moléculas orgánicas o metales de transición.^[37]

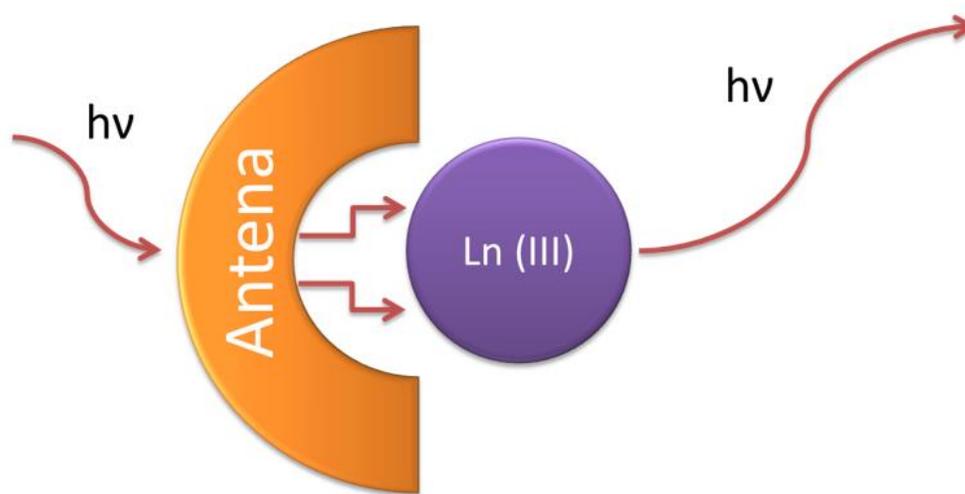


Fig 3. Esquematación del efecto antena.

Estas transferencias de energía pueden darse por dos diferentes mecanismos: el efecto inductivo (o de resonancia), y el de transmisión de energía de resonancia de Förster (o FRET).

El mecanismo inductivo se da cuando se tiene una molécula que posea un enlace hetero-atómico donde el átomo más electronegativo está unido a cadenas de carbono principalmente con dobles y triples enlaces que permitan transmitir la carga, siempre que presenten cierta geometría y niveles energéticos semejantes entre el donador y el aceptor.^[38]

El mecanismo FRET es un proceso no radiativo que se da entre cromóforos o luminóforos que se da por medio de una interacción dipolo-dipolo, dada entre

moléculas o partículas, donde uno de ellos actúa como donador al estar excitado electrónicamente y transfiere esta energía a un luminóforo que actúa como aceptor.

En la misma molécula estos luminóforos o cromóforos pueden presentar este mecanismo si se sitúan a una distancia de 10 a 50 Å. Sin embargo, este mecanismo también puede presentarse en la proximidad de una molécula ya que solo requiere de tener la suficiente cercanía (1 a 20 nm) con éste para ser capaz de transferir al ion metálico la energía absorbida. Por lo tanto, este mecanismo puede darse en un MOF dopado, aunque el ion lantánido no se encuentre coordinado a la molécula orgánica.^[39, 40] Así, al excitar el MOF se propicia a que actúe como antena localizada en las inmediaciones del centro metálico.^[41]

La transferencia de energía desde el ligante orgánico hacia los niveles emisivos de los iones lantánidos se esquematiza en el diagrama siguiente (fig. 4), donde se ejemplifica el caso específico del europio(III) y el terbio(III).^[13]

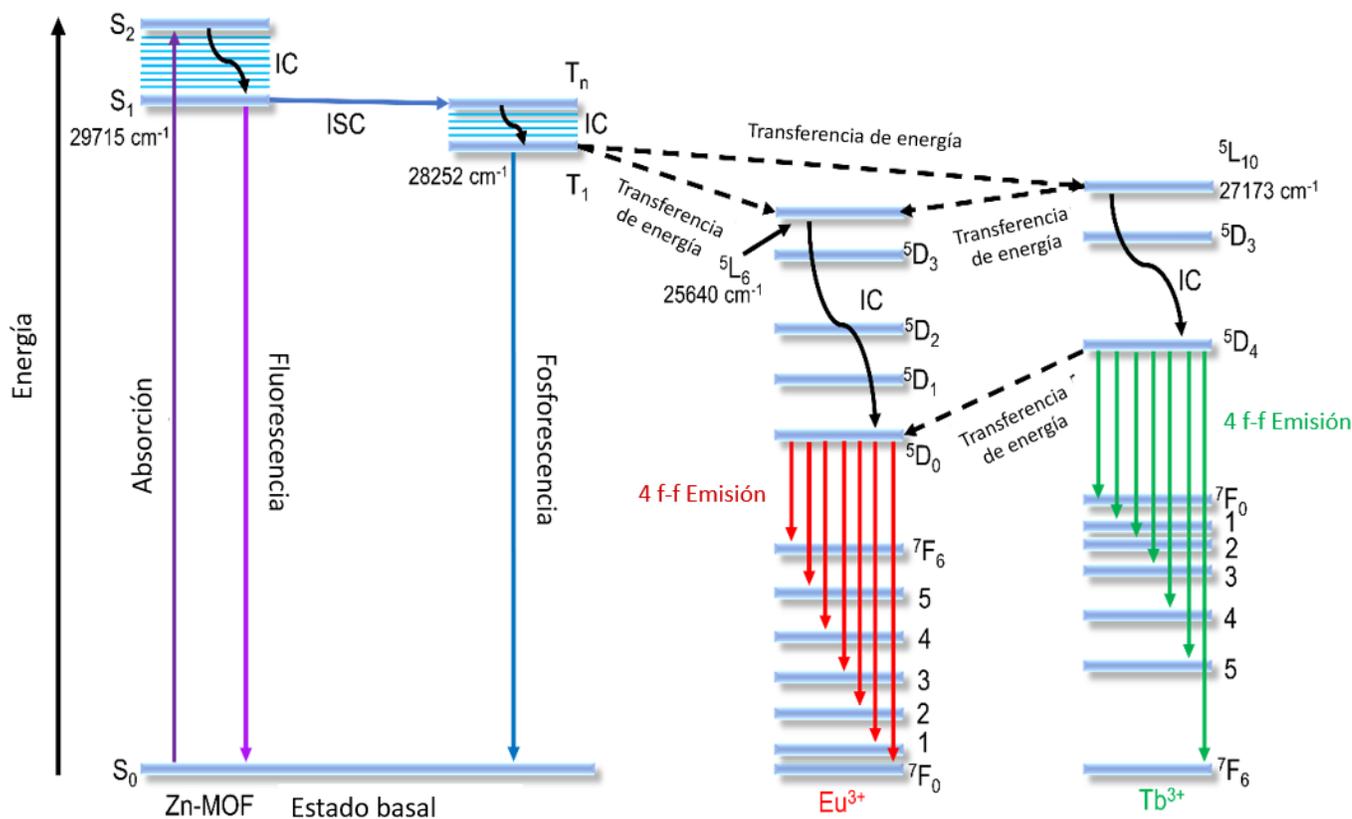


Fig 4. Diagrama de Jablonski, imagen tomada y modificada del original.^[13]

Los ligantes orgánicos juegan un papel decisivo para la estructura y la función de los polímeros de coordinación. Los ligantes deben tener al menos dos sitios de coordinación y pueden ser rígidos o semirrígidos.^[42] Sin embargo, dadas las propiedades anteriores y la aplicación que se persigue se eligieron los ligantes 4,4'-bipiridina y 1,2-di(4-piridil)etileno (figura 5) ya que si bien, en principio presentan rotaciones C-C, debido a su conjugación también presentan rigidez en su estructura, lo cual contribuye a evitar pérdida energética por VR.

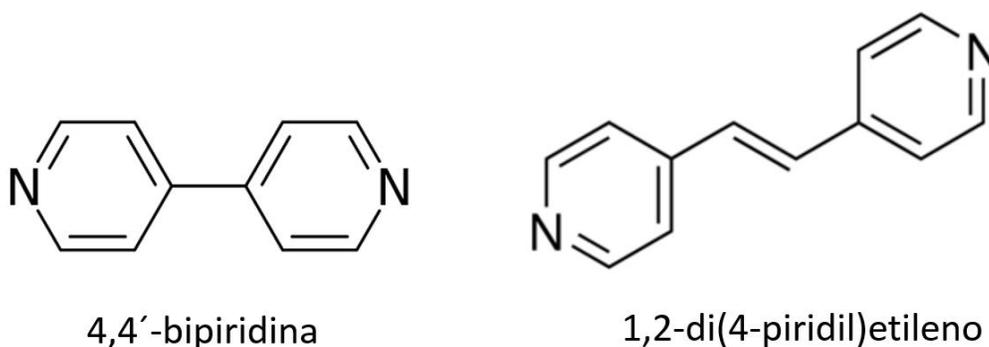


Fig. 5. Ligantes 4,4'-bipiridina y 1,2-di(4-piridil)etileno).

Otra de las elecciones que hay que realizar es el uso del metal empleado en los MOF. Los metales plata(I), cadmio(II), zinc(II), cobalto(II) y níquel(II), son los más utilizados dentro del campo de los polímeros de coordinación, siendo el zinc(II) uno de los más utilizados en luminiscencia.^[42]

Debido a que se busca restringir la rotación C-C, se optó por emplear el $Zn(OAc)_2$ ya que se ha encontrado que esta sal suele formar compuestos octaédricos formando puentes con otros centros metálicos cercanos, o con otros ligantes, lo cual permite la restricción de la rotación C-C del ligante, además de que bajo las condiciones empleadas en la reacción no suele presentar reacciones redox.^[13,43]

Antecedentes

Los MOF dopados se han empleado anteriormente como candidatos para ser usados como antenas para iones lantánidos. En 2019, Rodolfo Peña-Rodríguez realizó estudios del Zn-MOF dopándolo con los iones lantánidos europio(III) y terbio(III). Se encontró que para estos iones el Zn-MOF funcionaba como antena.^[13]

Se sintetizó el Zn-MOF a partir de $Zn(ac)_2$ y 4,4'-bipiridina. Posteriormente el Zn-MOF se dopó con ambos iones lantánidos en diferentes proporciones y se encontró que el cambio en las proporciones (indicadas en la tabla 1) de los lantánidos en el Zn-MOF provocaba un cambio en la intensidad de las emisiones características de cada ion, como consecuencia, el color obtenido para la muestra cambiaba consecuentemente, tal como se muestra en la figura 6.^[13]

Tabla 1. Zn-MOF con diferente proporción de europio(III) y terbio(III) y número de compuesto.

MOFs dopados	Eu(NO ₃) ₃ (mg)	Tb(NO ₃) ₃ (mg)	Número de compuesto
Eu _{0.50} @Zn-MOF	50	0	2
Eu _{0.45} Tb _{0.05} @Zn-MOF	45	5	3
Eu _{0.40} Tb _{0.10} @Zn-MOF	40	10	4
Eu _{0.35} Tb _{0.15} @Zn-MOF	35	15	5
Eu _{0.30} Tb _{0.20} @Zn-MOF	30	20	6
Eu _{0.25} Tb _{0.25} @Zn-MOF	25	25	7
Eu _{0.20} Tb _{0.30} @Zn-MOF	20	30	8
Eu _{0.15} Tb _{0.35} @Zn-MOF	15	35	9
Eu _{0.10} Tb _{0.40} @Zn-MOF	10	40	10
Eu _{0.05} Tb _{0.45} @Zn-MOF	5	45	11
Tb _{0.50} @Zn-MOF	0	50	12

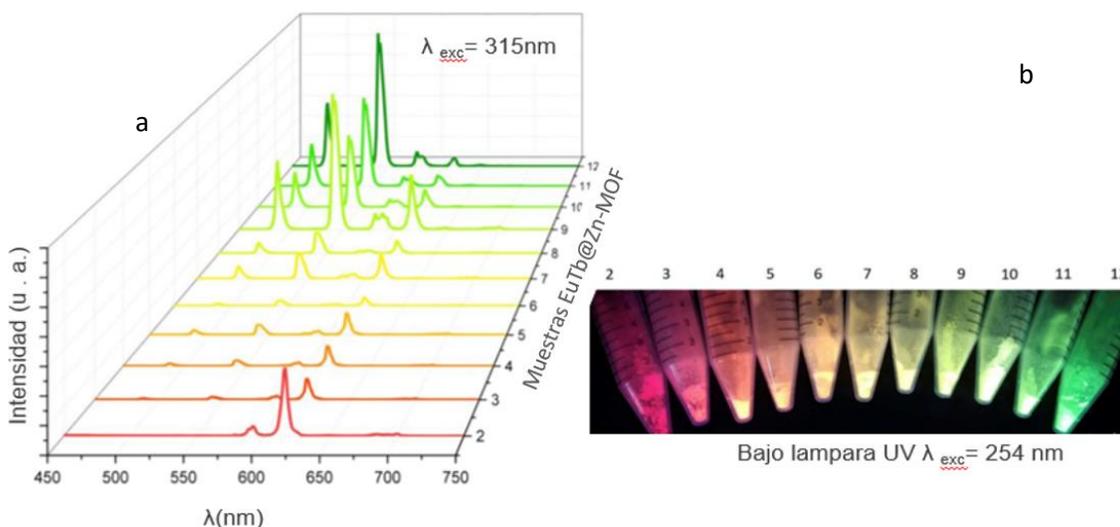


Figura 6. (a) Espectros de emisión del Zn-MOF dopado con europio(III) y terbio(III). (b) muestras excitadas bajo lampara UV 254nm. La numeración indicada corresponde con las muestras descritas en la tabla 1 (modificada del original).

Como resultado de este estudio se encontró que el dopaje con los iones europio(III) y terbio(III) son sensibilizados eficientemente por el Zn-MOF. De la mezcla de los iones se obtuvieron diferentes tonalidades al ser irradiados con luz UV.^[13]

Además del dopaje, otra opción que resulta útil para sensibilizar las transiciones f-f es la síntesis de polímeros de coordinación híbridos. En 2016 Xiang-Jun Zheng y colaboradores sintetizaron un MOF usando disprosio(III)–zinc(II) como centros metálicos, y el ácido 4,5-imidazol dicarboxílico e imidazol como ligantes (ver figura 7).^[44]

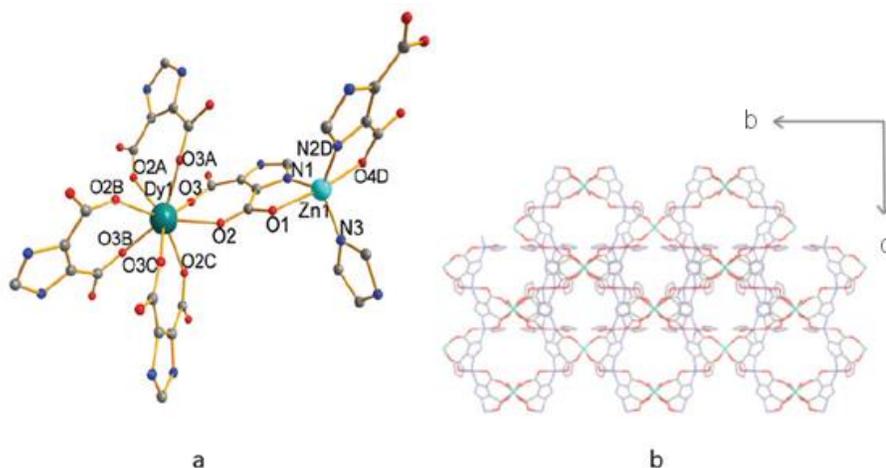


Fig. 7. Estructuras de rayos X donde se muestran a) Entornos de coordinación de zinc(II) y disprosio(III) en MOF Dy – Zn. (b) Diagrama de Dy – Zn MOF visto a lo largo del eje a. [44]

Se encontró que el MOF Dy – Zn exhibe la emisión característica de disprosio(III) con un tiempo de vida y un rendimiento cuántico de 54.65 ms y 5.5%, respectivamente. También se encontró que la luminiscencia del compuesto se puede ajustar con la longitud de onda de excitación para dar emisiones de luz blanca y amarilla tal como se muestra en la figura 8.[44]

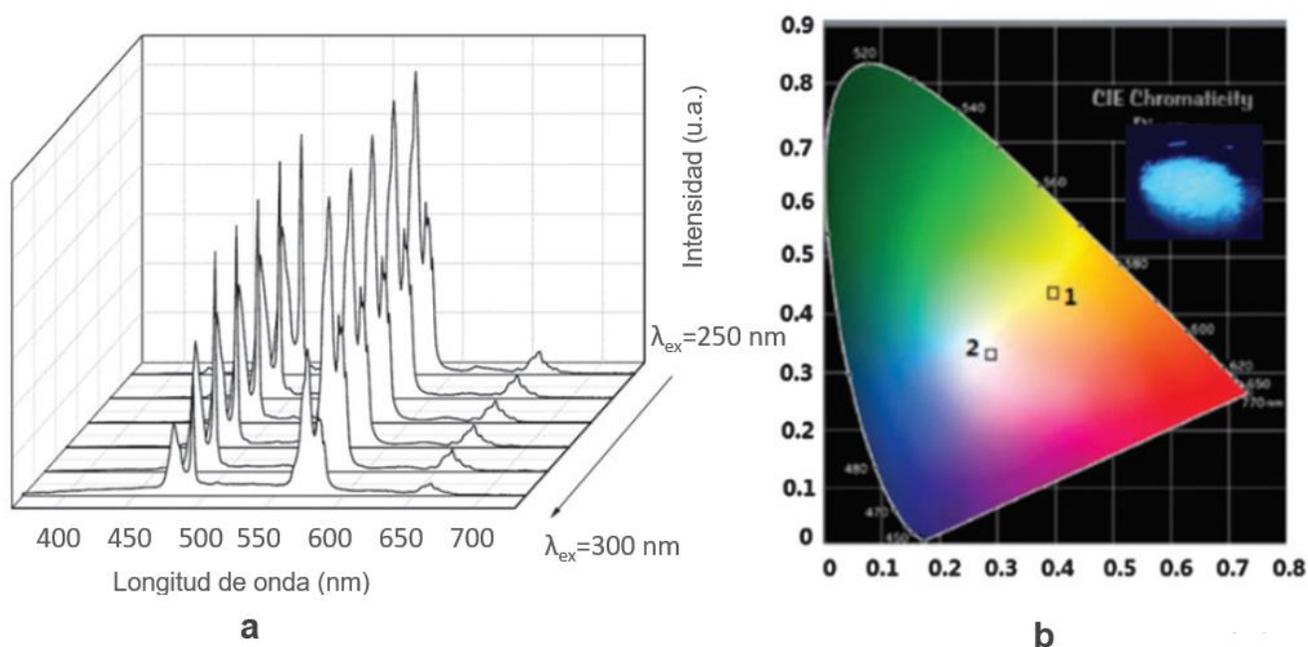


Fig 8. (a) Espectros de luminiscencia del MOF Dy- Zn obtenido variando la longitud de onda de excitación de 250 a 300 nm con un intervalo de 10 nm; (b) Diagrama de cromaticidad CIE del MOF-Zn excitado a 290 nm y 340 nm etiquetados en el diagrama como los puntos 1 y 2 respectivamente.[44]

Dopar con iones lantánidos a los MOF, además de conferir la emisión característica del ion lantánido, puede contribuir a mejorar la estabilidad térmica del MOF. En 2018 Sheng Wang y colaboradores sintetizaron un MOF a partir de, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y ácido tereftálico al cual denominaron como MOF-5.[45]

Posteriormente se dopó con lantano(III) en concentraciones de 0%, 1.5%, 2.5% y 3.5%. A las muestras se les realizaron pruebas de estabilidad térmica, las cuales pueden observarse en la figura 9. Se encontró que la estabilidad térmica de MOF-5 se incrementó con la adición de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ donde el dopaje óptimo se halló en 2.5%.^[45]

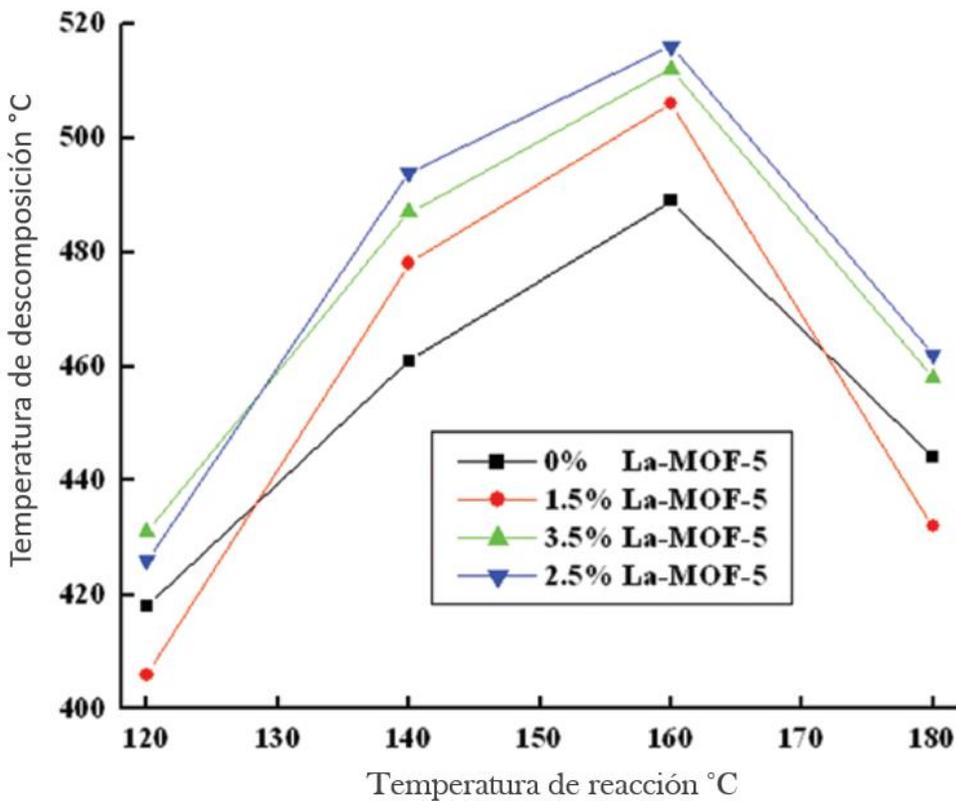


Fig 9. Estabilidad térmica de La-MOF-5 dopado al 0% (negro), 1.5% (rojo), 2.5% (azul) y 3.5% (verde).^[46]

Al La-MOF-5 (la muestra que presentó la mayor estabilidad térmica), se le realizó un análisis termogravimétrico (**TGA**) acoplado a calorimetría de barrido diferencial (DSC) donde se encontró una pérdida de masa a temperaturas inferiores a 74 °C que fue causada por la pérdida de agua de cristalización en MOF-5; en 190.4 °C y 282.3 °C dicha pérdida fue causada por la descomposición y desorción de N,N-dimetilformamida;

y en 489.36 °C, MOF-5 comenzó a descomponerse, tal como puede observarse en la figura 10.^[45]

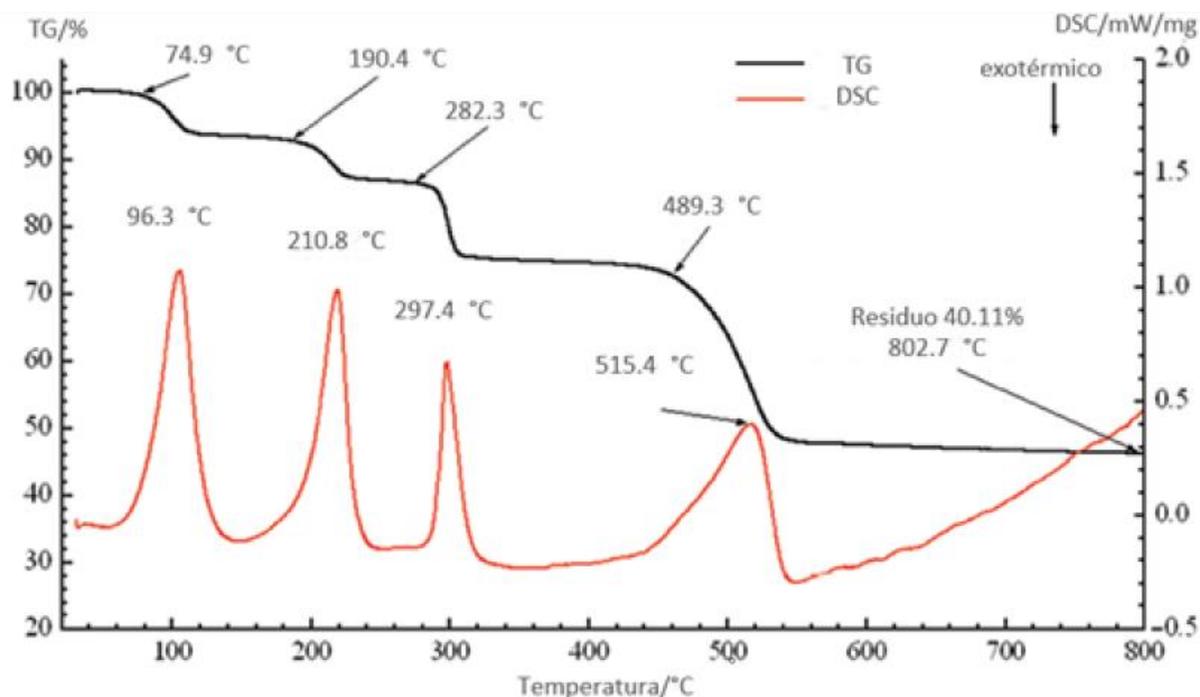


Fig 10. Curva de TGA-DSC para La-MOF-5 al 2.5%.^[45]

Debido a los antecedentes presentados, se planteó como problemática mejorar las propiedades de intensidad de emisión y modulación del color blanco y/o amarillo de los LED comerciales mediante el uso de polímeros de coordinación dopados con iones lantánidos, entre los cuales destaca el disprosio(III), ya que presenta emisión amarilla debido a su transición en 573 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$).

Con la finalidad de buscar alternativas para mejorar la emisión de los polímeros de coordinación, se buscó determinar qué efectos se tendrían si estos se doparan con lantánidos cuya emisión se encuentre fuera del espectro visible y lantánidos que no presenten emisión. Para ello en este proyecto se seleccionaron los iones yterbio(III) y lantano(III).

Por último, se optó por determinar si la presencia de un lantánido con emisión fuera del espectro visible mejoraba o disminuía la intensidad de la emisión del disprosio(III), por lo que el yterbio(III) se empleó junto con el disprosio(III) para este propósito.

Con esto en mente, para el presente trabajo se establecen los objetivos e hipótesis siguientes.

Hipótesis

- Al dopar el Zn-MOF con lantano(III), disprosio(III), yterbio(III) y el sitio en el que se ubicaran será en la cavidad formada por los acetatos puente entre los dos iones zinc.
- El Zn-MOF puede funcionar como antena para el disprosio(III), yterbio(III).
- Los estudios de RMN ayudarán a determinar el sitio de enlace del ion lantano en La@Zn-MOF.
- Al utilizar bpe como ligante y empleando la metodología de síntesis para el Zn-MOF se obtendrá un polímero de coordinación tipo MOF.
- El polímero de coordinación con bpe puede funcionar como antena para el disprosio(III), yterbio(III).
- Se obtendrán emisiones amarillas para todos los polímeros de coordinación dopados con el ion disprosio(III).

Objetivos

Objetivo general

- Mejorar las propiedades ópticas de polímeros de coordinación sintetizándolos a partir de los ligantes orgánicos 4,4'-bipiridina (4,4'-bipy), 1,2-di(4-piridil)etileno (bpe) y zinc como centro metálico. Doparlos con los iones lantano(III), disprosio(III) e yterbio(III) y hacer una evaluación inicial del potencial de los productos de reacción para su uso en la mejora de dispositivos LED por medio de su caracterización y estudios de luminiscencia.

Objetivos Particulares

- Sintetizar dos polímeros de coordinación a partir de 4,4'-bipy, bpe y zinc.
- Dopar el MOF con los iones lantano(III), disprosio(III), yterbio(III).
- Caracterizar los productos obtenidos mediante las técnicas de análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo (FTIR), resonancia magnética nuclear en estado sólido (SS-RMN), difracción de rayos X de monocristal (scXRD), microscopía de barrido electrónico (SEM) y rayos x en polvos.
- Estudiar las propiedades luminiscentes de los MOF antes y después del dopaje.
- Determinar si la emisión de los compuestos es favorable para obtener una modulación de color blanca o amarilla.

Sección experimental

Métodos de síntesis

Se ha estudiado una gran variedad de técnicas para sintetizar MOF entre otras, por síntesis convencional (sin reacciones paralelas y con control de temperatura) evaporación de disolvente, método de difusión y difusión lenta, método hidro-solvo-termal, síntesis electroquímica, mecano-síntesis, así como reacciones con microondas o ultrasonido.

Se eligió realizar la síntesis tal como se reporta en la literatura^[13] para el Zn-MOF, el cual es por difusión lenta, siendo éste el método más amigable con el medio ambiente y del que se obtiene mejores rendimientos.^[13,46]

El resto de la síntesis se hicieron por medio de modificaciones reportadas en la misma literatura.^[13, 46]

Síntesis de Zn-MOF

En dos vasos de precipitado por separado se disolvieron 10 mmol de 4,4'-bipiridina (disolución A) en 20 mL de MeOH y 20 mmol de acetato de zinc en 20 mL de MeOH (disolución B). Se calentaron ambas disoluciones a 65 °C y posteriormente se añadieron lentamente y sin agitar.

Se continuó con el calentamiento hasta que se observó la formación de cristales color amarillo pálido que fueron filtrados y lavados con MeOH. Posteriormente fueron secados al vacío a temperatura ambiente, dando lugar al compuesto Zn-MOF (Fig. 11). Se obtuvo un rendimiento del 63.7%.^[13]

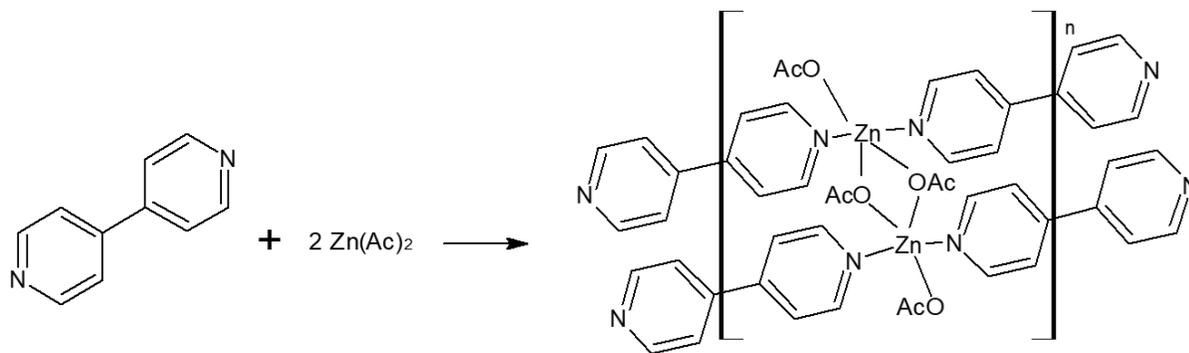


Fig 11. Reacción de 4,4'-bipy y acetato de zinc.

Síntesis de Zn-PC

En dos vasos de precipitado por separado se disolvieron 10 mmol de bpe (disolución A) y 20 mmol de acetato de zinc en 20 mL (disolución B) de MeOH. Se calentaron ambas disoluciones a 65 °C y posteriormente se mezclaron las disoluciones lentamente y sin agitar.

Se continuó con el calentamiento hasta observar la formación de cristales amarillos, posteriormente se filtraron y se realizaron lavados con MeOH caliente a los cristales. Posteriormente se dejaron secar al vacío a temperatura ambiente, dando lugar al compuesto **Zn-PC** (fig. 12). Se obtuvo un rendimiento del 80.8%.^[13]

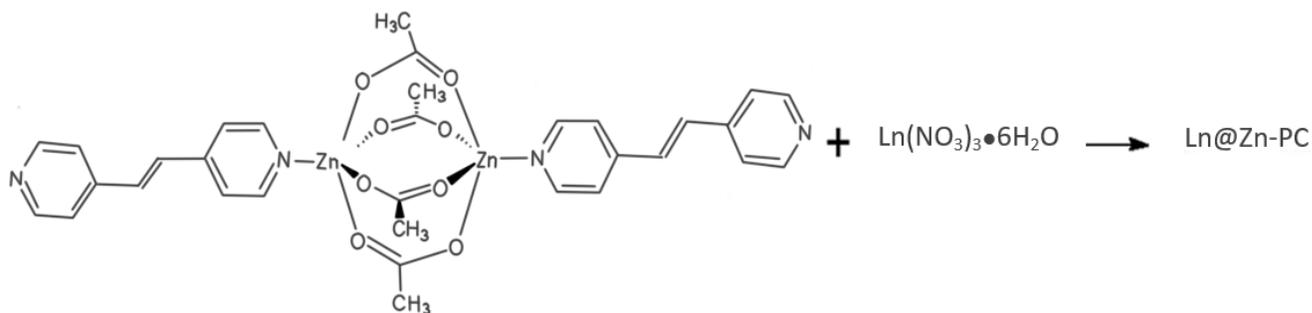
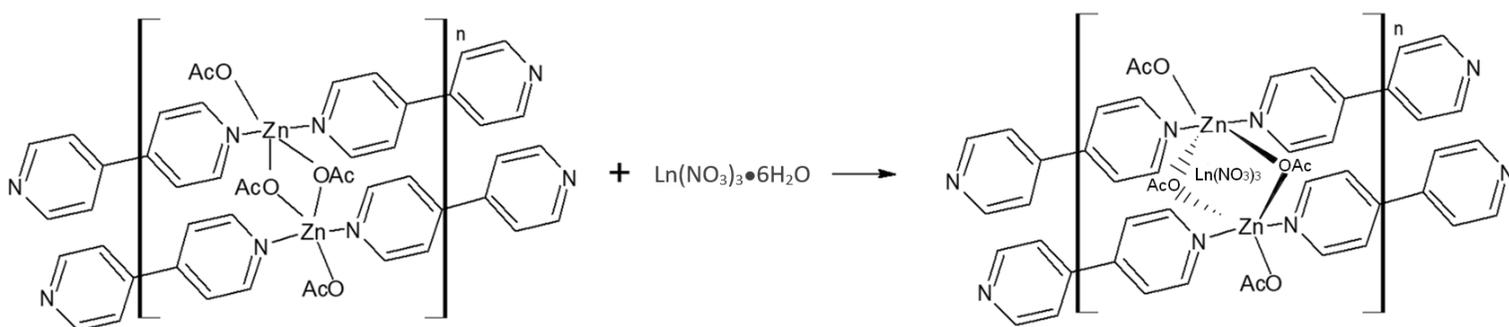


Figura 12. Reacción de bpe y acetato de zinc.

Obtención de La@Zn-MOF, Dy@Zn-MOF, Yb@Zn-MOF, La@Zn-PC, Dy@Zn-PC, Yb@Zn-PC

En un vaso de precipitado se añadieron 10 mmol de MOF o Zn-PC molido y 20 mL de MeOH, la mezcla se agitó vigorosamente asegurándose de que no haya formación de grumos en la suspensión, y se calentó a 65 °C. En otro vaso de precipitados añadieron 5 mmol de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Dy}, \text{Yb}$) en 20 mL de MeOH para posteriormente se añadieron la disolución en la suspensión. Se continuó con el calentamiento y se agitó vigorosamente durante 6 horas (hasta que el volumen se redujo a la mitad). El precipitado formado se filtró y se realizaron lavados con MeOH caliente. Por último, los polvos se dejaron secar al vacío a temperatura ambiente. obteniendo el compuesto de



tipo Ln@Zn-MOF o Ln@Zn-PC correspondiente (fig. 13 y 14).^[13]

Figura 13. Reacción de Zn-MOF y sales de lantánidos $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Dy}, \text{Yb}$).

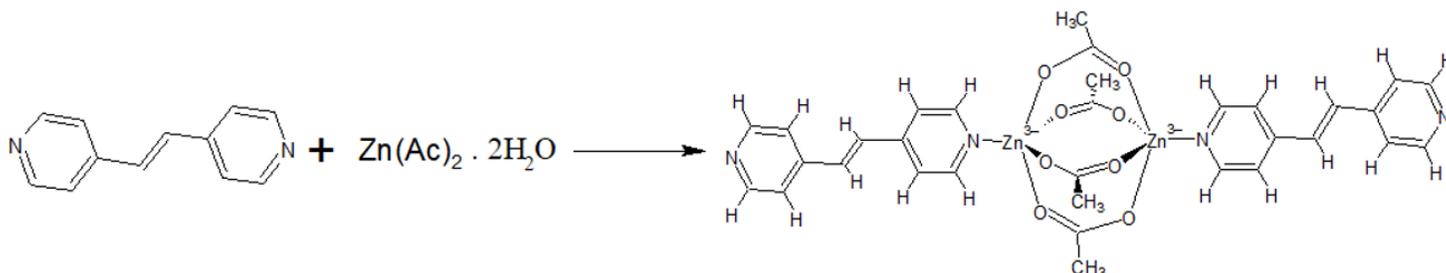


Figura 14. Reacción de Zn-PC y sales de lantánidos $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Dy}, \text{Yb}$).

Obtención de DyYb@Zn-MOF y DyYb@Zn-PC

En un vaso de precipitado se añadieron 10 mmol de Zn-MOF o Zn-PC molido y 20 mL de MeOH, se agitó vigorosamente asegurándose de evitar la formación de grumos en la suspensión y se calentó a 65 °C. Se prepararon dos disoluciones, una con 2.5 mmol de $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 10 mL de MeOH y otra con 2.5 mmol de $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 10 mL de MeOH.

Se añadieron las disoluciones en la suspensión, y se continuó con el calentamiento y agitación durante 6 h (hasta que el volumen se redujo a la mitad), posteriormente Al precipitado obtenido se realizaron lavados con MeOH caliente y se filtró, se dejó secar al vacío a temperatura ambiente, y de esta forma se obtuvieron los compuestos de tipo **Dy/Yb@Zn-MOF** o **Dy/Yb@Zn-PC** respectivamente (fig. 15 y 16).^[13]

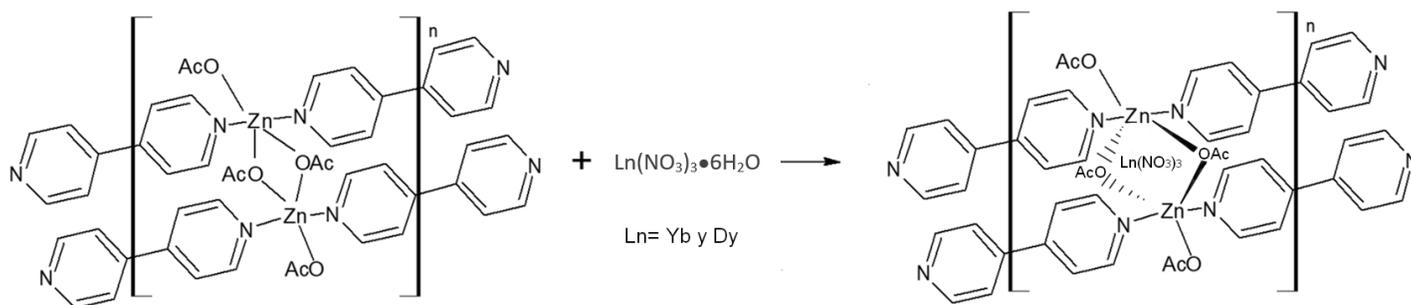


Figura 15. Dopaje de Zn-MOF con $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

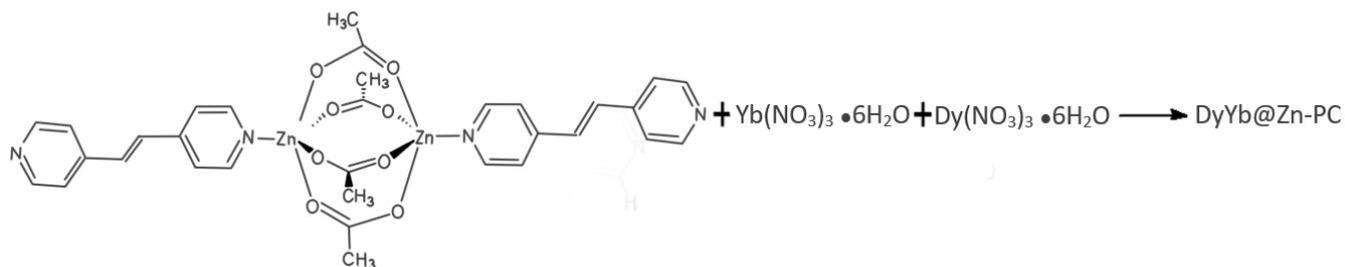


Figura 16. Reacción de Zn-PC con $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Resultados y análisis de resultados

Análisis elemental

De los compuestos sintetizados se obtuvieron los análisis elementales correspondientes. Con base en los porcentajes calculados y experimentales se propusieron las fórmulas empíricas que se muestran en las tablas 2 y 3.

Tabla 2. Análisis Elemental Zn-MOF y Ln@Zn-MOF.

Clave	Fórmula propuesta	% calculado/ encontrado					
		H		C		N	
Zn-MOF	$\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	4.15	3.13	49.50	49.15	8.25	8.48
La@Zn-MOF	$[\text{La}(\text{NO}_3)_3\{\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\}_2] \bullet 4\text{H}_2\text{O}$	3.37	3.16	31.25	31.19	9.11	9.17
Dy@Zn-MOF	$[(\text{Dy}(\text{NO}_3)_3)_{1.05}(\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2)] \bullet 8\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2)_{0.7}$	3.35	2.82	20.63	20.40	7.37	7.09
Yb@Zn-MOF	$[\text{Yb}(\text{NO}_3)_3\{\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\}_3] \bullet 0.5\text{H}_2\text{O}$	3.12	3.26	36.37	36.69	9.08	9.23
DyYb@Zn-MOF	$[\text{Yb}(\text{NO}_3)_3\text{Dy}(\text{NO}_3)_3\{\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\}_4] \bullet 1.5\text{H}_2\text{O}$	2.88	3.28	32.13	32.30	9.36	9.32

El análisis elemental para los Ln@Zn-PC muestra un cambio en la estructura del Zn-PC, ya que se observó que los iones nitrato reemplazan a los iones acetato, cuando se hacen reaccionar los iones lantánidos disprosio(III) e yterbio(III). Sin embargo esta información no es suficiente para asignar una estructura determinada, ya que los polímeros de coordinación pueden estructuras de 1 a 3 dimensiones, lo que difícilmente permite realizar una propuesta acertada por medio de este análisis.^[47]

Tabla 3. Análisis Elemental Zn-PC y Ln@Zn-PC.

Clave	Fórmula propuesta	% calculado/ encontrado					
		H		C		N	
Zn-PC	$[\text{Zn}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4](\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_{0.1}(\text{H}_2\text{O})$	4.30	4.44	43.50	43.40	5.26	5.75
La@Zn-PC	$[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	3.25	2.99	37.37	37.06	10.89	10.48
Dy@Zn-PC	$[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_3] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	2.99	2.54	38.90	38.66	13.86	14.34
Yb@Zn-PC	$[\text{Yb}(\text{NO}_3)_3\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_3]$	2.76	2.43	39.48	39.09	14.07	14.55
DyYb@Zn-PC	$[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \text{Zn}_2(\text{NO}_3)_4(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_6]$	2.77	2.62	39.67	39.13	14.14	14.90

Puntos de descomposición

Con la finalidad de determinar la temperatura que soportan los materiales Zn-MOF, Zn-PC, Ln@Zn-MOF y PC@Zn-MOF dopados se empleó un Fisher para medir la temperatura de descomposición de los compuestos (ver tabla 4 y 5).

Tabla 4. Temperatura de descomposición para Zn-MOF y Ln@Zn-MOF.

Clave	Punto de descomposición (°C)	Aspecto
Zn-MOF	270	Cristales blancos
La@Zn-MOF	266-267	Polvo blanco
Dy@Zn-MOF	>300	Polvo blanco
Yb@Zn-MOF	296-297	Polvo blanco
DyYb@Zn-MOF	272-273	Polvo blanco

Se encontró que los compuestos descomponen por encima de los 266 °C, lo cual se encuentra por encima del doble de la temperatura en la que un LED es funcional.^[29] Por lo cual su resistencia térmica les permite ser implementados en la mejora de un LED.

Tabla 5. temperatura de descomposición para Zn-PC y Ln@Zn-PC.

Clave	Punto de descomposición (°C)	Aspecto
Zn-PC	298-299	Cristales amarillos
La@Zn-PC	217-218	Polvo blanco
Dy@Zn-PC	>300	Polvo blanco
Yb@Zn-PC	>300	Polvo blanco
DyYb@Zn-PC	>300	Polvo blanco

Se encontró que los compuestos descomponen por encima de los 217 °C, lo cual se encuentra por encima del doble de la temperatura en la que un LED es funcional.^[29] Por lo cual su resistencia térmica les permite ser implementados en la mejora de un LED.

Espectroscopia infrarroja

Zn-MOF y Ln@ Zn-MOF

Las vibraciones para el Zn-MOF coinciden con las vibraciones reportadas en la literatura (cm^{-1}): 3043(w), 3006(w), 1965(w), 1599(s), 1488(m), 1416(s), 1406(s), 1332(m), 1217(m), 1067(m), 1043(m), 817(m), 731(w), 672(m), 622(m), 515(w), 459(m).^[13]

Estos también se compararon con espectro de infrarrojo del $\text{Zn}(\text{ac})_2$ reportado en la base de datos SDBS (Spectral Data Base for organic compounds), cuyos números de onda son (cm^{-1}) 3111(s), 1558(s), 1448(s), 1341(m), 1055(w), 1020(m), 964 (m), 697(w), 623 (m). El desplazamiento que dio evidencia de la coordinación es el desplazamiento de la banda correspondiente al C=O del acetato de zinc a mayor número de onda.

Se observó que los cambios fueron los esperados entre las vibraciones de los espectros de infrarrojo del Zn-MOF y los Ln@Zn-MOF, en conformidad con las sales $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ añadidas en el dopaje.

En los espectros se observaron las bandas características para NO_3^- coordinados en 1485 cm^{-1} ($\tilde{\nu}_1$), 1290 cm^{-1} ($\tilde{\nu}_2$), 1305 cm^{-1} ($\tilde{\nu}_3$) y 814 cm^{-1} ($\tilde{\nu}_4$). Dada la diferencia entre las bandas de mayor intensidad ($\nu_1-\nu_2=195 \text{ nm}$) se sabe que están coordinados de forma bidentada. Además, se observa una banda en 3400 nm , característica de la vibración de OH probablemente correspondiente a las moléculas de hidratación.^[46]

En el espectro de la muestra La@Zn-MOF se observó un desdoblamiento y disminución de la intensidad de vibración C=O asociado al metal Zn(II). El desdoblamiento se debe a la presencia de dos tipos de sitios de interacción: los sitios donde los carbonilos interactúan con el lantano y los sitios que carecen de dicha interacción (lo que se refleja en la división de la banda en dos con menor intensidad). Esto se coteja con los análisis de RMN y análisis SEM que se discutirán más adelante.

Este comportamiento no se observó en el resto de los Ln@Zn-MOF dado que el lantano posee una mayor interacción con los acetatos respecto a los otros iones

lantánidos. Se propone que la diferencia de esta interacción radica en que la polarizabilidad del lantano(III) es mayor que la del resto de Ln.

Los espectros IR de Ln@Zn-MOF presentarán corrimientos para la vibración C=O, lo que sugiere que la coordinación $\text{Ln} \leftarrow \text{O}=\text{C}$ está presente. En caso de los La@Zn-MOF y Dy@Zn-MOF esta vibración se desplazó a mayor energía y, por el contrario, para Yb@Zn-MOF se desplazó a menor energía. Esta diferencia se debe a que los iones lantano(III) y disprosio(III) son menos polarizantes que el ion yterbio(III). Por tanto, su densidad electrónica es atraída por los oxígenos más fácilmente, lo que fortalece al enlace C=O y por tanto aumenta la frecuencia vibracional.

Al igual que para el Yb@Zn-MOF, el DyYb@Zn-MOF presentó un desplazamiento a menor energía y un ensanchamiento de la banda, lo que se atribuye a la combinación de efectos de los iones yterbio(III) y disprosio(III). (ver figuras de la 17 a la 21).

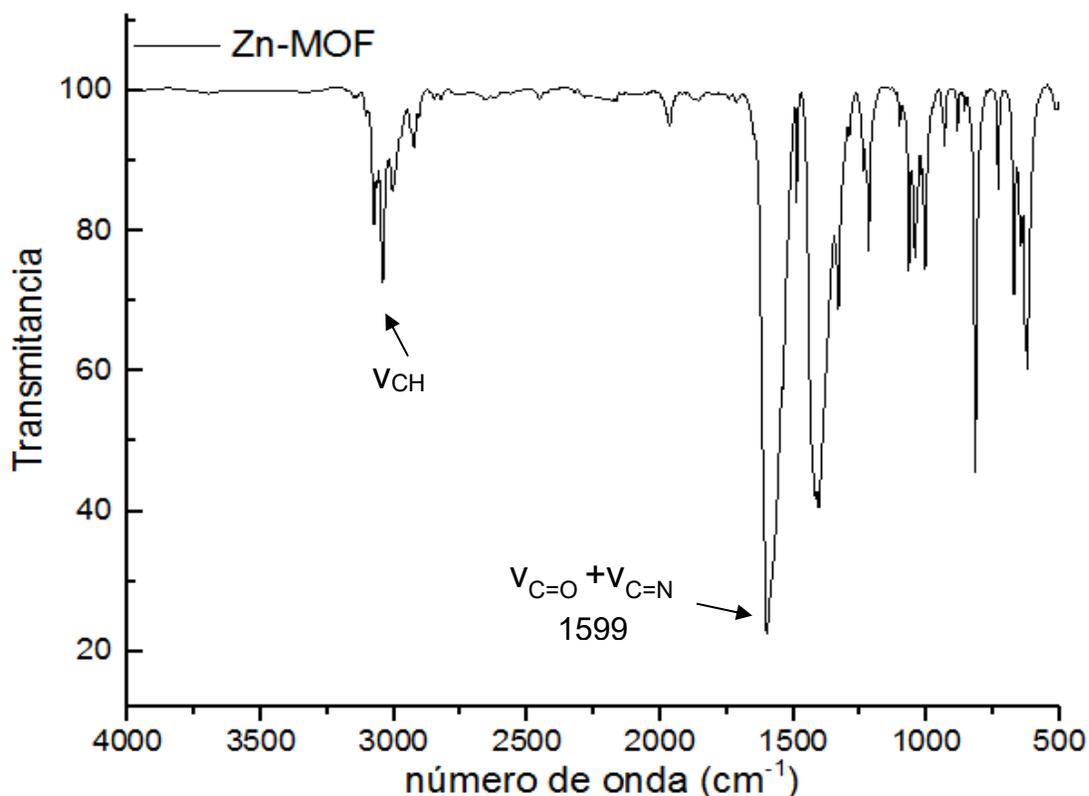


Figura 17. Espectro infrarrojo de Zn-MOF.

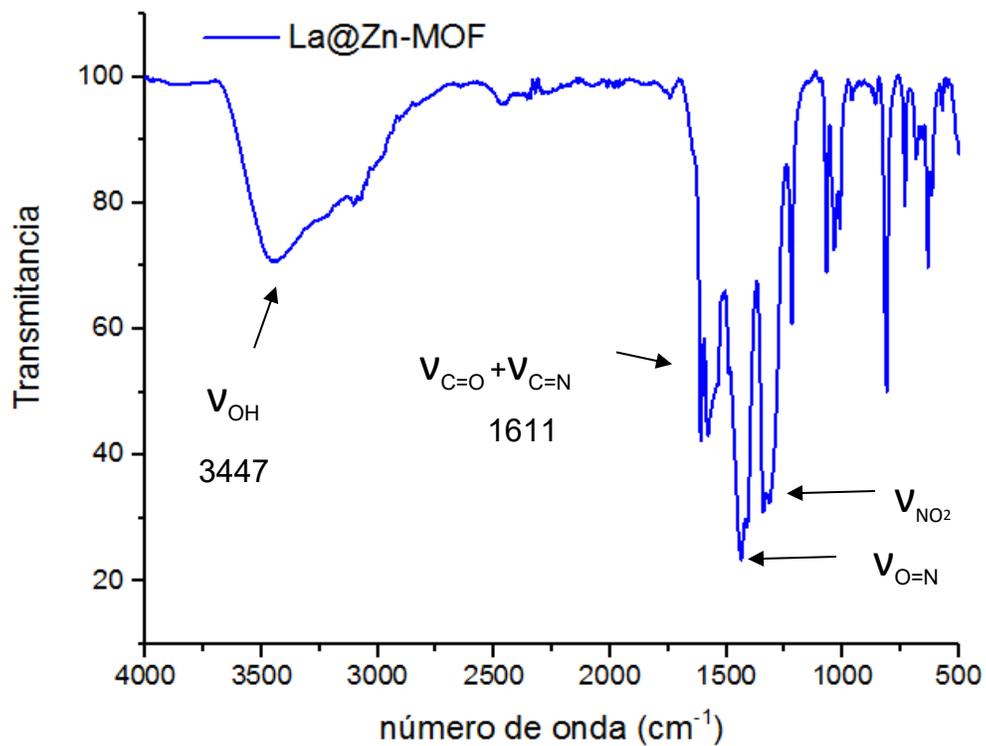


Figura 18. Espectro infrarrojo de La@Zn-MOF.

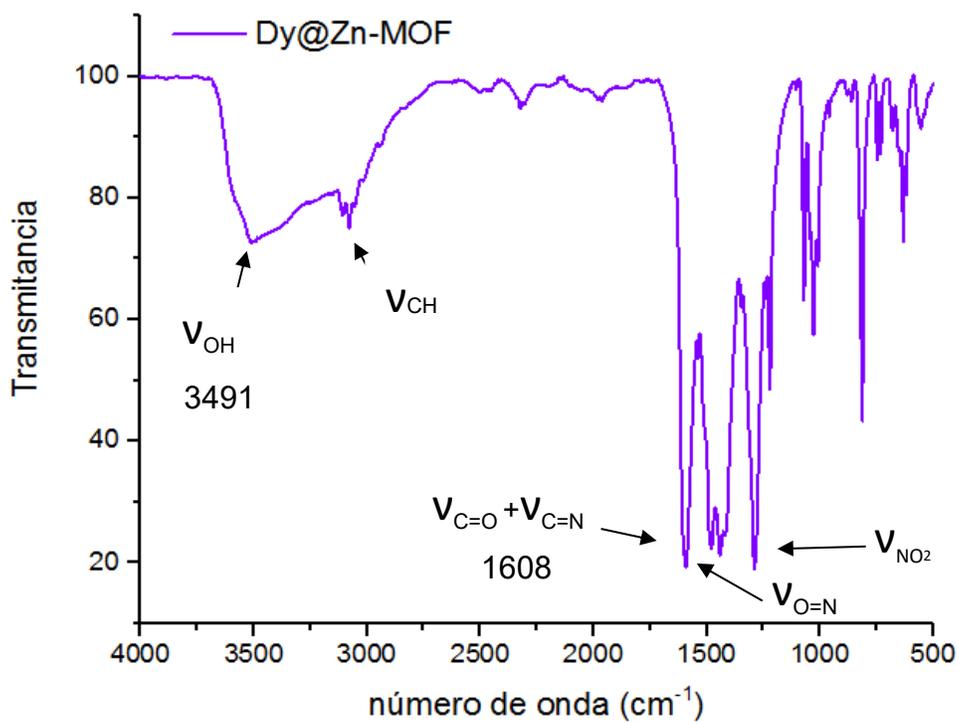


Figura 19. Espectro infrarrojo de Dy@Zn-MOF.

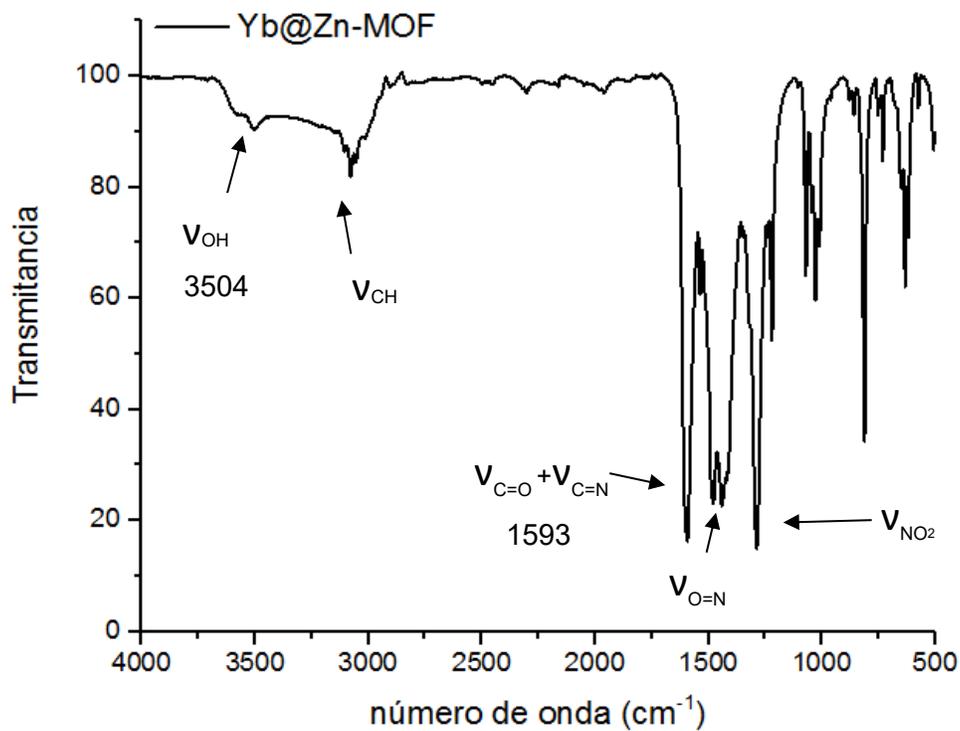


Figura 20. Espectro infrarrojo de Yb@Zn-MOF.

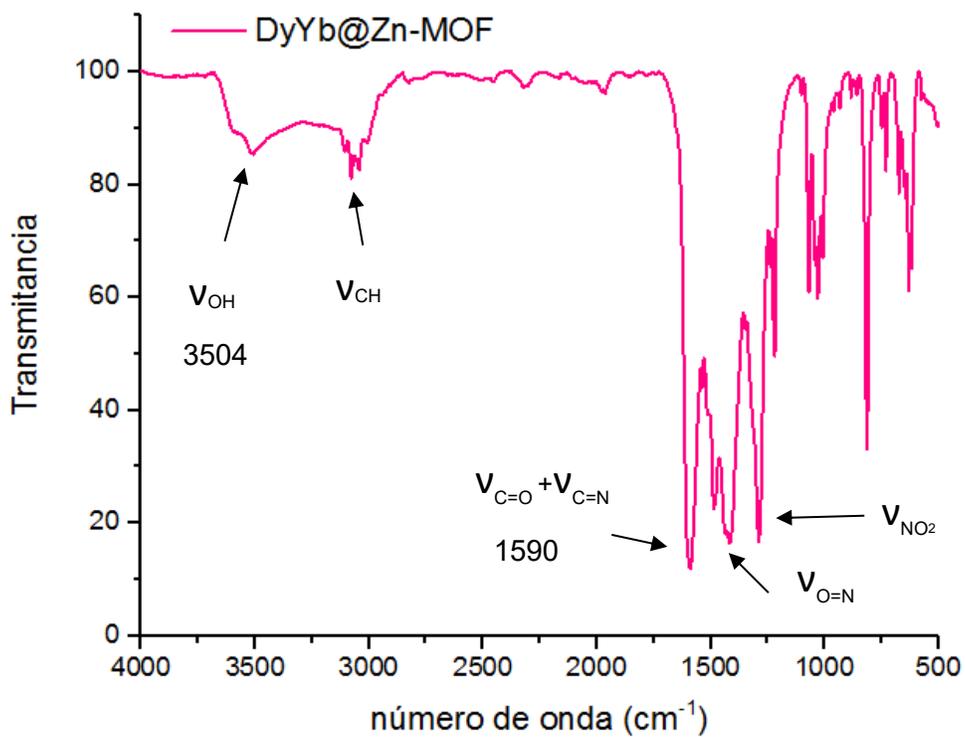


Figura 21. Espectro infrarrojo de DyYb@Zn-MOF.

Zn-PC y Ln@Zn-PC

En los espectros para el Zn-PC se observaron las bandas de las vibraciones características para el bpe en (cm^{-1}): $\tilde{\nu}_{\text{C-H}}$ 3094, 3019, 3064, 3047, $\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$ 1613, $\tilde{\nu}_{\text{C=C}}$ 1509, para acetato en $\tilde{\nu}_{\text{C-H}}$ 2971, 2925 $\nu_{\text{C=O}}$ 1625 y la vibración asociada a la coordinación del zinc con el bpe en $\nu_{\text{Zn-N}}$ 553.^[46]

Al igual que en la sección precedente las vibraciones del Zn-PC se compararon con el espectro de infrarrojo del $\text{Zn}(\text{ac})_2$ reportado en la SDBS. Se encontró evidencia de la coordinación acetato de zinc mediante del desplazamiento a mayor número de onda de la vibración en 1055 cm^{-1} , asociada al C=O.

Como se estableció a partir del análisis elemental, el polímero de coordinación reacciona con los iones lantánidos y los puntos de fusión indican que el La@Zn-PC se encuentra puro. Por lo tanto, se propone la formación de polímeros de coordinación híbridos.

En concordancia con el análisis elemental todos los Ln@Zn-PC exhiben vibraciones correspondientes al bpe así como su coordinación con el zinc(II), y se confirma el cambio de estructura de Yb@Zn-PC , Dy@Zn-PC y DyYb@Zn-PC , debido a que las bandas características del acetato no se exhiben. Además, se observaron las bandas características de los nitratos coordinados en 1482 cm^{-1} , 1298 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} y 830 cm^{-1} aproximadamente. La diferencia entre las vibraciones de mayor intensidad (que es de 184 nm), indica que los nitratos están coordinados de forma bidentada.^[45]

Los compuestos La@Zn-PC y Dy@Zn-PC exhibieron la banda característica de la vibración O-H en 3442 cm^{-1} , debido a las moléculas de hidratación. Se hacen las mismas propuestas en el análisis elemental.

El La@Zn-PC exhibió las mismas bandas que el resto de los Ln@Zn-PC , con excepción de que éste sí muestra las bandas características de los iones acetato y presenta una banda adicional a la vibración C=N, lo que indica que existe una coordinación del bpe al lantánido. Se propone que esta banda adicional no se exhibe

en el resto de los Ln@Zn-PC debido a que la interacción con estos al ser menos polarizable tiene un mayor carácter iónico (ver figuras de la 22 a la 26).

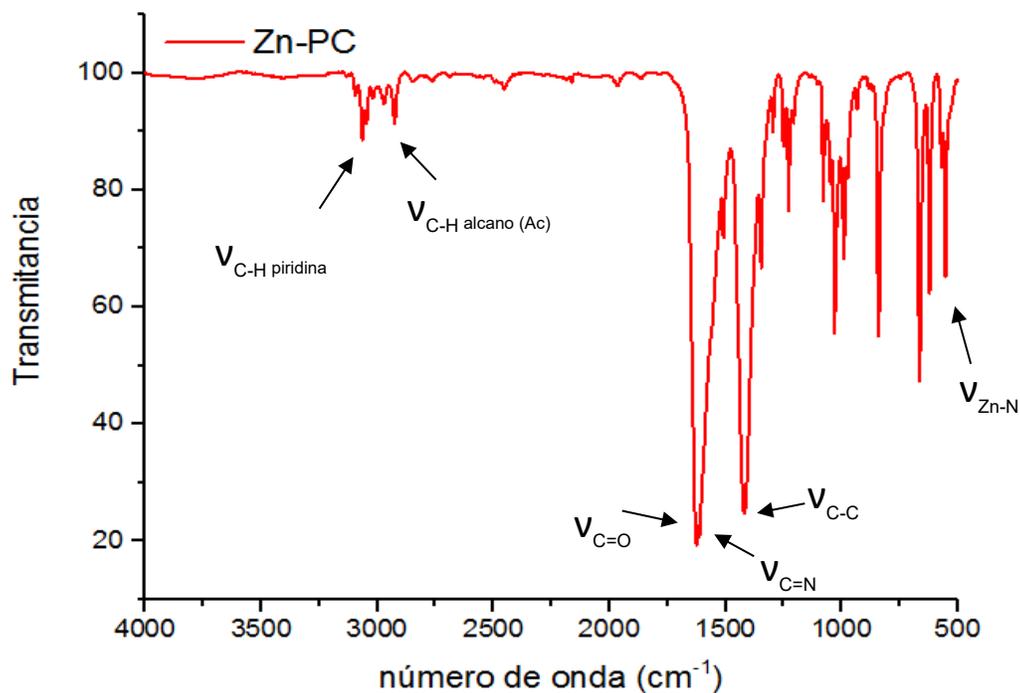


Figura 22. Espectro infrarrojo de Zn-PC.

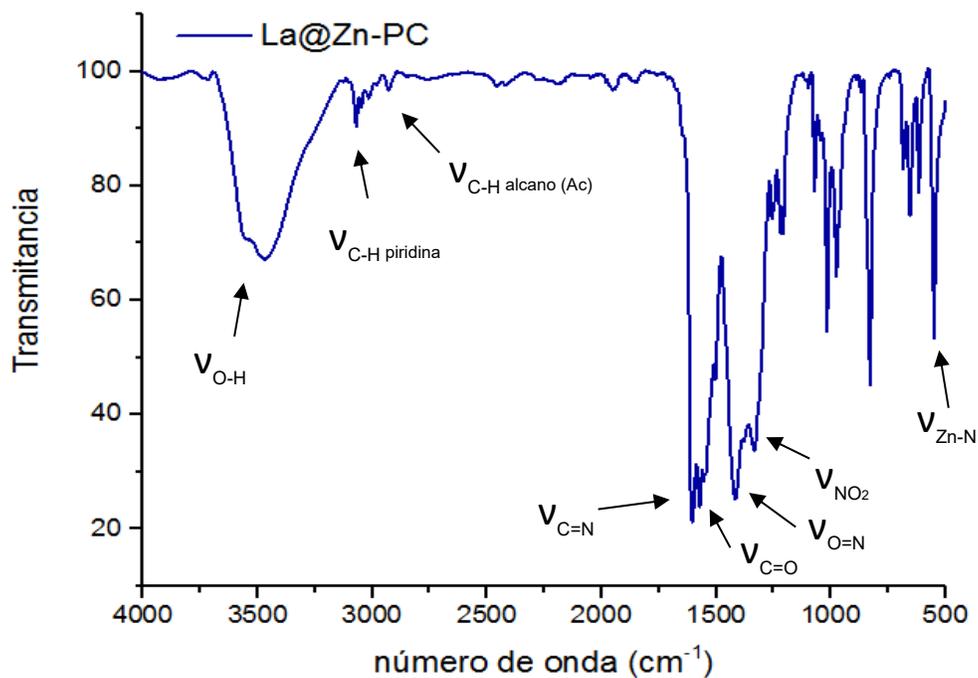


Figura 23. Espectro infrarrojo de La@Zn-PC.

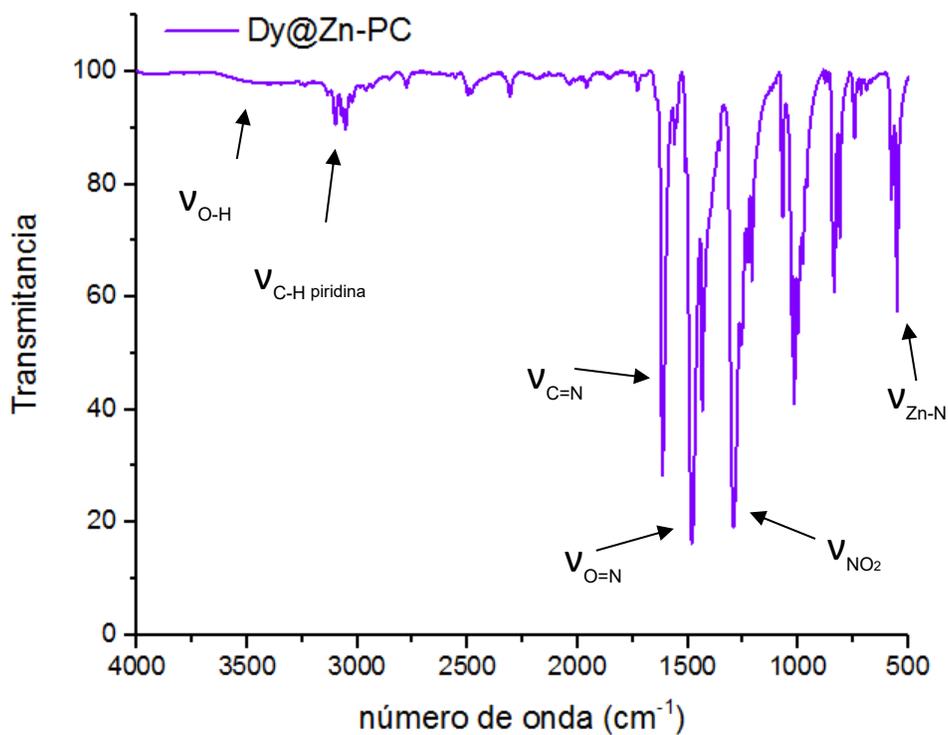


Figura 24. Espectro infrarrojo de Dy@Zn-PC.

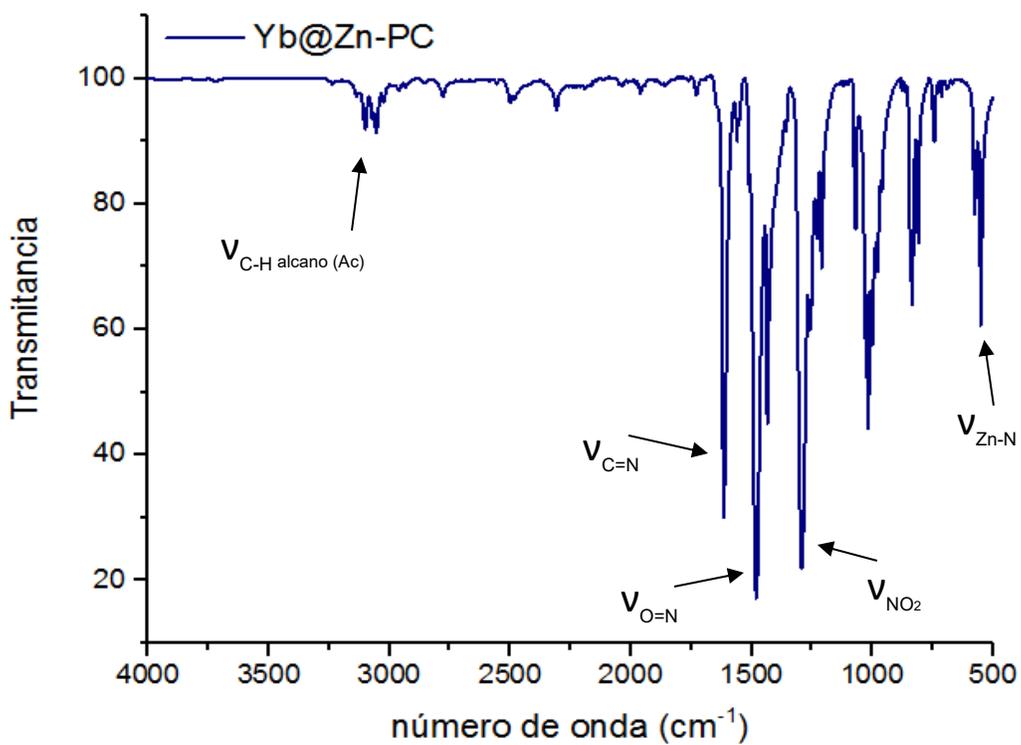


Figura 25. Espectro infrarrojo de Yb@Zn-PC.

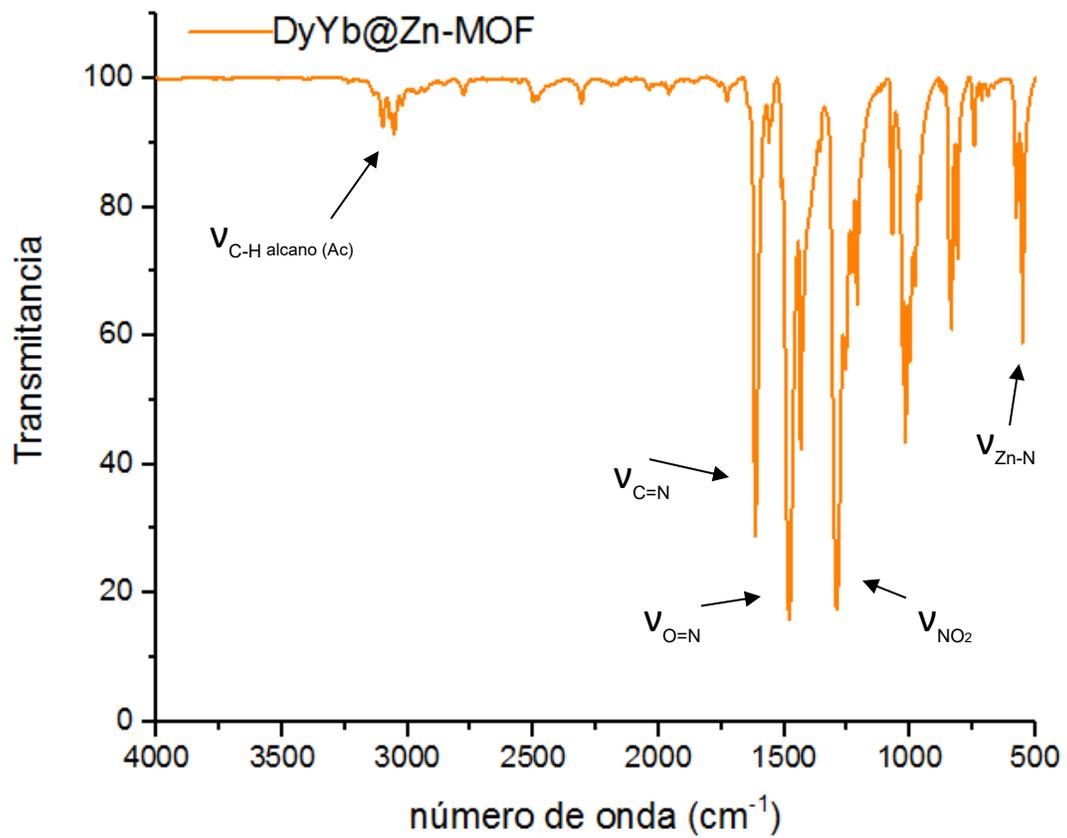


Figura 26. Espectro infrarrojo de DyYb@Zn-PC.

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La técnica EDS (espectroscopía de rayos x de energía dispersa), utilizada en microscopía electrónica de barrido (SEM) permite la detección de elementos en muestras con pesos atómicos mayores a los de Na. Por tanto, es útil para determinar la existencia de los metales en las muestras.

Dado que de la técnica EDS se obtienen datos puntuales, se hicieron varias mediciones en distintos puntos, de la muestra. A continuación, se reportan algunos de los resultados obtenidos para las muestras de Zn-MOF y Ln@Zn-MOF.

A pesar de que en análisis elemental se observan relaciones estequiométricas en general similares entre sí, en el análisis EDS podemos observar porcentajes muy elevados de los lantánidos. Y al ver que el dopaje no se lleva a cabo uniformemente, se atribuye estos porcentajes a excesos de las sales que quedaron en exceso en la matriz.

Zn-MOF

De acuerdo con el análisis semicuantitativo EDS se encontró en la muestra Zn-MOF que el contenido de los elementos con masa atómica mayor a 22 uma es de 100% de Zn (ver fig 28). Morfológicamente se observan 2 diferentes tipos de microestructuras: una laminar y otra en gránulos (los que exhiben mayor intensidad ver figura 27).

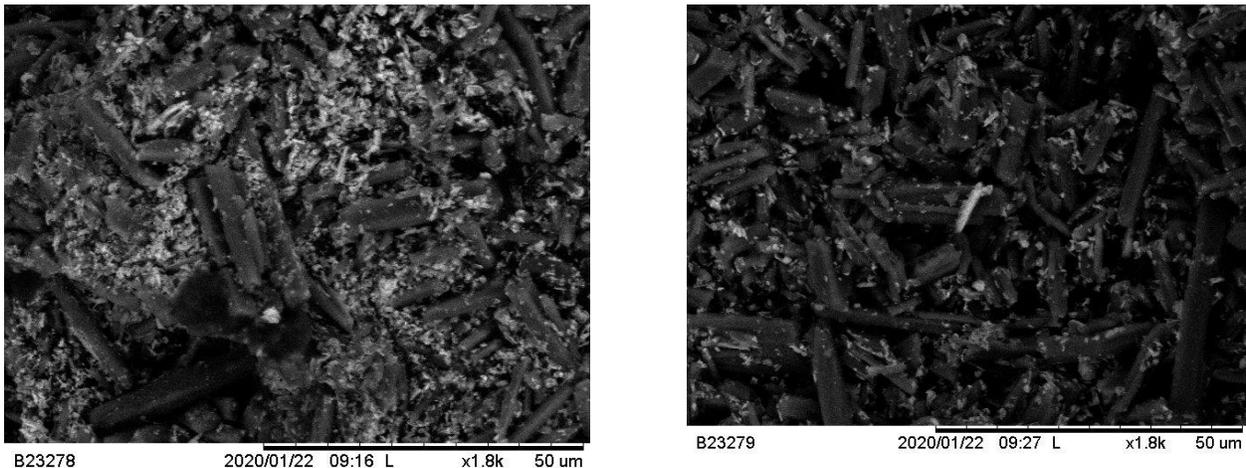


Fig. 27. zonas seleccionadas de la muestra Zn-MOF para EDS.

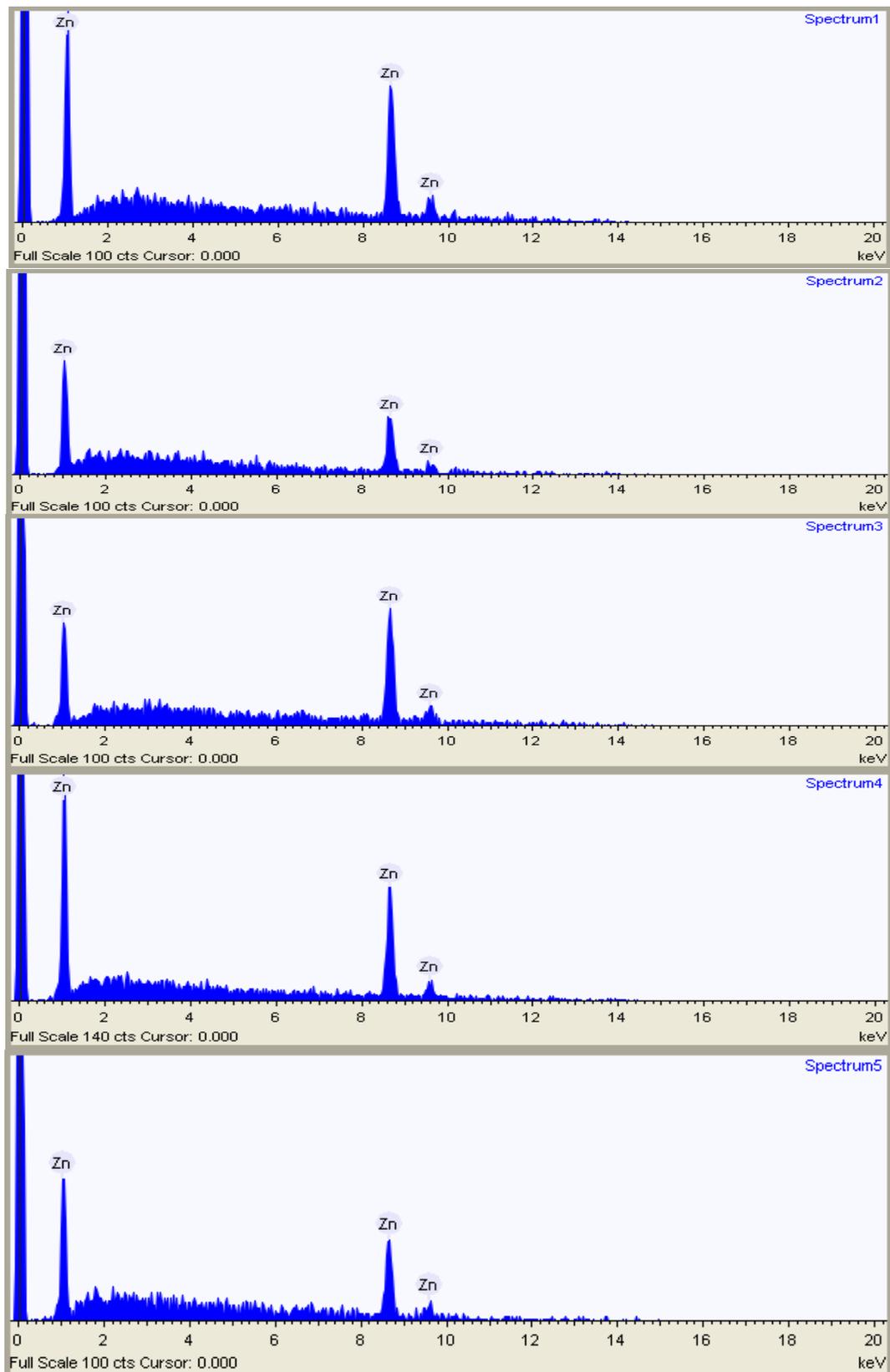


Fig 28. espectros EDS de Zn-MOF.

La@Zn-MOF

De acuerdo con el análisis semicuantitativo EDS se encontró que el dopaje en la muestra La@Zn-MOF no es uniforme. El contenido de los elementos con masa atómica mayor a 22 uma es de entre 16.2% a 90% de Zn y 7.8% a 83.8 % de lantano. Dos de las mediciones muestra un 11.2 y 2.2% de Si (ver figura 30.), el cual posiblemente proviene de los cerámicos empleados como portamuestra para la determinación del espectro de absorción. Morfológicamente se observan 2 diferentes tipos de microestructuras: minoritariamente laminares y aglomerados dispersos en la matriz (fig.29.), los cuales no muestran una tendencia en los porcentajes

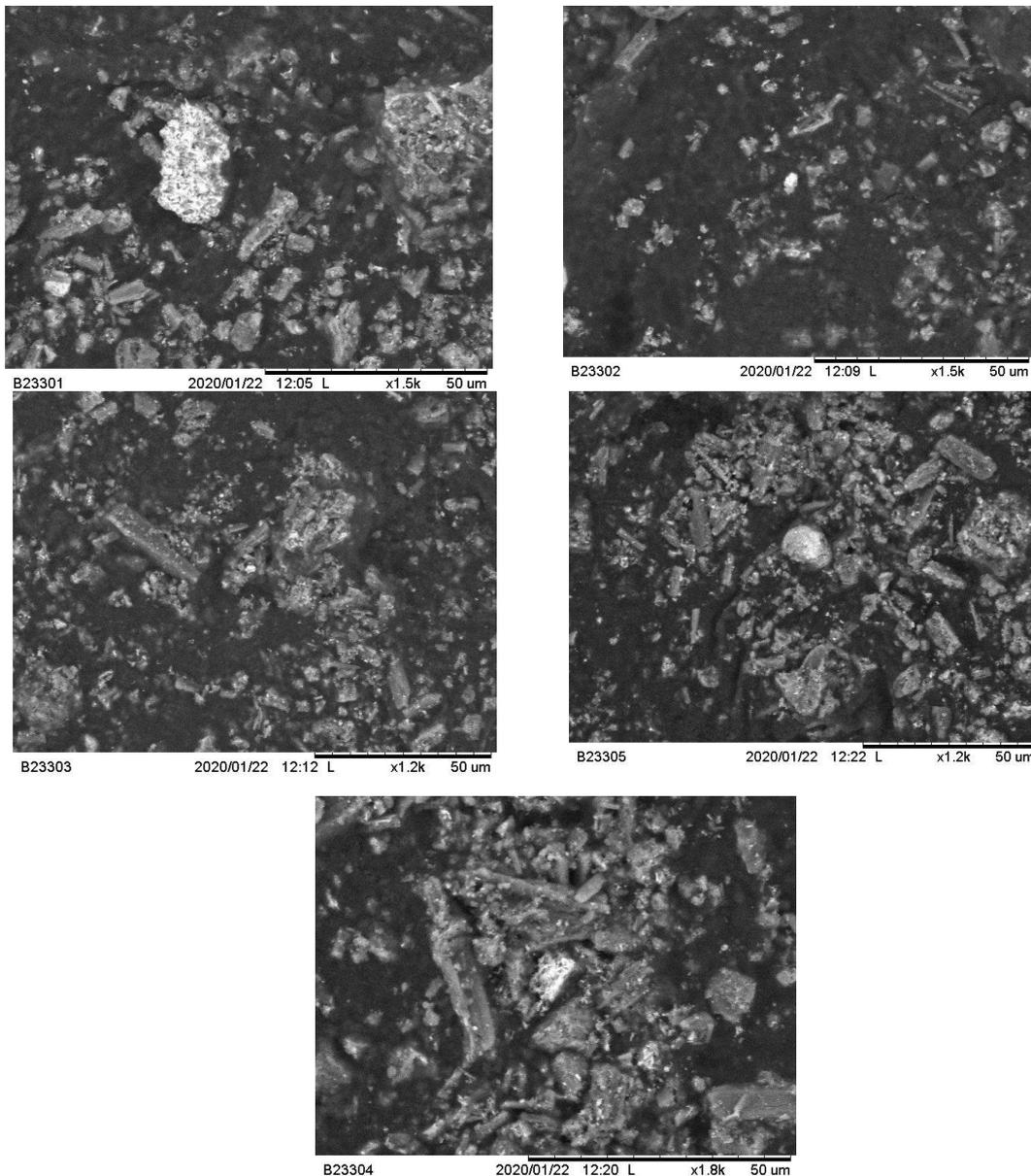


Fig 29. Zonas seleccionadas de la muestra La@Zn-MOF para EDS.

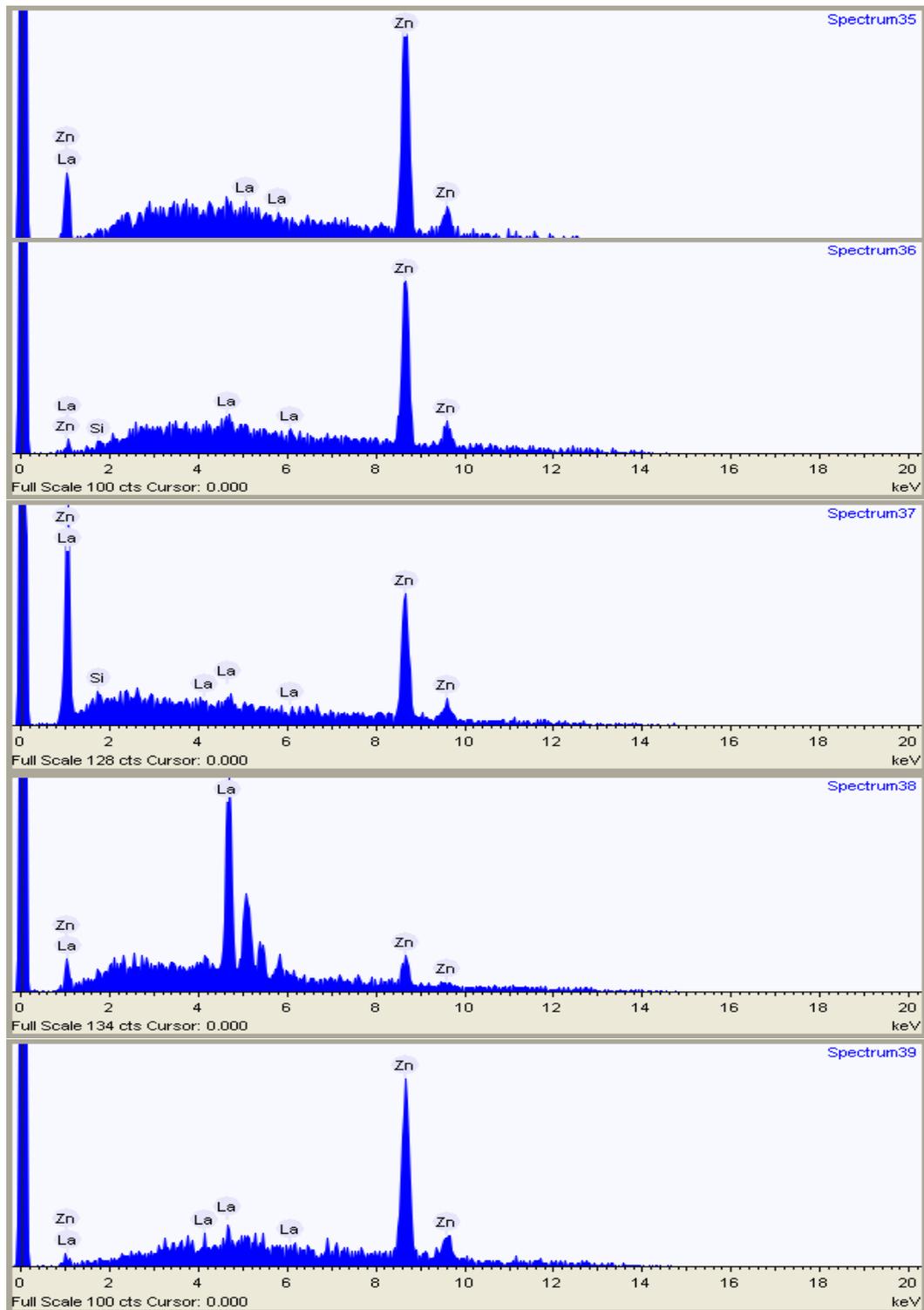


Fig 30. espectros EDS de La@Zn-MOF.

Dy@Zn-MOF

De acuerdo con el análisis semicuantitativo EDS se encontró que el dopaje en la muestra Dy@Zn-MOF no es uniforme. El contenido de los elementos con masa atómica mayor a 22 uma es de varia del 73.0% al 100% de Zn y de un 0% a un 27.0% de Dy (fig 32). Morfológicamente se observan 2 diferentes tipos de microestructuras: minoritariamente laminares y una proporción mucho mayor de aglomerados (ver figura 31), los cuales no muestran una tendencia en los porcentajes.

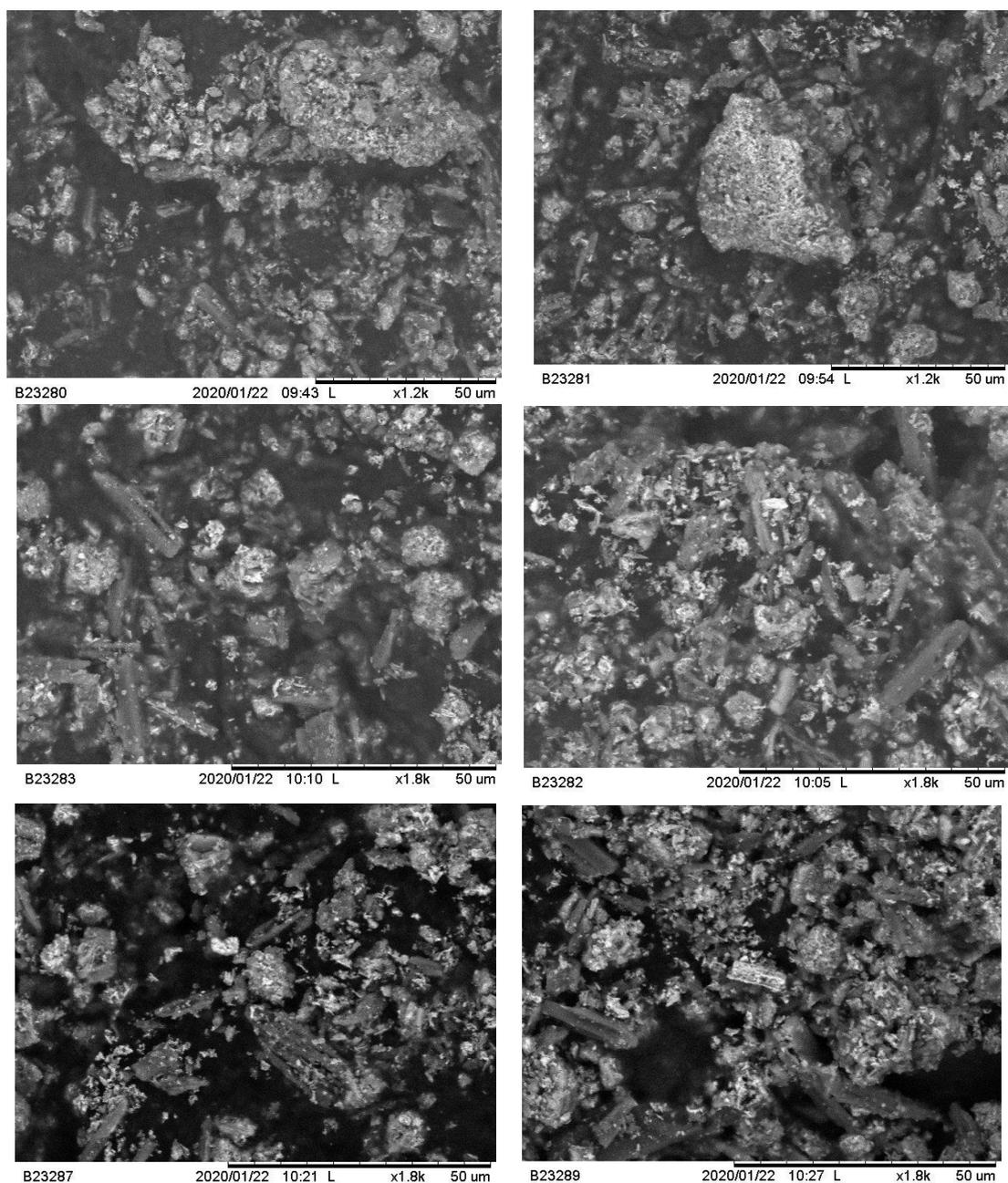


Fig 31. Zonas seleccionadas de la muestra Dy@Zn-MOF para EDS.

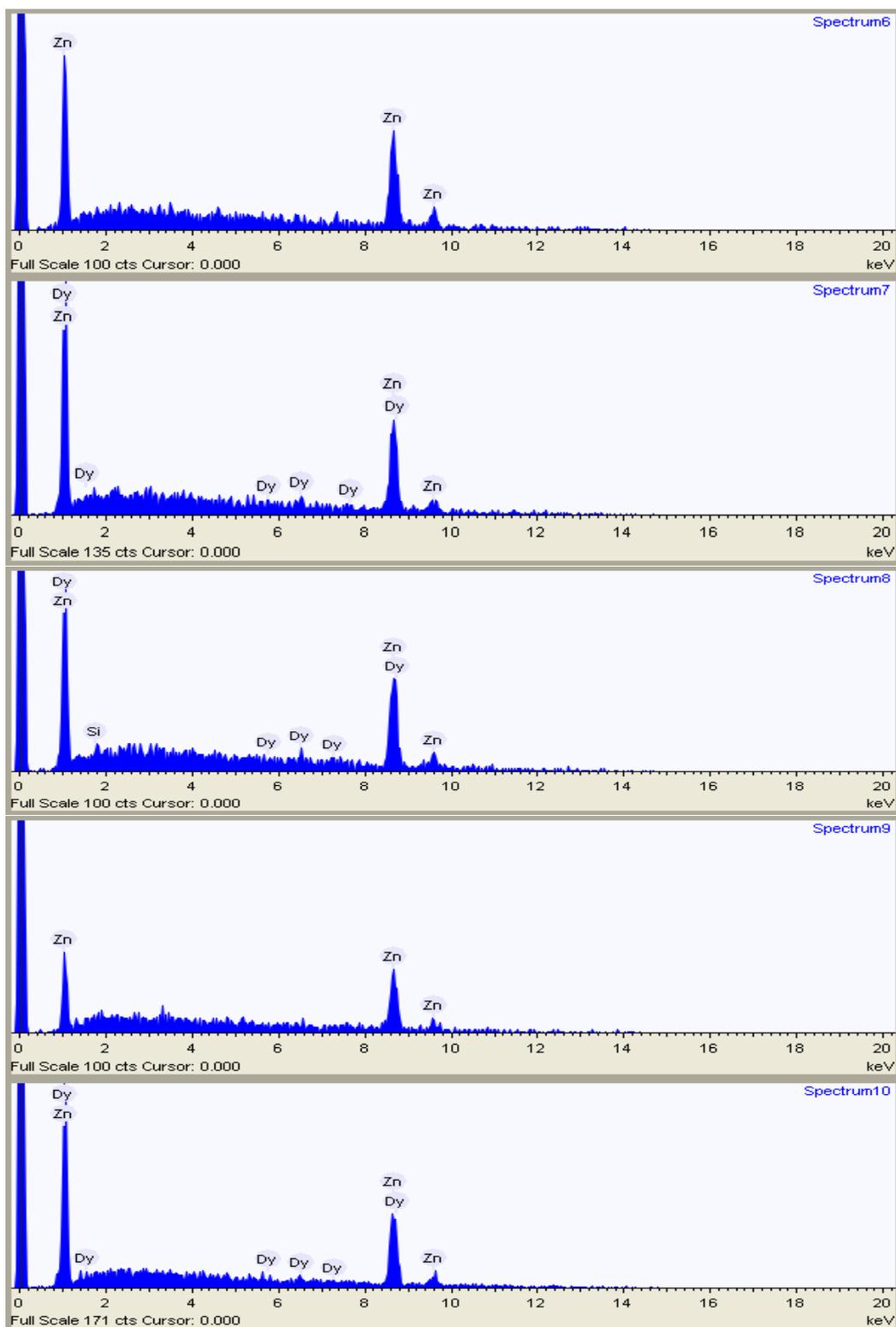


Fig 32. espectros EDS de Dy@Zn-MOF.

Yb@Zn-MOF

De acuerdo con el análisis semicuantitativo EDS se encontró que el dopaje no es uniforme en toda la muestra. El contenido de los elementos con masa atómica mayor a 22 uma en la muestra Yb@Zn-MOF varía de 11.4% a 79.5% para Yb, de un 20.5% a 67.2% de Zn. Se encontró 2.4% de Si y 7.6% de Ca (fig 34) en 2 espectros. Esta contaminación probablemente se debe a la recuperación de la muestra usada para la espectroscopia de absorción, ya que la placa empleada como porta muestras es un mosaico. Morfológicamente se observan 2 diferentes tipos de microestructuras: minoritariamente laminares y una proporción mucho mayor de aglomerados (fig 33), los cuales no muestran una tendencia en los porcentajes.

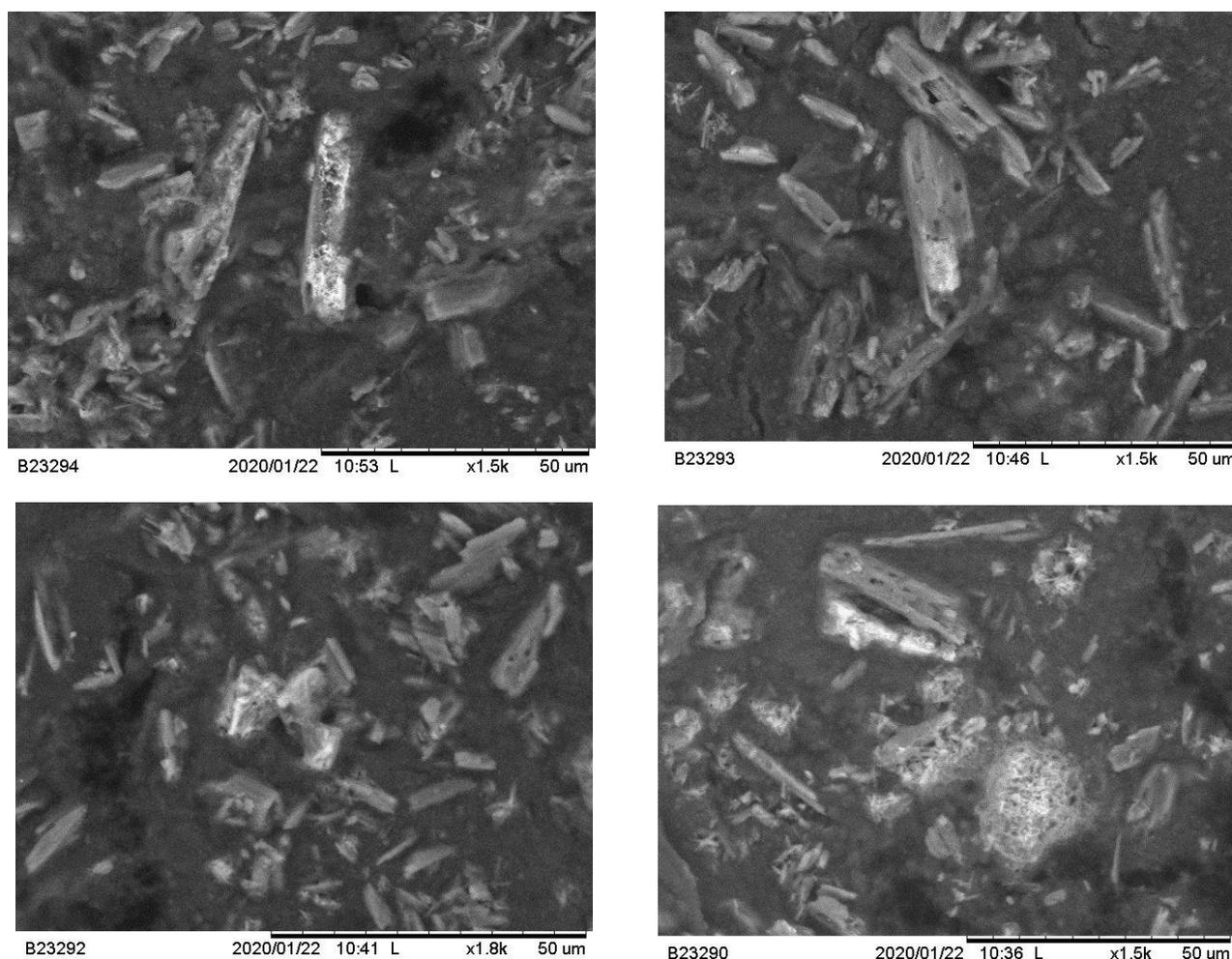


Fig 33. Zonas seleccionadas de la muestra Yb@Zn-MOF para EDS.

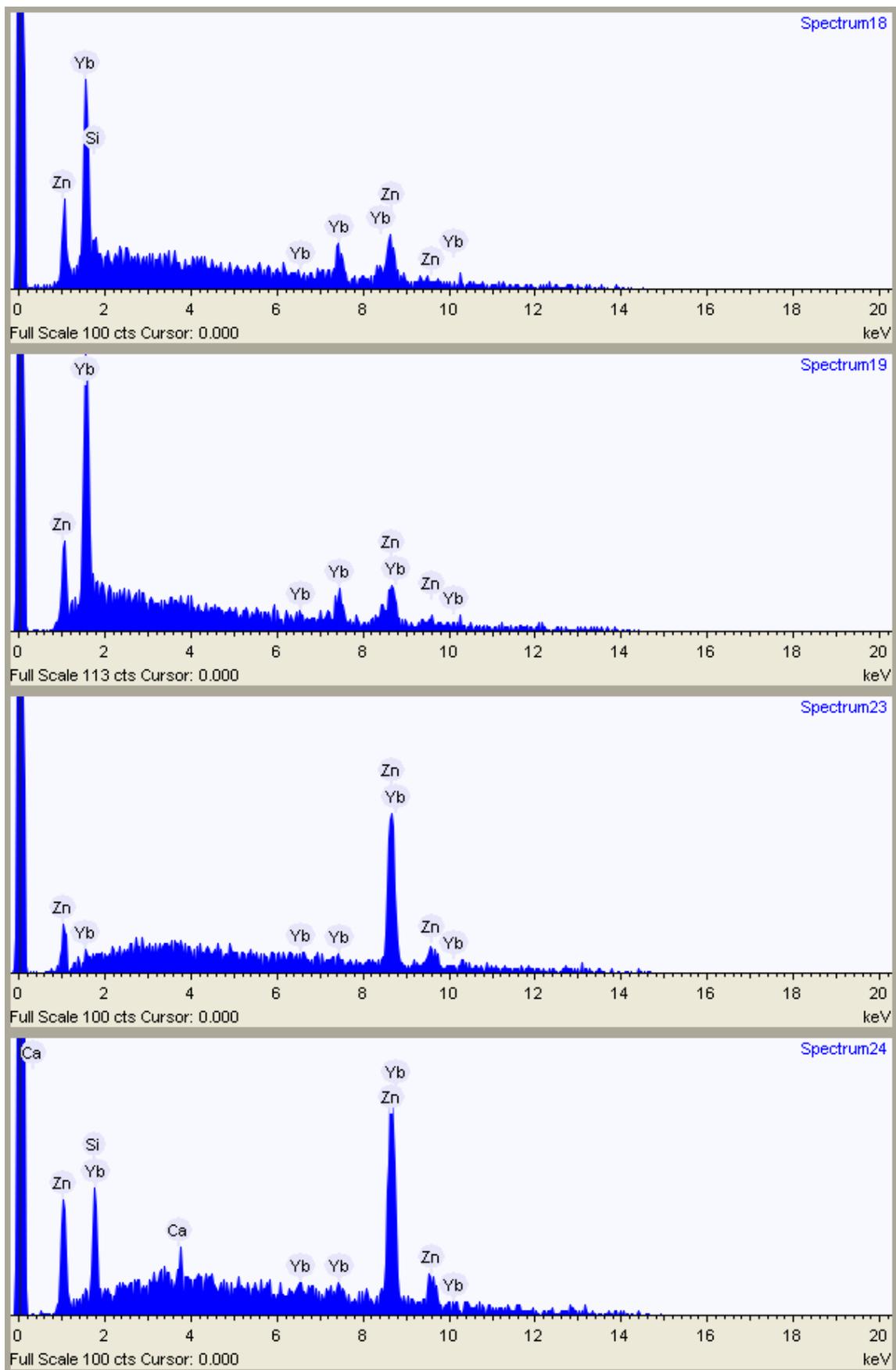


Fig 34. espectros EDS de Yb@Zn-MOF.

DyYb@Zn-MOF

De acuerdo con el análisis semicuantitativo EDS se encontró que el contenido de los elementos con masa atómica mayor a 22 uma no es uniforme para la muestra DyYb@Zn-MOF. Se encontró de 21.2% a 88.7% para Zn, 0.1% a 79.5% Yb, 0% a 39.3% de Dy. Se encontró Si (0% a 23.5%), Ca (0% a 7.6%) K (0.8%) (fig 36) probablemente adquirido durante la recuperación de la muestra para la espectroscopia de absorción. Morfológicamente se observan 2 diferentes tipos de estructuras: mayormente laminares y algunos aglomerados dispersos en la matriz, los cuales no muestran una tendencia en los porcentajes (figura 35).

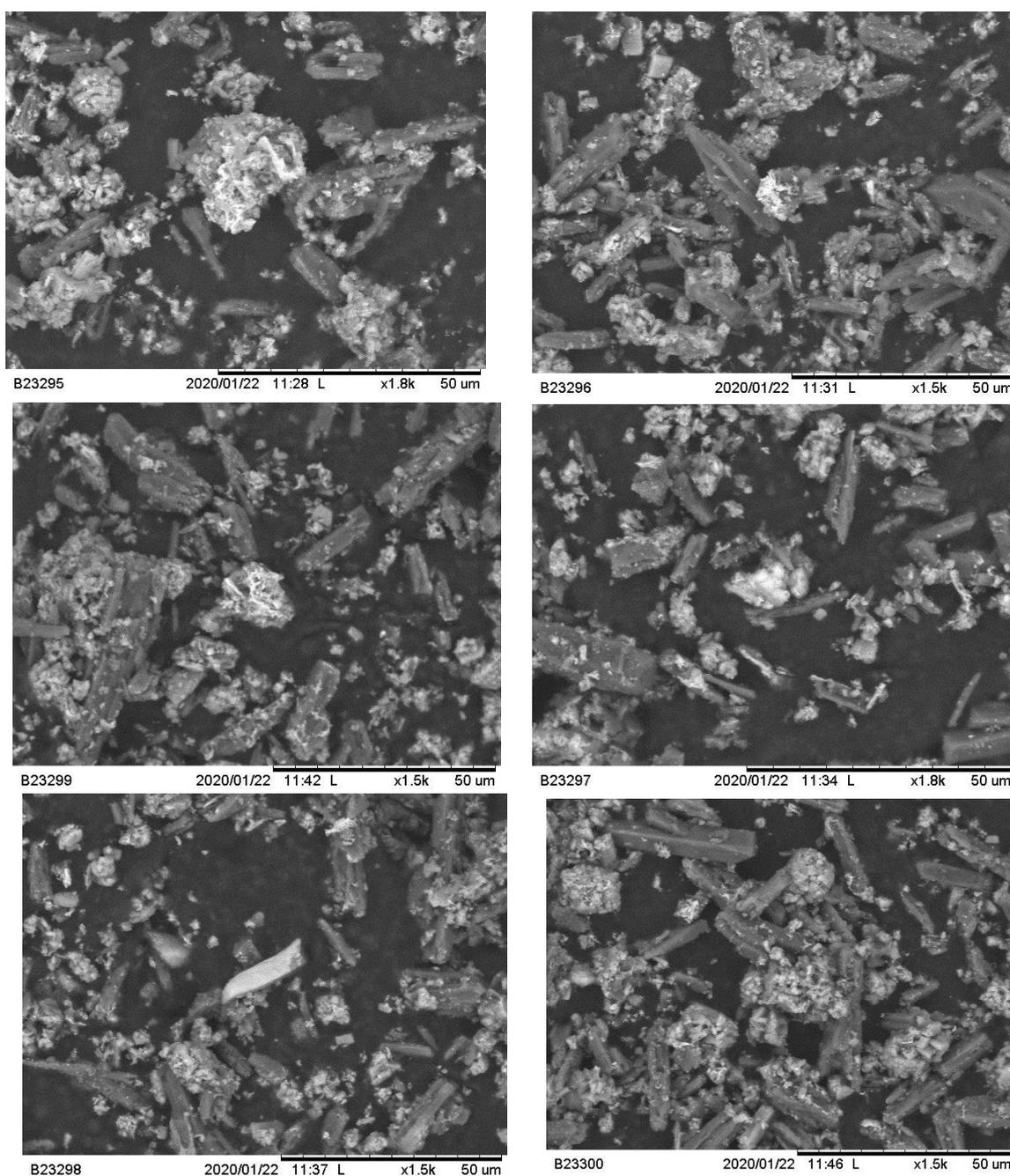


Fig 35. Zonas seleccionadas de la muestra DyYb@Zn-MOF para EDS.

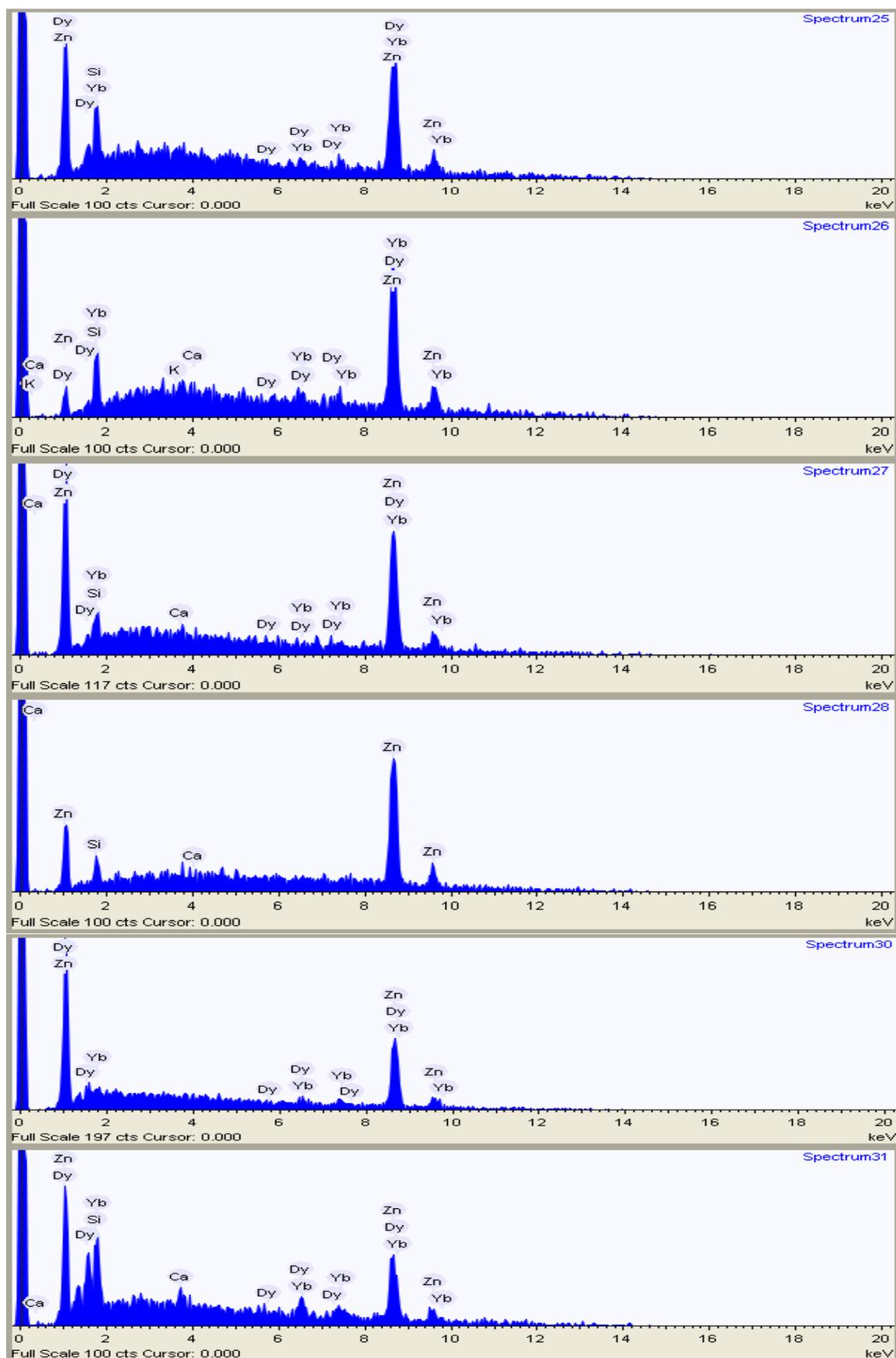


Fig 36. espectros EDS de DyYb@Zn-MOF.

Difracción de rayos X de Monocristal

Zn-MOF

Para determinar que la estructura del Zn-MOF era la misma que la reportada en la literatura se realizó difracción de rayos x de monocristal.^[13,46]

Se encontró que los cristales obtenidos contaban con el tamaño y la calidad adecuada para realizar el estudio.

Los parámetros que se toman en cuenta para garantizar una adecuada calidad del cristal son R_1 cuyo valor deberá ser menor a 0.05, wR_2 con valores deseables por debajo de 0.1 y la bondad de ajuste que deberá encontrarse en un intervalo (1 ± 0.1), estos datos se incluyen en la tabla 6.

Tabla 6. Datos cristalográficos de Zn-MOF.

Formula empírica	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₄ Zn	
Peso molecular	339.66	
Temperatura	130(2) K	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P $\bar{1}$	
Dimensión de celda unitaria	a = 7.9490(7) Å	a = 109.280(7)°.
	b = 9.1042(7) Å	b = 99.608(7)°.
	c = 10.5986(8) Å	g = 100.841(7)°.
Volumen	689.04(10) Å ³	
Z	2	
Densidad (calculada)	1.656 Mg/m ³	
Coeficiente de absorción	1.804 mm ⁻¹	
F (000)	352	
Rango theta para colección de datos	3.632 a 30.096°.	
Reflexiones colectadas	9915	
Reflexiones independientes	3529 [R(int) = 0.0236]	
Datos / restricciones / parámetros	3529 / 0 / 192	
Factor de bondad F ²	1.025	
Final R índices [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0311, wR ₂ = 0.0832	

Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0.0353$, $wR_2 = 0.0871$
Residuales min. / máx.	0.478 and -0.855 e.Å ⁻³

El Zn-MOF con fórmula empírica $C_{14}H_{14}N_2O_4Zn$, presenta un sistema cristalino triclinico con grupo espacial $P\bar{1}$, con 2 moléculas de bipy presentes en cada celda. Se obtuvieron cristales covalentes. En la figura 37 se muestra la celda unitaria para el Zn-MOF.

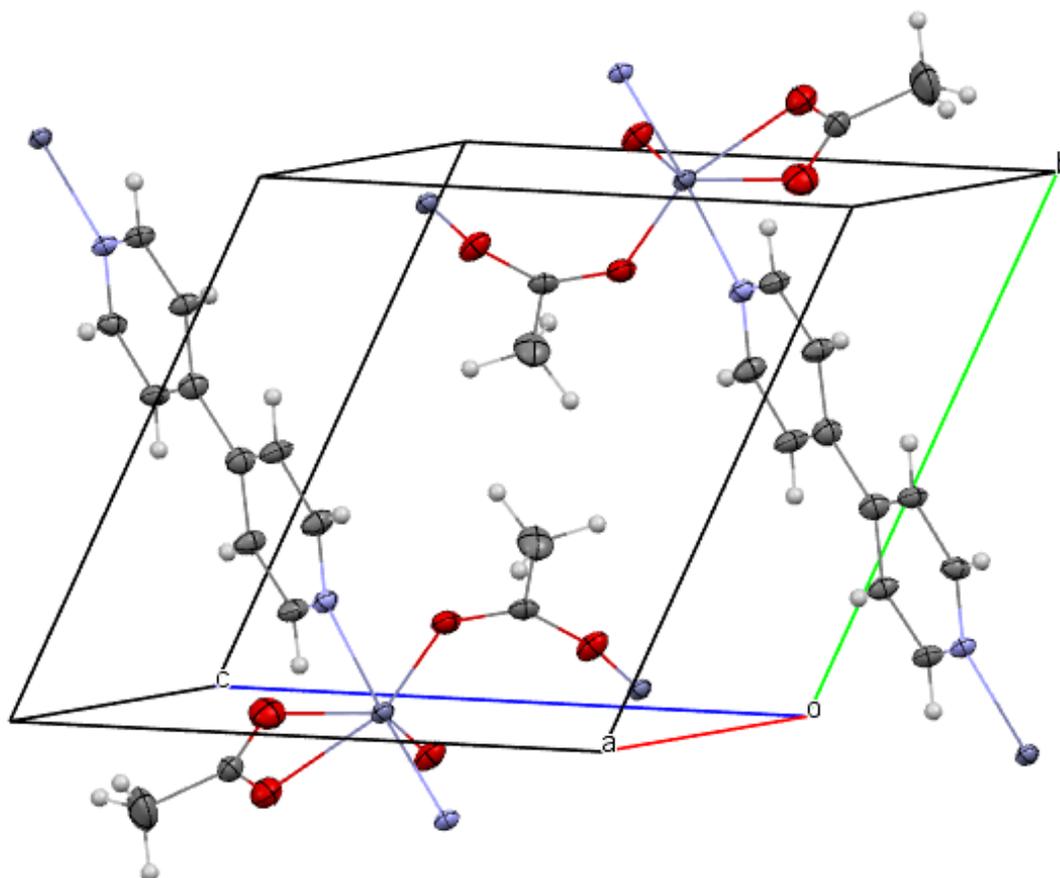


Fig 37. Celda unitaria del Zn-MOF.

Al ampliar la red se observó la conectividad de la muestra y con ello se verifica que la muestra es de un polímero de coordinación tipo MOF, el cual se forma por medio del enlace al zinc con dos ligantes 4,4'-dipiridina y tres acetatos, uno de ellos coordinado al zinc de manera bidentada por los oxígenos y dos que actúan como puente a otro zinc (ver figura 38).

Entre los átomos de zinc puenteados por los acetatos es posible apreciar una cavidad. Sus dimensiones se calcularon con apoyo del programa *Mercury*. Tomando

como referente una esfera se buscó el radio máximo que la cavidad podía albergar (1.828 Å), el cual es un volumen suficiente para alojar a los iones lantano(III), disprosio(III) e yterbio(III) cuyos radios iónicos son 1.15 Å, 1.05 Å y 1.00 Å respectivamente. Dada la naturaleza litófila de los iones lantánidos(III) se propone que los lantánidos se alberguen en la cavidad formada (figura 39).

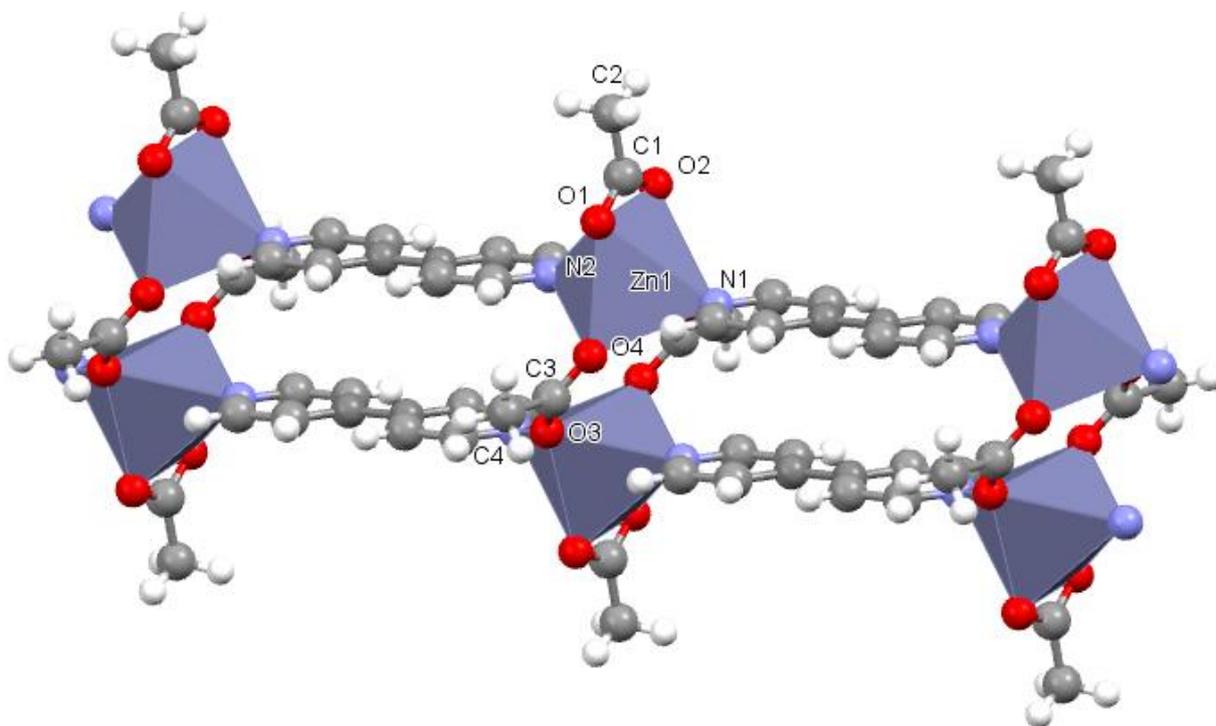


Fig 38. Conectividad de los monómeros del Zn-MOF.

El centro metálico se encuentra rodeado por 6 átomos, 4 de oxígeno y 2 de nitrógeno. Las distancias de los átomos enlazados al zinc van desde los 2.0184 Å hasta los 2.2999 Å. Estos valores se encuentran descritos en la tabla 7.

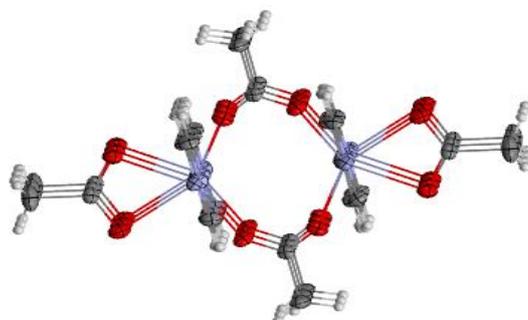


Figura 39. Cavidad central en Zn-MOF.

Para determinar la geometría alrededor del centro metálico se midieron los ángulos formados entre los oxígenos de los iones acetato, así como los comprendidos entre los nitrógenos enlazados al zinc.

Se determinó la planaridad entre los átomos de oxígeno midiendo los ángulos diedros entre ellos, ya que todos muestran ángulos menores a 5° , para fines de asignación de geometría, se considerará como un plano. Los ángulos entre los oxígenos sobre el plano van desde 58.57° hasta los 123.01° , por lo que las aristas del poliedro serán muy diferentes entre sí. (ver Tabla 8.)

Es posible apreciar una baja planaridad para los enlaces nitrógeno-zinc-nitrógeno debido a que entre ellos se exhibe un ángulo de 176.84° (el cual dista de los 180°).

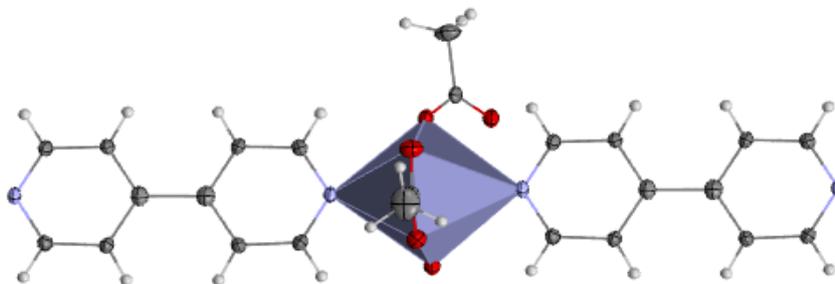


Figura 40. Poliedro formado alrededor al centro metálico del MOF.

Como consecuencia de estas diferencias en los ángulos y las distancias de enlace, la geometría alrededor del centro metálico es la de un octaedro distorsionado. En la figura 40, se muestra el poliedro formado en torno al zinc.

Tabla 7. Distancias [\AA] y ángulos [$^\circ$] de enlace con respecto al centro metálico en Zn-MOF.

Enlace	Distancia [\AA]
Zn1-N1	2.1768 (16)
Zn1-N2	2.1724 (16)
Zn1- O1	2.1590 (16)
Zn1- O2	2.2999 (18)
Zn1- O3	2.0184 (14)
Zn1- O4	2.0344 (15)

Enlaces	Ángulos [°]
O1-Zn1-O2	58.57 (6)
O1-Zn1-O4	88.41 (6)
O2-Zn1-O3	89.87 (6)
O3-Zn1-O4	123.01 (6)
N1-Zn1-N2	176.84 (6)

Tabla 8. Distancias de enlace y ángulos de los acetatos.

Enlace	Distancia [Å]
C1-O1	1.264(3)
C1-O2	1.250(3)
C3- O3	1.255(2)
C3- O4	1.255(2)
Enlaces	Ángulos [°]
O1-C1-O2	120.70 (19)
O3-C3-O4	126.35 (18)

Es de interés para el análisis de RMN determinar si el ambiente químico es igual para los ligantes que conforman el Zn-MOF. Los ligantes 4,4'-bipiridina y acetato de zinc (II) por sí solos poseen una simetría D_{2h} y C_{2v} respectivamente lo que les confiere ambientes químicos equivalentes a los carbonos que los conforman, dada esta simetría se esperaría que el ambiente químico para ellos fuera el mismo. Sin embargo, una vez que el Zn-MOF se forma, el entorno químico es diferente para estos carbonos. Esto se debe a que los oxígenos O4 y O3 tienen mayor cercanía con H5 y H9, con respecto a los hidrógenos H14 y H10 del ligante.

Incluso al revisar las distancias entre estos átomos se puede observar que el entorno químico es diferente para cada carbono en la estructura. En la figura 41 se observan las distancias entre los oxígenos de los acetatos y los hidrógenos de la 4,4'-bipiridina, así como el ángulo formado entre los átomos de Zn y el plano formado por las moléculas de 4,4'-bipiridina.

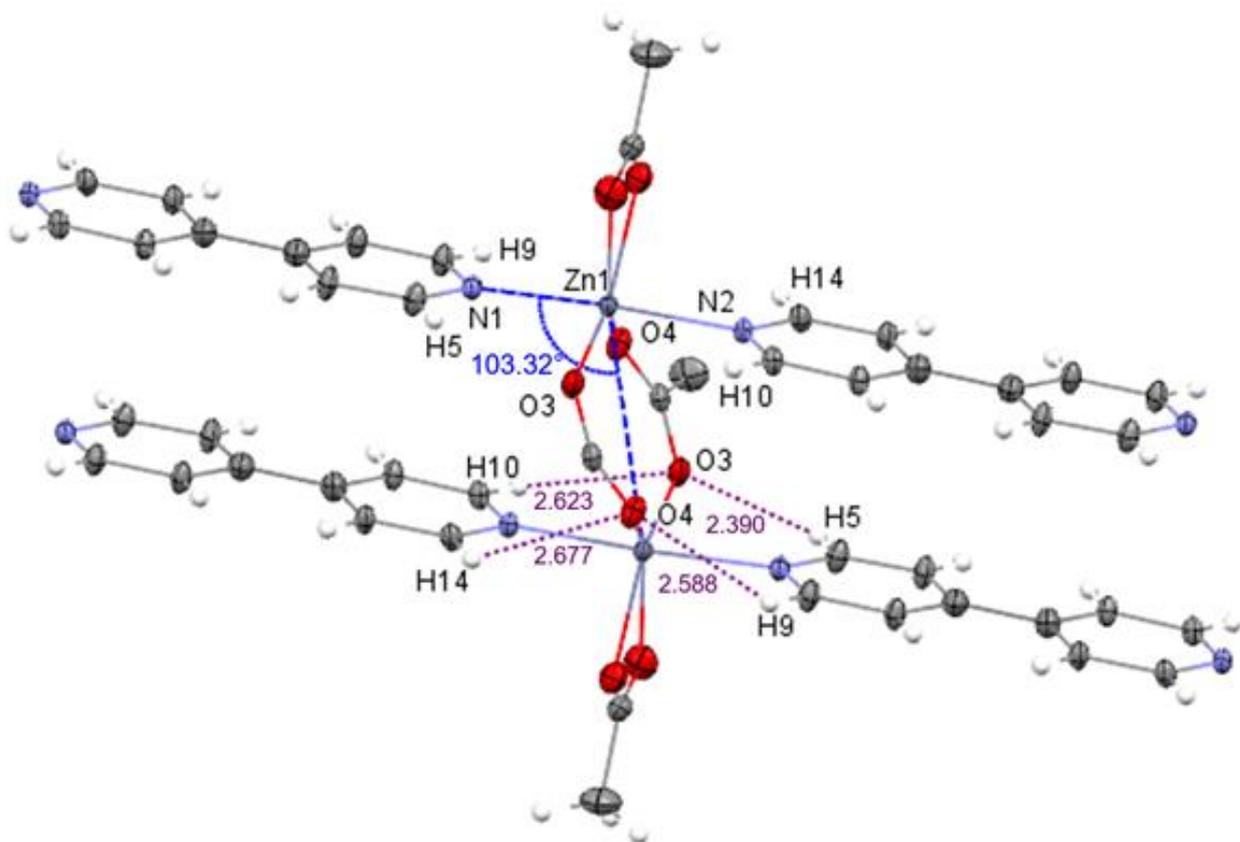


Fig 41. Distancias de los oxígenos a los hidrógenos de la 4,4'-bipiridina en Zn-MOF.

Zn-PC

Se obtuvieron cristales del Zn-PC; al no ser cristales únicos no fue posible obtener la calidad adecuada para su análisis en difracción de rayos X. No obstante, a pesar de que este compuesto se presume haber sido sintetizado con anterioridad,^[48] por primera vez fue posible determinar la conectividad del Zn-PC (Ver figura 42).

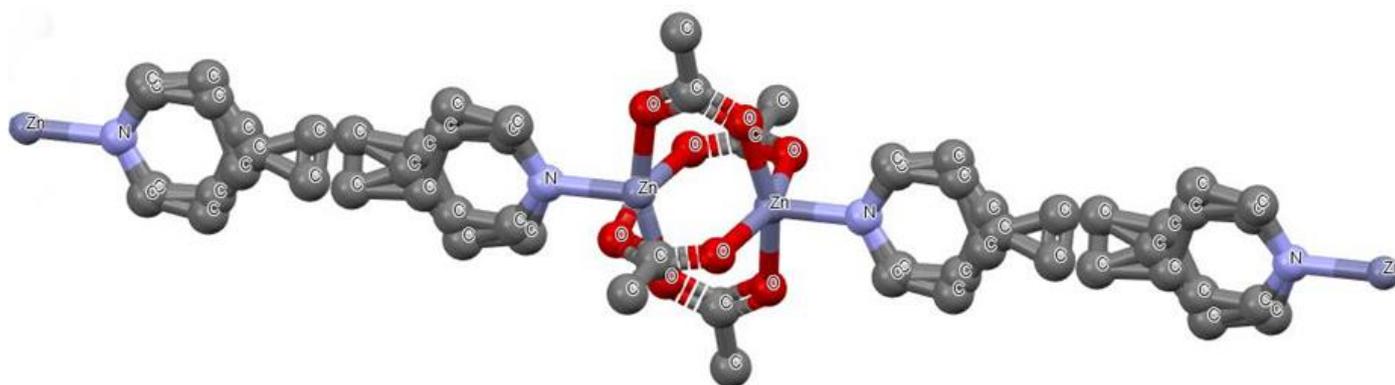


Figura 42. Conectividad de Zn-PC estructura tipo paddle-wheel.

Dada la conectividad que se presenta es posible determinar que se obtiene un polímero de coordinación (Zn-PC) con estructura tipo paddle-wheel. Y se observa desorden para el ligante bipyridínico en dos posiciones principales.

Resonancia Magnética Nuclear

Zn-MOF

Si bien los análisis elementales y SEM indican la presencia de los lantánidos en la muestra, con estos análisis fue imposible indicar el sitio en la estructura donde se aloja el ion lantánido. Con el fin de comprobar la hipótesis del sitio de alojamiento mencionada en la sección de rayos X de monocristal, se optó por realizar RMN en estado sólido a las muestras Zn-MOF y La@Zn-MOF debido a que los MOF no son solubles en acetato de etilo, acetona, acetonitrilo, agua, diclorometano, DMF, DMSO, etanol, hexano, metanol, tolueno, impidiendo su análisis por RMN de líquidos.

Dado el análisis realizado en la sección de rayos X, se espera que el espectro de RMN de ^{13}C Zn-MOF exhiba 14 carbonos con entornos químicos diferentes, a los cuales les correspondería el mismo número de señales. En el espectro de RMN se identificaron solo 11 señales debido a que los entornos químicos para los carbonos C5 y C9, C6 y C8, C11 y C13, son muy similares entre sí. Por tanto, las señales de estos se encontraron en desplazamientos químicos muy cercanos.

Los desplazamientos para carbonos de una piridina con cualquier sustituyente se observan en desplazamientos que van desde los 120 hasta los 170 ppm, el 4,4'-bipiridina en el Zn-MOF ocasionó estos desplazamientos: 156.00, 153.96 y 151.75 ppm (C-1), 125.55, 122.19 ppm (C-2), 147.70, 145.58 ppm (C-3), los cuales coincidieron con los reportados en la literatura.^[49]

En el caso de los acetatos, fue posible observar la aparición de dos señales que se debe a que el entorno químico de cada acetato es diferente, debido al modo de coordinación, esta evidencia es visible en los difractogramas de rayos X de monocristal, donde se puede comprobar que los enlaces de uno de los acetatos, se da de forma bidentada a un solo zinc, mientras que el otro se coordina de forma bidentada, pero esta vez como un puente a dos átomos de zinc distintos.

Los desplazamientos para carbonos terminales saturados se encuentran entre 0 y 30 ppm mientras que los carbonos unidos directamente a oxígenos con doble enlace y otro sustituyente como O, N o Cl propician desplazamientos que van desde

los 170, hasta 180 ppm aproximadamente. Como las señales de los carbonos en los acetatos están en los mismos desplazamientos sin importar que la coordinación se dé de forma bidentada o monodentada, se empleó del criterio de desprotección para realizar la asignación de los mismos.

Los carbonos C-3 y C-4 se encontraron más desprotegidos con respecto a los carbonos C-1 y C-2 debido a que los primeros están a una mayor distancia entre ambos oxígenos, lo que genera que la densidad electrónica se encuentre más deslocalizada (ver figura 40 en anexos) y por tanto los carbonos 3 y 4 se encontraron más desplazados en relación a los carbonos 1 y 2. Dado el planteamiento anterior, los dos desplazamientos de los carbonos en los acetatos: 182.99 ppm (C-3), 28.91 ppm (C-4), 179.96 ppm (C-1) y 24.65 ppm (C-2).

Del mismo modo se asignaron los carbonos de la 4,4'-bipiridina tomando como punto de apoyo las distancias de enlace reportadas en la sección de rayos X de monocristal. Y ya que al tener una menor distancia entre los hidrógenos y los oxígenos 3 y 4, estos tendrán mayor capacidad de atraer la densidad electrónica de los hidrógenos, lo que a su vez desprotegerá a los carbonos enlazados a ellos, causando un corrimiento de la densidad electrónica en el resto de la molécula, por lo cual los carbonos pertenecientes al anillo donde se presenta esta interacción se encontraron más desprotegidos. Dado este criterio los desplazamientos (ppm) de las señales se asignaron de la siguiente forma: 156.00 (C5 y C9), 153.96 (C10), 151.75 (C14), 147.70 (C-7), 145.58 (C12), 125.55 (C6 y C8), 122.19 (C11 y C13). En la figura 43. se observa el espectro de RMN de ^{13}C asignado para Zn-MOF.

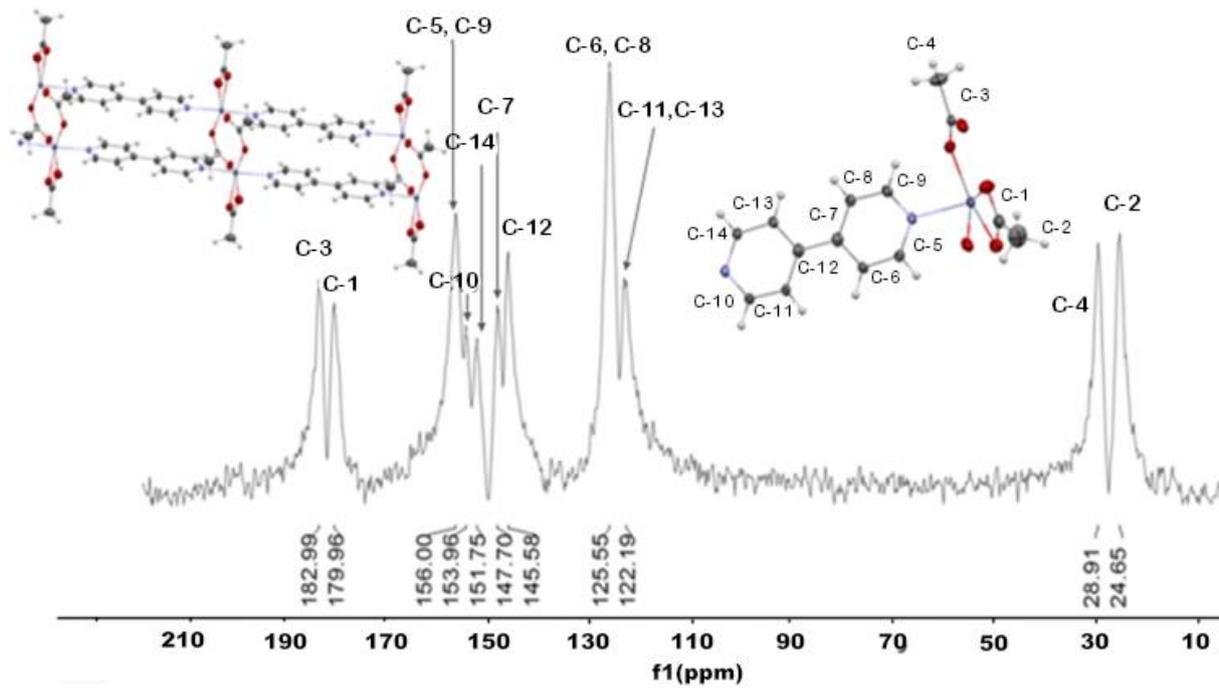


Figura 43. Espectro de RMN de ^{13}C en estado sólido para Zn-MOF.

La@Zn-MOF

Para determinar la ubicación del lantano en el Zn-MOF dopado, se obtuvo el espectro de RMN en estado sólido para la muestra La@Zn-MOF. Se encontraron cambios que sugieren la presencia del ion lantánido en un sitio específico. En general es posible observar un ensanchamiento de las señales para todos los carbonos, lo que da evidencia de que existen dos entornos químicos diferentes. No obstante, se aprecia claramente una señal adicional en los desplazamientos de los carbonos correspondientes a los acetatos que forman parte a la cavidad en el Zn-MOF.

Puesto que la relación estequiométrica añadida del lantánido con respecto al Zn-MOF es de 1:2, se espera que existan dos entornos químicos diferentes para todos los carbonos en la muestra La@Zn-MOF, y en consecuencia, la señal adicional se atribuye al entorno químico cuando el lantano está presente. Para diferenciar los sitios donde se alojó el lantano de los sitios que permanecieron igual, se añadió el símbolo prima (') para indicar la presencia del lantánido (fig 44.).

Cabe aclarar que a pesar de que todos los carbonos se ven afectados por la presencia del lantánido, únicamente se marcan con prima las señales adicionales que son claramente distinguibles.

Dadas las evidencias descritas en la presente sección se concluye que el sitio de unión del lantánido es en la cavidad del Zn-MOF descrita en la sección de RX de monocristal (ver fig 45).

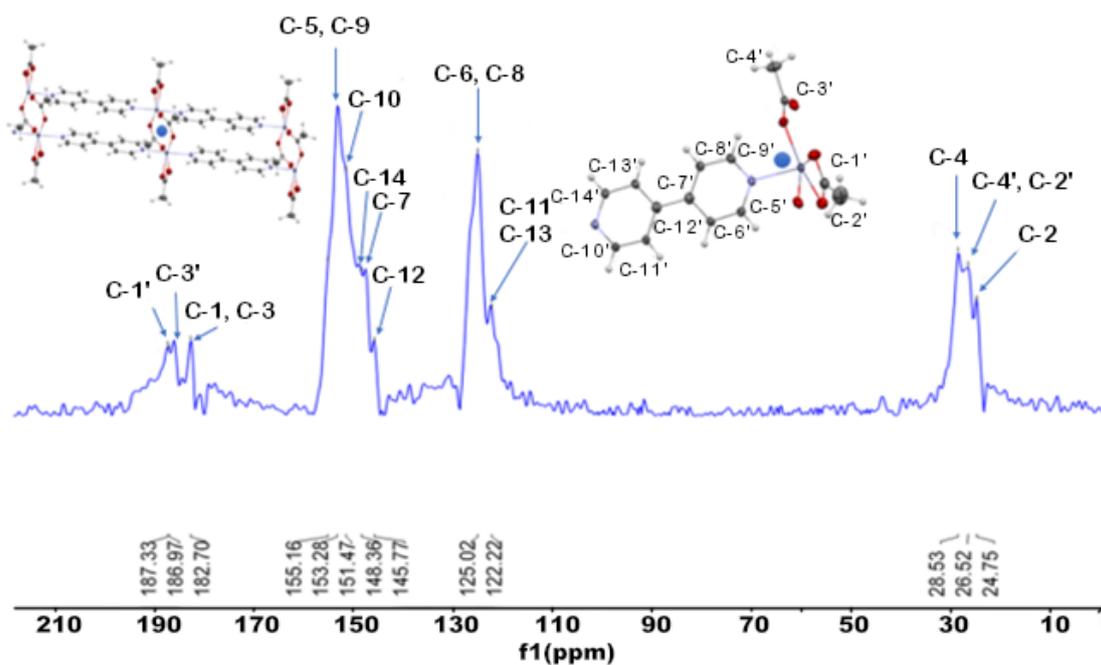


Fig. 44. Espectro de RMN de ^{13}C en estado sólido para La@Zn-MOF. Para facilitar la visualización de la numeración del lado izquierdo de observa un fragmento del La@Zn-MOF junto con un círculo azul que esquematiza la ubicación del ion lantánido.

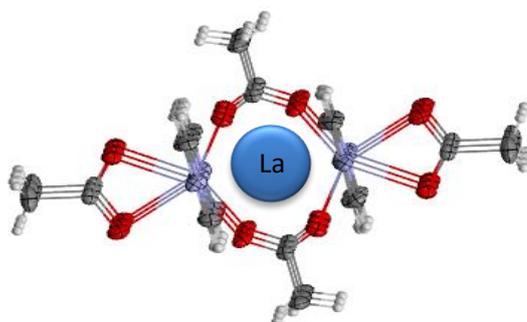


Fig. 45 esquematización del sitio de coordinación del ion lantano(III)

Rayos X en polvos

Se realizaron estudios de rayos X en polvos. Por medio del monocristal obtenido de la muestra Zn-MOF se calculó el difractograma de rayos x en polvos, este se comparó con el difractograma obtenido de la difracción de polvos, proveniente de la molienda de los cristales.

Se encontró que ambos patrones de difracción coinciden en ambos difractogramas (ver figura 46.). Por lo que podemos afirmar que se trata la misma sustancia.

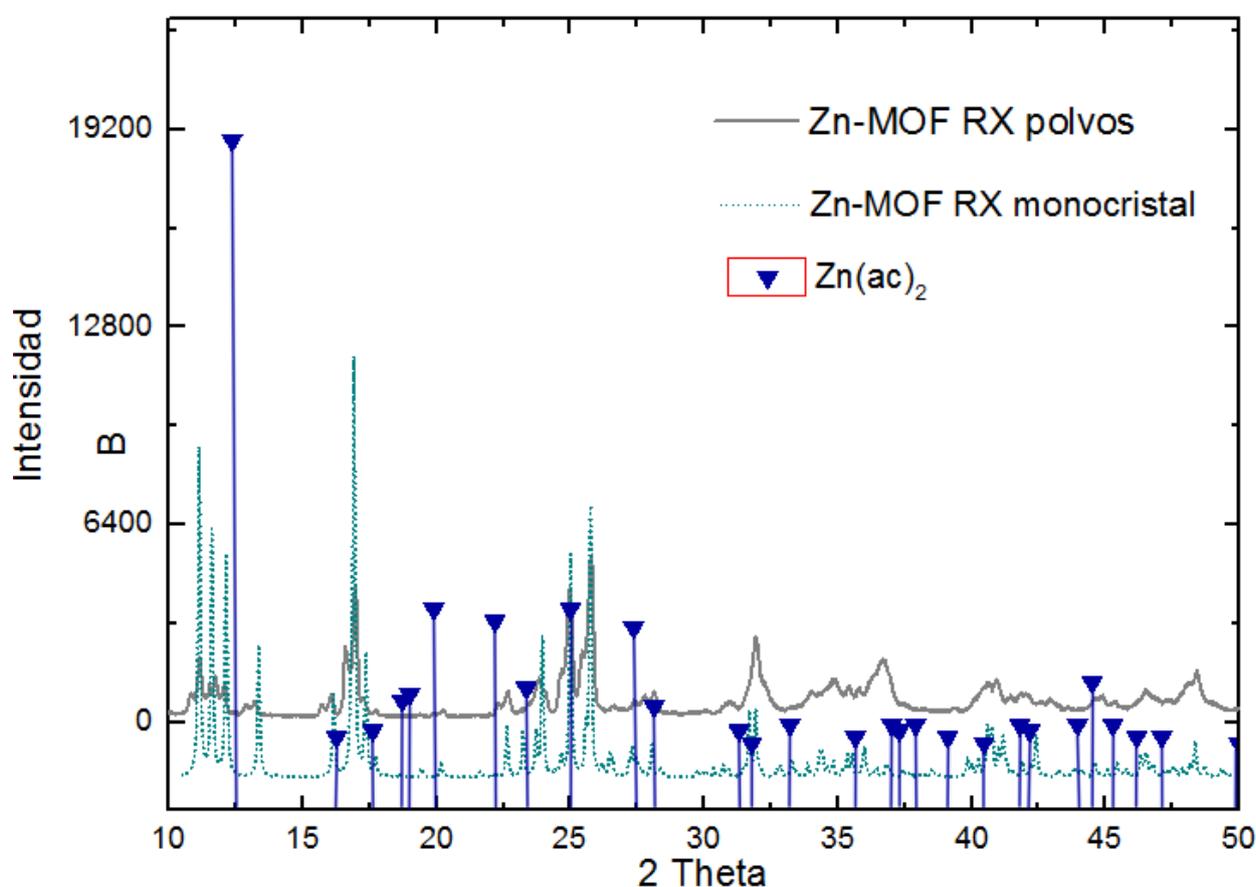


Figura 46. difractogramas de Zn-MOF en polvos (línea continua), monocristal (línea punteada) y Zn(Ac)₂ (triángulos).

Se obtuvieron difractogramas del La@Zn-MOF y del Dy@Zn-MOF los cuales fueron muy similares entre sí. Se compararon los patrones de difracción con respecto al Zn-MOF y se encontró un ensanchamiento de los picos y un ligero desplazamiento el algunos de ellos a valores menores en 2θ (figura 47).

Para descartar que estos cambios se debieran a los precursores de la reacción o a algún subproducto, con ayuda del programa MATCH se buscaron coincidencias con

los patrones de difracción de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{Ac})_2$, LaO_3 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{La}(\text{Ac})_3$ y DyO_3 , $\text{Dy}(\text{Ac})_3$. De los cuales ninguno coincide con el patrón de difracción de los compuestos (ver anexos 63 a 67).

Debido a lo anterior se propone que estos cambios se deben a la deformación en la red cristalina debido a la inserción del ion lantánido en la red.

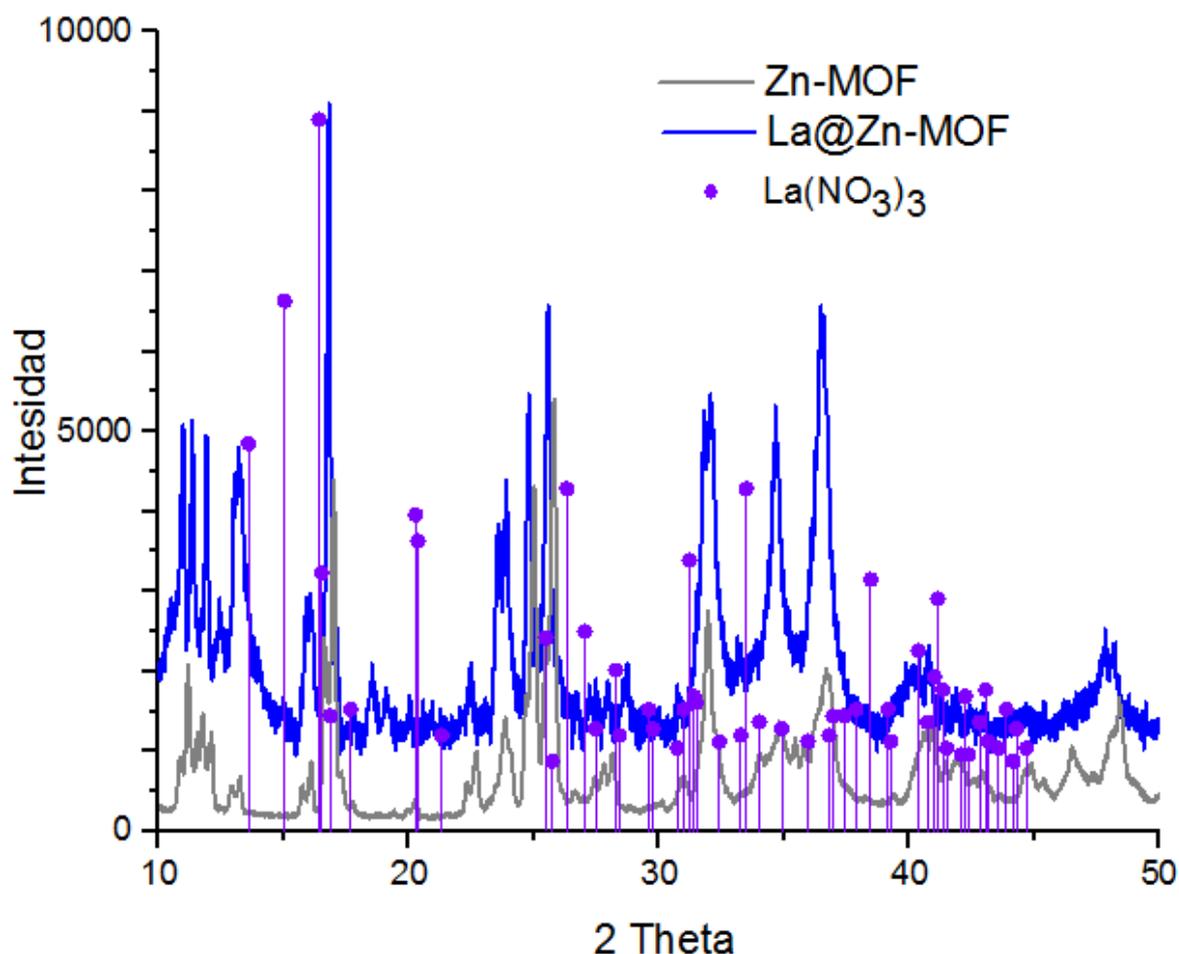


Figura 47. difractogramas de Zn-MOF, La@Zn-MOF y $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.

Similar fue el caso de las muestras $\text{Yb}@\text{Zn-MOF}$ y $\text{DyYb}@\text{Zn-MOF}$, donde en este caso se presentaron patrones de difracción idénticos, Se compararon los patrones de difracción con respecto al Zn-MOF y se encontró un ensanchamiento de los picos y un ligero desplazamiento el algunos de ellos a valores mayores y menores en 2θ . Además de ello se observaron picos adicionales (figura 48).

De igual modo para descartar la que el patrón se debiera a la presencia de subproductos con ayuda del programa MATCH se buscaron coincidencias con los patrones de difracción de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{Ac})_2$, YbO_3 , $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Yb}(\text{Ac})_3$ y DyO_3 , $\text{Dy}(\text{Ac})_3$. De los cuales ninguno coincide con el patrón de difracción de los compuestos (ver anexos 68 a 70).

Por tanto, se propuso que estos cambios se debieron a la deformación en la red cristalina debido a la inserción del ion lantánido en la red.

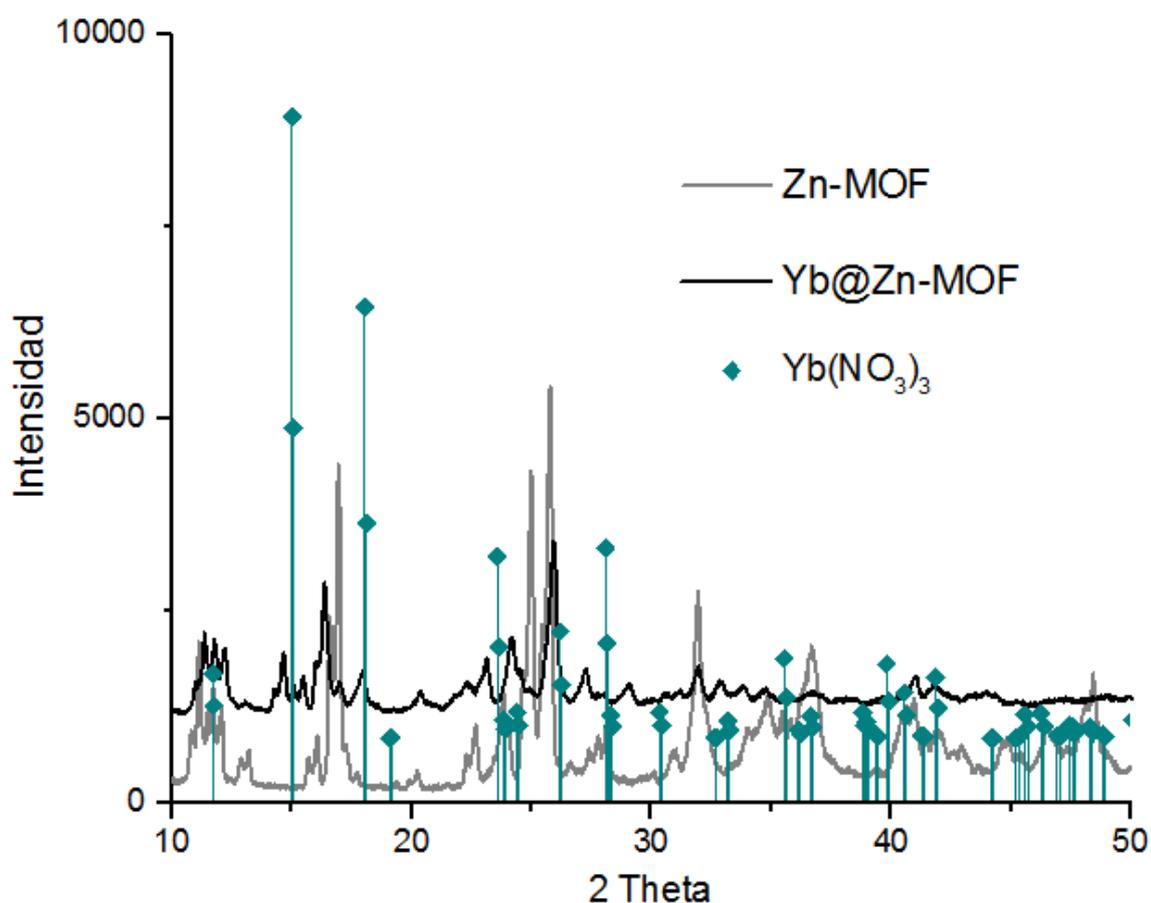


Figura 48. difractogramas de Zn-MOF y La@Zn-MOF.

Espectros de absorción, emisión y excitación

Espectroscopía electrónica de absorción de Zn-MOF y Ln@Zn-MOF.

Los espectros de absorción se realizaron con el equipo Espectrofotómetro Cary 6000i UV-Vis-NIR Varian con una ventana espectral de 200 a 1200 nm, sin embargo debido a un problema en el cambio de lampara los datos obtenidos solo son fiables a partir de los 350nm. El espectro de absorción del Zn-MOF (fig. 49) presentó una banda en 370 nm, que corresponde a la transición $n \rightarrow \pi^*$, lo que concuerda con lo descrito en la literatura.^[13] Los espectros de absorción de los Ln@Zn-MOF exhibieron bandas muy similares al Zn-MOF por lo que se les asignó la misma transición. De los perfiles espectrales el de la muestra Yb@Zn-MOF es diferente a los demás. Se propone que esto sucede debido a que el yterbio(III) se aloja en un sitio distinto al resto de los lantánidos, tal como se menciona en la sección de rayos X en polvos.

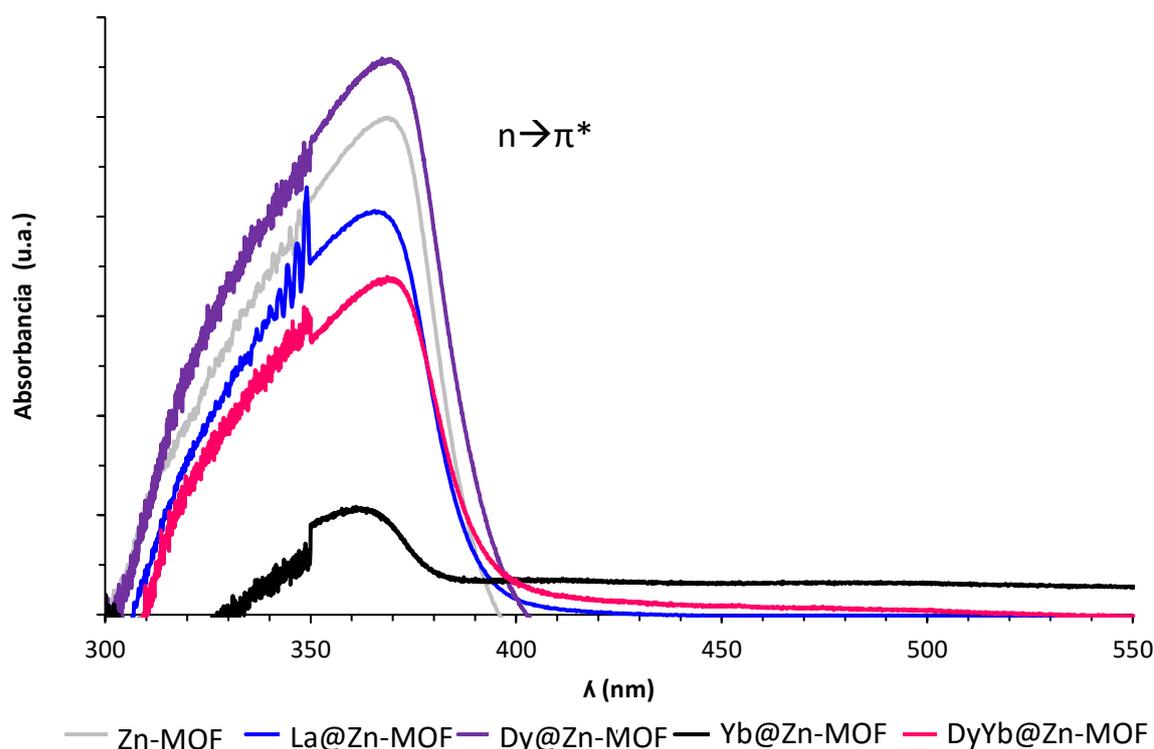


Fig. 49. Espectros de absorción para Zn-MOF y Ln@Zn-MOF en estado sólido.

Espectroscopía electrónica de absorción y emisión de Zn-MOF y Ln@Zn-MOF

En los Ln@Zn-MOF se identificó la emisión característica del Zn-MOF. No obstante, la intensidad de la emisión aumentó para los Ln@Zn-MOF (La@Zn-MOF, Yb@Zn-MOF y DyYb@Zn-MOF), lo que sugiere que la presencia de los lantánidos rigidiza la estructura del Zn-MOF y evita la pérdida energética de forma vibracional.

Los compuestos Dy@Zn-MOF y DyYb@Zn-MOF fueron excitados en 290 nm, lo que corresponde con el máximo de absorción del Zn-MOF reportado en la literatura.^[13] Se encontró que estos exhiben las dos transiciones emisivas f-f (nm) características del ion disprosio(III) en 481 ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$) y 573 ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$), lo cual indica que el Zn-MOF funcionó como antena para este ion (fig. 50)., a diferencia del ion yterbio(III) no muestra sus emisiones características.

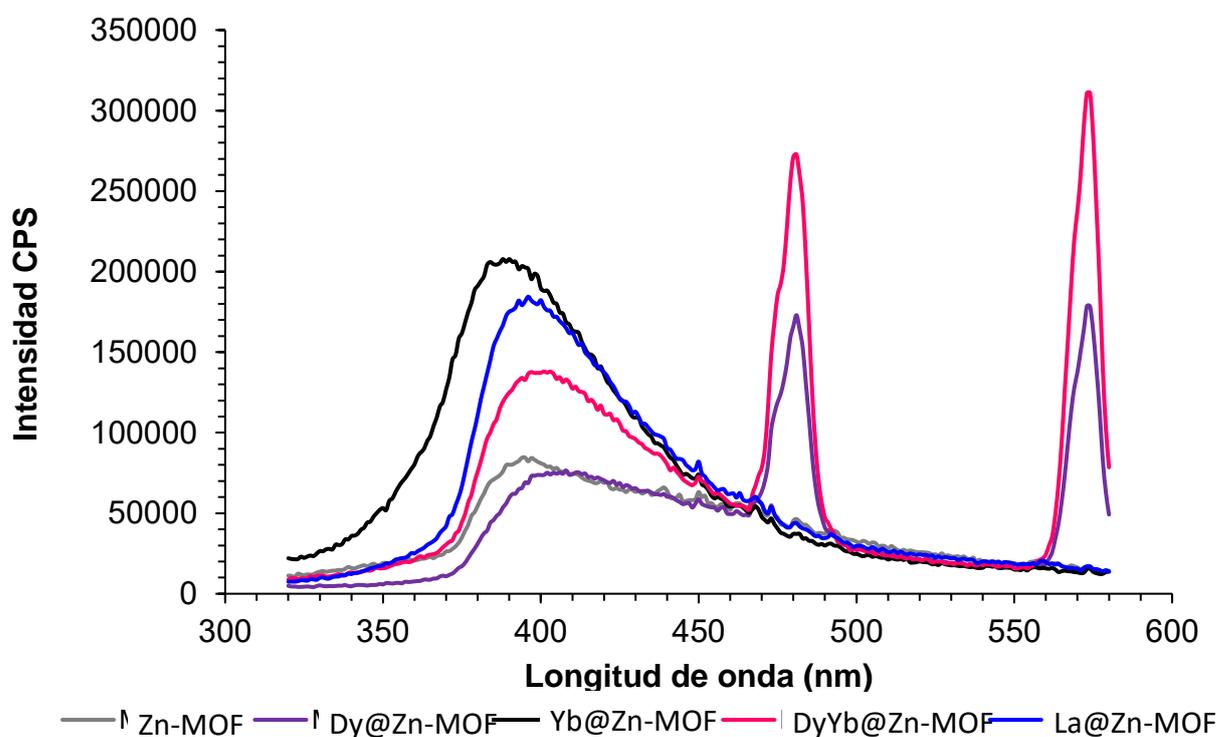


Fig. 50. Espectros de emisión en estado sólido para Zn-MOF y Ln@Zn-MOF. Con $\lambda_{exc}=290nm$.

El Zn-MOF mostró máximos de emisión (nm) en 394, 400, 439, 450, 462, 468, 470, 481, y un máximo de absorción en 368 nm siendo el de máximo de emisión de mayor intensidad el ubicado en 394 nm. En la figura 51 se muestran los espectros de emisión y absorción del Zn-MOF, así como sus condiciones experimentales.

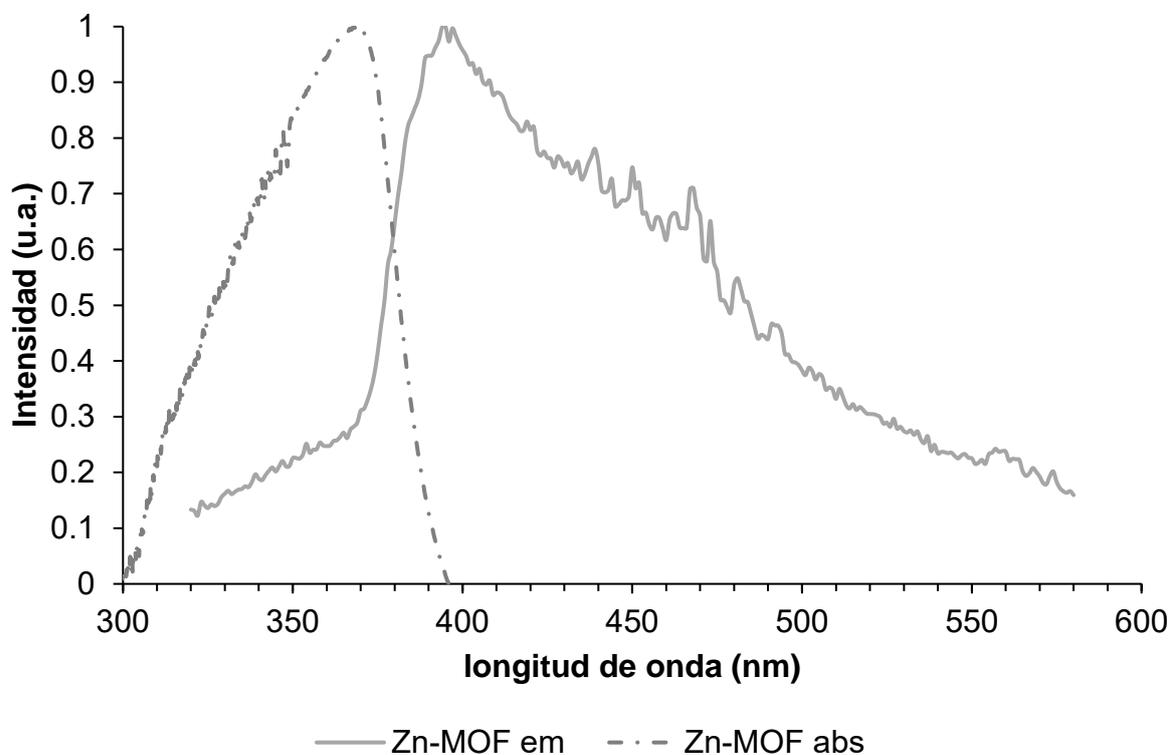


Fig. 51. Espectros de emisión (em) y absorción (abs) normalizados en estado sólido para Zn-MOF con $\lambda_{exc} = 290$ nm.

El La@Zn-MOF exhibe máximos de emisión en 394, 396, 399 nm y máximo de absorción en 365 nm siendo el localizado en 396 nm (emisión) el que posee mayor intensidad. (fig. 52).

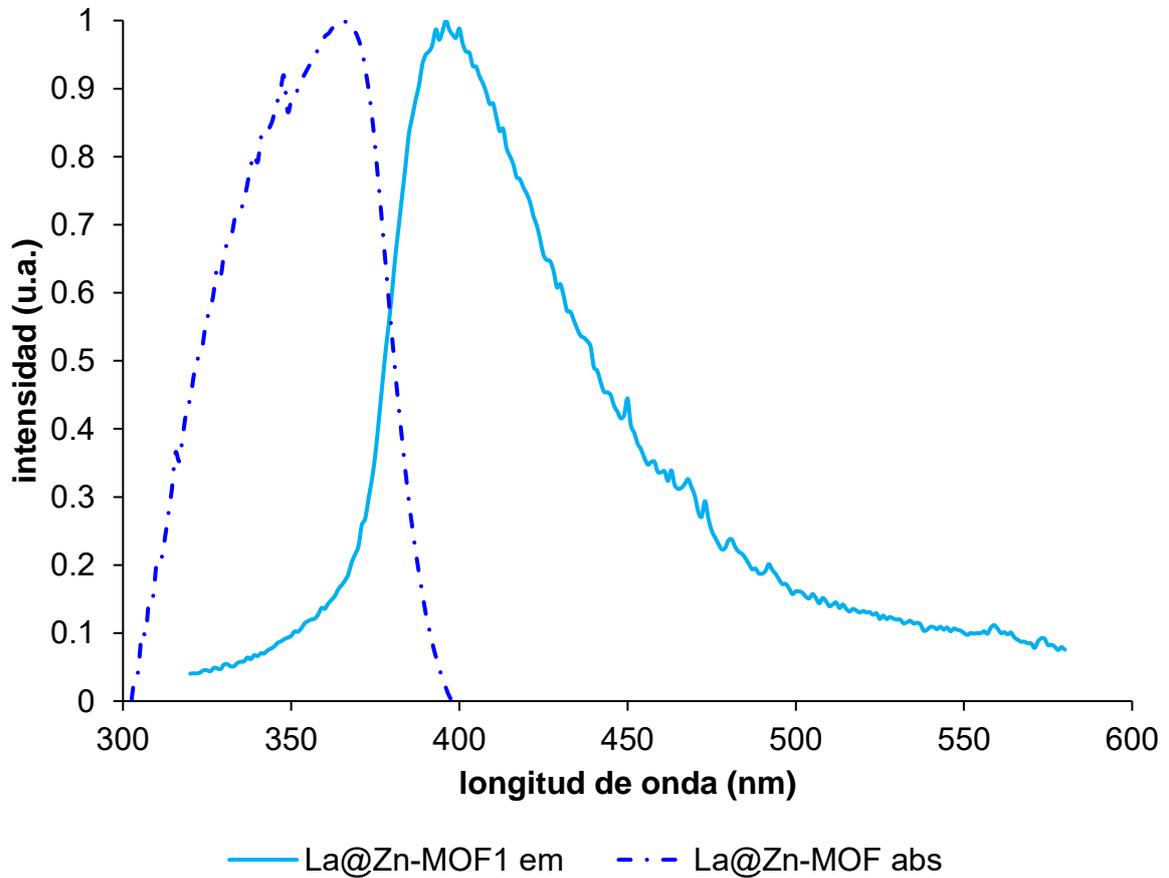


Fig. 52. Espectros de emisión (em) y absorción (abs) normalizados en estado sólido para La@Zn-MOF λ_{exc} = 290 nm.

El Dy@Zn-MOF muestra tres máximos de emisión en 408 nm (característica del Zn-MOF), en 481nm (característica de la transición ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$), y en 573 nm (característica de la transición ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$) siendo este último el de mayor intensidad. Exhibió un máximo de absorción en 365 nm. En la figura 53 se muestran los espectros de emisión y absorción del Dy@Zn-MOF así como sus condiciones experimentales.

Como se mencionó en los objetivos se persigue una emisión amarilla o blanca, por lo que el efecto antena que presenta el Dy@Zn-MOF en la transición ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ del ion disprosio(III) resulta deseable en la investigación, sin embargo, al tener gran contribución de la emisión ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ y de la emisión característica del Zn-MOF, lo convierte en un compuesto menos atractivo para su aplicación con respecto a otros compuestos que discutiremos más adelante.

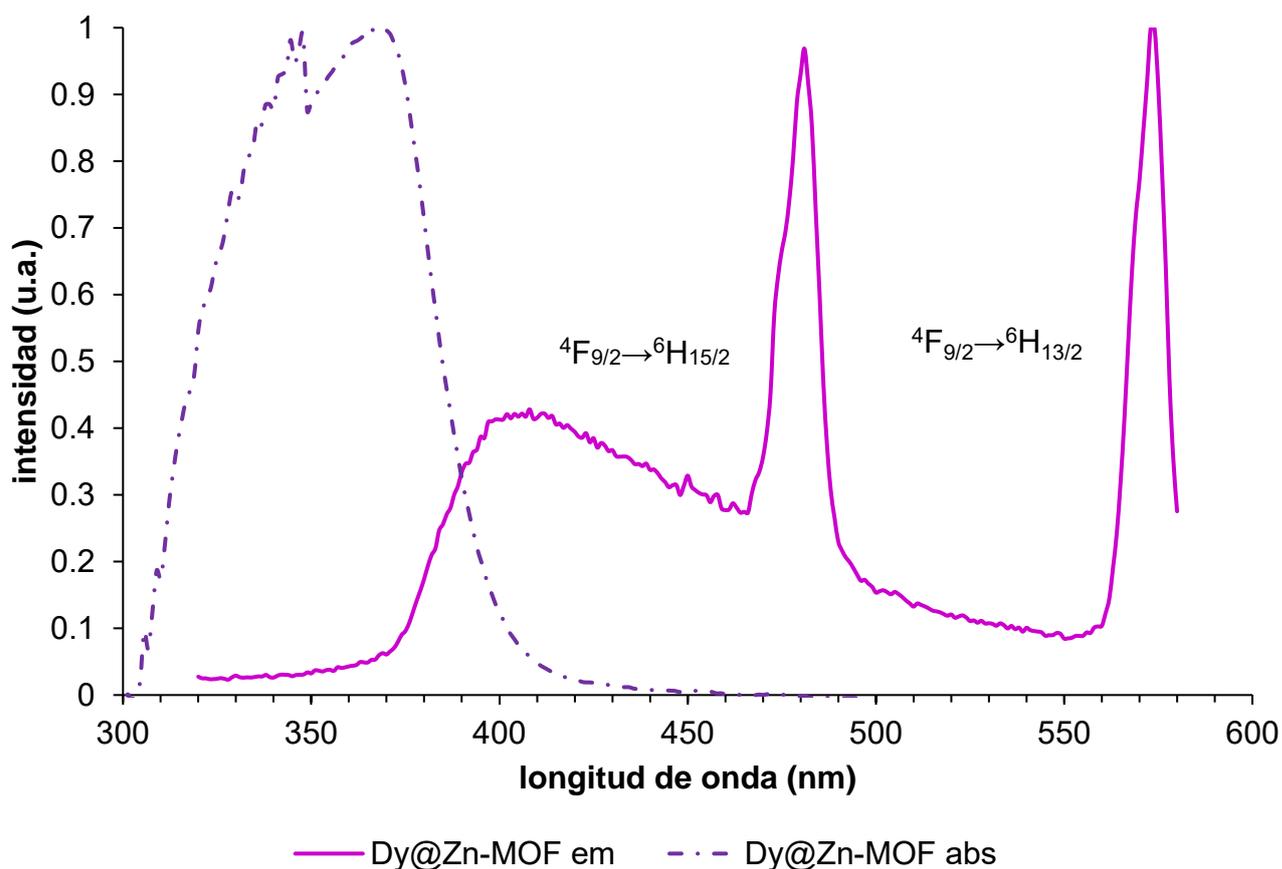


Fig. 53. Espectros de emisión (em) y absorción (abs) normalizado en estado sólido para Dy@Zn-MOF con $\lambda_{emisión} = 290$ nm.

El Yb@Zn-MOF tiene perfiles espectrales con un máximo de emisión en 390 nm y un máximo de absorción en 363 nm. (fig. 54)

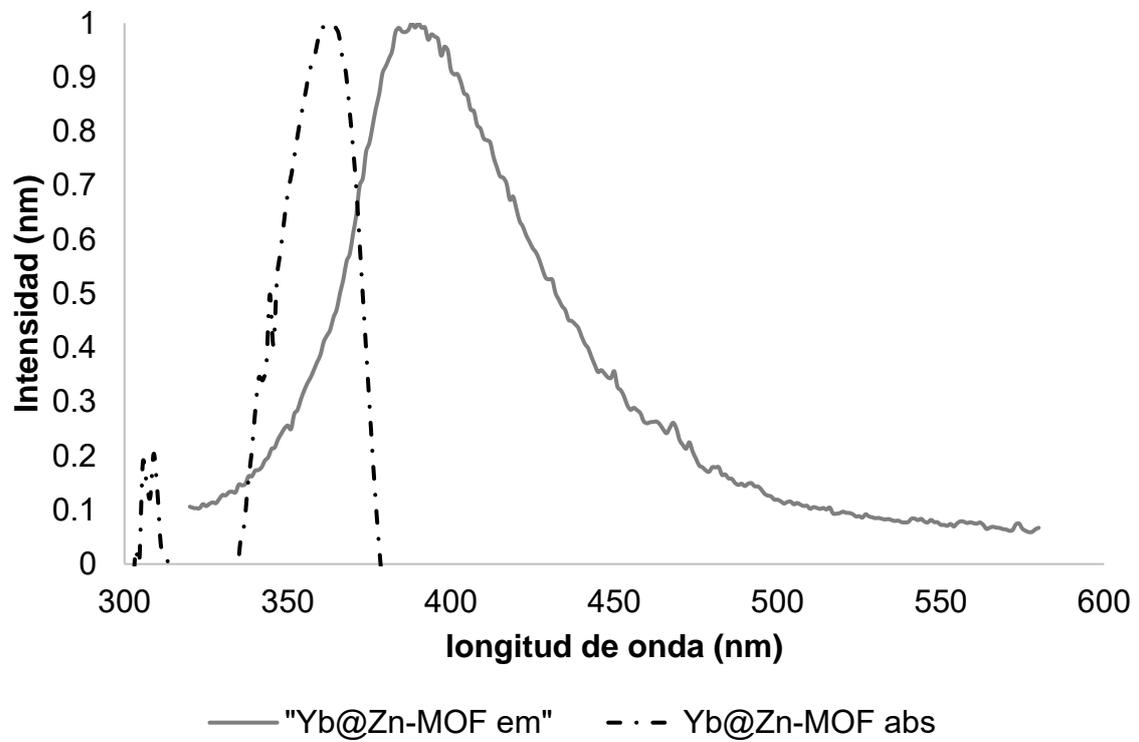


Fig. 54. Espectros de emisión (em) y absorción (abs) normalizados en estado sólido para Yb@Zn-MOF. Con $\lambda_{exc} = 290$ nm.

El espectro de emisión del DyYb@Zn-MOF mostró tres máximos de emisión en 408 nm (distintivo del Zn-MOF), en 481 nm (característico de la transición ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$), y en 574 nm (típico de la transición ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$), siendo este último el de mayor intensidad. Exhibe máximo de absorción en 366 nm. En la figura 55 se muestran los espectros de emisión y absorción del DyYb@Zn-MOF así como las condiciones experimentales.

Al igual que el compuesto Dy@Zn-MOF el compuesto DyYb@Zn-MOF presenta el efecto antena del en la transición ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ del ion disprosio(III), sin embargo, al tener gran contribución de la emisión ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ y de la emisión característica del Zn-MOF, lo convierte en un compuesto menos atractivo para su aplicación con respecto a otros compuestos que discutiremos más adelante.

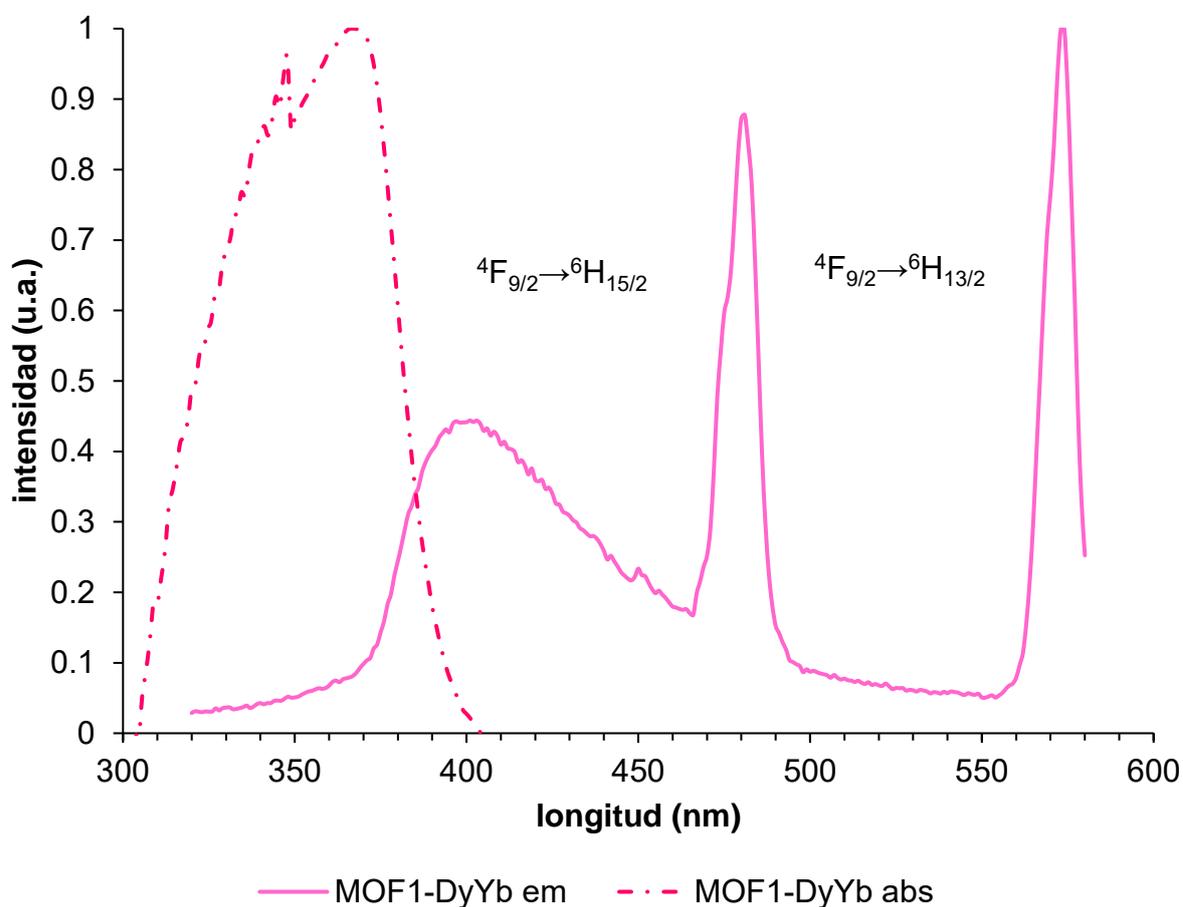


Fig. 55. Espectros de emisión (em) y absorción (abs) normalizado en estado sólido para DyYb@Zn-MOF con $\lambda_{exc} = 290$ nm.

Espectros de absorción de Zn-PC y Ln@Zn-PC.

El espectro de absorción del Zn-PC (fig. 56) mostró una banda de absorción en 335 nm, que corresponde a la transición $n \rightarrow \pi^*$ del acetato, lo que concuerda con lo informado en la literatura [13].

Los espectros de absorción de los Dy@Zn-PC, Yb@Zn-PC, DyYb@Zn-PC exhibieron una banda muy similar en 360 nm aproximadamente. Esta corresponde a la transición $n \rightarrow \pi^*$ del nitrato.

Por su parte el La@Zn-PC al tener presente ambos sistemas (acetato y nitrato) exhibió una banda desde 305 hasta 380 con un máximo en aproximadamente 345 nm, la cual corresponde a las contribuciones $n \rightarrow \pi^*$ de ambos sistemas.

Adicionalmente se observó una banda de transferencia carga metal-ligante para el Zn-PC en 450 nm.

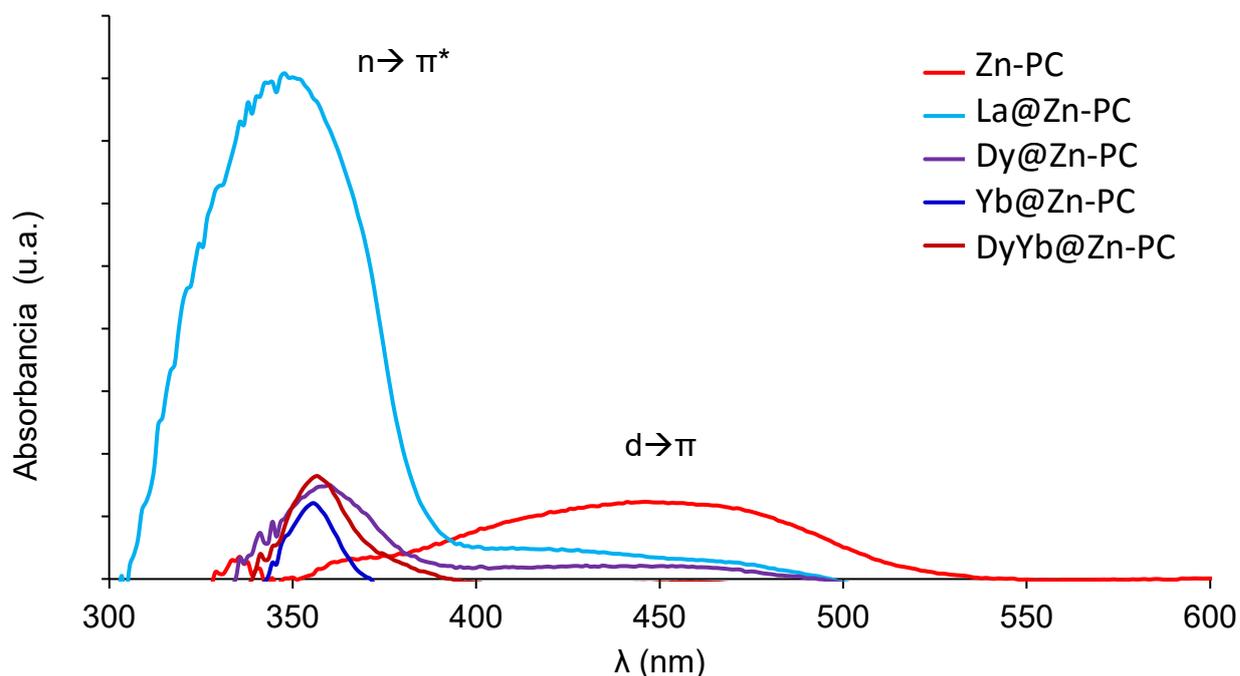


Fig. 56. Espectros de absorción en estado sólido para Zn-PC y Ln@Zn-PC.

Espectros de excitación y absorción de Zn-PC y Ln@Zn-PC

El Zn-PC exhibió máximos de emisión en 338, 356, 383, 425 nm y hombros en 503 nm. El máximo de emisión de mayor intensidad se exhibe en 338 nm. El Zn-PC exhibe un máximo de absorción en 445 nm. En la figura 57 se muestran los espectros de emisión y absorción del Zn-PC, así como la fotografía del compuesto en forma de cristales (a) y en polvo (b) irradiados con una lámpara UV de 365nm.

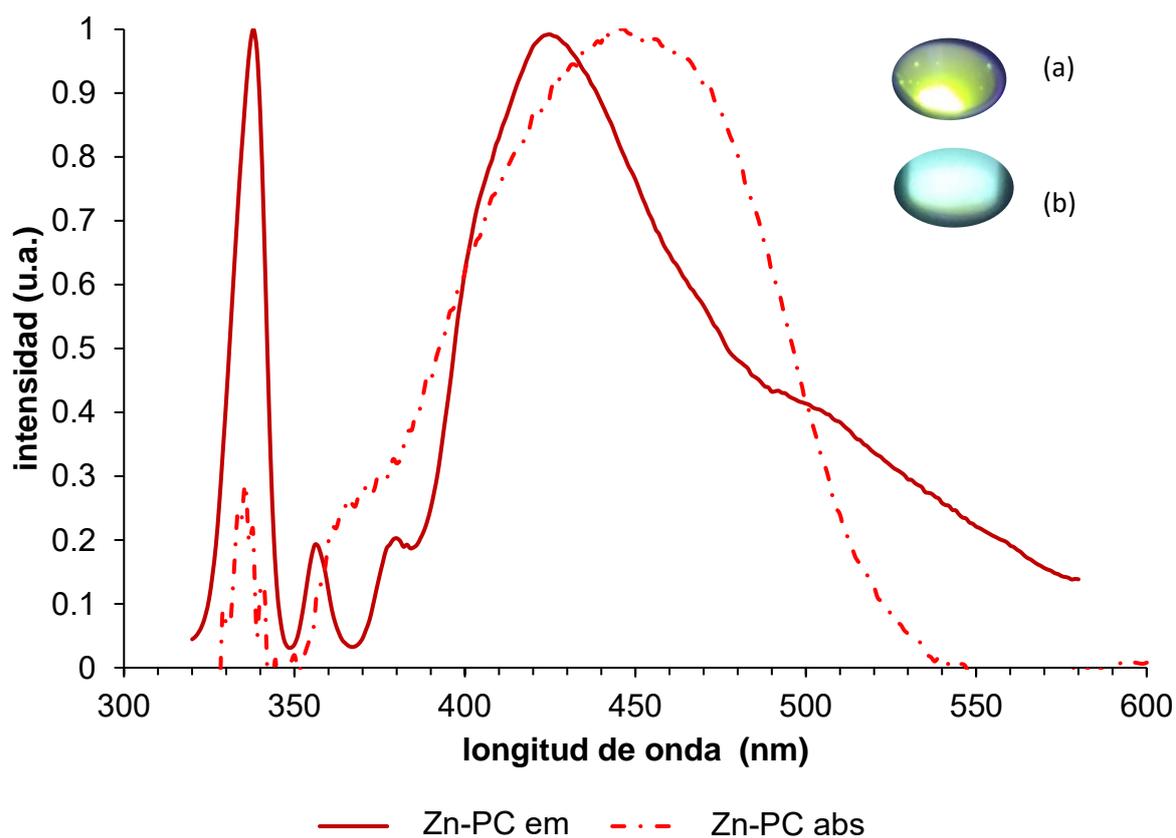


Fig. 57. Espectros de emisión (em) y absorción (abs) normalizados en estado sólido para Zn-PC con $\lambda_{exc} = 290$ nm.

El La@Zn-PC exhibió máximos de emisión en 340, 358, 378 nm y un hombro en 396 nm, siendo el que se presenta en 378 nm el que muestra mayor intensidad. El La@Zn-PC exhibe un máximo de absorción en 348 nm. En la figura 58 se muestran los espectros de emisión y absorción del La@Zn-PC, así como las condiciones experimentales.

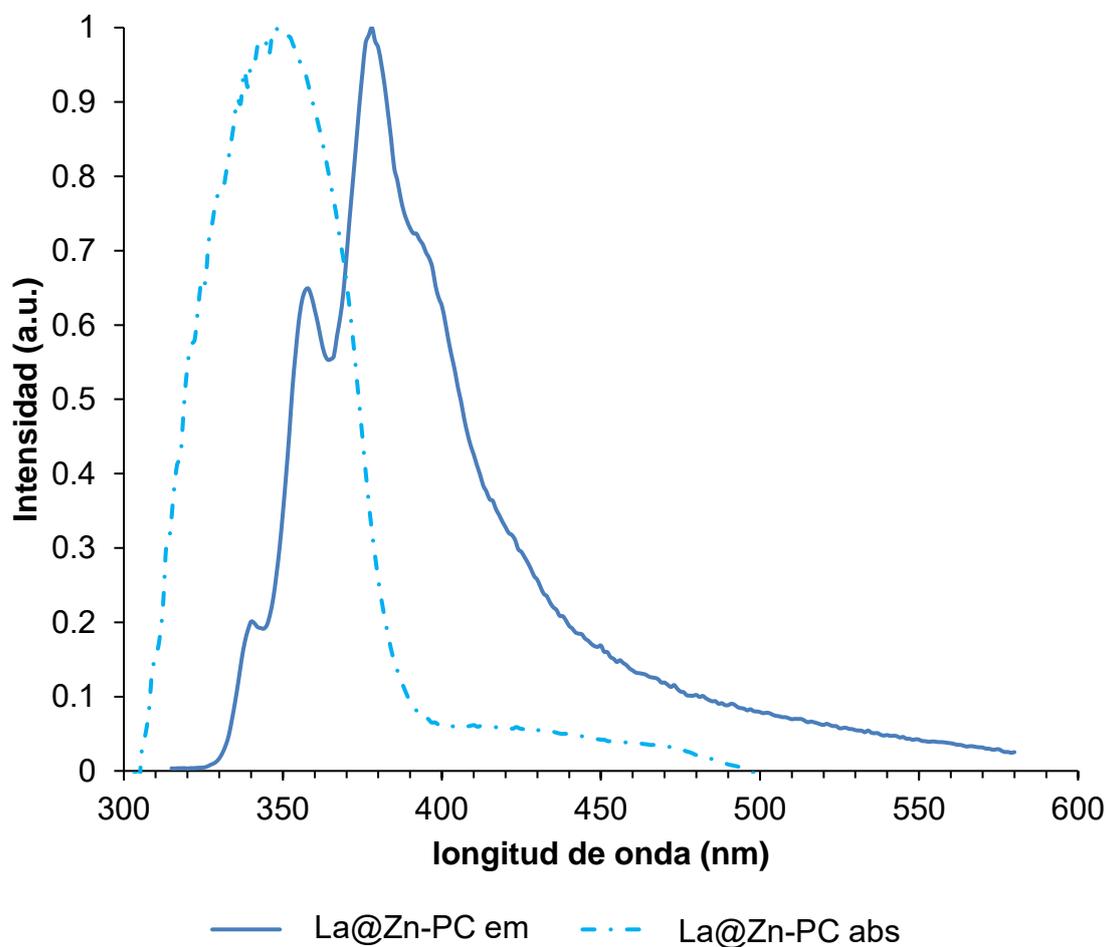


Fig. 58. Espectros de emisión (em) y absorción (abs) normalizados en estado sólido para La@Zn-PC condiciones experimentales $\lambda_{exc} = 290$ nm.

El Dy@Zn-PC mostró dos máximos de emisión en 371 y 582 nm. El máximo con mayor intensidad (582 nm) es característico de la transición $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ asociada al disprosio. El Dy@Zn-PC exhibe un máximo de absorción en 360 nm. En la figura 59 se muestran los espectros de emisión y absorción del Dy@Zn-PC así como sus condiciones experimentales.

El compuesto Dy@Zn-PC al presentar el efecto antena para la transición $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (amarillo) del ion disprosio(III) y contar con una relación de intensidades mayor entre los máximos de emisión.

Convierte al compuesto Dy@Zn-PC en un el candidato más atractivo para ser empleado en una futura aplicación.

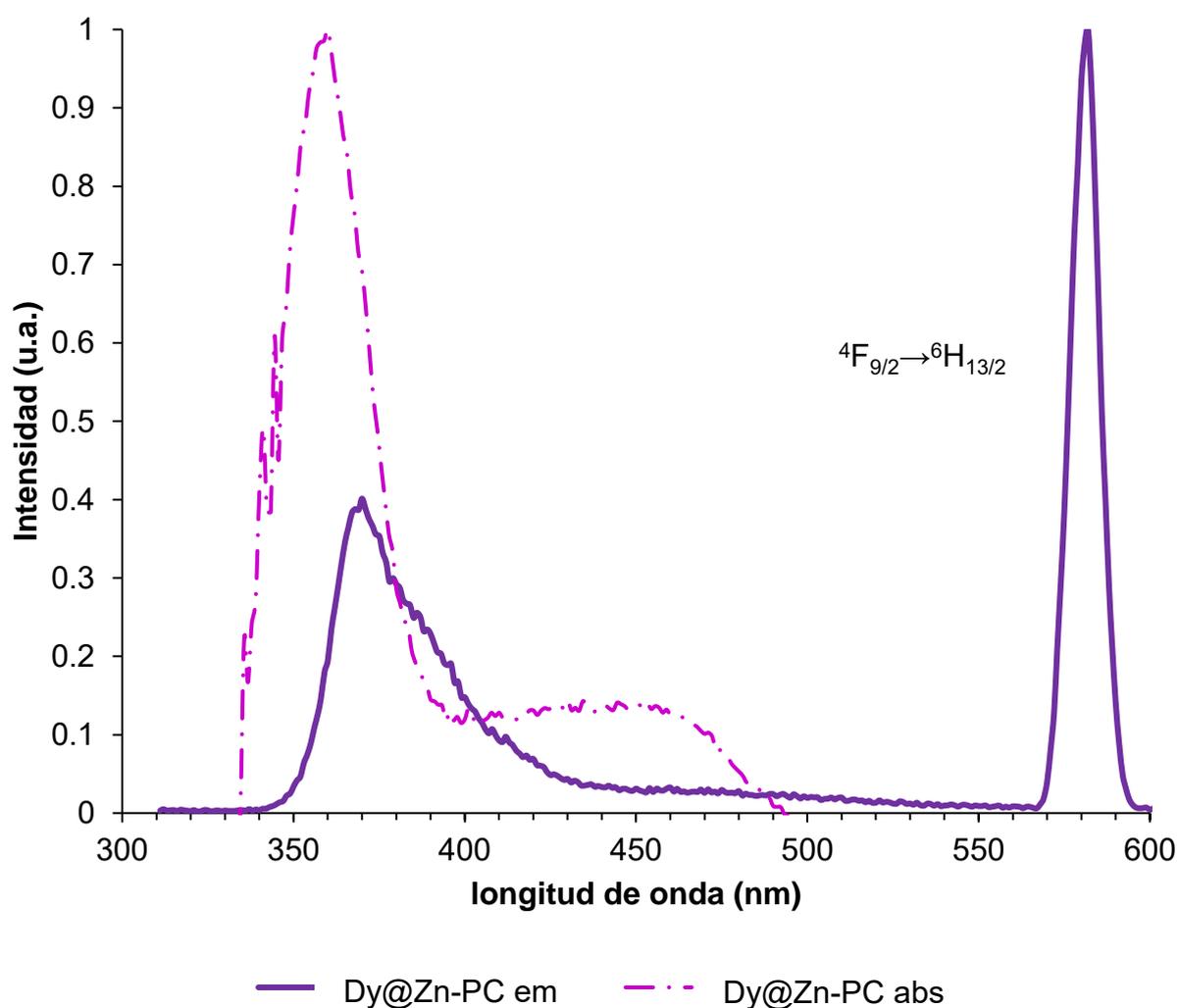


Fig. 59. Espectros de emisión (em) y absorción (abs) normalizados en estado sólido para Dy@Zn-PC. Con $\lambda_{exc} = 290$ nm.

El Yb@Zn-PC exhibió un máximo de emisión en 369 nm y un hombro en 356 nm. Exhibe un máximo de absorción en 355 nm. En la figura 60 se muestran los espectros de emisión y absorción del Yb@Zn-PC, así como sus condiciones experimentales.

El Yb@Zn-PC a diferencia de su análogo Dy@Zn-PC, no presenta efecto antena.

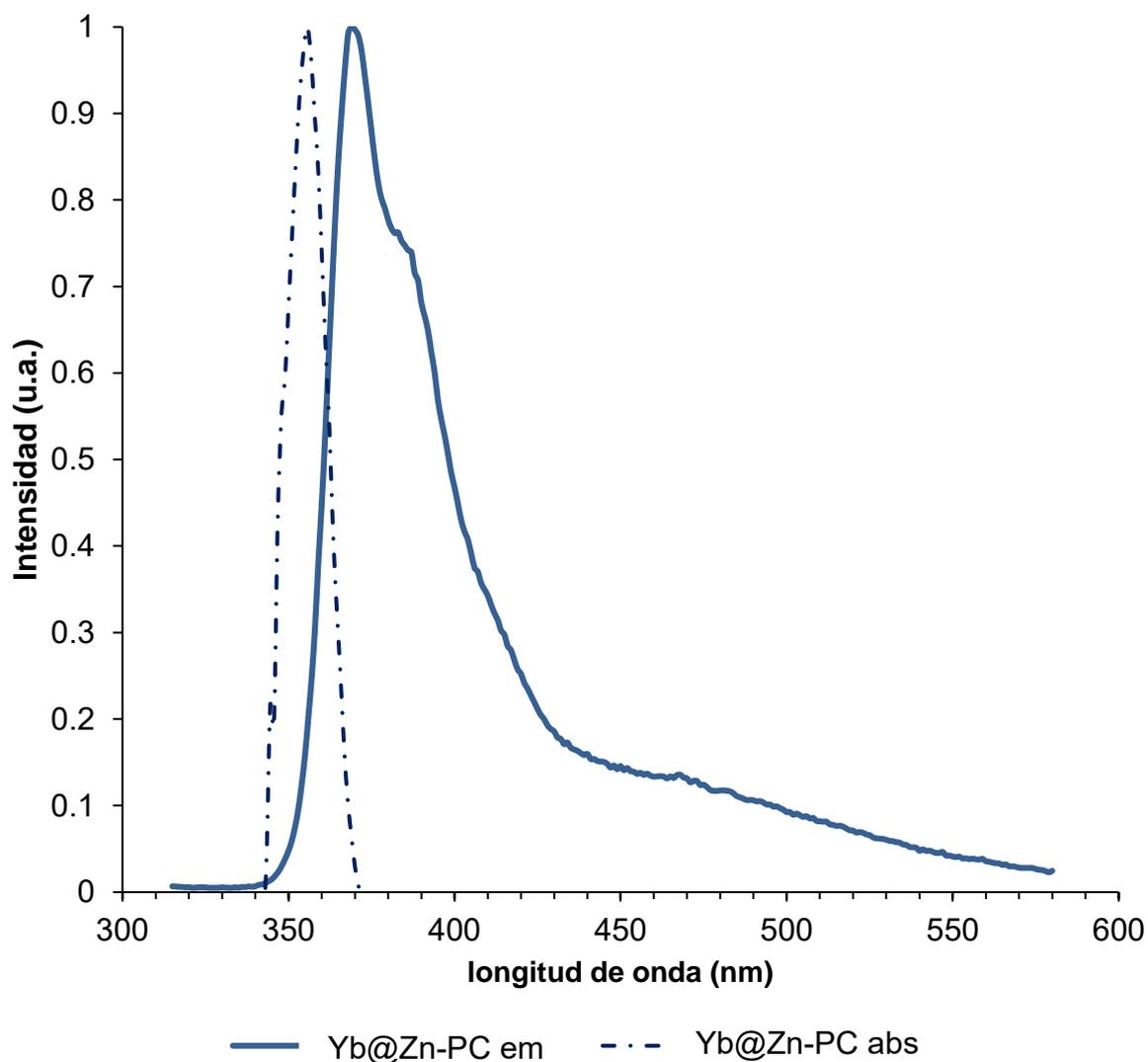


Fig. 60. Espectros de emisión (em) y absorción (abs) en estado sólido para Yb@Zn-PC condiciones experimentales $\lambda_{exc} = 290$ nm.

El DyYb@Zn-PC mostró tres máximos de emisión en 368, 370, 581 nm y un hombro en 389 nm. El máximo con mayor intensidad (581 nm) es característico de la transición $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ asociada al disprosio. El DyYb@Zn-PC exhibe un máximo de absorción en 357 nm. En la figura 61 se muestran los espectros de emisión y absorción del DyYb@Zn-PC, así como sus condiciones experimentales.

El compuesto DyYb@Zn-PC al presentar el efecto antena para la transición $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (amarillo) del ion disprosio(III), para fines de aplicación convierte al DyYb@Zn-PC en un compuesto mas favorable para su aplicación con respecto a los Ln@Dy-ZnMOF.

Sin embargo, su análogo, el compuesto Dy@Zn-PC mostró tener una relación de intensidades entre los máximos de emisión mayor por lo que, lo vuelve un compuesto mas atractivo con respecto al DyYb@Zn-PC.

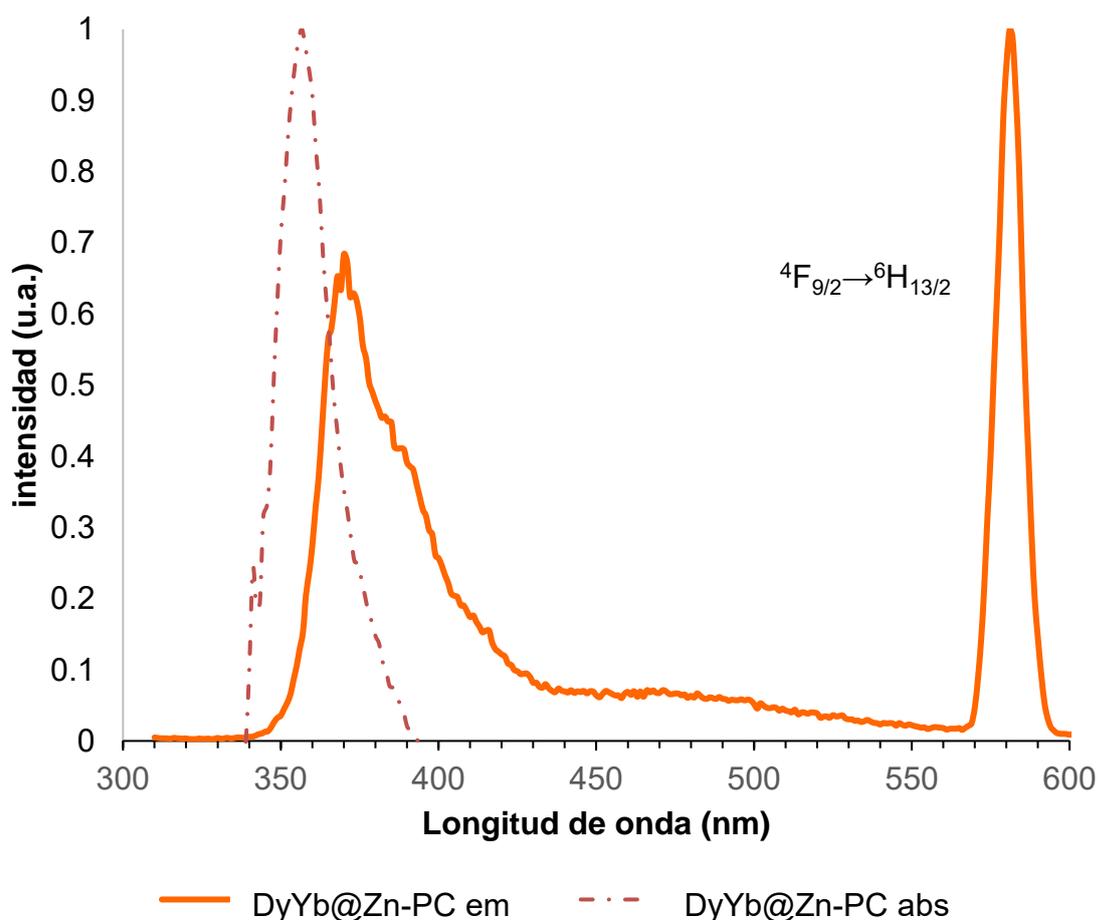
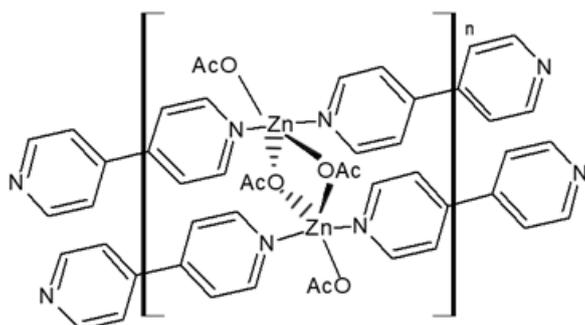


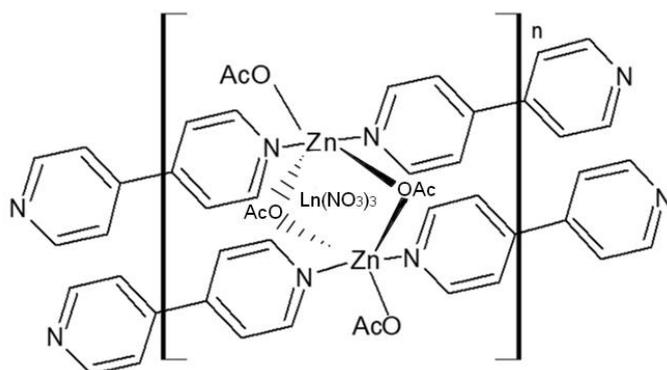
Fig. 61. Espectros de emisión (em) y absorción (abs) normalizados en estado sólido para DyYb@Zn-PC condiciones experimentales $\lambda_{exc} = 290$ nm.

Conclusiones

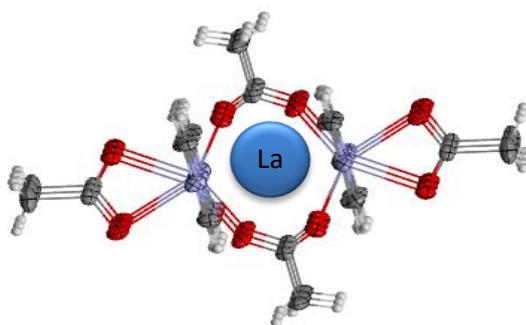
- ✓ Asociado al experimento de rayos X de monocristal se concluyó que se sintetizó exitosamente el Zn-MOF a partir de 4,4'-bipy y zinc tal como se propuso en los objetivos. Se encontró que el Zn-MOF tiene grupo puntual $\bar{P}1$ y sistema triclinico. Con la estructura que se muestra a continuación.



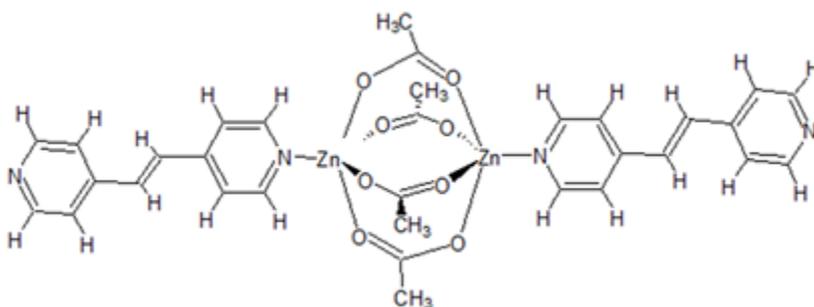
- ✓ Como resultado de los análisis EDS se concluyó que se obtuvieron 4 impurificaciones en el Zn-MOF con los iones lantánidos: lantano(III), disprosio(III), yterbio(III) y disprosio(III)/yterbio(III). Lo que nos encamina a encontrar las condiciones optimas para el dopaje del Zn-MOF con estos iones, planteado en los objetivos. Cuya representación esquemática de muestra a continuación.



- ✓ Derivado de la espectroscopia de RMN se concluyó que los iones lantano se alojaron en la cavidad del Zn-MOF entre los acetatos que puentean a los átomos de zinc.



- ✓ A consecuencia de los resultados obtenidos en espectroscopia de emisión se concluyó que después de la impurificación el Zn-MOF sensibiliza las transiciones $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ y $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ del ion disprosio(III), lo que convierte a los productos de reacción Dy@Zn-MOF y DyYb@Zn-MOF en materiales deseables en su uso para aplicaciones en LED tal como se propone en los objetivos.
- ✓ Debido a los resultados obtenidos en difracción de rayos X de monocristal se concluye que se sintetizó exitosamente el Zn-PC a partir de 4,4'-bipy, bpe y zinc, tal como se planteó en los objetivos con estructura.



- ✓ Con base en los resultados obtenidos en análisis elemental se concluyó que el Zn-PC se reorganiza al reaccionar con los iones lantánidos, para determinar si estos se tratan de polímeros de coordinación se requieren más estudios.
- ✓ Los resultados de la espectroscopia de emisión de los compuestos Dy@Zn-PC y DyYb@Zn-PC permiten concluir que se lleva a cabo la sensibilización de la transición $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ del ion disprosio(III), lo que los convierte en productos deseables en la mejora de LEDs.
- ✓ Al comparar la luminiscencia obtenida de todos los productos de reacción el muestra mayor intensidad de emisión de la transición $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ del ion disprosio(III) con respecto a la emisión característica del Zn-MOF es el

Dy@Zn-PC, lo que lo convierte en el producto de reacción mas atractivo para su aplicación en LEDs.

Análisis pendientes.

En la presente sección se describirán los análisis que quedaron pendientes en la investigación, así como la información que se esperaba obtener de estos experimentos, también se incluye una pequeña descripción del trabajo que se realizó y que quedó pendiente de análisis. Así como el trabajo experimental que quedó pendiente.

Análisis y propósito	Clave de la muestra
Dispersión Raman: permitirá los modos de frecuencia bajas como son las vibraciones con el zinc(II) y los iones lantánidos(III).	Zn-MOF, La@Zn-MOF, Dy@Zn-MOF, Yb@Zn-MOF, DyYb@Zn-MOF, Zn-PC, La@Zn-PC, Dy@Zn-PC, Yb@Zn-PC, DyYb@Zn-PC.
Espectroscopia IR lejano: Permitirá observar las vibraciones metal-ligante.	Zn-MOF, La@Zn-MOF, Dy@Zn-MOF, Yb@Zn-MOF, DyYb@Zn-MOF, Zn-PC, La@Zn-PC, Dy@Zn-PC, Yb@Zn-PC, DyYb@Zn-PC.
TGA: Permitirá determinar la existencia de agua de hidratación o dentro de la matriz, o la presencia de otro disolvente. Así como la temperatura de descomposición de cada muestra.	Zn-MOF, La@Zn-MOF, Dy@Zn-MOF, Yb@Zn-MOF, DyYb@Zn-MOF, Zn-PC, La@Zn-PC, Dy@Zn-PC, Yb@Zn-PC, DyYb@Zn-PC.
BET: permitirá obtener el área superficial y la porosidad de los compuestos.	Zn-MOF, La@Zn-MOF, Dy@Zn-MOF, Yb@Zn-MOF, DyYb@Zn-MOF.
Rayos X en polvos: Ayudará en la determinación las fases presentes en las muestras.	Zn-PC, La@Zn-PC, Dy@Zn-PC, Yb@Zn-PC, DyYb@Zn-PC.
Rendimiento cuántico: Servirá para determinar la relación entre el número de moléculas que emiten respecto al número total de moléculas excitadas.	Dy@Zn-MOF, DyYb@Zn-MOF, Dy@Zn-PC, DyYb@Zn-PC.

Descripción del trabajo realizado pendiente de análisis

Modificación de la síntesis del Zn-MOF

Al encontrar que los compuestos Dy@Zn-PC y DyYb@Zn-PC presentaban solo la transición de disprosio favorable para la obtención emisión amarilla y que estos no se trataban de polímeros de coordinación tipo MOF en un esfuerzo por mejorar las propiedades de estabilidad, se modificó la síntesis con el fin de obtener un MOF.

El cambio en estas síntesis radicó en la variación de proporciones estequiométricas del metal con respecto al ligante 4:1 y 1:1 respectivamente. Si bien los cristales formados en estas reacciones parecían ser iguales entre si y a los cristales en la reacción original, después de secarlos y hacer una molienda, se colocaron bajo una lampara UV de 365nm. Y se encontró que las emisiones eran distintas visualmente (ver figura 62), por lo que se espera realizar una caracterización completa de estas especies en el futuro.

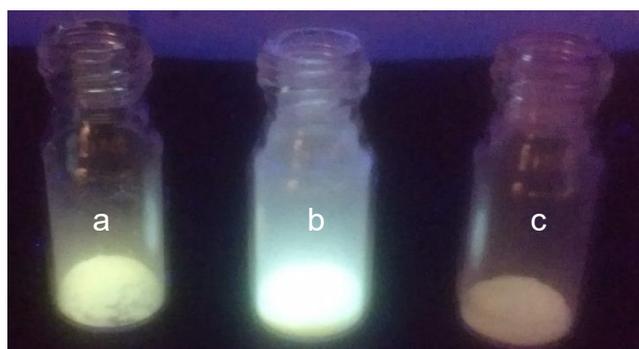


Fig. 62. Compuestos obtenidos variando las proporciones estequiométricas de la reacción reportada para el Zn-PC bajo luz UV de 365 nm. Proporción metal ligante (a) 1:1 (b) reacción original 2:1 (c) 1:4.

Recristalización del Zn-MOF

Se llevó a cabo la resintetizó del Zn-MOF y se observó al microscopio, se encontró que este era un cristal único, dicho cristal se encuentra en nujol para su posterior análisis.

Trabajo experimental pendiente

Variar las concentraciones de los lantánidos hasta llegar a la concentración que presente una relación óptima entre la intensidad de la emisión y su resistencia térmica.

Sintetizar un MOF a partir de 4,4'-bipiridina y acetato de zinc. Doparlo caracterizarlo y encontrar la proporción adecuada del dopaje.

Referencias

- 1) W. Wong, X. Yang, R. A. Jones, J. H. Rivers, V. Lynch, W. Lo, D. Xiao, M. M. Oye, A. L. Holmes. Multinuclear luminescent Schiff-base Zn-Nd sandwich complexes. *Inorg. Chem.* 2006;45:4340. DOI:10.1021/ic051866e.
- 2) G. Muller, J. C. Bünzli, K. J. Schenk, C. Piguet, G. Hopfgartner. Influence of bulky N-substituents on the formation of lanthanide triple helical complexes with a ligand derived from bis(benzimidazole)pyridine: structural and thermodynamic evidence. *Inorg. Chem.* 2001;40:2642. DOI:10.1021/ic001289o.
- 3) K. Zhang, L. Zhang, S. Zhang, Y. Hu, Y. Zheng, W. Huang. Construction of identical [2 + 2] schiff-base macrocyclic ligands by Ln III and Zn II template ions including efficient Yb III near-infrared sensitizers. *Inorg. Chem.* 2015;54:5295. DOI:10.1021/acs.inorgchem.5b00283.
- 4) K. Staninski, S. Lis, K. Zhang, L. Zhang, S. Zhang, Y. Hu, Y. Zheng, W. Huang. Photophysical characterization of chosen Ln (III) macromolecular complexes. *Int. J. Photoenergy.* 2005;7:6. DOI:10.1155/S1110662X0500022X.
- 5) L. Armelao, S. Quici, F. Barigelleti, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini, E. Tondello. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. *Coord. Chem. Rev.* 2010;254:487. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.07.025>.
- 6) K. Kuriki, Y. Koike. Plastic optical fiber lasers and amplifiers containing lanthanide complexes. *Chem. Rev.* 2002;102:2347. <https://doi.org/10.1021/cr010309g>.
- 7) H. He. Near-infrared emitting lanthanide complexes of porphyrin and BODIPY dyes. *Coord. Chem. Rev.* 2014;87:273. DOI:10.1016/j.ccr.2013.11.006.
- 8) A. Bettencourt-Dias, P. Barber, S. Viswanathan. Aromatic N-donor ligands as chelators and sensitizers of lanthanide ion emission. *Coord. Chem. Rev.* 2014;165:273: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.04.010>.
- 9) T. Deepthika De Silva, S. Youm, G. Tamas, B. Yang, C. Wang, F. Fronczek, G. Sahasrabudhe, S. Sterling, R. Quarels, P. Chhotaray, E. Nesterov, M. Warner.

Pyrenylpyridines: Sky-Blue emitters for organic Light-Emitting Diodes. ACS Omega. 2019;4:16867. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01948>.

10) F. Liu, X. Man, H. Liu, J. Min, S. Zhao, W. Min, L. Gao, H. Jina, P. Lu. Highly efficient nondoped blue organic light-emitting diodes with high brightness and negligible efficiency roll-off based on anthracene-triazine derivatives. J. Mater. Chem. C. 2019;7:14881. <https://doi.org/10.1039/C9TC05040J>.

11) B. Conerney, P. Jensen, P. Kruger, B. Moubaraki, K. Murray. Synthesis and structural characterisation of two coordination polymers (molecular ladders) incorporating $[M(OAc)_2]_2$ secondary building units and 4,4'-bipyridine $[M \sim Cu(II), Zn(II)]$. Cryst. Eng. Comm. 2003;5:454 DOI:10.1039/B311278K.

12) J. Wu, B. Yan. Lanthanides post-functionalized indium metal-organic frameworks (MOFs) for luminescence tuning, polymer film preparation and near-UV white LED assembly. Dalton Trans. 2016;45:18585. <https://doi.org/10.1039/C6DT03738K>.

13) R. Peña-Rodríguez, J. Molina-González, H. Desirena-Enriquez, J. Rivera-Villanueva, S. Castillo-Blum. Tunable luminescence modulation and warm light emission of Zn-MOF(4,4'-bipyridyl)andzincacetate) doped with Eu^{3+} and Tb^{3+} . Mat. Chem. and Phys. 2019;223:494. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.11.017>.

14) E. Pershagen, K. Eszter-Borbas. Designing reactivity-based responsive lanthanide probes for multicolor detection in biological systems. Coord. Chem. Rev. 2014;27:30. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.10.012>.

15) C. Huang. Rare Earth Coordination Chemistry. Singapore: John Wiley & Sons; 2010. p. 11.

16) J-C. Bünzli, S. Eliseeva. Basics of Lanthanide Photophysics. Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects. Berlin: Springer; 2011. p. 7

17) S. Klink. Synthesis and photophysics of light-converting lanthanide complexes. Tesis doctoral, Universidad de Twente, Enschede, Países Bajos. 2000.

- 18) D. Shriver, P. Atkins. Langford, C. Química Inorgánica. 2nd ed. Barcelona: Editorial Reverté; 2004.
- 19) J. Verhoen. Glosario de términos usados en fotoquímica. Recomendaciones de la comisión de fotoquímica de la IUPAC 1996. 2nd ed. Bellaterra: Servei de Publicacions de la Universitat Autònoma de Barcelona; 1999.
- 20) P. Ballesteros. Claramunt, R, Sanz, D, Teso, E. Química Inorgánica Avanzada. Madrid: Universidad Nacional de Educación a distancia; 2013.
- 21) A. Bettencourt-Dias. Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination compounds and Nanomaterials. United Kingdom: John Wiley and Sons; 2014.
- 22) F. Tanaka, T. Ishibashi. Energy transfer between lanthanide ions in dinuclear complexes. *J. Chem. Soc.* 1996:92:1105. <https://doi.org/10.1039/FT9969201105>.
- 23) J. Requena, J. Zúñiga. Espectroscopia. Murcia: Pearson Prentice Hall; 2004. p. 352.
- 24) J. Gispert. Coordination Chemistry. Weinheim; 2008. p. 483.
- 25) M. Heffern, L. Matosziuk, T. Meade. Lanthanide probes for bioresponsive imaging. *Chem. Rev.* 2014:114:4496. [doi/10.1021/cr400477t](https://doi.org/10.1021/cr400477t).
- 26) J. Lakowicz. Principles of Fluorescence Spectroscopy. 3rd ed. New York: Springer; 2006.
- 27) K. Bernot, C. Daiguebonne, G. Calvez, Y Suffren, O. Guillou. A Journey in Lanthanide Coordination Chemistry: From Evaporable Dimers to Magnetic Materials and Luminescent Devices, *Acc. Chem. Res.* 2021:54:427. DOI:10.1021/acs.accounts.0c00684
- 28) S. Zhao. A novel 3D MOF with rich lewis basic sites as a base catalysis toward Knoevenagel condensation reaction. *J. Mol. Struct.* 2018:1167:11. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.04.078>.
- 29) O. Kikhtyanin, D. Kubička, J. Čejka. Toward understanding of the role of Lewis acidity in aldol condensation of acetone and furfural using MOF and zeolite catalysts. *Catal. Today.* 2015:243:158. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.08.016>.
- 30) A. Gago, J. Fraile, Iluminación con tecnología LED. Madrid: Paraninfo; 2012.

- 31) K. Müller-Buschbaum, F. Beuerle, C. Feldmann. MOF based luminescence tuning and chemical/physical sensing. *Microporous Mesoporous Mater.* 2015: 216:171. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.03.036>.
- 32) J. Vuojola, T. Soukka. Luminescent lanthanide reporters: new concepts for use in bioanalytical applications. *Methods Appl. fluoresc.* 2014:2:2. DOI:10.1088/2050-6120/2/1/012001.
- 33) W. Jianzhe, C. Han, G. Xie, Y. Wei, Q. Xue, P. Yan, H. Xu, Solution-processible brilliantly luminescent Eu (III) complexes with host-featured phosphine oxide ligands for monochromic redLight-emitting diodes. *Chem Eur.* 2014:20:11137. <https://doi.org/10.1002/chem.201403244>.
- 34) J. Chen, W. Craton, M. Handbook of Visual Display Technology. Cham: Springer; 2016. p. 1019.
- 35) M. Inokuti, F. Hirayama. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence *J. Chem. Phys.* 1965:43:1978. <https://doi.org/10.1063/1.1697063>.
- 36) N. Hildebrandt, K. D. Wegner, W. R. Algar. Luminescent terbium complexes: Superior Förster resonance energy transfer donors for flexible and sensitive multiplexed biosensing. *Coord. Chem. Rev.* 2014:273:127. DOI:10.1016/j.ccr.2014.01.020.
- 37) N.M. Edelstein. Lanthanide and actinide chemistry and spectroscopy. *Am. Chem. Soc.* 1980:10:128. DOI:10.1021/bk-1980-0131.
- 38) R. Kwong, S. Sibley, T. Dubovoy, M. Baldo, S. Forrest, M. Thompson. Efficient, saturated red Organic Light Emitting devices based on phosphorescent platinum(II) porphyrins. *Chem. Mater.* 1999:11:3709. <https://doi.org/10.1021/cm9906248>.
- 39) S. Cotton. Lanthanide and actinide chemistry, John Wiley & Sons, Ltd, England 2006:69.
- 40) A. Picot, F. Malvolti, B. Le Guennic, P. Baldeck, J. A. Gareth, C. Andraud, O. Maury. Two-photon antenna effect induced in octapolar europium complexes. *Inorg. Chem.* 2007:46:3659. DOI:10.1021/ic062181x.

- 41) O. Yakovlev. Luminescent properties and structure of new CAPH-based lanthanide complexes [LnL3Q], containing additional bis-heterocyclic aromatic ligand-antenna 2-(1,3,4-oxadiazole-2-yl) pyridine. *Opt. Mater.*, 2018:75:459. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.10.044>.
- 42) S. James. Metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* 2003:32:276. <https://doi.org/10.1039/B200393G>.
- 43) T. Wiwasuku, J. Othong, J. Boonmak, V. Ervithayasuporn, S. Youngme. Sonochemical synthesis of microscale Zn(II)-MOF with dual Lewis basic sites for fluorescent turn-on detection of Al³⁺ and methanol with low detection limits. *Dalton Trans.* 2012:1:1-9. <https://doi.org/10.1039/D0DT01175D>.
- 44) Y. Li, D. Wang, Z. Liao, Y. Kang, W. Ding, X. Zheng, L. Jin. Luminescence tuning of the Dy–Zn metal–organic framework and its application in the detection of Fe(III) ions. *J. Mater. Chem. C.* 2016:4:4211-4217. <https://doi.org/10.1039/C6TC00832A>.
- 45) B. Conerney, P. Jensen, P. Kruger, B. Moubarakib, K. Murray. Synthesis and structural characterisation of two coordination polymers (molecular ladders) incorporating [M(OAc)₂]₂ secondary building units and 4,4'-bipyridine [M ~ Cu(II), Zn(II)]. *Cryst. Eng. Comm.* 2003:5:454. DOI:10.1039/b311278k.
- 46) N. Stock, S. Biswas. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chem. Rev.* 2012:112:933. <https://doi.org/10.1021/cr200304e>.
- 47) Y. He, Y. Huang, Y. Li, H. Li, Z. Chen, R. Jiang. Encapsulating Halometallates into 3-D Lanthanide-Viologen Frameworks: Controllable Emissions, Reversible Thermochromism, Photocurrent Responses, and Electrical Bistability Behaviors. *Inorg. Chem.* 2019:58:13862. DOI:10.1021/acs.inorgchem.9b01740.
- 48) M. Nagarathinam J. Vittal. Solid-State Synthesis of Coordination Polymers for [2+2] Photoreactions by Grinding. *Aust. J. Chem.* 2010:63:58. DOI:10.1071/CH09473.

49) W. Rüdiger, R. Seidel, R. Goddard, B. Zibrowius, I. Oppel. A Molecular Antenna Coordination Polymer from Cadmium(II) and 4,4'-Bipyridine Featuring Three Distinct Polymer Strands in the Crystal. *Polymer*. 2011;3:1458. DOI:10.3390/polym3031458.

50) J. Vanco, J. Marek, Z. Trávníček, E. Racanská, J. Muselík, S. Svajlenova. Synthesis, structural characterization, antiradical and antidiabetic activities of copper(II) and zinc(II) Schiff base complexes derived from salicylaldehyde and b-alanine. *J. Inorg. Biochem.* 2008;102:595–605. DOI:10.1016/j.jinorgbio.2007.10.003.

Anexos

Reactivos

Compuesto	Cantidad	Pureza (%)	Proveedor
4'4-bipiridina	5 g	98.00	Aldrich
1,2-di(4-piridil)etileno	5 g	97.00	Aldrich
Metanol	500 mL	98.00	Aldrich
Zn(OAc) ₂ • 2 H ₂ O	5 g	98.00	Aldrich
Yb(NO ₃) ₃ • 6 H ₂ O	5 g	99.90	Aldrich
Dy(NO ₃) ₃ • X H ₂ O	10 g	99.90	Aldrich
La(NO ₃) ₃ • 6 H ₂ O	25 g	99.99	Aldrich

Instrumental

<i>Análisis elemental</i>	Equipo EA 1108 (CHNS-O), -Perkin Elmer Unidad de servicios y apoyo a la investigación. Edificio Mario Molina, Facultad de Química, UNAM.
<i>Emisión (estado sólido)</i>	Espectrómetro FluoroMax4, Horiba Scientific, con un intervalo óptico de 290-850nm. Laboratorio 213 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, UNAM.
<i>FTIR-ATR</i>	Perkin Elmer FTIR 1605 en una ventana de 4000 a 400 cm ⁻¹ Unidad de servicios y apoyo a la investigación.
<i>Susceptibilidad magnética</i>	Sherwood Scientific Cambridge, UK. Laboratorio 211 del departamento de química inorgánica y nuclear, Facultad de Química, UNAM.
<i>RMN</i>	Espectrofotómetro VNMRS Varian de 400 MHz. Unidad de servicios y apoyo a la investigación. Edificio Mario Molina, Facultad de Química, UNAM.
<i>UV-VIS-NIR estado sólido</i>	Espectrofotómetro Cary 6000i UV-Vis-NIR Varian con

	una ventana espectral de 200 a 1200 nm. Laboratorio 211 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, UNAM.
SEM	TM-1000 HITACHI SEM con detector TM-1000 Processor TMX-stream del Laboratorio de Petrografía del Instituto de Geofísica, UNAM.
Difracción de rayos X de monocristal	Diffractómetro de rayos X de monocristal Oxford Gemini ($\lambda_{\text{MoK}\alpha}=0.71073$ o $\lambda_{\text{MoK}\alpha}=1.5418$ Å) con detector de área 135 mm Atlas, equipado con un sistema criogénico Cryojet. Unidad de Servicios de Apoyo a la investigación y a la Industria. Edificio Mario Molina. Facultad de Química, UNAM.

Comparación entre difractogramas

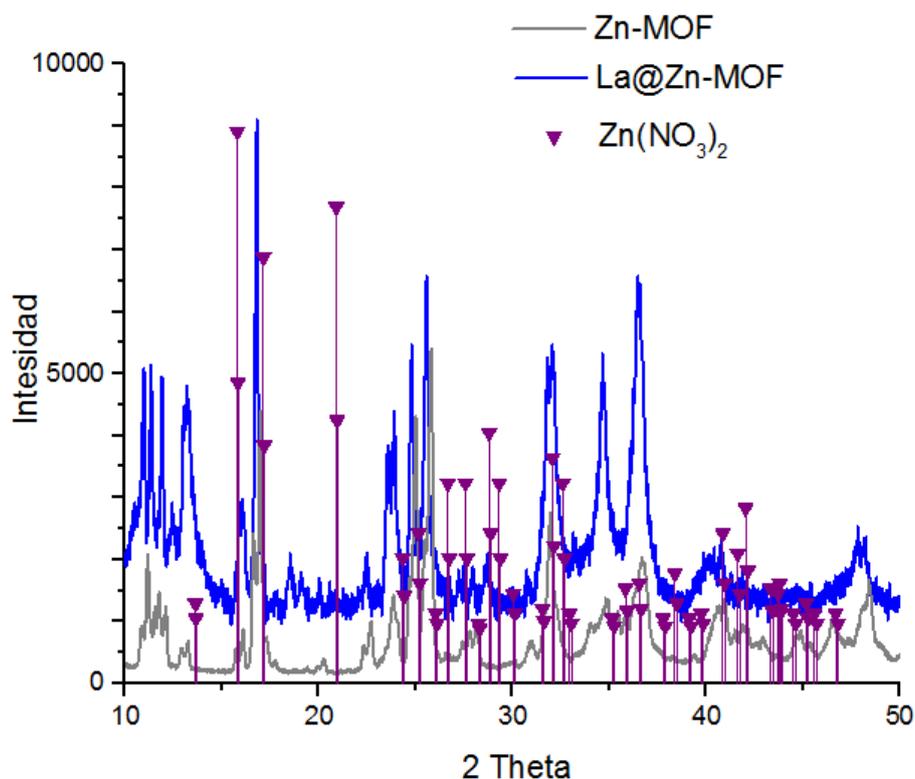


Figura 63. difractogramas de Zn-MOF, La@Zn-MOF y Zn(NO₃)₂.

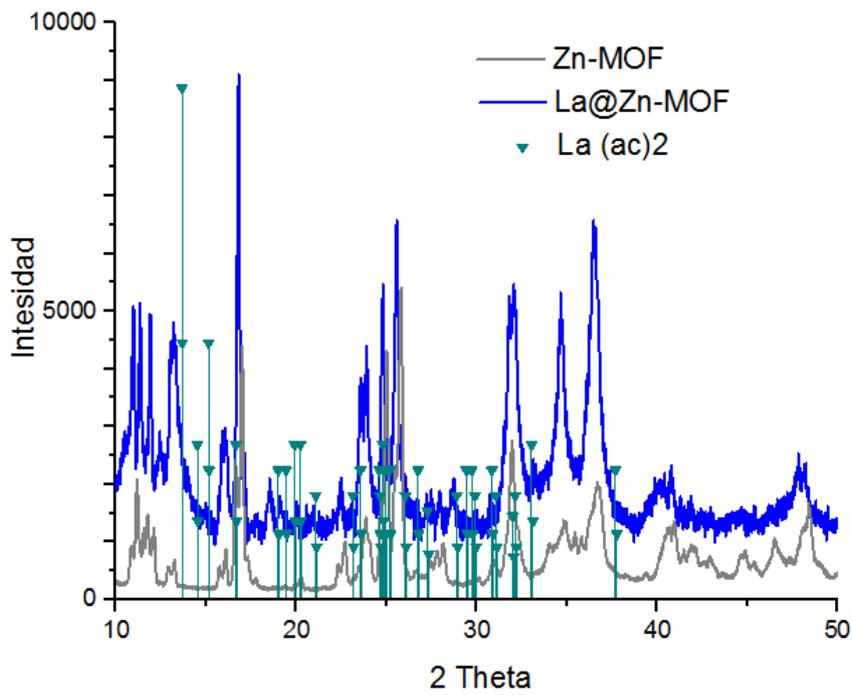


Figura 64. difractogramas de Zn-MOF, La@Zn-MOF y La(ac)₂.

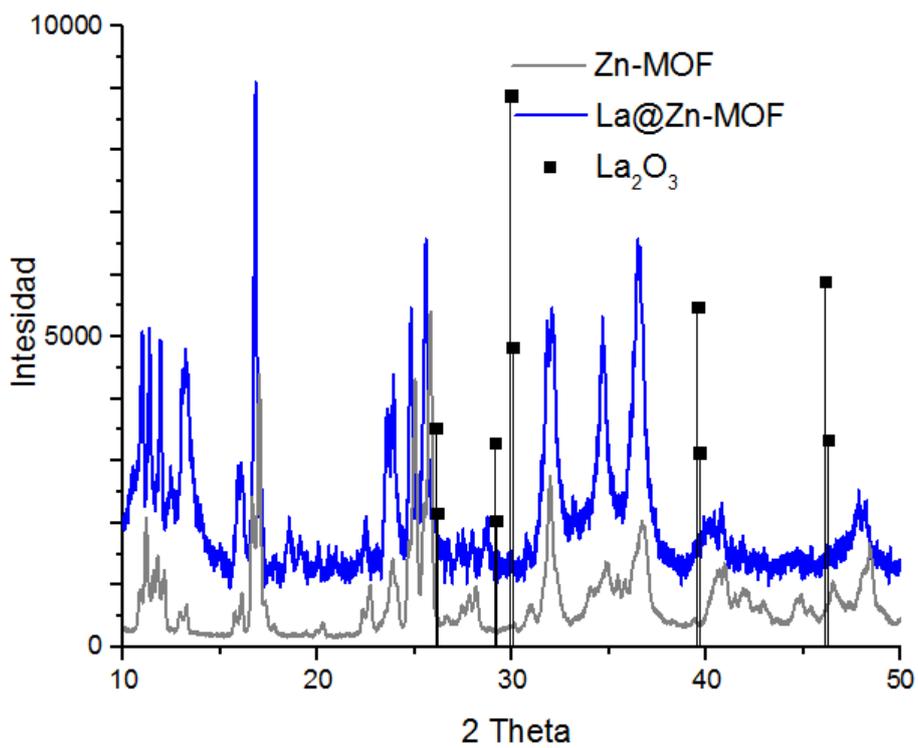


Figura 65. difractogramas de Zn-MOF, La@Zn-MOF y La₂O₃.

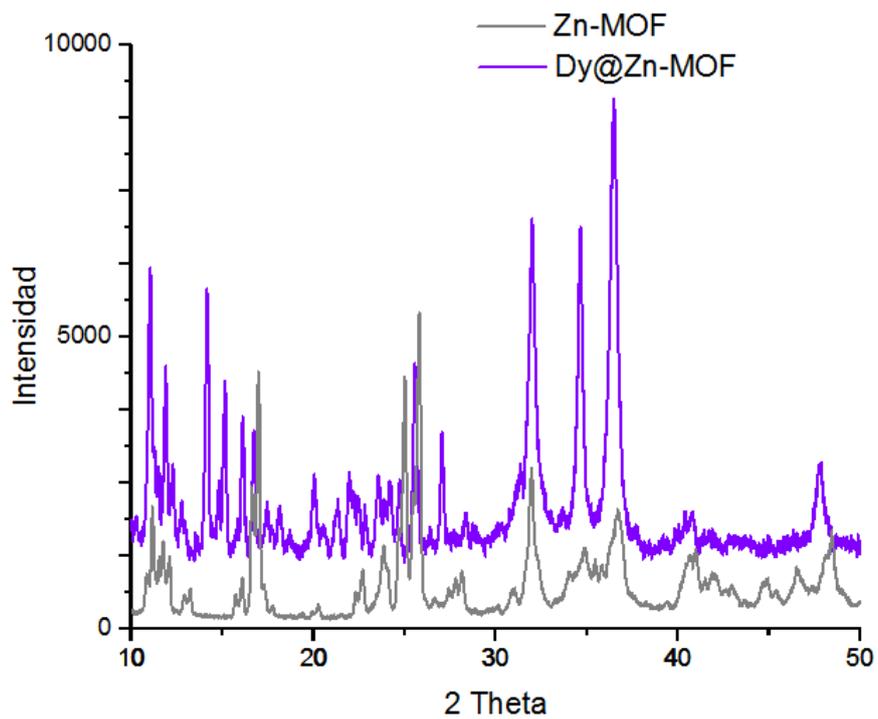


Figura 66. difractogramas de Zn-MOF, Dy@Zn-MOF.

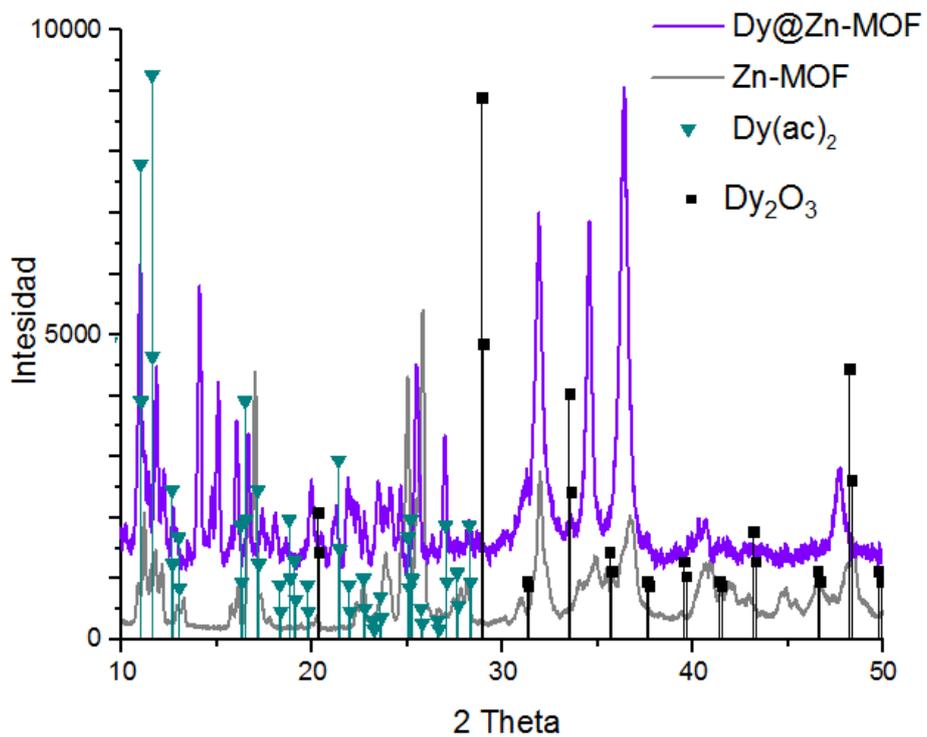


Figura 67. difractogramas de Zn-MOF, Dy@Zn-MOF, Dy₂O₃ y Dy(ac)₂.

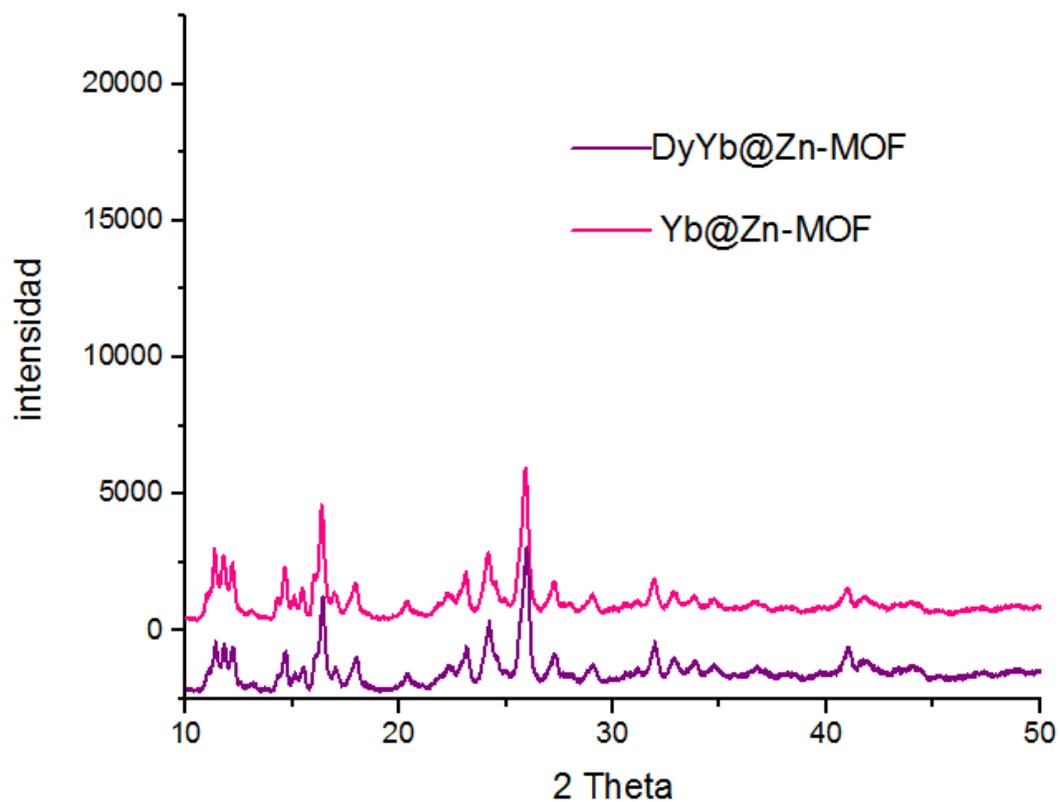


Figura 68. difractogramas de los compuestos Yb@Zn-MOF y DyYb@Zn-MOF.

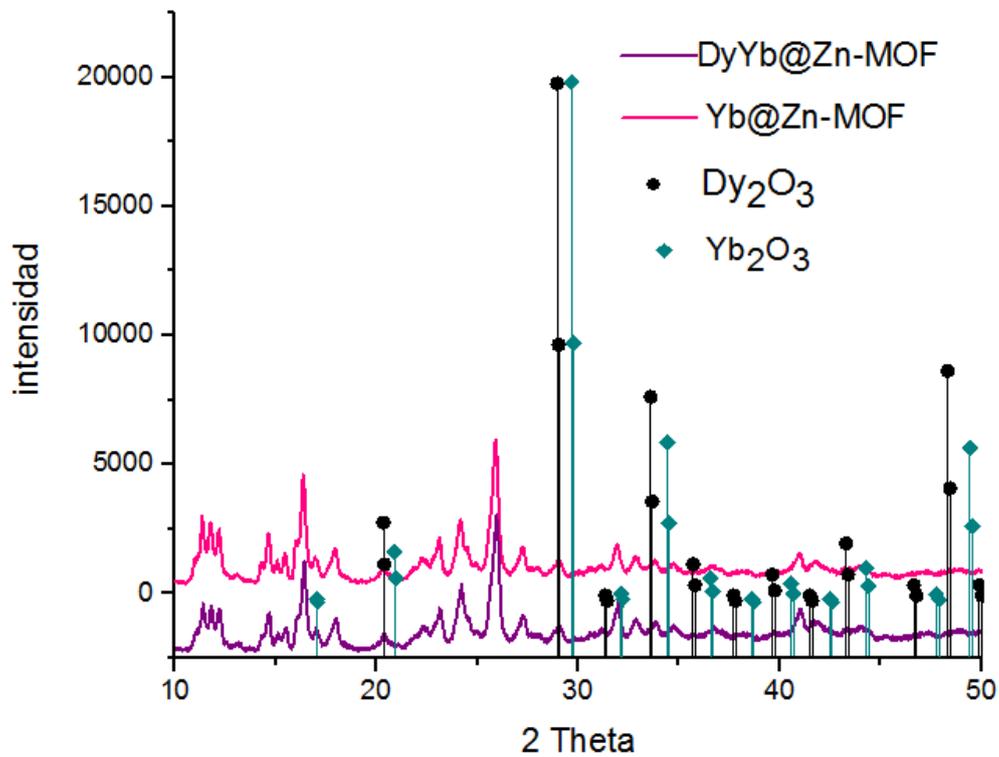


Figura 69. difractogramas de los compuestos Yb@Zn-MOF, DyYb@Zn-MOF, Dy_2O_3 , Yb_2O_3 .

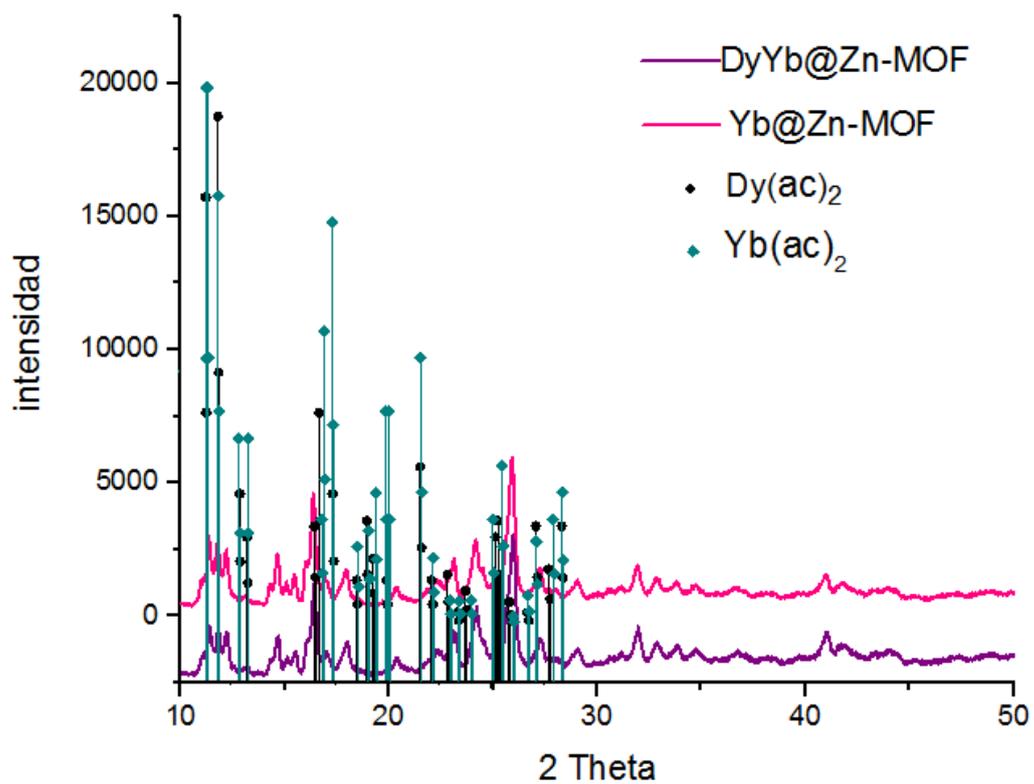


Figura 70. difractogramas de los compuestos Yb@Zn-MOF, DyYb@Zn-MOF, Dy(ac)₂, Yb(ac)₂.

Aspecto de los compuestos

Clave	Aspecto
Zn-MOF	
La@Zn-MOF	
Dy@Zn-MOF	
Yb@Zn-MOF	
DyYb@Zn-MOF	
Zn-PC	
La@Zn-PC	
Dy@Zn-PC	
Yb@Zn-PC	
DyYb@Zn-PC	

Otras proyecciones y medidas del Zn-MOF

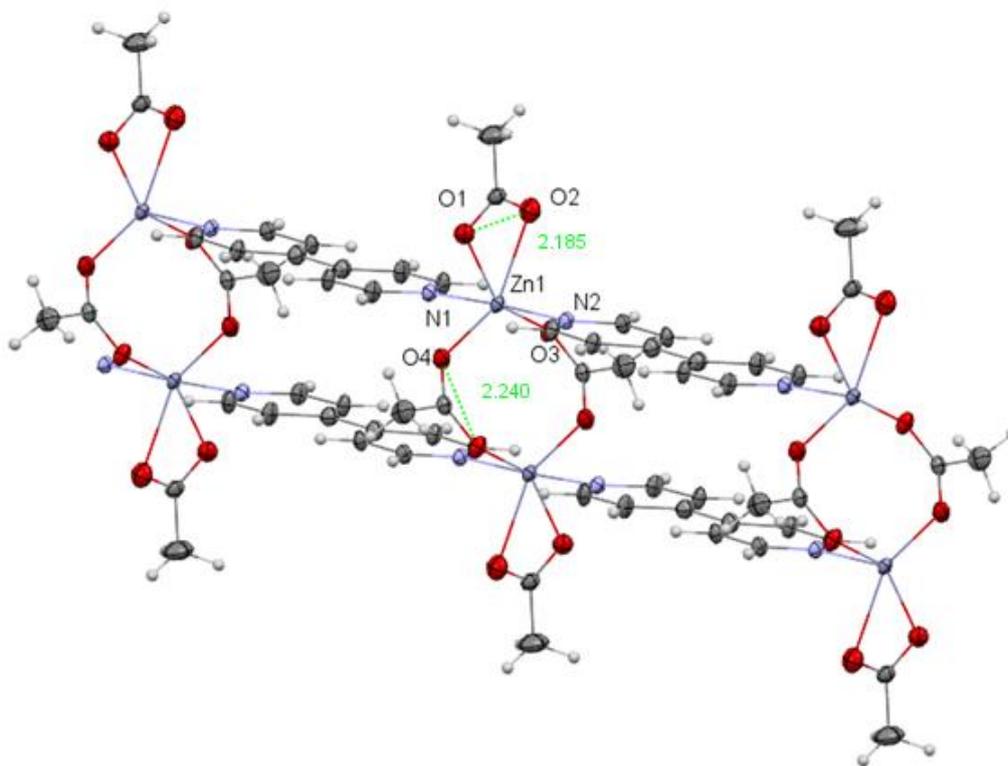


Figura 71. Distancia entre oxígenos para ambos acetatos

Susceptibilidad magnética

Al no tener una composición uniforme en la impurificación del Zn-MOF, no fue posible la determinación del momento magnético efectivo, sin embargo, los datos de las mediciones nos permiten conocer si existe un aumento o decremento de la susceptibilidad magnética con respecto al Zn-MOF de los compuestos Ln@Zn-MOF. Los datos de muestran en la tabla 9. Así como su comportamiento magnético.

Tabla 9. Datos recolectados del experimento de susceptibilidad magnética de las muestras Ln@Zn-MOF. Experimentos realizados a 22.8°C.

Clave de la muestra	Susceptibilidad magnética (tubo vacío)	Susceptibilidad magnética (tubo lleno)	Δ masa (g)	Distancia (cm)	Aumento o decremento de la susceptibilidad
Zn-MOF	-079	-079	0.0093	2.01	Diamagnético
La@Zn-MOF	-079	-083	0.0182	1.98	Aumento
Dy@Zn-MOF	-079	097	0.0133	1.95	Aumento
Yb@Zn-MOF	-079	-063	0.0113	1.65	Aumento
DyYb@Zn-MOF	-079	010	0.0153	1.82	Aumento

