

**Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea**

**Facultad de Química/Kimika Fakultatea**

***Grado en Química***

TRABAJO FIN DE GRADO

Diversidad estructural de nuevos materiales metal-orgánicos porosos con  
propiedades luminiscentes

**Autor:** Eneko Alcain Arsuaga

**Dirigido por:** Javier Cepeda Ruiz y Jose Manuel Seco Botana

Donostia - San Sebastián, junio de 2020

emari ta zabal zazu



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

Diversidad estructural de nuevos materiales metal-orgánicos porosos con propiedades luminiscentes

# ÍNDICE

ABREVIATURAS .....	5
1. RESUMEN.....	6
ABSTRACT .....	7
2. INTRODUCCIÓN .....	8
2.1. Luminiscencia .....	13
2.2. Detección luminiscente .....	16
2.3. Objeto del trabajo .....	16
3. EXPERIMENTAL.....	18
3.1. Síntesis de los compuestos de coordinación.....	18
3.1.1. Síntesis de los compuestos $\{[Zn(3\text{-isoani})_2]\cdot H_2O\}_n$ ( <b>1-Zn</b> ) y $\{[Zn(3\text{-isoani})_2]\cdot 2DMF\}_n$ ( <b>2-Zn</b> ) .....	18
3.1.2. Síntesis de los compuestos $\{[M(3\text{-isoani})_2(MeOH)]\cdot DMF\}_n$ [ $M = Zn$ ( <b>3-Zn</b> ), $Cd$ ( <b>3-Cd</b> )].....	19
3.1.3. Síntesis del compuesto $\{[Zn(3\text{-isoani})_2]\cdot DMF\}_n$ ( <b>4-Zn</b> ) .....	20
3.2. Técnicas experimentales .....	20
3.2.1. Análisis elemental .....	21
3.2.2. Espectroscopía infrarroja (IR).....	21
3.2.3. Análisis térmico.....	21
3.2.4. Difracción de Rayos X en monocristal .....	21
3.2.5. Difracción de Rayos X sobre muestra policristalina .....	21
3.2.6. Medidas de luminiscencia .....	22
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	23
4.1. Análisis elemental .....	24
4.2. Espectroscopía infrarroja .....	24
4.3. Análisis cristalográfico .....	28
4.4. Descripción estructural .....	30
4.4.1. Compuestos $\{[Zn(3\text{isoani})_2]\cdot H_2O\}_n$ ( <b>1-Zn</b> ) y $\{[Zn(3\text{isoani})_2]\cdot 2DMF\}_n$ ( <b>2-Zn</b> ) .....	30
4.4.2. Compuestos $\{[M(3\text{isoani})_2(MeOH)]\cdot DMF\}_n$ [ $M(II) = Zn$ ( <b>3-Zn</b> ), $Cd$ ( <b>3-Cd</b> )]..	35
4.4.3. Compuesto $\{[Zn(3\text{isoani})_2]\cdot DMF\}_n$ ( <b>4-Zn</b> ) .....	39
4.5. Análisis térmico .....	41
4.6. Propiedades luminiscentes.....	45
4.7. Transformaciones entre compuestos.....	52



4.7.1.	Transformación 1-Zn <del>2</del> -Zn.....	52
4.7.2.	Transformación 2-Zn <del>4</del> -Zn.....	52
4.7.3.	Transformación 2-Zn <del>3</del> -Zn.....	53
5.	CONCLUSIONES .....	54
	CONCLUSIONS.....	55
6.	APÉNDICE .....	56
7.	REFERENCIAS.....	58

## ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
3-Hisoani	Ácido 3-aminoisonicotínico
3-isoani	3-aminoisonicotinato
FT-IR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
CP	Polímero de coordinación
MOF	Estructura metal-orgánica
SBU	Unidad de construcción secundaria
LC	Centrada en ligando
MC	Centrada en metal
LLCT	Transferencia de carga ligando-ligando
LMCT	Transferencia de carga ligando-metal
MLCT	Transferencia de carga metal-ligando
GC	Centrada en huésped
LLP	Fosforescencia de larga duración
ISC	Entrecruzamiento entre sistemas
VOC	Compuesto orgánico volátil
DMF	N,N-dimetilformamida
MeCN	Acetonitrilo
MeOH	Metanol
TG	Termogravimetría
ATD	Análisis térmico diferencial
CShMs	Medidas continuas de forma
UV	Ultravioleta
TD-DFT	Teoría funcional de la densidad dependiente del tiempo
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía
LUMO	Orbital molecular no ocupado de menor energía

## 1. RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo la síntesis y caracterización de nuevos polímeros de coordinación partiendo del ligando ácido 3-aminoisonicotínico e iones de metales de transición con capa de valencia completa como Zn(II) y Cd(II).

Una vez sintetizados, los compuestos han sido caracterizados empleando diferentes técnicas experimentales como son el análisis elemental, espectroscopía infrarroja (FT-IR), análisis térmico y difracción de rayos X en polvo. En caso de obtener un monocristal, se ha resuelto su estructura cristalina mediante difracción de rayos X en monocristal. Además, se han analizado las propiedades luminiscentes de los compuestos obtenidos.

Se han obtenido compuestos tipo MOF porosos con propiedades luminiscentes (fluorescencia y fosforescencia). Este tipo de materiales son muy interesantes puesto que pueden presentar una emisión luminiscente variable y susceptible a las moléculas que ocupan los poros de la estructura. Esta propiedad es muy útil debido a la potencial aplicación de estos compuestos en sensores.

Por lo descrito anteriormente, en el presente trabajo se recoge la síntesis, caracterización y análisis de las propiedades luminiscentes de nuevos polímeros de coordinación basados en el ligando ácido 3-aminoisonicotínico y en los iones metálicos Zn(II) y Cd(II).

## ABSTRACT

The present work describes the synthesis and characterization of new coordination polymers starting from the ligand 3-aminoisonicotinic acid and transition metal ions with closed-shell configuration, such as Zn(II) and Cd(II).

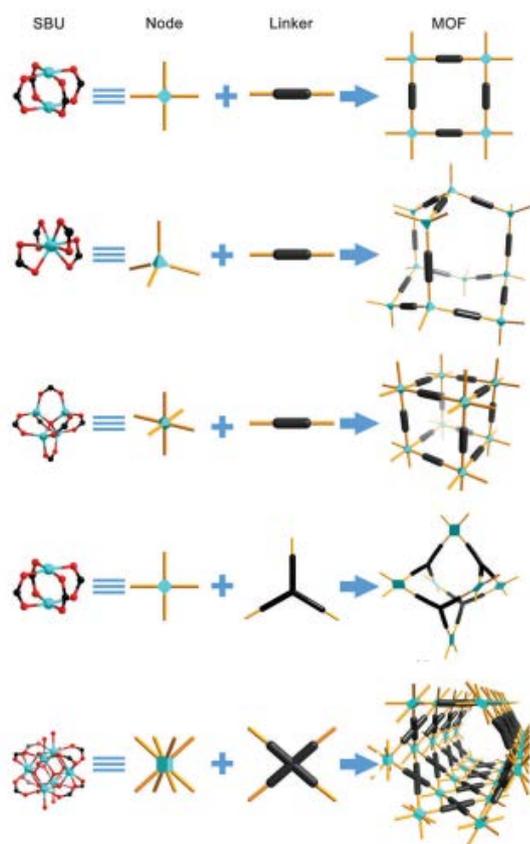
Once synthesized, the compounds have been characterized using several experimental techniques, such as, elemental analysis, infrared spectroscopy (FT-IR), thermal analysis and powder X-ray diffraction. In those cases in which single crystals were obtained, their crystal structure has been solved by single crystal X-ray diffraction. Besides, luminescent properties of obtained compounds have been also studied.

MOF type porous compounds with luminescent properties (fluorescence and phosphorescence) have been obtained. This kind of materials are remarkably interesting since they can exhibit variable luminescence emission and dependent on the molecules that occupy the pores of the framework. This property turns out to be useful due to its potential application as sensors.

In summary, the present study is focused on the synthesis, characterization and analysis of new coordination polymers based on 3-aminoisonicotinic acid and two metal ions with closed-shell configuration, Zn(II) and Cd(II).

## 2. INTRODUCCIÓN

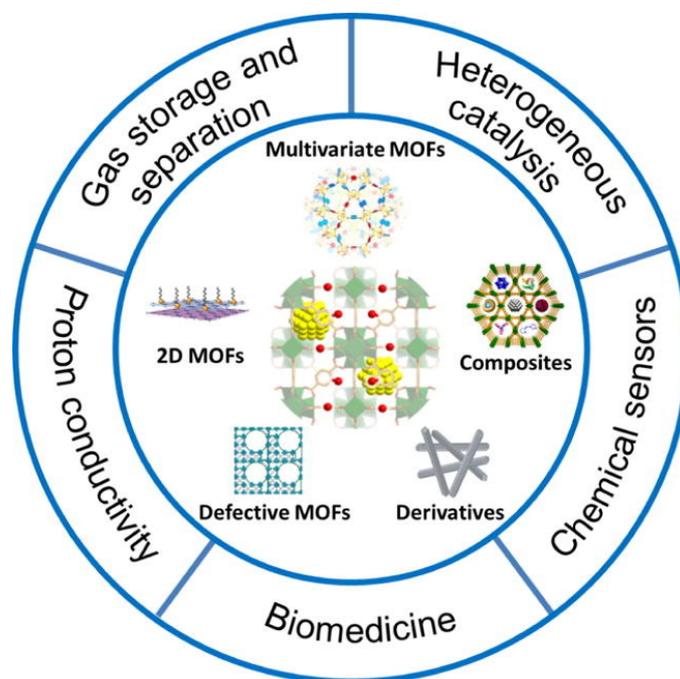
Los polímeros de coordinación (CPs) y la subclase de estructuras metal-orgánicas porosas conocidas como MOFs (Metal-Organic Frameworks) abarcan uno de los tipos de materiales más estudiados y versátiles.<sup>1</sup> Según la definición de la IUPAC,<sup>2</sup> los MOFs son polímeros de coordinación potencialmente porosos que se componen de iones metálicos o clústeres (centros metálicos) y moléculas orgánicas (ligandos) que actúan como nodos y conectores, respectivamente.<sup>3</sup> Cabe destacar que cada uno de estos componentes puede mostrar una gran diversidad de geometrías (en lo que refiere a las geometrías de los iones metálicos en base a sus números de coordinación y a las posibles geometrías de los ligandos en base a la disposición espacial y número de átomos dadores), lo que permite obtener gran variedad de unidades de construcción secundarias (SBUs) que dirigen la estructura cristalina (Figura 1).<sup>4</sup> Por tanto, se puede decir que la naturaleza híbrida metal-orgánica de estos materiales ofrece una infinidad de combinaciones que resultan en una variedad muy amplia de estructuras que se extienden en una o varias direcciones atendiendo tanto a la geometría del entorno de coordinación del centro metálico como del conector empleado.<sup>5</sup> En concreto, en base a la extensión espacial de los enlaces de coordinación formados entre ambos componentes, se pueden formar estructuras que se extienden en una única dimensión (cadenas), en dos dimensiones (láminas) o en tres dimensiones (esqueletos tridimensionales).<sup>6,7</sup>



**Figura 1.** Representación gráfica de la construcción de varios MOFs a partir de SBUs y conectores rígidos.<sup>4</sup>

Las propiedades más importantes de los MOFs radican en la naturaleza abierta y las amplias superficies internas gracias a la distribución uniforme, a través de toda su estructura cristalina, de redes de poros con tamaños y volúmenes ajustables.<sup>8</sup> Este hecho resulta del control impuesto en la elección de los componentes, ya que la red de poros del material es una consecuencia directa del ordenamiento del esqueleto metal-orgánico mencionado en el párrafo anterior. Una particularidad que distingue a los MOFs de otro tipo de materiales porosos como las zeolitas o los carbones activados es, además de la mayor superficie específica que puede obtenerse,<sup>9</sup> la posibilidad de introducir grupos funcionales en los ligandos que mejoren las interacciones entre el adsorbato y las paredes del poro de los MOFs. Debido a su naturaleza porosa, estos materiales se han utilizado en aplicaciones como adsorción de moléculas gaseosas, almacenamiento y separación de gases, catálisis, liberación de fármacos o intercambio iónico (Figura 2).<sup>10</sup> Asimismo, las características intrínsecas de los centros metálicos y ligandos orgánicos dotan a estos materiales diversas propiedades (e.g. magnéticas,

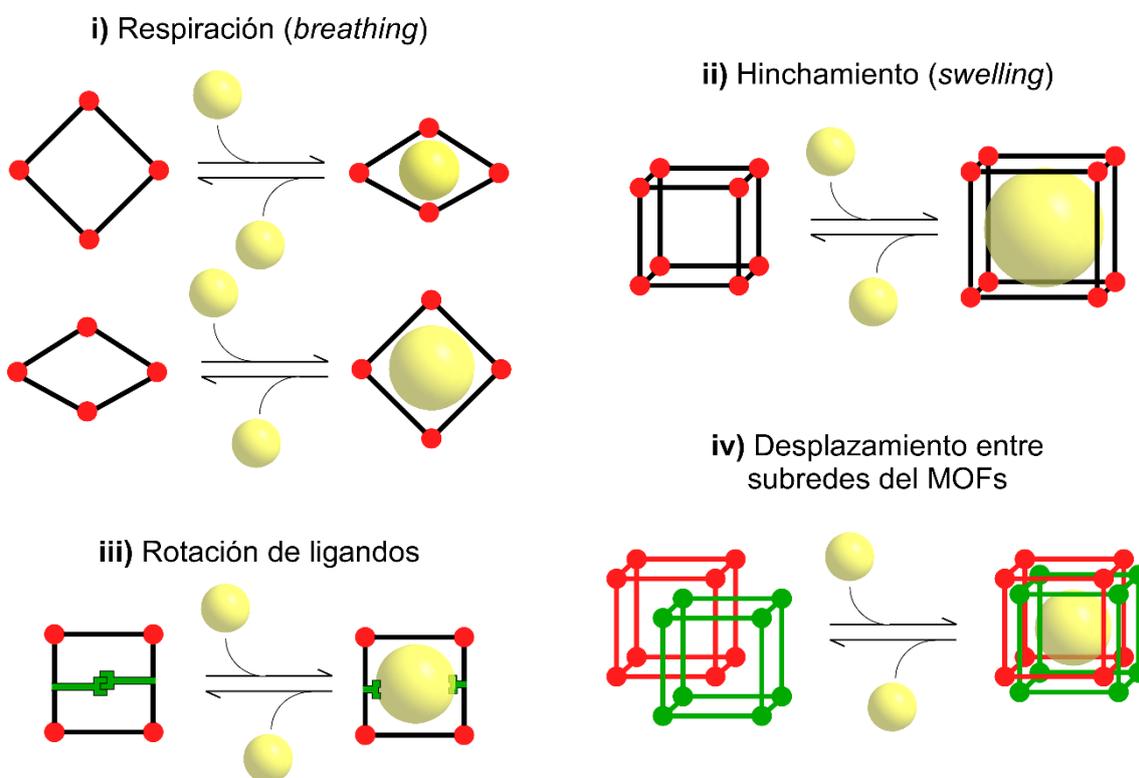
luminiscentes, etc.).<sup>11</sup> Además, la combinación de estas propiedades con la porosidad del material permite que también puedan ser utilizados, por ejemplo, como sensores moleculares.<sup>12</sup>



**Figura 2.** Aplicaciones más habituales de los MOFs.<sup>10</sup>

El ajuste de los tipos o tamaños de los poros de los MOFs con respecto al tamaño de las moléculas huésped (adsorbato) es la mejor opción para optimizar la capacidad de almacenamiento o separación de moléculas. Esto se debe a que de esta manera se favorecen las interacciones adsorbato-adsorbente.<sup>13</sup> Con este propósito, las estructuras interpenetradas poseen un gran potencial ya que sus poros son capaces de adaptarse al tamaño de moléculas gaseosas debido a la elevada flexibilidad del edificio cristalino, que al estar formado por dos o más redes (esqueletos) metal-orgánicas semejantes (subredes, idénticas desde el punto de vista químico), son susceptibles de sufrir procesos dinámicos (Figura 3).<sup>14</sup> A pesar de que la reducción de espacio vacío disponible asociada a una estructura interpenetrada haya sido considerada un inconveniente, la interpenetración puede favorecer la adsorción de moléculas pequeñas (e.g. H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), debido a que aumentan las posiciones de adsorción y también su selectividad.<sup>15</sup> En cualquier caso, además de su capacidad para capturar moléculas pequeñas, las estructuras interpenetradas son muy interesantes debido a que la transformación de su

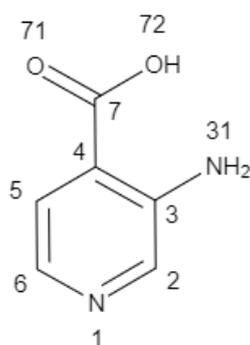
estructura en respuesta a la cantidad o características específicas de las moléculas huésped permiten la investigación de su dinámica estructural. Los efectos dinámicos de este tipo de estructuras pueden presentarse de forma local, debido a la flexibilidad de los ligandos y/o la geometría del entorno de coordinación del centro metálico, o de forma que la estructura se mueva de manera cooperativa mediante el deslizamiento de las subredes interpenetradas durante la adsorción. No obstante, hay que indicar que ambos efectos pueden ocurrir simultáneamente y complementarse.<sup>16</sup>



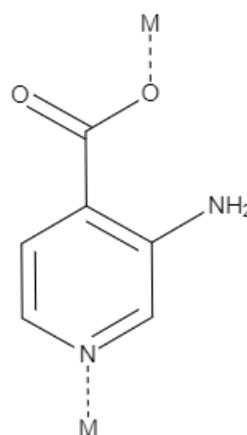
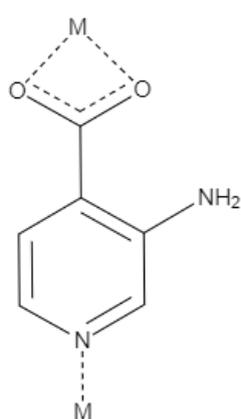
**Figura 3.** Posibles efectos dinámicos que pueden ocurrir en MOFs interpenetrados.<sup>16</sup>

El requisito principal que tienen los ligandos orgánicos a la hora de sintetizar polímeros de coordinación o MOFs reside en que sean polidentados. Esta característica es fundamental para que una molécula de ligando sea capaz de coordinarse a varios centros metálicos a la vez, extendiendo así la dimensionalidad de la estructura cristalina. En el presente trabajo se ha escogido una molécula de la familia de los ácidos nicotínicos como ligando, concretamente el ácido 3-isonicotínico o ácido 3-aminopiridin-4-carboxílico (3-Hisoani, ver Figura 4a). Este compuesto es un derivado de la piridina que posee un grupo amino (-NH<sub>2</sub>) en la posición 3 del anillo aromático y un grupo carboxílico

(-COOH) en la posición 4. Este hecho confiere al ligando la capacidad de coordinarse a iones metálicos por varios átomos dadores: principalmente el átomo de nitrógeno piridínico y los átomos de oxígeno del grupo carboxilato (asumiendo que la coordinación producirá la desprotonación). La disposición relativa de ambos permite la coordinación del ligando a, al menos, dos centros metálicos distintos separados entre sí. De hecho, una búsqueda del ligando en la base de datos CSD (Cambridge Structure Database)<sup>17</sup> confirma este hecho, al mostrar que el ligando puede actuar tanto como ligando di- o tritópico en función del ion metálico al que se une (Figura 4b). Por ello, el ácido 3-isonicotínico puede considerarse un buen ligando para construir polímeros de coordinación.



(a)



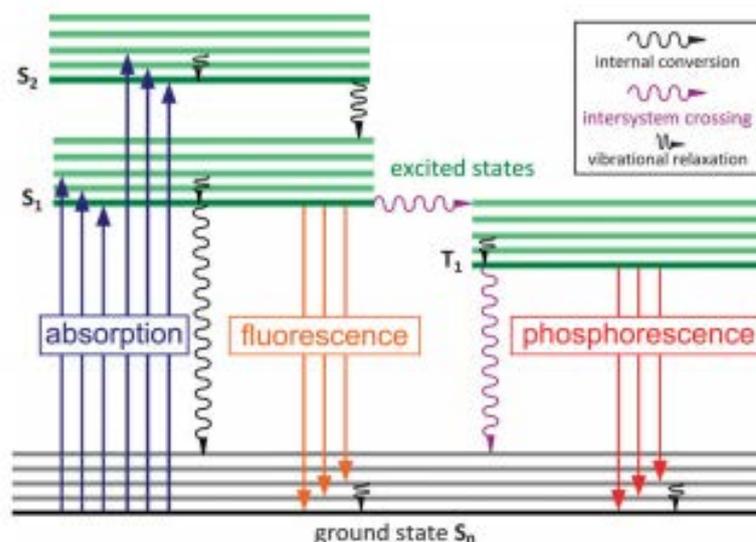
(b)

**Figura 4.** (a) Estructura molecular junto con el esquema de numeración empleado del ligando 3-Isoani y (b) modos de coordinación del ligando desprotonado 3-isoani.

## 2.1. Luminiscencia

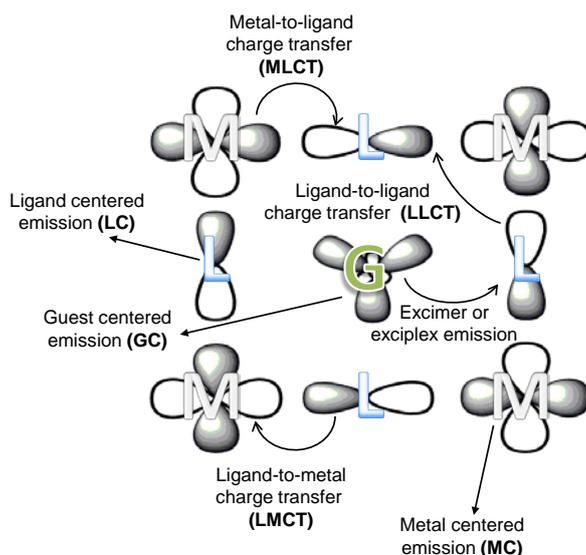
Una de las propiedades de mayor interés que pueden presentar los polímeros de coordinación es la luminiscencia, debido a la gran repercusión de estos materiales en áreas científicas que se encuentran en continuo desarrollo como la iluminación en estado sólido,<sup>18</sup> señalización de seguridad,<sup>19</sup> tintas antifalsificación,<sup>20</sup> puertas lógicas<sup>21</sup> o biomedicina entre otras. El fenómeno de la luminiscencia consiste en la emisión de luz tras la absorción de energía previa. Si la energía absorbida se trata de luz, el proceso de absorción y emisión pasa a denominarse fotoluminiscencia.<sup>22</sup>

La fotoluminiscencia puede presentarse de dos formas: fluorescencia y fosforescencia. La diferencia entre ambas radica en la multiplicidad de espín de los estados de energía que participan en el proceso de relajación. La fluorescencia ocurre cuando la relajación se produce entre estados energéticos con la misma multiplicidad de espín. En cambio, si la relajación se produce entre estados de energía con diferente multiplicidad de espín, ocurre el fenómeno de la fosforescencia. A nivel macroscópico podemos decir que la fluorescencia tiene un tiempo de vida media de varios nanosegundos, mientras que la fosforescencia puede alcanzar el rango de los segundos.<sup>23</sup>



**Figura 5.** Diagrama de Jablonski. La conversión interna y el cruce entre sistemas son procesos no radiativos.<sup>11</sup>

La presencia de iones metálicos y ligandos unidos en una estructura cristalina permite varias posibles situaciones de excitación/emisión que proporcionan no solo diferentes características intrínsecas (color, intensidad, tiempo de vida), sino también distintas respuestas a estímulos externos (presencia de otra molécula cercana).<sup>23</sup> Los procesos luminiscentes que se producen en los polímeros de coordinación surgen mediante uno o varios de los siguientes mecanismos de transferencia electrónica: luminiscencia centrada en los ligandos (LC), luminiscencia centrada en el metal (MC) y luminiscencia proveniente de transferencia de carga que puede ser: ligando-ligando (LLCT), metal-ligando (MLCT) o ligando-metal (LMCT).<sup>9,24</sup> Las emisiones LC y MC se caracterizan por conservar en gran medida la luminiscencia correspondiente a las especies libres. En cambio, las emisiones por transferencia de carga son provocadas por interacciones entre ligandos o entre ligandos y centros metálicos. Además de los mecanismos mencionados, la fotoluminiscencia en CPs también puede provenir de moléculas huésped alojadas dentro de la estructura. La interacción de estas moléculas con la red metal-orgánica puede darse en forma de emisión centrada en la molécula huésped (GC) o emisión vía excímero o exciplex.<sup>23</sup> Éstos últimos consisten en complejos excitados debido a interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre moléculas de ligando adyacentes con sistemas conjugados o entre ligandos y moléculas huésped, que habitualmente exhiben un espectro de emisión ancho sin rasgos característicos.<sup>24</sup>



**Figura 6.** Posibles orígenes de los procesos fotoluminiscentes en sistemas como los polímeros de coordinación.<sup>23</sup>

La elección de centros metálicos adecuados es importante para conseguir las propiedades y características deseadas. Desde el punto de vista estructural, los iones metálicos como el  $Zn^{2+}$  o  $Cd^{2+}$  poseen entornos de coordinación flexibles y son capaces de adaptarse a una gran variedad de geometrías gracias a la configuración  $d^{10}$  de estos iones, que provoca la ausencia de la restricción del campo ligando. Además, el hecho de poseer la capa de valencia completa proporciona a estos iones ventajas en cuanto a la fotoluminiscencia. Por un lado, la ausencia de posibles procesos de quenching derivados de transiciones d-d permite emisiones luminiscentes eficientes. Por otro lado, los polímeros de coordinación resultantes contienen estados excitados con naturaleza de luminiscencia LC y/o LMCT. Esta coexistencia puede conducir a emisiones luminiscentes de interés.<sup>25</sup>

La necesidad actual de desarrollar diodos emisores de luz orgánicos (OLED) ha propiciado el estudio de CPs con fosforescencia de larga duración (LLP) además de una intensa emisión fluorescente, debido a la capacidad de estos materiales de emitir luz de diferentes colores durante varios segundos. El proceso de la fosforescencia ocurre a través de una relajación electrónica prohibida por espín desde un estado triplete excitado ( $T_1$ ) hasta el estado singlete fundamental ( $S_0$ ). Este proceso no solo requiere de una población efectiva sino también de un buen aislamiento del estado excitado. Una característica común de los CPs que presentan LLP es la combinación de ligandos orgánicos apropiadamente diseñados que manifiestan una fosforescencia característica e iones metálicos con la capa de valencia completa, lo que minimiza la relajación no radiativa desde el estado triplete excitado. Se conoce que ligandos orgánicos que habitualmente combinan heteroátomos con pares de electrones libres (e.g. O, N y P) y grupos funcionales capaces de estabilizar la estructura cristalina mediante interacciones supramoleculares, mejoran la LLP por medio del acoplamiento espín-órbita (SOC) siguiendo las reglas de El-Sayed y también a través de la denominada fosforescencia inducida por cristal que protege los excitones de tipo triplete. El uso de iones metálicos de capa completa, como  $Zn(II)$  y  $Cd(II)$ , refuerza dicha protección. Se ha demostrado la capacidad de estos cationes para desencadenar la deseada LLP evitando los procesos de quenching mencionados previamente, favoreciendo el entrecruzamiento entre sistemas (ISC) que permite el intercambio entre los estados  $S_1$  y  $T_1$  por medio del efecto de átomo pesado. De hecho, la coordinación de ambos constituyentes para formar CPs promueve el fenómeno de LLP, puesto que adquieren rigidez vibracional y de esta manera se minimizan las pérdidas no radiativas.<sup>26</sup>

## 2.2. Detección luminiscente

En la actualidad se estima que alrededor del 20% de las enfermedades tienen como responsable la contaminación ambiental, problema causado en gran medida por el aumento de emisiones de gases contaminantes de origen antropogénico.<sup>27</sup> Estos gases contaminantes son principalmente aquellos que provocan el efecto invernadero ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NO}_x$ ). Además, los iones de metales tóxicos y compuestos orgánicos volátiles (VOCs), como disolventes orgánicos o derivados del benceno, procedentes en gran parte de procesos industriales, suponen un problema medioambiental en aire, suelos y medios acuosos.<sup>28</sup>

A pesar de que la captura de gases de efecto invernadero tenga un gran protagonismo en la investigación de MOFs, la detección rápida de especies tóxicas en el medioambiente es igualmente importante. Con el objetivo de detectar este tipo de compuestos en medios acuosos, los MOFs emergen como buenos candidatos debido a que poseen puntos específicos con una buena capacidad de interacción distribuidos por toda la superficie interna de la estructura además de poros que pueden adaptarse a los analitos. Este dinamismo es particularmente interesante ya que, si se produce una transformación entre dos o más estructuras por la inducción de moléculas huésped mediante solvatación o adsorción, se podrá conseguir una respuesta sensorial, siempre y cuando dicha transformación estructural vaya acompañada de un cambio en la luminiscencia del CP.<sup>26</sup> En concreto, esta situación puede ser especialmente ventajosa para los MOFs formados por redes interpenetradas, ya que su elevada flexibilidad puede protagonizar cambios más drásticos en la estructura cristalina y por tanto, mayores cambios en la señal luminiscente.

## 2.3. Objeto del trabajo

El objetivo del trabajo consiste en obtener nuevos polímeros de coordinación porosos capaces de adsorber moléculas contaminantes pequeñas tales como gases de efecto invernadero ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NO}_x$ ) y/o VOCs (disolventes orgánicos y derivados de benceno), y que además presenten fosforescencia (fenómeno LLP).

Con el fin de generar MOFs porosos que presenten una emisión luminiscente variable y susceptible a las moléculas que ocupen los poros del material, se empleará un



ligando aromático del tipo ácido nicotínico como el 3-Hisoani descrito anteriormente. Asimismo, para aumentar la eficiencia de las emisiones luminiscentes de los materiales sintetizados, se utilizarán iones metálicos con capa de valencia completa ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) debido a la ausencia de las transiciones d-d. El estudio de la fosforescencia en presencia/ausencia de las moléculas contaminantes determinará la viabilidad de los compuestos obtenidos como sensores moleculares.

## 3. EXPERIMENTAL

### 3.1. Síntesis de los compuestos de coordinación

Todos los compuestos descritos en este trabajo, agrupados en cuatro familias en base a su composición, han sido preparados a partir de la mezcla de la sal de nitrato del ion metálico correspondiente con el ligando en su forma ácida. La obtención de varios compuestos deriva de varios factores en la síntesis, como los disolventes empleados y las condiciones de reacción (temperatura, tiempo, etc.).

#### 3.1.1. Síntesis de los compuestos $\{[\text{Zn}(\text{3-isoani})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (1-Zn) y $\{[\text{Zn}(\text{3-isoani})_2] \cdot 2\text{DMF}\}_n$ (2-Zn)

Los compuestos **1-Zn** y **2-Zn** se obtuvieron de forma sucesiva (cristalizados de forma separada) a partir la misma disolución, en la que los reactivos iniciales en proporción 1:1 se disuelven en una mezcla de DMF, acetonitrilo y agua, simplemente variando el tiempo de reacción.

En primer lugar, se pesaron 0.0138 g (0.1 mmol) del ligando 3-Hisoani y 0.0291 g (0.1 mmol) de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , cada uno de los cuales se disolvió por separado en 5 mL de una mezcla de DMF/MeCN/ $\text{H}_2\text{O}$  en proporción volumétrica 2:2:1. Una vez disueltos, se añadió la disolución que contiene el metal sobre la disolución de ligando en un vial de vidrio de 20 mL y se sumergió la mezcla en un baño de ultrasonidos durante 20 segundos. Tras ello, la suspensión anaranjada formada se introdujo en el vial cerrado con tapa roscada en la estufa durante 5 horas a 100 °C. Al retirarlo de la estufa, se observó que se había formado un producto cristalino de color anaranjado claro que, al observarlo en la lupa, consiste en un agregado de monocristales con forma de agujas. Los cristales fueron filtrados y molidos hasta convertirlos en polvo policristalino para confirmar, mediante la medida de un difractograma de rayos X en polvo, que correspondían al compuesto **1-Zn**.

Para obtener el compuesto **2-Zn** se siguió el mismo procedimiento, salvo que la suspensión anaranjada se dejó en la estufa durante 24 horas a 100 °C. Al retirarlo de la estufa, se obtuvieron monocristales anaranjados con hábito poliédrico, los cuales fueron filtrados y lavados. Se seleccionó uno de los cristales para resolver su estructura

mediante difracción de rayos X, si bien el resto de la muestra fue molido para realizar el difractograma de rayos X en polvo.

Cabe destacar que durante este proceso de síntesis se ha observado que, tras la cristalización del compuesto **1-Zn**, dichos cristales parecen ser redissueltos para recristalizar, al cabo de más horas a la temperatura de reacción, en forma de monocristales del compuesto **2-Zn**. Este hecho concuerda bien con la naturaleza de los compuestos (de tipo MOF) y de las moléculas de disolvente contenidas en cada compuesto (moléculas de agua en **1-Zn** y moléculas de DMF en **2-Zn**), de manera que a medida que el agua proveniente de los reactivos se va evaporando de la disolución (dado que los viales se mantiene a 100 °C y no son herméticos), las moléculas de agua del compuesto **1-Zn** se pierden y la estructura se ve obligada a recristalizar con moléculas de DMF, dando lugar al compuesto **2-Zn**.

### 3.1.2. Síntesis de los compuestos $\{[M(3\text{-isoani})_2(\text{MeOH})]\cdot\text{DMF}\}_n$ [M = Zn (3-Zn), Cd (3-Cd)]

Para sintetizar los compuestos **3-Zn** y **3-Cd** se siguieron dos vías diferentes. En ambas se hicieron reaccionar los reactivos iniciales en proporción estequiométrica (1:2) y utilizando como disolvente una mezcla de DMF y metanol.

En la primera vía de síntesis, se preparó una disolución con 0.0276 g (0.2 mmol) del ligando 3-Hisoani en 5 mL de DMF, que se introdujo en un baño de ultrasonidos durante 1 minuto. La suspensión anaranjada se calentó en una placa calefactora con agitación constante hasta obtener una disolución anaranjada. De manera paralela, 0.1 mmoles del nitrato correspondiente (0.0291 g de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  o 0.0308 g de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) se disolvieron en 5 mL de metanol. En un tubo de ensayo, se vertió primero la disolución de ligando, después se añadieron lentamente 5 ml de DMF y finalmente se agregó lentamente también la disolución metanólica del metal correspondiente. De esta manera se formaron tres fases diferenciadas que difundieron muy lentamente. Al cabo de tres semanas se observó el crecimiento de monocristales de color amarillo pálido, en ambos casos con hábitos cristalinos poliédricos (semejantes entre ellos). A los cristales obtenidos a partir de la sal de cadmio se les realizó la difracción de rayos X en monocristal para resolver su estructura.

La segunda vía de síntesis solamente ha podido ser comprobada para el compuesto **3-Cd**. En ella se pesaron 0.0829 g (0.6 mmol) del ligando 3-Hisoani en un vial de vidrio, a los que se añadieron 3 ml de DMF. La mezcla se sumergió en un baño de ultrasonidos durante medio minuto y se calentó en una placa calefactora con agitación constante durante varios minutos. A la suspensión naranja formada se le añadieron 3 ml de metanol. A continuación, se añadió gota a gota 6 mL de una disolución metanólica de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.3 mmol, 0.0924 g) y la mezcla se dejó en agitación durante 10 minutos. Al transcurrir dicho tiempo, se apreció una suspensión de color anaranjado que se filtró por gravedad. El difractograma de rayos X en polvo realizado al precipitado confirmó que el sólido policristalino correspondía al compuesto **3-Cd**.

### 3.1.3. Síntesis del compuesto $\{[\text{Zn}(\text{3-isoani})_2] \cdot \text{DMF}\}_n$ (4-Zn)

El compuesto **4-Zn** también se obtuvo mezclando los reactivos en proporción estequiométrica 1:2 y empleando como disolventes DMF y metanol. Se siguió el segundo procedimiento descrito para el compuesto **3-Cd** pero empleando 0.2 mmoles (0.0276 g) del ligando 3-Hisoani disueltos en 4 ml de DMF y 0.1 mmoles (0.0291 g) de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  disueltos en 4 mL de metanol. La mezcla se mantuvo en agitación durante 5 minutos, lo que dio lugar a una suspensión anaranjada. Dicha suspensión se dejó en reposo hasta el día siguiente y se introdujo en la estufa a 100 °C durante un día. Al concluir dicho tiempo, se retiró el vial y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se observó la aparición de un precipitado amarillo que se filtró por gravedad. El difractograma de rayos X en polvo realizado sobre el precipitado confirmó que se trataba del compuesto **4-Zn**.

## 3.2. Técnicas experimentales

Las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de los compuestos obtenidos fueron las siguientes

### 3.2.1. Análisis elemental

Se realizó la determinación porcentual de carbono, hidrógeno y nitrógeno en los compuestos **1-Zn**, **2-Zn**, **3-Cd** y **4-Zn** en un microanalizador Fisons-Carlo Erba (modelo EA 1108) del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

### 3.2.2. Espectroscopía infrarroja (IR)

Los espectros de infrarrojo se realizaron con un espectrómetro Nicolet FT-IR 6700. Se registraron en la región comprendida entre 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$  sobre pastillas formadas a partir de la mezcla de los compuestos con KBr.

### 3.2.3. Análisis térmico

El análisis termogravimétrico (TG y ATD) se ha llevado a cabo en una termobalanza Mettler Toledo TGA 2. Las medidas se realizaron en atmósfera de aire sintético (79%  $\text{N}_2$  / 21%  $\text{O}_2$ ) con un flujo de aire de 15  $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , en el intervalo de temperaturas 25-800  $^\circ\text{C}$  con una rampa de calentamiento de 5  $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

### 3.2.4. Difracción de Rayos X en monocristal

La toma de datos de difracción de rayos X sobre monocristales de los compuestos **2-Zn** y **3-Cd** se realizó a baja temperatura (100 K) mediante un difractómetro Bruker Smart CCD y empleando radiación de molibdeno ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) en el compuesto **2-Zn** y mediante un difractómetro Supernova de Agilent con radiación de cobre ( $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ) en el compuesto **3-Cd**.

### 3.2.5. Difracción de Rayos X sobre muestra policristalina

La difracción de rayos X sobre muestra policristalina se llevó a cabo en un difractómetro Philips X'PERT utilizando radiación de cobre ( $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ) en el rango

de  $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$  con un incremento progresivo de  $0.02^\circ$  y 2.5 segundos de tiempo de adquisición a  $25^\circ\text{C}$ .

La comparación de los perfiles de difracción se realizó mediante el programa FULLPROF<sup>29</sup> realizando un ajuste de perfil completo en base al grupo espacial y parámetros de celda encontrados mediante la resolución estructural de los compuestos **1-4**.

### 3.2.6. Medidas de luminiscencia

Los espectros de excitación y emisión se midieron a temperatura ambiente empleando muestras policristalinas en un espectrómetro modelo Varian Cary-Eclipse equipado con una lámpara de descarga de Xenon, un monocromador Czerny–Turner y un tubo fotomultiplicador R-928. Cabe destacar que los espectros de emisión realizados con iluminación continua (luminiscencia) se realizaron primeramente con diferentes voltajes en el fotomultiplicador (500–650 V) para obtener buenos datos, si bien posteriormente se repitieron con un mismo montaje experimental y mismo voltaje (500 V) con objeto de obtener datos comparativos. Los espectros de fosforescencia (con iluminación pulsada), se llevaron a cabo empleando el máximo voltaje (800 V) en el fotomultiplicador.

Las imágenes de micro-fotoluminiscencia de las muestras monocristalinas y policristalinas a temperatura ambiente se tomaron con un microscopio óptico Olympus equipado con una lámpara de mercurio.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Siguiendo los procedimientos de síntesis descritos (ver apartado 3.1), se han obtenido en total cinco compuestos diferentes: **1-Zn**, **2-Zn**, **3-Zn**, **3-Cd** y **4-Zn**. Todos los compuestos menos el **3-Zn** han sido obtenidos como muestra policristalina. A su vez, se han conseguido los compuestos **2-Zn**, **3-Zn** y **3-Cd** en forma de monocristal. En la tabla 1 se indican el nombre, la fórmula y apariencia de los compuestos sintetizados.

**Tabla 1.** Datos de los compuestos sintetizados.

Nombre	Apariencia	Compuesto	Fórmula
<b>1-Zn</b>	Policristal	$\{[\text{Zn}(\text{3-isoani})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_5\text{Zn}$
<b>2-Zn</b>	Monocristal y policristal	$\{[\text{Zn}(\text{3-isoani})_2] \cdot 2\text{DMF}\}_n$	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_6\text{Zn}$
<b>3-Zn</b>	Monocristal	$\{[\text{Zn}(\text{3-isoani})_2(\text{MeOH})] \cdot \text{DMF}\}_n$	$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_6\text{Zn}$
<b>3-Cd</b>	Monocristal y policristal	$\{[\text{Cd}(\text{3-isoani})_2(\text{MeOH})] \cdot \text{DMF}\}_n$	$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_6\text{Cd}$
<b>4-Zn</b>	Policristal	$\{[\text{Zn}(\text{3-isoani})_2] \cdot \text{DMF}\}_n$	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_5\text{Zn}$

Los monocristales de los compuestos **2-Zn** y **3-Cd** se han utilizado para resolver su estructura mediante difracción de rayos X. Sin embargo, al monocristal **3-Zn** no se le ha realizado dicha técnica debido a la baja calidad del monocristal. Su estructura se ha conocido ya que se trata de un compuesto isoestructural al **3-Cd**.

En el caso de los compuestos que solo se han obtenido de manera policristalina, su estructura ha sido hallada de otras formas. La resolución estructural del compuesto **1-Zn** ha sido tomada de una publicación<sup>30</sup>, mientras que para el compuesto **4-Zn** se ha empleado la resolución estructural de un compuesto isoestructural de cobalto y 3-isoani sintetizado en el propio grupo de investigación.

## 4.1. Análisis elemental

Con el fin de determinar la pureza de las muestras obtenidas, se les realizó un análisis elemental. Los datos obtenidos se muestran en la tabla 2. Se ha observado que al dejar el compuesto **2-Zn** expuesto al ambiente, debido a la naturaleza porosa del compuesto, éste es capaz de adsorber moléculas de agua ambientales. Por ello, el análisis elemental del compuesto **2-Zn** varía dependiendo de la inmediatez con la que se realiza la técnica de análisis. El compuesto **2-Zn** hidratado se indica como **2-Zn\***.

**Tabla 2.** Datos del análisis elemental de los compuestos obtenidos.

Compuesto	Fórmula	Peso molecular (g·mol <sup>-1</sup> )	Análisis elemental		
			%C exp/teo	%H exp/teo	%N exp/teo
<b>1-Zn</b>	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Zn	339.61	40.53/40.30	3.21/3.38	15.79/15.67
<b>2-Zn</b>	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Zn	485.80	44.43/44.50	5.08/4.98	17.22/17.30
<b>2-Zn*</b>	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub> Zn	503.83	43.33/42.91	5.11/5.20	16.82/16.68
<b>3-Cd</b>	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Cd	491.78	39.03/39.08	4.18/4.30	14.35/14.24
<b>4-Zn</b>	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>5</sub> Zn	412.70	43.78/43.65	4.04/4.15	16.85/16.97

Tal y como se puede observar, los datos experimentales concuerdan con los datos teóricos. Por lo tanto, podemos afirmar que los complejos sintetizado están bastante/muy puros.

## 4.2. Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja ha resultado ser una técnica muy útil para la caracterización inicial, ya que permite observar si el compuesto sintetizado contiene el ligando de interés. En la figura 7 se pueden apreciar los espectros IR obtenidos de los compuestos sintetizados (**1-Zn**, **2-Zn**, **3-Cd** y **4-Zn**). A pesar de ser compuestos con

distintos entornos de coordinación y estructuralmente diferentes, todos presentan un espectro IR similar.

Se pueden observar dos fuertes vibraciones entre 3450 y 3250  $\text{cm}^{-1}$  debidas a vibraciones simétricas y antisimétricas del grupo amino exocíclico. Entre 3100 y 3000  $\text{cm}^{-1}$  se aprecian varias señales correspondientes a vibraciones C-H del anillo de piridina del ligando que aparecen como hombros o bandas muy débiles. Las intensas bandas que aparecen en la región 1680-1450  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones antisimétricas del grupo carboxilato, vibraciones del grupo carbonilo y de los enlaces C-C y C-N del anillo aromático, mientras que las vibraciones simétricas del grupo carboxilato aparecen en torno a 1400  $\text{cm}^{-1}$ . En la región de la huella dactilar del espectro, las bandas que se observan se pueden asignar fundamentalmente a las distorsiones originadas en el anillo aromático y el grupo carboxilato del ligando. Además, varias bandas del espectro del 3-Hisoani pueden ser asignadas a vibraciones que involucran al enlace O-H del grupo ácido carboxílico.

Con el fin de asignar las bandas observadas a vibraciones concretas, se ha hecho uso de un trabajo<sup>31</sup> en el que se indican los modos de vibración de un isómero posicional del 3-Hisoani, el ácido 2-aminonicotínico. La siguiente tabla (tabla 3) muestra las principales vibraciones tanto del ligando como de los compuestos obtenidos y sus modos de vibración.

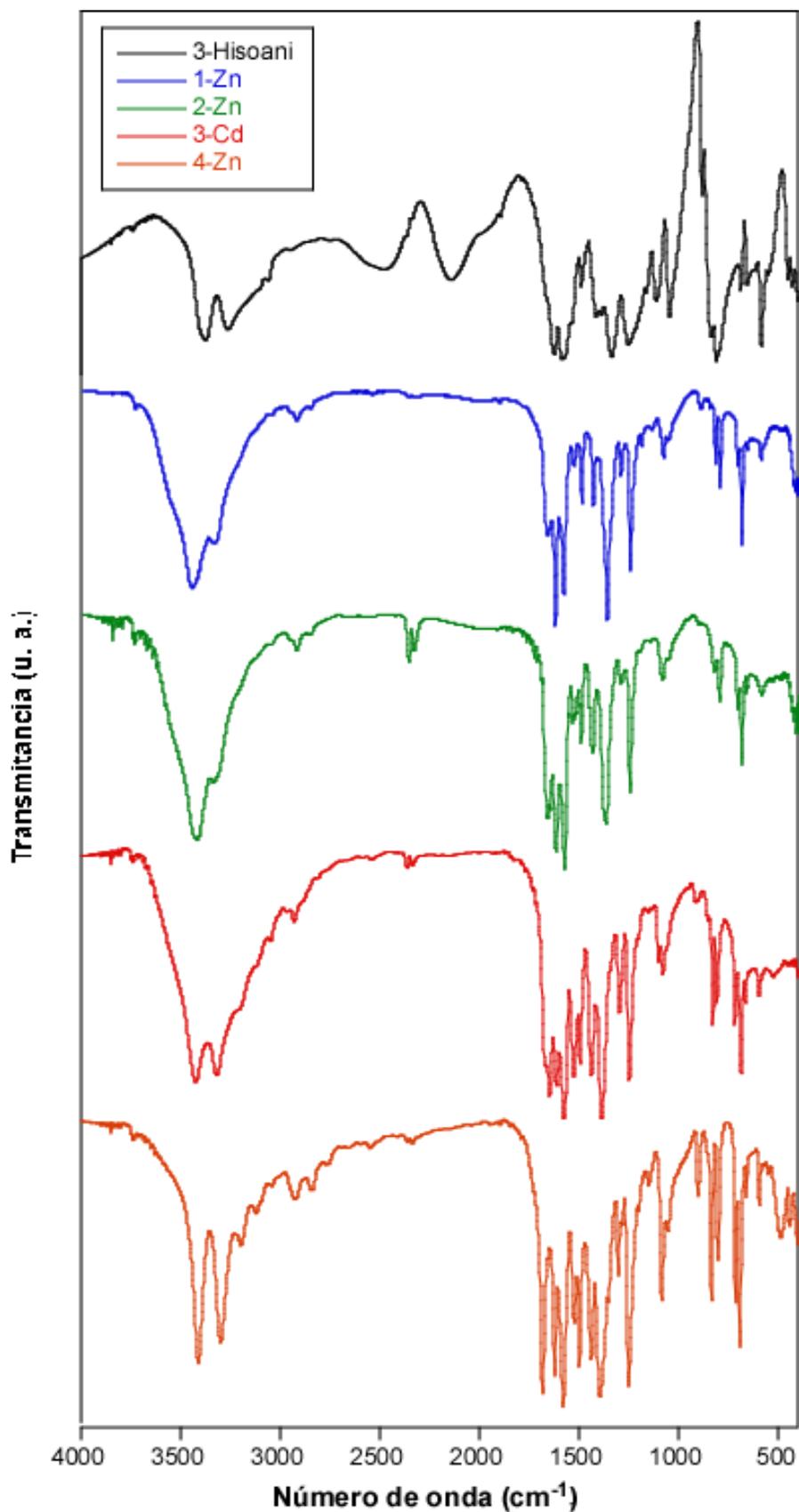


Figura 7. Espectros IR del ligando libre 3-Hisoani y los compuestos estudiados.

**Tabla 3.** Principales bandas de IR del ligando y de los compuestos obtenidos.

3-Hisoani (cm <sup>-1</sup> )	1-Zn (cm <sup>-1</sup> )	2-Zn (cm <sup>-1</sup> )	3-Cd (cm <sup>-1</sup> )	4-Zn (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3375 (f)	3444 (mf)	3427 (mf)	3430 (f)	3420 (f)	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$
3260 (m)	3344 (m)	3338 (m)	3320 (f)	3310 (f)	$\nu_s(\text{NH}_2)$
3057 (d)	3044 (d)	3050 (d)	3060 (h)	3120 (d)	$\nu(\text{C-H})$
1625 (f)	1666 (m)	1675 (m)	1666 (h)	1680 (mf)	$\nu(\text{C=O})$
-	1627 (mf)	1626 (d)	1648 (f)	1622 (f)	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$
1580 (mf)	1586 (f)	1577 (mf)	1573 (mf)	1573 (mf)	$\nu(\text{C=C})_{ar}$
1540 (h)	1529 (d)	1528 (d)	1524 (f)	1524 (m)	
1492 (d)	1497 (m)	1497 (m)	1493 (m)	1497 (f)	$\nu(\text{C-NH}_2)$
-	1435 (m)	1440 (m)	1435 (f)	1431 (f)	$\nu_s(\text{COO}^-)$
1411 (d)	-	-	-	-	$\beta(\text{O-H})$
1387 (d)	1368 (mf)	1373 (f)	1382 (mf)	1395 (mf)	$\nu(\text{C-C})$
1339 (mf)	-	-	-	-	$\nu(\text{C-OH})$
1254 (f)	1253 (f)	1253 (m)	1248 (f)	1257 (mf)	$\beta_{as}(\text{NH}_2)$
1165 (d)	1191 (d)	1200 (d)	1200 (h)	1197 (d)	$\beta(\text{C-H})$
883 (d)	893 (d)	902 (d)	911 (d)	902 (d)	$\gamma(\text{C-H})$
835 (f)	822 (d)	826 (d)	831 (m)	835 (m)	
800 (mf)	800 (m)	800 (d)	800 (m)	800 (m)	$\beta(\text{C=O})$
649 (m)	684 (m)	688 (m)	684 (f)	688 (f)	$\gamma(\text{C=O})$
617 (d)	-	-	-	-	$\gamma(\text{O-H})$
581 (mf)	591 (d)	586 (d)	595 (m)	591 (d)	$\gamma_s(\text{NH}_2)$
408 (m)	-	-	-	-	$\beta(\text{C-OH})$

Códigos:  $\nu$ : vibración;  $\beta$ : deformación en el plano;  $\gamma$ : deformación fuera del plano; s: simétrica; as: antisimétrica; mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil.

De manera general, las bandas de vibración del ligando coinciden con las de los compuestos obtenidos. Sin embargo, como consecuencia de la coordinación al centro metálico, se observan algunos desplazamientos. Esto se observa en las bandas asociadas a las vibraciones del enlace C=O del grupo carboxilato. Tanto la vibración simétrica como antisimétrica correspondiente al grupo amino sufre un desplazamiento hacia números de onda mayores. No obstante, este desplazamiento no es debido a la coordinación del ligando al centro metálicos, sino que se debe a los enlaces de hidrógeno intramoleculares que se producen entre los grupos amino y carboxilato en la estructura de todos los compuestos.

### 4.3. Análisis cristalográfico

Se ha realizado la técnica de difracción de rayos X en monocristal sobre los compuestos **2-Zn** y **3-Cd** para determinar su estructura cristalina. A partir de estas medidas se obtuvieron los datos sobre los parámetros cristalográficos y de difracción de los compuestos empleados para refinar la estructura cristalina (tabla 4). Debido a que no se han conseguido monocristales de suficiente calidad de los compuestos **1-Zn** y **4-Zn**, no se ha podido emplear esta técnica para determinar su estructura cristalina.

**Tabla 4.** Datos cristalográficos y de refinamiento para los compuestos **2-Zn** y **3-Cd**.

	<b>2-Zn</b>	<b>3-Cd</b>
Fórmula empírica	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Zn	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> CdN <sub>5</sub> O <sub>6</sub>
M (g·mol <sup>-1</sup> )	485.80	491.78
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	P2 <sub>1</sub> /c
a (Å)	14.761(2)	12.6031(4)
b (Å)	14.836(2)	15.9889(3)
c (Å)	9.818(1)	19.2477(5)
α (°)	90	90
β (°)	90	89.993(3)
γ (°)	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2150.2(4)	3878.6(2)
Z	4	4
D <sub>x</sub> (g·cm <sup>-3</sup> )	1.501	1.684
Temperatura (K)	100(2)	100(2)
Color	Incoloro	Incoloro
Intervalo de θ (°)	2.488-28.752	3.507-74.167
Refl. med. / indep.	50079 / 5560	32693 / 7816
R interno	0.1205	0.0537
Refl. obs. [I ≥ 2(I)]	4333	7092
R / Rw	0.0470 / 0.0927	0.0618 / 0.1606
R / Rw (todas)	0.0741 / 0.1017	0.0683 / 0.1666
Bondad del ajuste (S)	1.018	1.080
Parámetros	291	462
Máximo / medio	0.001/0.000	0.001/0.000
Esquema de pesado	a = 0.0378 / b = 2.4453	a = 0.0793 / b = 19.7218
Máx. / mín. (e·Å <sup>-3</sup> )	0.398 / -0.502	1.674 / -1.392
λ (Å)	0.71073	1.54184

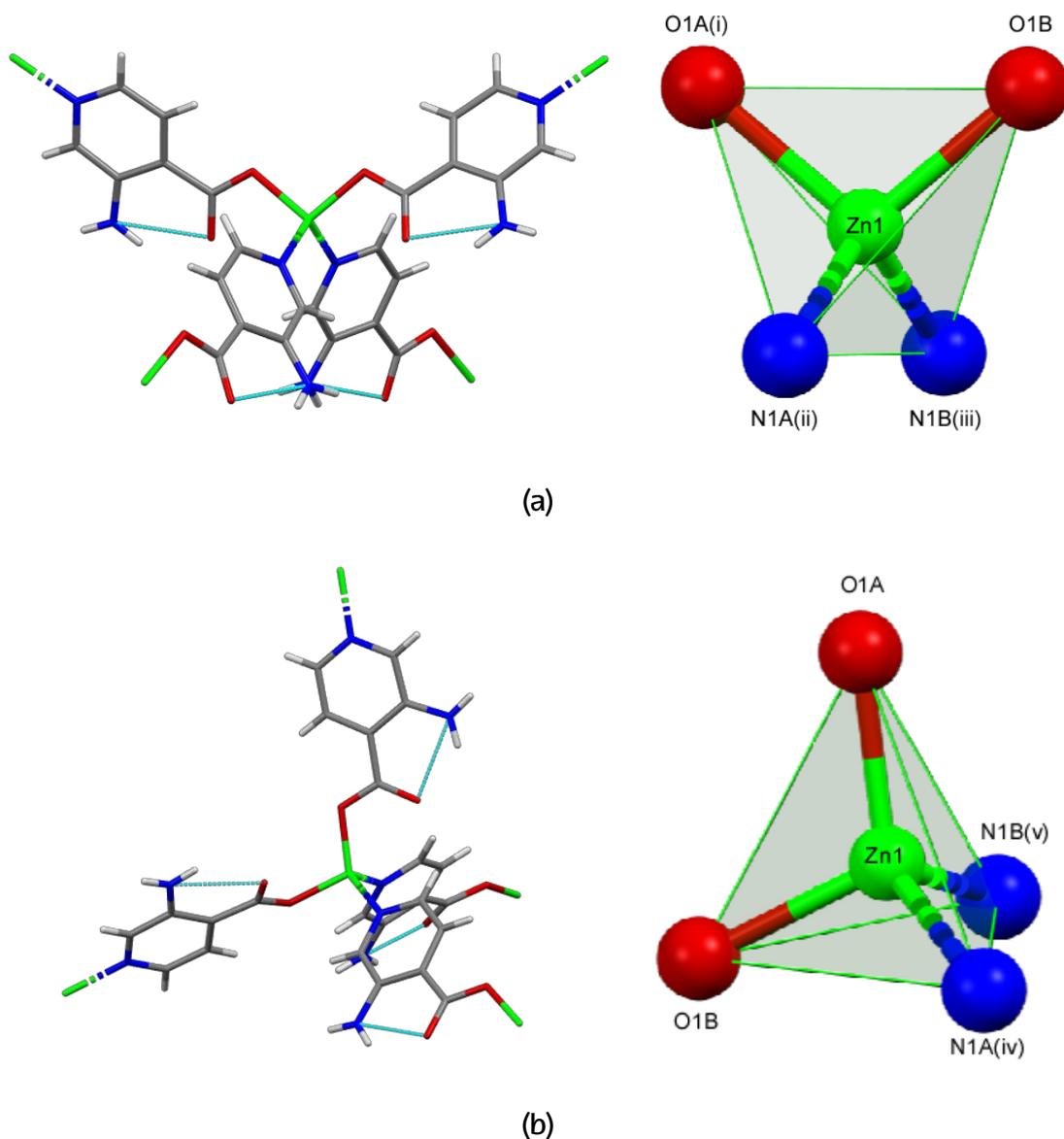
Las estructuras cristalinas se han resuelto utilizando el programa SIR97 y se han refinado mediante mínimos cuadrados, incluyendo todas las reflexiones y utilizando parámetros de desplazamiento anisotrópicos para describir los elipsoides térmicos mediante el paquete cristalográfico WINGX. Los átomos de hidrógeno pertenecientes al ligando 3-isoani se localizaron en el mapa de diferencia de Fourier y se incluyeron como contribuciones fijas y con parámetros de desplazamiento térmico isotrópicos 1.2 veces los de sus átomos no-hidrógenos a los que están unidos. Cabe destacar que en el compuesto **2-Zn**, algunas moléculas de DMF se encuentran desordenadas entre dos disposiciones equivalentes, hecho que no ha permitido posicionar sus átomos de hidrógeno. Por otro lado, hay que mencionar también que el compuesto **3-Cd** cristaliza en forma de cristales maclados, lo que, aun habiendo sido convenientemente tratada durante la reducción de los datos, genera mayores incertidumbres en la mayoría de los datos estructurales estimados del refinamiento (distancias y ángulos de enlace) así como ciertas distorsiones en las geometrías de las moléculas.

## 4.4. Descripción estructural

### 4.4.1. Compuestos $\{[\text{Zn}(\text{3isoani})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1-Zn**) y $\{[\text{Zn}(\text{3isoani})_2] \cdot 2\text{DMF}\}_n$ (**2-Zn**)

La descripción estructural de los compuestos **1-Zn** y **2-Zn** se ha realizado de forma conjunta con objeto de realizar una comparación más detallada de sus estructuras (las cuales comparten el mismo motivo estructural) y debido a que se produce la transformación **1-Zn**  $\rightarrow$  **2-Zn** durante la síntesis (recordar que ambos compuestos se obtienen bajo condiciones similares tal como se ha detallado anteriormente en el apartado 3.1.1). A pesar de la estrecha similitud entre las unidades de construcción que componen ambos MOFs, cabe destacar que su esqueleto tridimensional difiere de forma sustancial tal y como se detalla a continuación. El centro metálico de los compuestos **1-Zn** y **2-Zn** se coordina a cuatro moléculas de ligando 3-isoani, lo que genera la unidad de construcción (Figura 8). En esta unidad dos de los ligandos se encuentran coordinados mediante el átomo de nitrógeno del anillo de piridina y los otros dos por uno de los oxígenos del carboxilato, dando lugar a un entorno de coordinación tetraédrico distorsionado. No obstante, existe una diferencia sustancial entre ambos compuestos relativa a la simetría, ya que el compuesto **1-Zn** cristaliza en

el grupo espacial hexagonal  $P6_2$  mientras que el **2-Zn** lo hace en sistema ortorrómbico con el grupo espacial  $P2_12_12$ . Este hecho genera mayor multiplicidad cristalográfica en **1-Zn**, donde la unidad asimétrica se compone únicamente por un átomo de zinc(II) (que ocupa una posición especial) y un único ligando 3-isoani además de la molécula de agua de cristalización, si bien la unidad asimétrica en **2-Zn** es exactamente el doble (un átomo de zinc(II) y dos ligandos 3-isoani además de las moléculas de DMF cristalizadas en los huecos del esqueleto tridimensional).



**Figura 8.** Fragmentos y poliedros de coordinación de las estructuras cristalinas de los compuestos: (a) **1-Zn** y (b) **2-Zn**.

Probablemente debido a la menor simetría del compuesto **2-Zn**, la coordinación de los ligandos está menos restringida y genera un entorno  $N_2O_2$  menos distorsionado con respecto a un tetraedro ( $S_T$  es 0.473 para **2-Zn** vs 1.068 para **1-Zn**) tal como indican las medidas continuas de forma (CShMs) realizadas mediante el programa SHAPE.<sup>32</sup> Esta diferencia es debida a las variaciones entre los ángulos de los átomos coordinados de los compuestos **1-Zn** y **2-Zn** en la esfera de coordinación (tablas 5 y 6). A continuación se muestran las distancias y ángulos de coordinación de ambos compuestos:

**Tabla 5.** Distancias de enlace (Å) dentro de la esfera de coordinación.

1-Zn			
Zn1-O1A(i)	1.9587(19)	Zn1-O1B	1.9587(19)
Zn1-N1A(ii)	2.032(2)	Zn1-N1B(iii)	2.032(2)
2-Zn			
Zn1-O1A	1.945(3)	Zn1-O1B	1.967(3)
Zn1-N1A(iv)	2.018(4)	Zn1-N1B(v)	2.049(3)

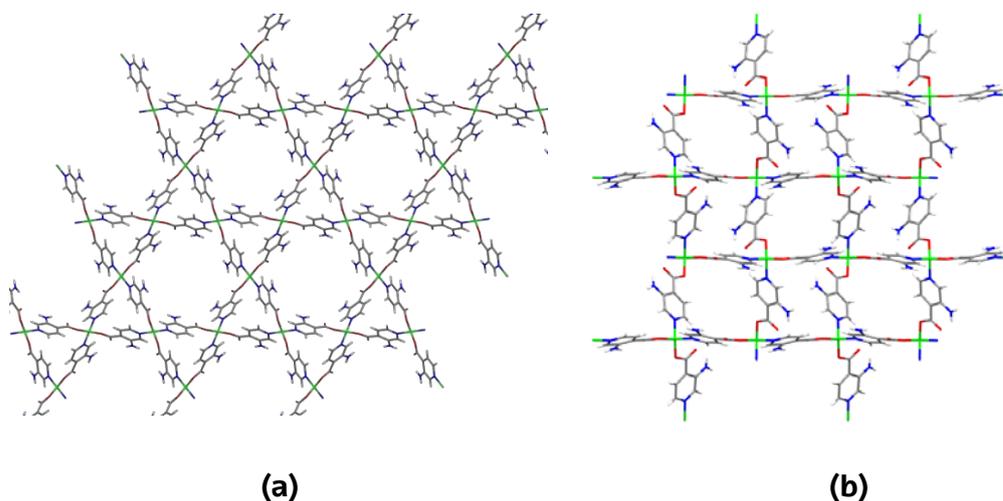
Simetrías: (i)  $-x+1, -y+1, z$ ; (ii)  $-y+1, x-y+1, z+2/3$ ; (iii)  $y, -x+y, z+2/3$ ; (iv)  $-x+3/2, y+1/2, -z+1$ ; (v)  $x+1/2, -y+3/2, -z+2$ .

**Tabla 6.** Ángulos de enlace (°) dentro de la esfera de coordinación.

1-Zn			
O1A-Zn1-O1B	100.10(12)	O1A-Zn1-N1B	103.33(8)
O1A-Zn1-N1A	120.06(9)	O1B-Zn1-N1B	120.06(9)
O1B-Zn1-N1A	103.33(8)	N1A-Zn1-N1B	110.56(13)
2-Zn			
O1A-Zn1-O1B	111.18(16)	O1A-Zn1-N1B	108.71(16)
O1A-Zn1-N1A	121.55(13)	O1B-Zn1-N1B	97.87(11)
O1B-Zn1-N1A	107.36(16)	N1A-Zn1-N1B	107.55(17)

El ligando 3-isoani actúa como ligando bidentado, puesto que es capaz de coordinarse tanto por el átomo de nitrógeno del anillo de piridina (N1) como por uno de los átomos de oxígeno (O1) del grupo carboxilato. Cabe destacar que la disposición

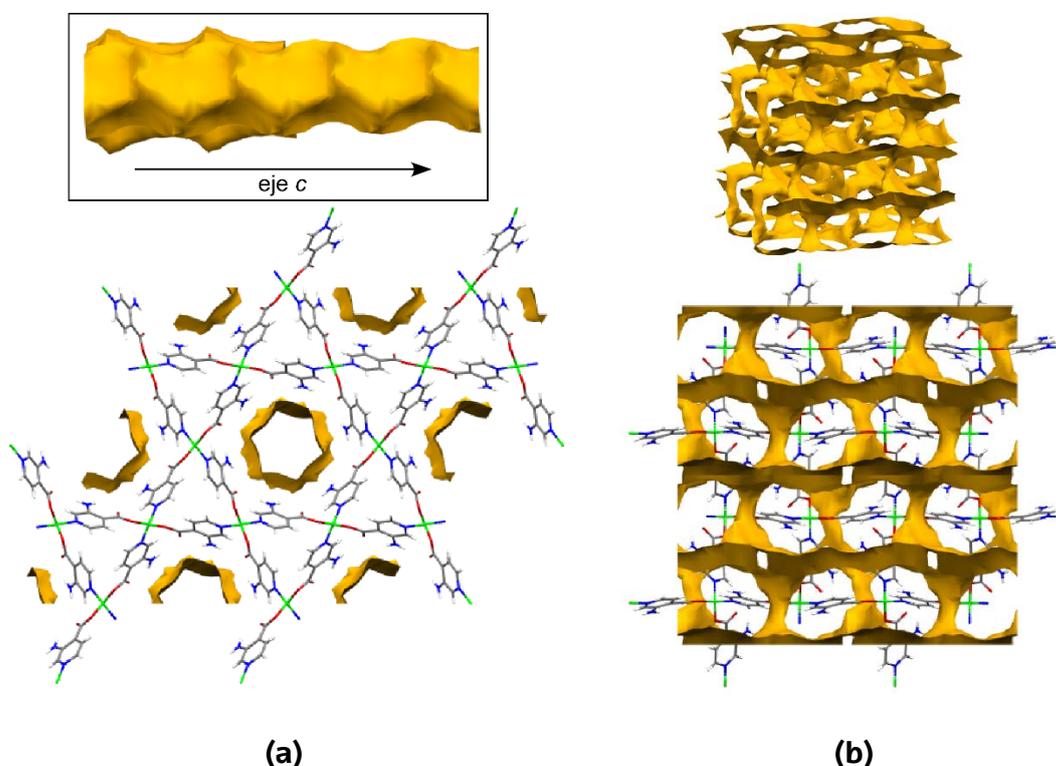
relativa entre el grupo amino exocíclico y el grupo carboxilato permite que se establezcan enlaces de hidrógeno intramoleculares N-H...O con el átomo de oxígeno no coordinado. Este fenómeno limita la rotación del grupo carboxilato con respecto del anillo aromático de 11.18° y 6.07-13.14° en los compuestos **1-Zn** y **2-Zn**. En consecuencia, este ligando actúa como puente entre dos centros metálicos. Esta unión entre los centros metálicos a través de los ligandos provoca que la distancia entre los centros metálicos sea similar para ambos compuestos (de ca. 8.8 Å en **1-Zn** y ca. 8.9 Å en **2-Zn**). Sin embargo, las diferencias mencionadas en los entornos de coordinación de ambos compuestos generan que las geometrías de las unidades de construcción sean significativamente diferentes, ya que los ángulos entre los átomos de zinc(II) puenteados en el interior de la unidad son mucho más regulares para el compuesto **2-Zn** (los ángulos Zn...Zn...Zn varían en el intervalo 102.2–113.4°) frente al compuesto **1-Zn** (en el intervalo 81.2–128.0°). En consecuencia, la unión entre dichas unidades da lugar a redes metal-orgánicas 3D que, aun mostrando la misma conectividad metal-ligando, pertenecen a una topología diferente. En concreto, bajo la consideración de que los centros metálicos corresponden a los nodos de la red y que los ligandos actúan como conectores lineales, el esqueleto del compuesto **1-Zn** puede ser descrito como una red tipo cuarzo (topología **qtz**) y grupo puntual (6<sup>4</sup>·8<sup>2</sup>), mientras que la red es de tipo diamante (topología **dia**, grupo puntual (6<sup>6</sup>)) para el compuesto **2-Zn** (Figura 9).



**Figura 9.** Vista de la estructura tridimensional metal-orgánica de los compuestos **(a) 1-Zn** y **(a) 2-Zn** a lo largo del eje cristalográfico *c*.

En ambos compuestos, el esqueleto tridimensional neutro deja huecos tan grandes que permiten la co-cristalización de una segunda red metal-orgánica equivalente, de manera que la estructura consta de dos redes interpenetradas. A pesar

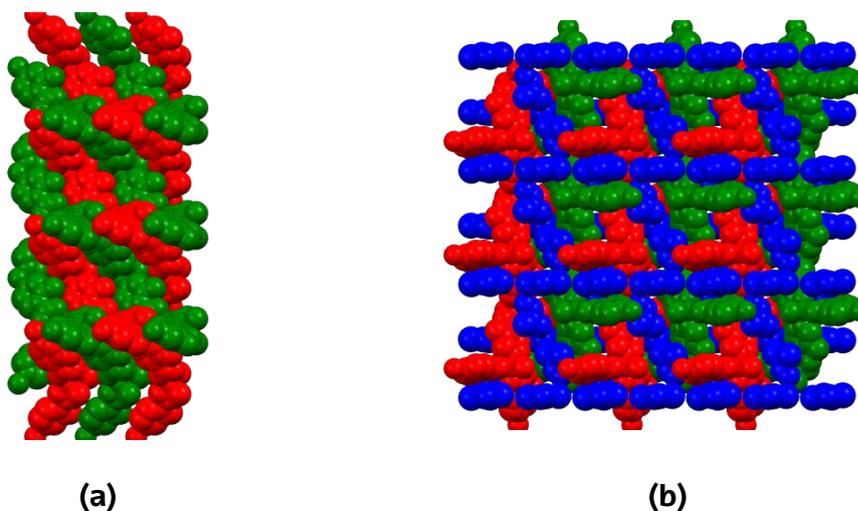
de la interpenetración, ambas estructuras mantienen poros relativamente grandes que corresponden al 32.1 y 49.0% del volumen de la celda unidad, para **1-Zn** y **2-Zn** respectivamente. En el compuesto **1-Zn** se observan canales unidimensionales a lo largo del eje cristalográfico *c* de dos formas diferentes: canales hexagonales y canales triangulares regulares. Los primeros tienen una forma relativamente cilíndrica con un diámetro de ca. 7.7 Å, si bien los canales triangulares poseen una sección demasiado pequeña como para contener moléculas de disolvente. En el compuesto **2-Zn**, en cambio, el mayor volumen accesible en la estructura da lugar a una red de poros interconectados que se extiende a lo largo de las tres dimensiones del MOF.



**Figura 10.** Vista de la estructura tridimensional metal-orgánica de los compuestos (a) **1-Zn** y (b) **2-Zn** a lo largo del eje cristalográfico *c* mostrando las redes de poros.

Los poros de los MOFs están ocupados por moléculas de H<sub>2</sub>O y de DMF, respectivamente para **1-Zn** y **2-Zn**. El elevado desorden estructural presente en **1-Zn** no ha permitido localizar las moléculas de disolvente, impidiendo por tanto el análisis de sus interacciones con el esqueleto metal-orgánico. Para el compuesto **2-Zn**, en cambio, las moléculas de DMF (algunas de ellas desordenadas entre dos disposiciones

diferentes) se encuentran formando enlaces de hidrógeno intermoleculares del tipo  $N_{\text{amino}}-H \cdots O_{\text{DMF}}$  al interactuar con los grupos amino exocíclicos de los ligandos 3-isoani del MOF. Las diferencias encontradas en la topología de los compuestos **1-Zn** y **2-Zn** unidas a las distintas moléculas de disolvente atrapadas en los poros de los MOFs sugieren que, si bien ambos compuestos pueden corresponder al producto cinético y termodinámico de la síntesis, las moléculas de disolvente sean capaces de provocar las variaciones entre los dos compuestos pudiendo incluso llegar a dirigir el crecimiento de una u otra estructura.

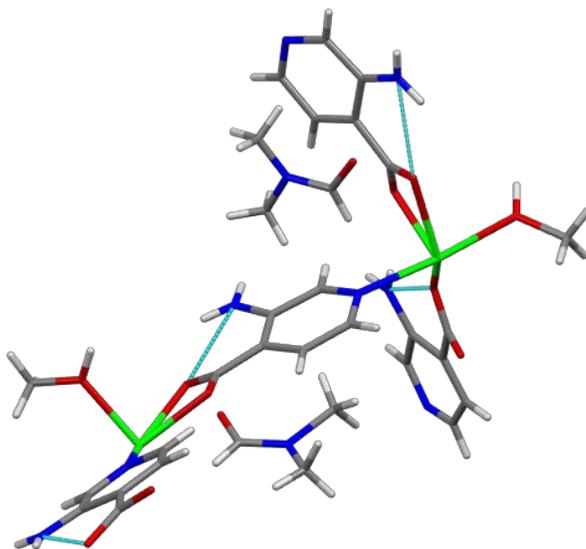


**Figura 11.** Vista de la estructura tridimensional de los compuestos diferenciando las dos redes interpenetradas por colores (rojo y verde): **(a)** **1-Zn** a lo largo del eje cristalográfico *b* y **(b)** **2-Zn** a lo largo del eje *c*. En el compuesto **2-Zn** las moléculas de disolvente (DMF) están coloreadas de azul.

#### 4.4.2. Compuestos $\{[M(3\text{isoani})_2(\text{MeOH})] \cdot \text{DMF}\}_n$ [ $M(\text{II}) = \text{Zn}$ (**3-Zn**), $\text{Cd}$ (**3-Cd**)]

Los compuestos **3-Zn** y **3-Cd** son isoestructurales y cristalizan en el grupo espacial monoclinico  $P2_1/c$ , en forma de maclas. Dada la baja calidad de los datos obtenidos para el compuesto **3-Zn**, tan solo se va a describir la estructura cristalina del compuesto **3-Cd**. La mayor diferencia entre estos compuestos con respecto a los descritos anteriormente estriba en la coordinación de moléculas de MeOH, empleado como disolvente en la síntesis. La unidad asimétrica consta de dos centros metálicos ( $M^{2+}$ ), cuatro moléculas de ligando ( $L^-$ ), dos moléculas de metanol coordinadas y dos moléculas de DMF cristalizadas en los poros. Cada centro metálico se encuentra

coordinado a cuatro ligandos y a una molécula de metanol. Dos de los ligandos se coordinan por el átomo de nitrógeno del anillo de piridina, otro por uno de los átomos de oxígeno del grupo carboxilato, y el último ligando a través de ambos átomos de oxígeno del carboxilato, mientras que el metanol lo hace por el átomo de oxígeno. De esta manera, los dos centros metálicos se encuentran hexacoordinados, mostrando un entorno de coordinación octaédrico francamente distorsionado tal como indican los ( $S_{oc} = 5.861$  y  $4.823$  para los átomos de Cd1 y Cd2, respectivamente). Las distancias de coordinación (tabla 7) son comparativamente más largas que para los compuestos anteriores de acuerdo con el mayor tamaño del catión Cd(II) respecto al Zn(II).



**Figura 12.** Unidad asimétrica de la estructura del compuesto **3-Zn** mostrando el modo de coordinación del ligando 3-isoani que actúa como puente de unión entre los centros metálicos (Zn(II) o Cd(II)).

**Tabla 7.** Distancias de enlace (Å) dentro de la esfera de coordinación.

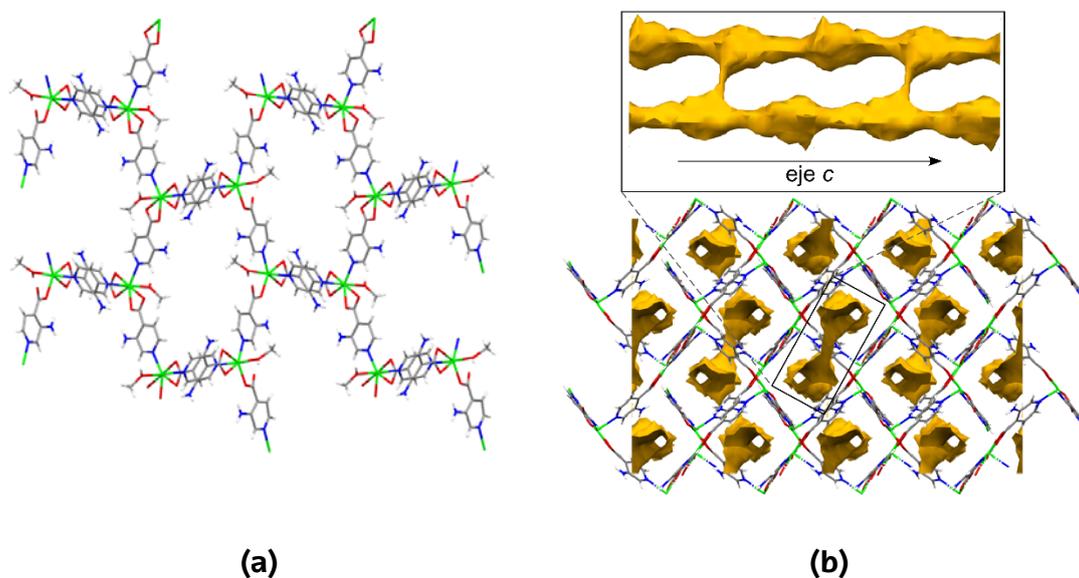
Cd1-N1A	2.317(7)	Cd2-N1B	2.317(10)
Cd1-N1C (ii)	2.365(8)	Cd2-N1D (iii)	2.230(9)
Cd1-O1A (i)	2.215(7)	Cd2-O1C	2.553(8)
Cd1-O1B	2.323(8)	Cd2-O2C	2.279(7)
Cd1-O2B	2.548(10)	Cd2-O1D	2.239(8)
Cd1-O1E	2.307(9)	Cd2-O1F	2.371(8)

Simetrías: (i)  $-x+2, y+1/2, -z+1/2$ ; (ii)  $x+1, y, z$ ; (iii)  $-x+1, y-1/2, -z+3/2$ .

El ligando 3-isoani actúa como ligando bidentado o tridentado al mostrar los modos de coordinación  $\mu\text{-}\kappa\text{N}:\kappa\text{O}$  (ligando D) y  $\mu\text{-}\kappa\text{N}:\kappa^2\text{O},\text{O}'$  (ligandos A, B y C). Uno de ellos actúa como ligando bidentado, coordinándose a un átomo Cd1 a través del átomo de nitrógeno N1 y a otro centro metálico por el átomo de oxígeno O1. El otro actúa como ligando tridentado, puesto que, en vez de coordinarse por sólo uno de los átomos de oxígeno del carboxilato, se coordina por los dos átomos de oxígeno. De esta manera, el carboxilato forma un anillo quelato de cuatro miembros al coordinarse al centro metálico. Un aspecto que destacar respecto a los dos modos de coordinación es el relativo a la planaridad de los ligandos, ya que la formación del anillo quelato por parte del grupo carboxilato se impone frente al enlace de hidrógeno intramolecular  $\text{N}_{\text{amino}}\text{-H}\cdots\text{O}_{\text{carboxilato}}$ , de manera que únicamente el ligando D puede ser considerado como plano (el ángulo de rotación del grupo carboxilato con respecto al anillo aromático es de ca.  $9.0^\circ$  para D mientras que rota hasta  $28.5^\circ$  para el resto de ligandos). En cualquier caso, tanto en su modo bidentado como tridentado, el ligando actúa como puente de unión entre los centros metálicos, imponiendo una distancia entre ellos de ca.  $9.3\text{-}9.4 \text{ \AA}$ .

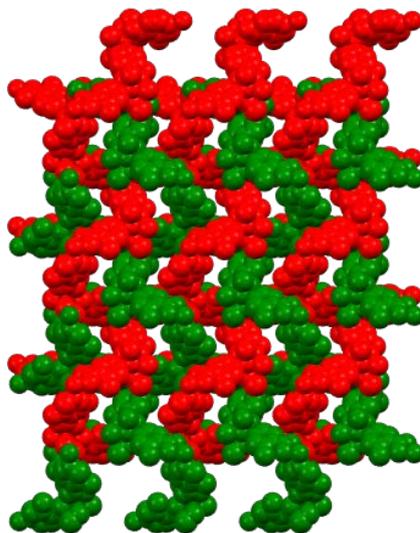
A pesar de las modificaciones sufridas por la coordinación de las moléculas de metanol en ambos centros metálicos (Cd1 y Cd2), ambas unidades estructurales (formadas por el átomo central y cuatro ligandos coordinados) mantienen una disposición semejante a la descrita en el compuesto **2-Zn**, por lo que la expansión de dichas unidades en las tres direcciones del espacio forma una estructura tridimensional neutra que mantiene la topología de tipo diamante (figura 13). Este hecho también genera grandes poros que permiten la interpenetración de una segunda subred en la estructura cristalina. El MOF interpenetrado resultante posee menor porosidad en comparación con los compuestos anteriores, ya que el volumen accesible ocupado por las moléculas de DMF se reduce hasta el 28% del volumen de la celda unidad y consiste

en poros aislados. Este hecho puede afectar seriamente a las aplicaciones derivadas de la porosidad del material debido a que, a priori, la evacuación de las moléculas de disolvente podría resultar muy costosa viendo la no-conectividad de los poros. No obstante, ha de tenerse en cuenta que las moléculas de MeOH coordinadas, orientadas hacia los poros ocupados por las moléculas de DMF, también son susceptibles de poder perderse durante la activación del material, hecho que de ser cierto generaría un aumento de la porosidad hasta el 39.9% del volumen relativo a la celda unidad así como la conectividad teórica entre los poros (además de vacantes coordinativas que son de gran interés en el campo de los materiales porosos). En esta última situación, se puede decir que el compuesto posee canales bi-tubulares (compuestos por la interconexión de dos poros cercanos) a lo largo del eje cristalográfico *c*.



**Figura 13.** (a) Vista de la red tridimensional metal-orgánica a lo largo del eje cristalográfico *a*. Se han suprimido las moléculas de disolvente para mejorar la visibilidad. (b) Empaquetamiento 3D de la estructura interpenetrada mostrando los canales bi-tubulares que se extienden a lo largo del eje cristalográfico *c*.

Ambas sub-redes metal-orgánicas se encuentran estabilizadas mediante enlaces de hidrógeno directos entre las moléculas de MeOH y los grupos carboxilato, lo que refuerza la cohesión del edificio cristalino. Por otro lado, también se forman enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los átomos de oxígeno carbonílicos del DMF y los átomos de hidrógeno de grupos amino exocíclicos del ligando.



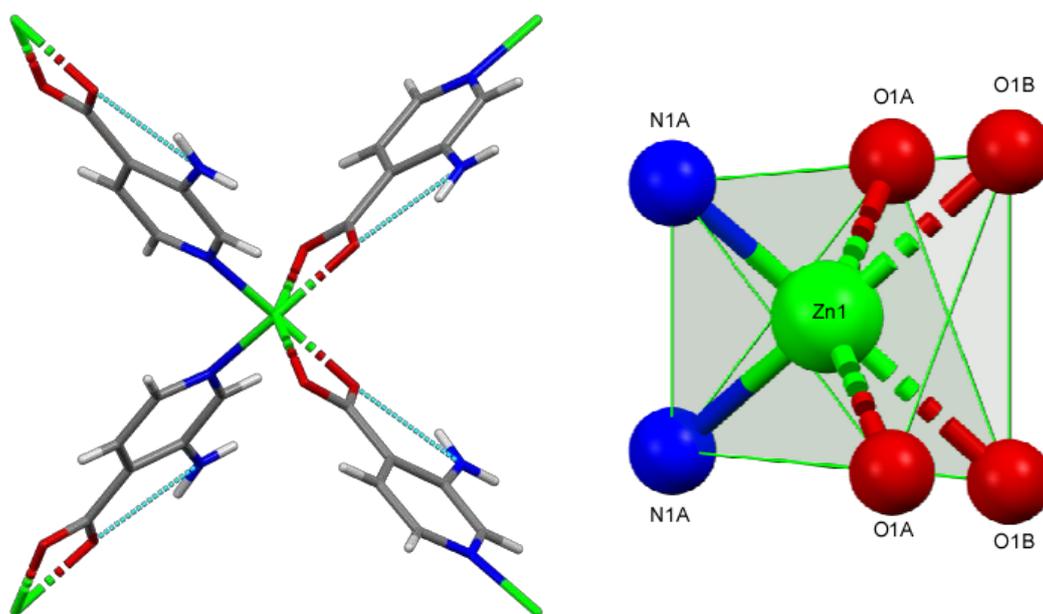
**Figura 14.** Vista de la estructura tridimensional a lo largo del eje cristalográfico *a*, diferenciando las dos redes interpenetradas por colores (rojo y verde).

#### 4.4.3. Compuesto $\{[\text{Zn}(\text{3isoani})_2] \cdot \text{DMF}\}_n$ (4-Zn)

No se ha podido determinar la estructura de esta fase mediante difracción de rayos X en monocristal. Sin embargo, mediante la medida de la difracción de rayos X en polvo de la muestra policristalina se ha determinado que esta fase es isoestructural a un compuesto obtenido a partir del ligando 3-isoani y Co(II), sintetizado y caracterizado en el grupo de investigación. Por lo tanto, la descripción estructural del compuesto **4-Zn** será realizada en base al citado compuesto.

La estructura de este compuesto cristaliza en el grupo espacial *Pnn2* y está íntimamente relacionada con las anteriores puesto que consiste en un MOF 3D doblemente interpenetrado en cuyos poros cristalizan moléculas de DMF desordenadas. La unidad asimétrica se compone de un átomo de zinc(II) (cuya ocupación cristalográfica es del 50% al situarse en una posición especial), una molécula del ligando 3-isoani y la mitad de una molécula de DMF de cristalización. El centro metálico muestra un entorno de coordinación  $\text{N}_2\text{O}_4$  que se asemeja a un octaedro ligeramente distorsionado ( $S_{\text{oc}} = 3.628$  para el compuesto de cobalto(II)), y que se forma por cuatro moléculas de ligando. Dos de los ligandos se coordinan por el átomo de

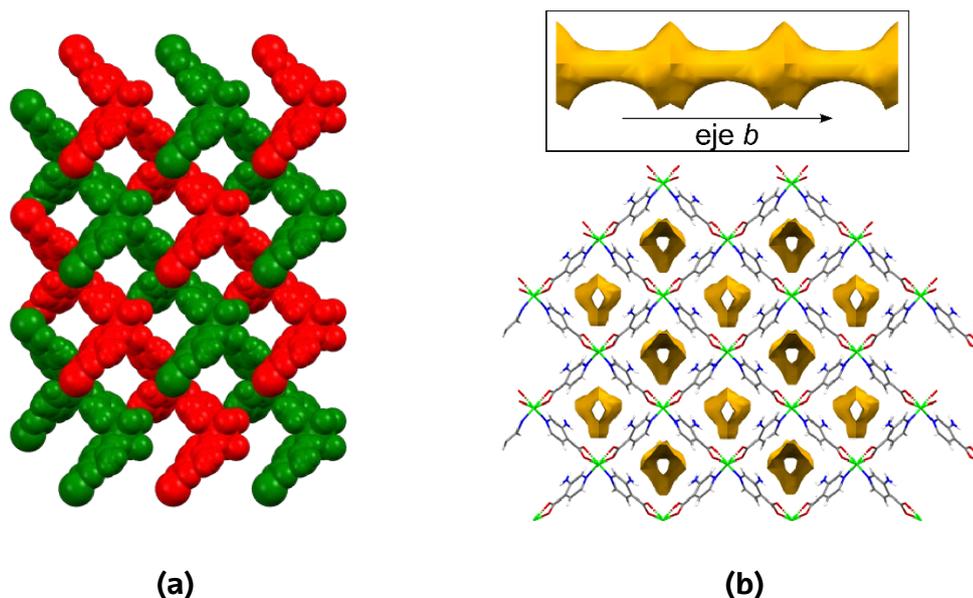
nitrógeno del anillo de piridina y los otros dos ligandos se coordinan mediante los dos átomos de oxígeno del grupo carboxilato, formando así un anillo quelato de cuatro miembros, lo que genera una unidad de construcción semejante a las anteriores estructuras.



**Figura 15.** Fragmento y poliedro de coordinación de la estructura cristalina del compuesto 4-Zn.

Cada ligando 3-isoani actúa como ligando puente tridentado al coordinarse a dos centros metálicos a través del átomo de nitrógeno N1 y los átomos de oxígeno del grupo carboxilato. Tal como ocurría para los compuestos anteriores, se forman enlaces de hidrógeno intramoleculares entre el grupo amino exocíclico de los ligandos y uno de los átomos de oxígeno del grupo carboxilato. Estos enlaces de hidrógeno, junto con la ausencia de otras moléculas coordinadas, son capaces de estabilizar la disposición cuasi-planar del ligando, en el cual el grupo carboxilato tiene una ligera rotación respecto al anillo aromático de 5.68°. El ensamblaje de las unidades estructurales diamantoides genera una estructura tridimensional neutra cuyo esqueleto, como cabía suponer, muestra topología tipo diamante que crece doblemente interpenetrado. Una diferencia sustancial de este MOF con respecto a los anteriores corresponde a la manera en que estas dos subredes encajan entre sí, ya que la disposición de los ligandos 3-isoani

en la unidad de construcción permite establecer enlaces de hidrógeno  $N_{amino} \cdots H \cdots O_{carboxilato}$  intermoleculares. Por tanto, las unidades encajen exactamente y se superpongan a través del eje cristalográfico  $b$  formando un enrejado cuadrado con canales unidimensionales que representan el 35.9% del volumen de la celda unidad. Se observan canales unidimensionales cuadrados a lo largo, los cuales.

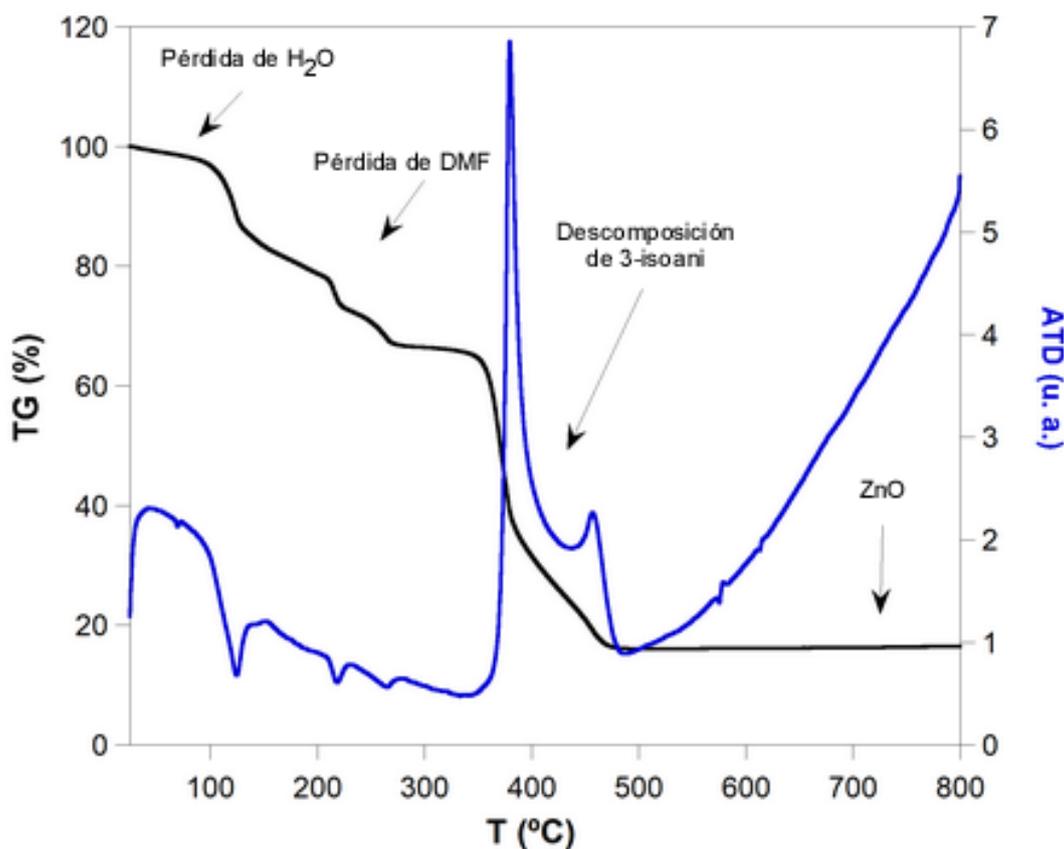


**Figura 16.** Vistas de la estructura tridimensional metal-orgánica del compuesto **4-Zn** a lo largo del eje cristalográfico  $b$  mostrando: **(a)** las dos redes interpenetradas por colores (rojo y verde) y **(b)** los poros ocupados por las moléculas de DMF.

Los poros del MOF se encuentran ocupados por moléculas de disolvente (DMF) que presentan un desorden estructural dado que no son capaces de acomodarse correctamente en una estructura tan elevada simetría, hecho que no permite analizar sus interacciones de hidrógeno con el esqueleto.

#### 4.5. Análisis térmico

Se realizó un análisis térmico del compuesto **2-Zn** para comprobar la estabilidad del MOF con respecto a la temperatura y para determinar la pureza de la muestra.



**Figura 17.** Curvas TG y ATD del compuesto **2-Zn** en aire sintético.

Para comenzar, ha de señalarse que, debido a la naturaleza porosa del compuesto, éste es capaz de adsorber moléculas de agua ambientales, lo que genera que el sólido que se estudia durante la caracterización esté parcialmente hidratado.

Al calentar la muestra desde temperatura ambiente hasta 100 °C se observa una ligera pérdida de masa (ligada a un proceso débil de carácter endotérmico según la curva ATD) que corresponde a la pérdida de la molécula de H<sub>2</sub>O de hidratación (tabla 8). A continuación, se aprecian tres procesos endotérmicos en el rango de temperaturas 100-280 °C que, en conjunto, corresponden a la pérdida de las moléculas de DMF alojados en el interior de los canales del MOF. Después, se observa una meseta en la curva TG hasta 350 °C, lo que indica que la estructura cristalina en ausencia de moléculas huésped se mantiene estable hasta dicha temperatura. Por encima de los 350 °C, el compuesto **2-Zn** experimenta dos procesos exotérmicos, que se distinguen fácilmente por los máximos de la curva ATD, como consecuencia de la descomposición

de la materia orgánica (3-isoani). Finalmente, la meseta que se aprecia a partir de 480 °C se corresponde al residuo final de óxido de zinc(II).

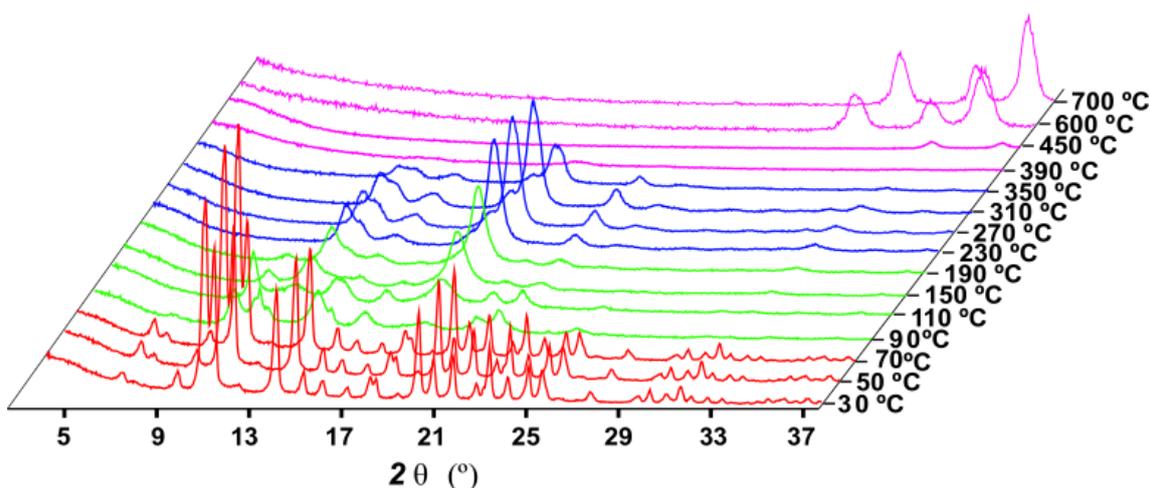
Como consecuencia de este análisis, se puede concluir que el compuesto en su forma de policristal, una vez expuesto a la atmósfera, posee la fórmula química  $\{[Zn(3\text{-isoani})_2] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ .

**Tabla 8.** Datos del análisis térmico del compuesto **2-Zn**.

Etapa	$T_i$ (°C) – $T_f$ (°C)	$\Delta H$	$\Delta m$ (%)	$\Sigma \Delta m$ (%)	$\Sigma \Delta m_{\text{teo}}$ (%)
1	20 – 100	Endo	4.2	4.2	3.6 (–H <sub>2</sub> O)
2	100 – 280	Endo	29.1	33.3	32.6 (–2DMF)
3	350 – 480	Exo	50.5	83.8	83.8 (ZnO)

Código para cada etapa:  $T_i$ : temperatura inicial;  $T_f$ : temperatura final;  $\Delta H$ : tipo de proceso global;  $\Delta m$ : pérdida de masa;  $\Sigma \Delta m$ : sumatorio de masa perdida;  $\Sigma \Delta m_{\text{teo}}$ : sumatorio de masa perdida teórica.

Al compuesto **2-Zn** también se le realizó un termodifractograma (Figura 18), en el cual se midió un difractograma sobre la muestra cada 20 °C durante su calentamiento desde temperatura ambiente hasta 700 °C, para poder comprobar cómo evoluciona la estructura cristalina del MOF con respecto a la temperatura.



**Figura 18.** Estudio termodifractométrico del compuesto **2-Zn** con respecto a la temperatura. Se han coloreado los difractogramas agrupados por su fase cristalina (compuesto inicial y productos desolvatados).

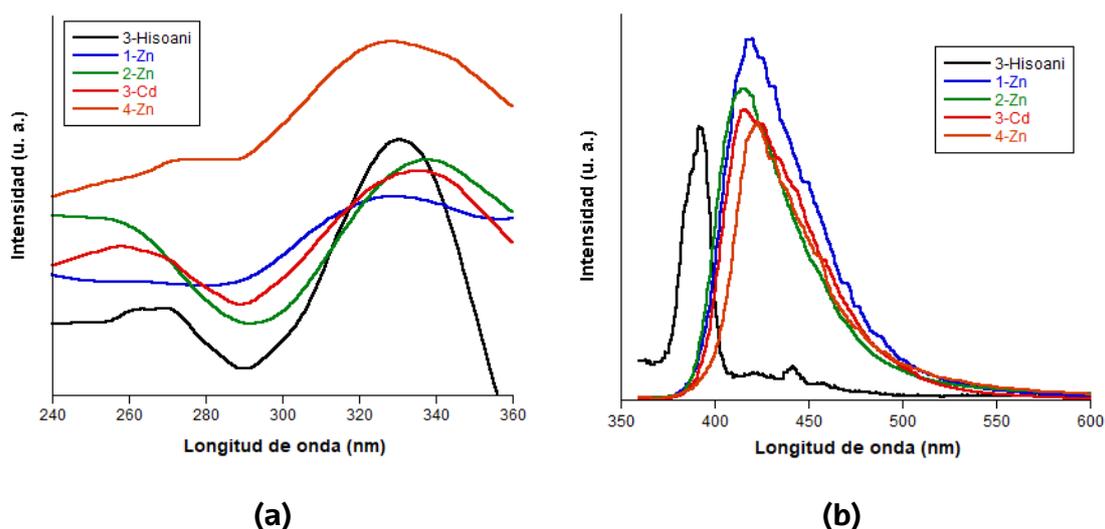
A temperatura ambiente se observa que el patrón de difracción concuerda bien con el simulado a partir de la estructura cristalina, encontrando ligeras variaciones de los parámetros de celda debido al cambio de la temperatura (tabla 9). La estructura cristalina permanece prácticamente invariable hasta los 70 °C (difractogramas en rojo), lo que implica que las moléculas de agua que han podido entrar en los canales se van perdiendo sin ocasionar cambios sustanciales. Sin embargo, cuando la muestra se estabiliza a 90 °C el difractograma describe un cambio brusco, donde muchos de los máximos de difracción desaparecen. En el intervalo 90-190 °C, el patrón de difracción evoluciona constantemente a medida que aumenta la temperatura, mostrando ligeros cambios entre cada difractograma sucesivo adquirido (difractogramas en verde). Este hecho está en buen acuerdo con la pérdida progresiva de las moléculas de DMF de los canales, lo que parece inducir cambios en la estructura cristalina probablemente debido a variaciones en la disposición relativa entre las dos subredes que conforman el MOF. Al aproximarse la temperatura a la cual concluye la pérdida de estas moléculas de cristalización, se estabiliza el patrón de difracción correspondiente al sólido activado que a priori debería corresponder a la fórmula  $[Zn(3\text{-isoani})_2]_n$  (difractogramas en azul), si bien no se ha realizado un análisis más profundo que permita corroborar esta hipótesis. Este producto desolvatado es estable hasta una temperatura de ca. 350 °C, a partir de la cual el producto se descompone para formar ZnO una vez superados los 450 °C (difractogramas en morado).

**Tabla 9.** Parámetros de celda de la estructura cristalina a 100 K y temperatura ambiente.

Temperatura (K)	100	303
a (Å)	14.7665(5)	14.727(1)
b (Å)	14.8335(5)	14.758(1)
c (Å)	9.8783(4)	9.822(1)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	90	90
$\gamma$ (°)	90	90

## 4.6. Propiedades luminiscentes

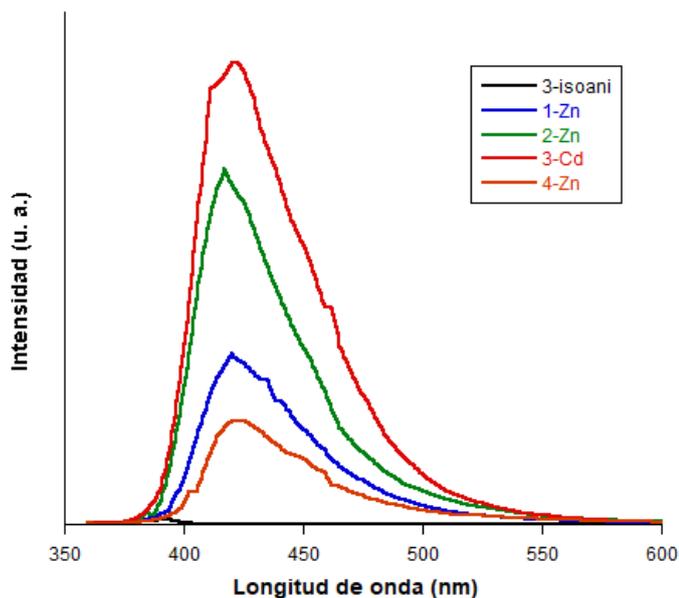
Se han medido los espectros de luminiscencia (excitación y emisión) a las cuatro familias de compuestos descritas en la memoria. Todas ellas presentan espectros muy similares al espectro de luminiscencia del ligando 3-Hisoani. De forma general, bajo excitación con luz ultravioleta (UV), todos los compuestos muestran una banda de emisión centrada entre 415 y 425 nm (Figura 19b) que corresponde a un color azul. Una vez monitorizados los máximos de emisión, se midieron los espectros de excitación de todas las muestras. Una vez más se observa que todos los espectros muestran un perfil similar, teniendo máximos de excitación entre 250-270 nm y entre 320-340 nm (Figura 19a).



**Figura 19.** Espectros de (a) excitación y (b) emisión del ligando 3-isoani y los compuestos 1-Zn, 2-Zn, 3-Cd y 4-Zn.

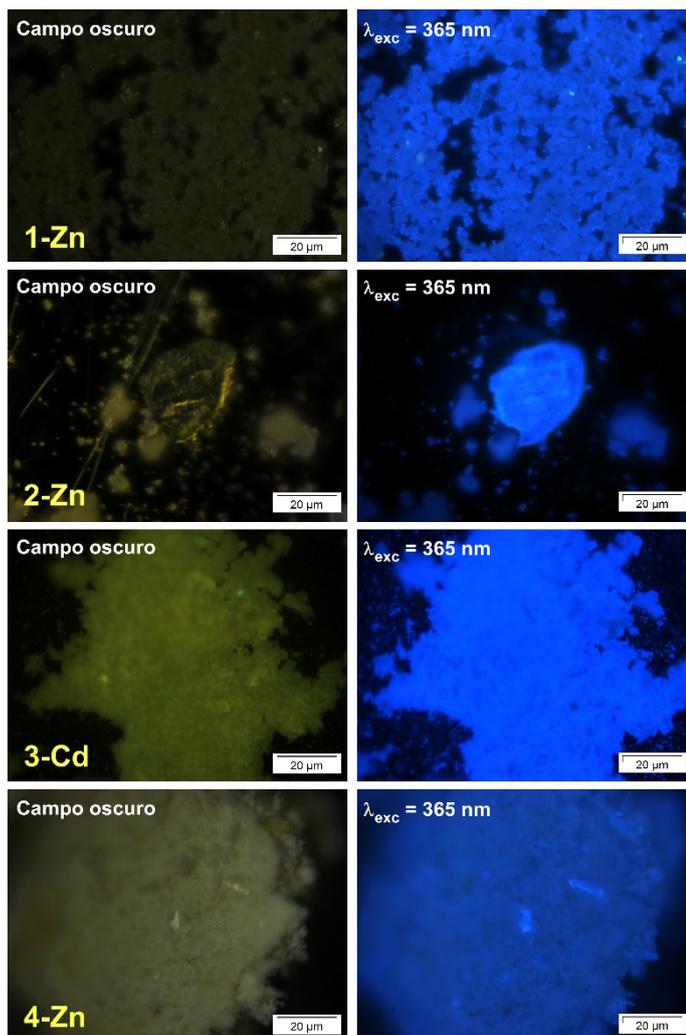
A pesar de que todos los espectros de emisión en la Figura 19b muestran una intensidad semejante, dichas medidas han sido realizadas empleando potencias diferentes en el fotomultiplicador del detector del equipo. Por consiguiente, la capacidad emisiva de cada compuesto no guarda en realidad la relación mostrada en dicha imagen. Si bien un análisis detallado de la capacidad emisiva de los materiales implicaría realizar medidas de rendimiento cuántico, con el fin de hacer una comparación cualitativa de la emisión de los compuestos estudiados, se han repetido

las medidas bajo las mismas condiciones experimentales sobre todas las muestras (Figura 20). A partir de este análisis cualitativo, se ha podido concluir que la emisión de los compuestos decrece según el orden: **3-Cd** > **2-Zn** > **1-Zn** > **4-Zn**. Además, se observa de manera muy clara que la capacidad emisiva de los cuatro compuestos estudiados es significativamente mayor que la del ligando libre.



**Figura 20.** Espectro de emisión del ligando 3-Hisoani y los compuestos **1-Zn**, **2-Zn**, **3-Cd** y **4-Zn** bajo las mismas condiciones.

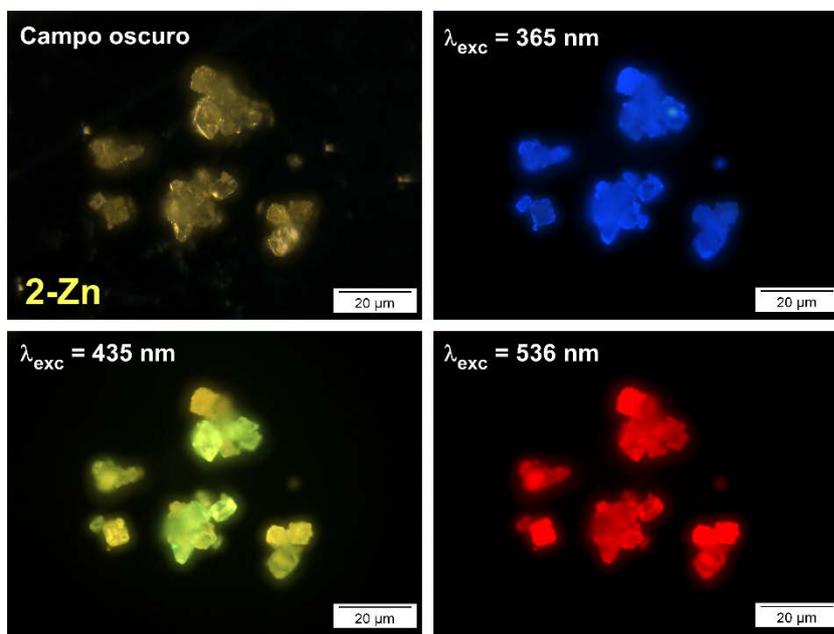
A continuación, se muestran imágenes de micro-fotoluminiscencia realizadas a diferentes muestras. Por un lado, la figura 21 se corresponde a imágenes de muestras policristalinas de los compuestos estudiados tomadas tanto en un microscopio óptico tanto en campo oscuro como bajo excitación con luz UV (de longitud de onda de 365 nm). Tal y como se observa en dichas imágenes, los compuestos **2-Zn** y **3-Cd** exhiben una potente emisión de color azul, comparativamente más intensa que para el resto de los compuestos. Este hecho es consecuente con el orden anteriormente establecido en base a los espectros.



**Figura 21.** Imágenes de micro-fotoluminiscencia de muestras policristalinas de los compuestos **1-Zn**, **2-Zn**, **3-Cd** y **4-Zn** a temperatura ambiente.

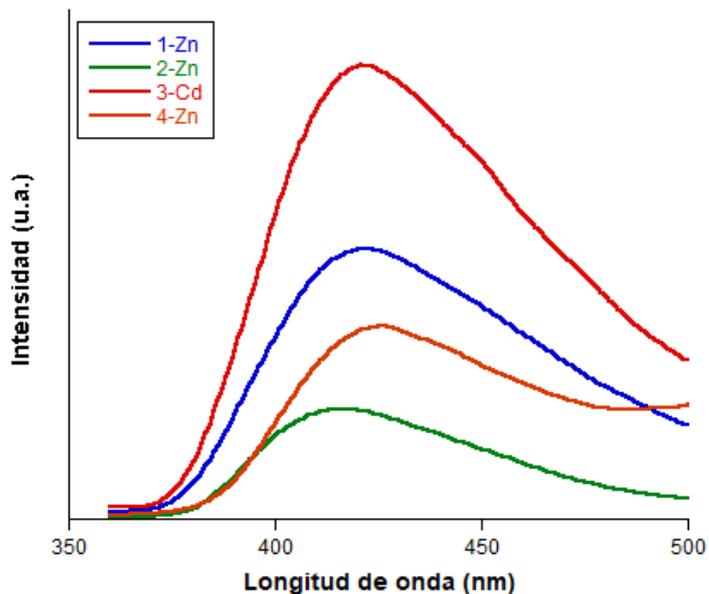
Dada la intensa emisión azul y facilidad con las que se sintetiza el compuesto **2-Zn**, se decidió estudiar sus propiedades luminiscentes en mayor profundidad. En concreto, ha de recordarse que dicho material se reproduce fácilmente (la reproducibilidad de su síntesis ha podido ser corroborada mediante múltiples pruebas) y se trata de una fase más estable (corresponde al producto al que se transforma el compuesto **1-Zn**, ver apartado 3.3.1 para mayor detalle). Para comenzar, se estudió su emisión con diferentes fuentes de excitación. En concreto, se tomaron imágenes adicionales sobre agregados monocristales del compuesto **2-Zn** siendo excitadas a diferentes longitudes de onda (figura 22). En ellas se observa cómo, además de la emisión azul anteriormente comentada, las muestras también emiten con un color amarillento y rojo al ser excitadas con luz azul y verde, respectivamente. No obstante,

cabe destacar que la intensidad de la luz emitida en estas regiones es menor que la primera, si bien el brillo similar observado en las imágenes se debe a la mayor potencia de la lámpara en las longitudes de onda del espectro visible respecto del UV.



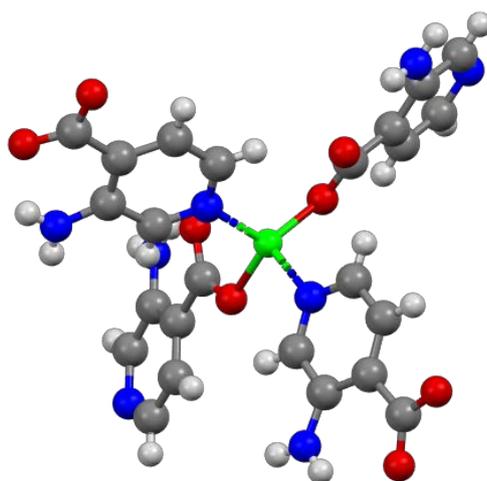
**Figura 22.** Imágenes de micro-fotoluminiscencia de muestras monocristalinas del compuesto **2-Zn** a temperatura ambiente bajo diferentes longitudes de onda.

El ligando 3-Hisoani es susceptible de presentar propiedades fosforescentes, tal y como se ha observado en otros estudios en los que se han empleado ligandos pertenecientes a la misma familia de compuestos (ácidos nicotínicos).<sup>26,29</sup> Con objeto de comprobar la existencia de emisión fosforescente, se han medido espectros de emisión utilizando luz pulsada que permite discriminar la emisión en base a su duración. De este modo, únicamente se recoge aquella emisión cuyos fotones poseen tiempos de vida en el intervalo de 0.2-5 ms, por tanto en el rango de emisión fosforescente. Todos los compuestos muestran una banda de emisión fosforescente centrada en 420-425 nm (Figura 23). Ha de señalarse el hecho de que, si bien el compuesto **2-Zn** muestra un intenso brillo de emisión total, ésta está compuesta en su mayor parte de emisión fluorescente, dado que la banda de fosforescencia es comparativa menor al resto de compuestos.



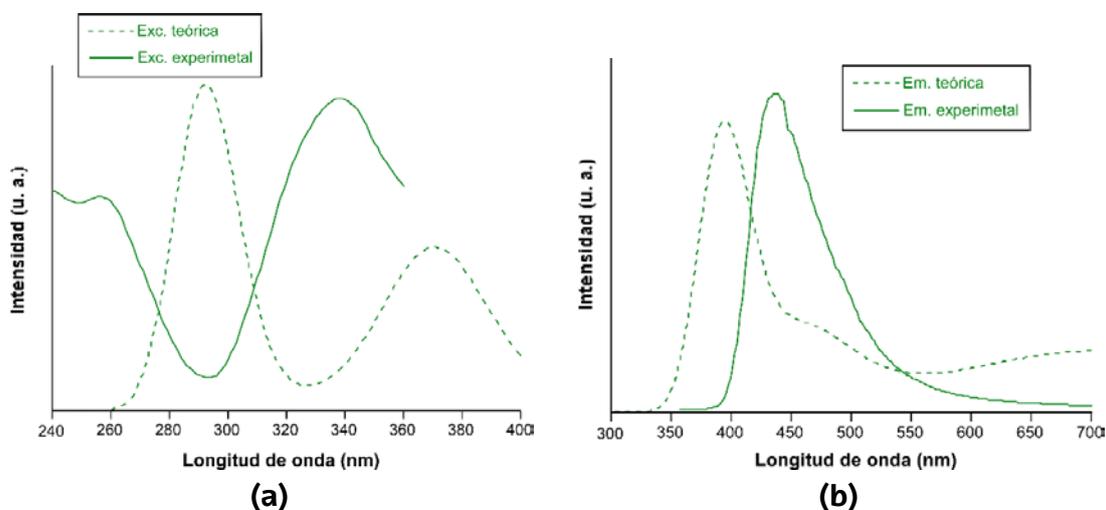
**Figura 23.** Espectros de emisión de los compuestos 1-Zn, 2-Zn, 3-Cd y 4-Zn utilizando luz pulsada.

Con el fin de profundizar en los procesos luminiscentes que transcurren en estos compuestos y proporcionar una caracterización más completa de esta propiedad, se han realizado cálculos computacionales del tipo TD-DFT sobre un modelo tomado de la estructura cristalina del compuesto 2-Zn (Figura 24), siguiendo con los argumentos anteriormente mencionados.

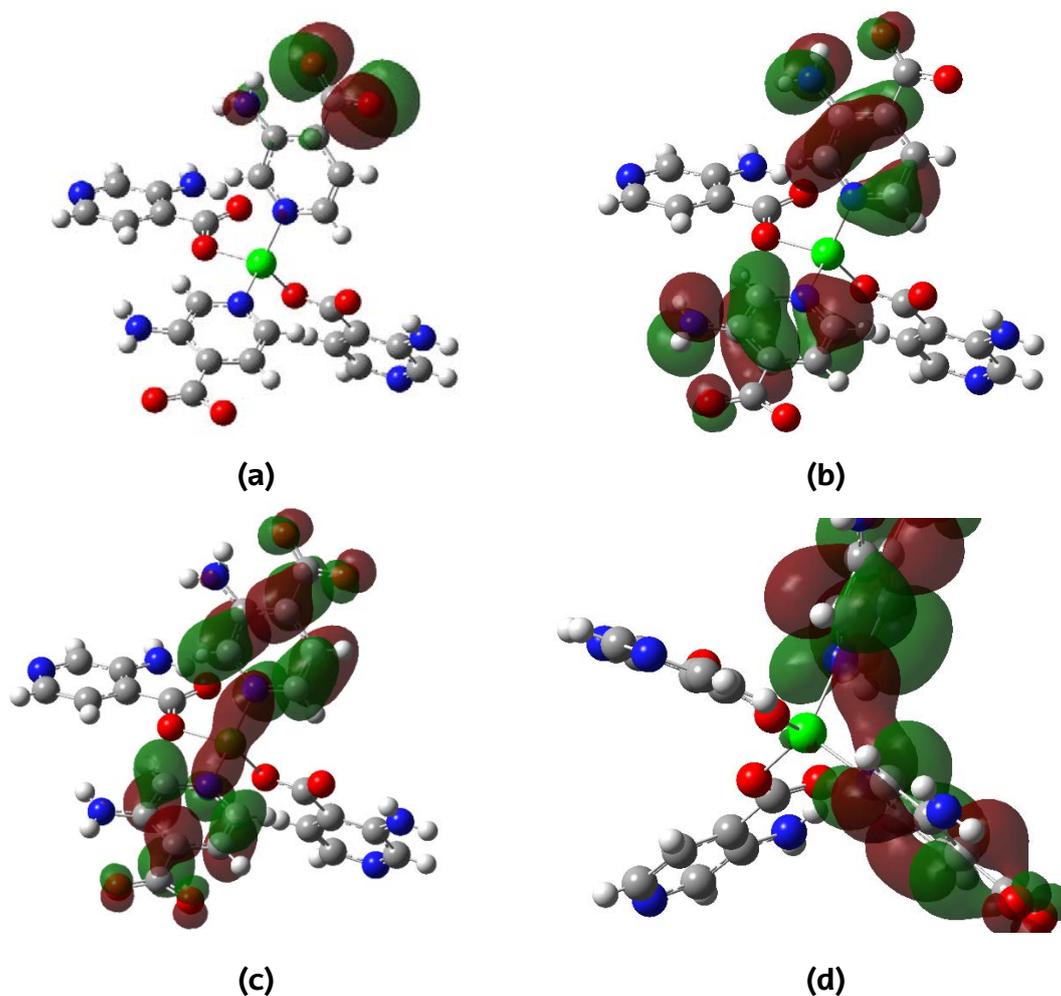


**Figura 24.** Modelo (en adelante modelo 1) representativo de la estructura del compuesto 2-Zn empleado para realizar los cálculos TD-DFT.

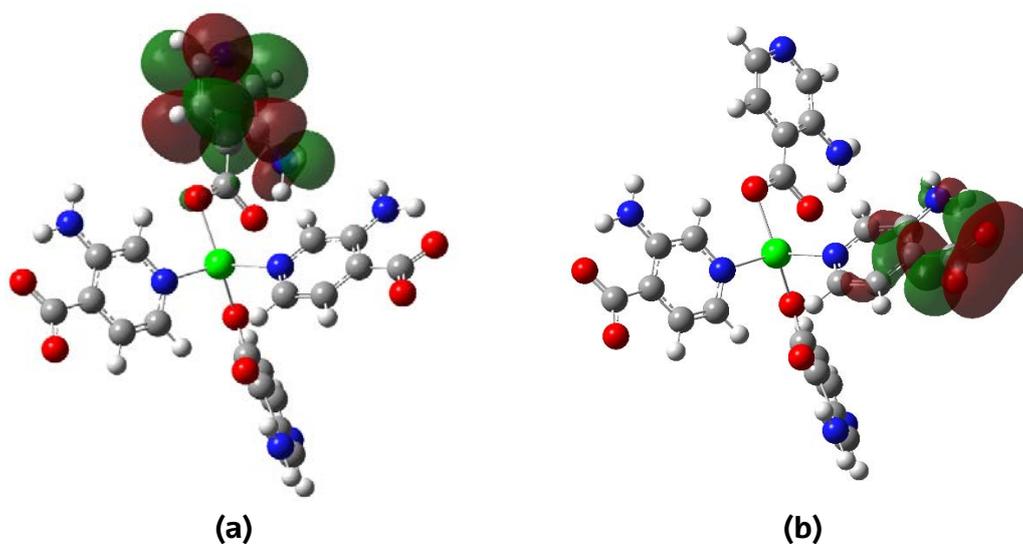
El espectro de excitación teórico (Figura 25a) muestra dos bandas de absorción situadas en 292 y 370 nm. En comparación con el espectro experimental (Figura 25a), el cual muestra dos bandas de absorción a 256 y 338 nm, se puede decir que las dos bandas se encuentran desplazadas hacia el rojo además del hecho que muestran una intensidad relativa opuesta (la primera banda experimental es menos intensa que la segunda, si bien ocurre lo contrario para el espectro teórico). La primera banda está dominada por la transición electrónica HOMO – 6 (Figura 26b) → LUMO + 2 (Figura 26c), si bien la segunda banda puede ser atribuida a la transición HOMO – 2 (Figura 26a) → LUMO + 2. Dadas las condiciones experimentales bajo las que se han obtenido los espectros ( $\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$ ), y teniendo en cuenta el desplazamiento batocrómico del espectro teórico respecto del experimental, se puede concluir que el proceso de excitación corresponde a un proceso de transferencia de carga ligando-ligando (LLCT). Una vez que ha transcurrido la excitación del compuesto y el orbital LUMO + 2 se encuentra poblado, el compuesto sufre una relajación vibracional tras la que se produce la emisión. El cálculo correspondiente realizado para reproducir la emisión teórica del compuesto proporciona un espectro (Figura 25b) que reproduce con bastante acierto el espectro experimental (Figura 25b), dado que consta de un máximo situado en 395 nm seguido de un hombro en torno a 470 nm que simula bien la cola observada en el espectro experimental. La región del máximo de emisión está gobernada por la transición HOMO – 2 (Figura 27b) → LUMO + 2 (Figura 27a), lo que significa que el proceso de emisión transcurre por el mismo mecanismo que la excitación y puede ser denominado un proceso LLCT.



**Figura 25.** Espectros de luminiscencia teóricos (modelo 1) y experimentales para el compuesto 2-Zn: (a) excitación y (b) emisión.



**Figura 26.** Orbitales moleculares que participan en las transiciones electrónicas del espectro de excitación: (a) HOMO - 2; (b) HOMO - 6; (c) LUMO + 2; (d) ampliación del LUMO + 2.



**Figura 27.** Orbitales moleculares que participan en la transición electrónica del espectro de emisión: (a) LUMO + 2; (b) HOMO - 2.

## 4.7. Transformaciones entre compuestos

A lo largo del trabajo que se ha llevado a cabo, se ha observado que empleando únicamente el ligando 3-Hisoani e iones metálicos como  $Zn^{2+}$  o  $Cd^{2+}$ , se pueden obtener compuestos con estructuras tridimensionales diversas según las condiciones de reacción utilizadas (ver apartado 3.1). Sin embargo, bajo las condiciones adecuadas, cabe la posibilidad de transformar un compuesto en otro, tal como se ha podido verificar en alguno de los casos. Estas condiciones consisten principalmente en sumergir el compuesto en un disolvente o mezcla de ellos, o en realizarle un tratamiento térmico.

### 4.7.1. Transformación 1-Zn $\rightarrow$ 2-Zn

Durante la síntesis de los compuestos **1-Zn** y **2-Zn** (ver apartado 3.3.1) se ha observado que una vez que se forman los cristales de **1-Zn**, si éstos se mantienen dentro de la estufa a 100 °C, terminan transformándose en el compuesto **2-Zn**. Esta transformación también ha sido confirmada cuando se suspenden cristales de **1-Zn** en DMF durante un periodo de dos semanas.<sup>30</sup> Parece que la síntesis de **1-Zn** necesita cierta cantidad de agua en la mezcla de disolventes (ya que luego esas moléculas quedan atrapadas en los poros), si bien **2-Zn** se obtiene mejor utilizando DMF como único disolvente. Estas observaciones concuerdan con el hecho de que el compuesto **2-Zn** termine recristalizando a partir del **1-Zn** en el vial de reacción tras un tiempo de reacción elevado, ya que el agua añadida al comienzo se termina evaporando del vial y la disolución, por tanto, se concentra en DMF.

### 4.7.2. Transformación 2-Zn $\rightarrow$ 4-Zn

En la síntesis del compuesto **4-Zn** (ver apartado 3.3.3) se menciona que, en primer lugar, una vez que los reactivos se mezclan, se forma una suspensión anaranjada. Durante el transcurso del trabajo, se constató mediante múltiples pruebas que dicha suspensión se correspondía al compuesto **2-Zn**. Por lo tanto, suspendiendo **2-Zn** en una mezcla de disolventes DMF/MeOH y mediante un tratamiento solvotermal, se ha comprobado que da lugar a la cristalización de **4-Zn**.



#### 4.7.3. Transformación $2\text{-Zn} \rightleftharpoons 3\text{-Zn}$

Es probable que realizando un procedimiento similar por el cual sucede la transformación  $1\text{-Zn} \rightarrow 2\text{-Zn}$ , se pueda obtener uno de los compuestos a partir del otro. Suspendiendo  $2\text{-Zn}$  en metanol o una mezcla de disolventes rica en metanol y dejándolo un periodo largo de tiempo, podría llegar a obtenerse  $3\text{-Zn}$ . De igual manera, se podría conseguir  $2\text{-Zn}$  suspendiendo  $3\text{-Zn}$  en DMF.

## 5. CONCLUSIONES

- Se han obtenido cuatro compuestos estructuralmente diferentes empleando diferentes procedimientos de fórmulas:  $\{[\text{Zn}(\text{3-isoani})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (**1-Zn**),  $\{[\text{Zn}(\text{3-isoani})_2] \cdot 2\text{DMF}\}_n$  (**2-Zn**),  $\{[\text{M}(\text{3-isoani})_2(\text{MeOH})] \cdot \text{DMF}\}_n$  [ $\text{M} = \text{Zn}$  (**3-Zn**) o  $\text{Cd}$  (**3-Cd**)] y  $\{[\text{Zn}(\text{3-isoani})_2] \cdot \text{DMF}\}_n$  (**4-Zn**).
- Se ha conseguido obtener monocristales de los compuestos **2-Zn** y **3-Cd**, y se resolvió su estructura cristalina mediante difracción de rayos X. El compuesto **3-Zn** también se obtuvo como monocristal, pero su calidad no permitió realizar su resolución estructural.
- Los compuestos **1-Zn** y **4-Zn** se han obtenido como muestras policristalinas y se ha realizado la difracción de rayos X sobre policristal. La resolución estructural de estos compuestos ha sido posible gracias a que los difractogramas concuerdan con compuestos sintetizados en el mismo grupo de investigación o publicados por otros grupos.
- A pesar de haber utilizado los mismos reactivos en todos los casos, los cuatro compuestos presentan entornos de coordinación y estructuras tridimensionales diferentes. Todos los compuestos presentados pueden catalogarse como MOFs.
- En el estudio de las propiedades luminiscentes, los cuatro compuestos han mostrado emisión fluorescente de color azul, significativamente más intensa que la mostrada por el ligando libre, al ser excitados por luz en el rango del ultravioleta. En comparación, los compuestos **2-Zn** y **3-Cd** exhiben emisión más intensa. Asimismo, todos los compuestos presentan emisión fosforescente.
- No se han podido realizar las medidas de adsorción de gases o disolventes contaminantes debido a los contratiempos causados por la pandemia de COVID-19.
- Por la misma razón descrita en el punto anterior, tampoco se ha podido elaborar el estudio de la fosforescencia en presencia/ausencia de las moléculas contaminantes.

## CONCLUSIONS

- Four structurally different compounds have been obtained using different procedures:  $\{[\text{Zn}(\text{3-isoani})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (**1-Zn**),  $\{[\text{Zn}(\text{3-isoani})_2] \cdot 2\text{DMF}\}_n$  (**2-Zn**),  $\{[\text{Zn}(\text{3-isoani})_2(\text{MeOH})] \cdot \text{DMF}\}_n$  (**3-Zn**),  $\{[\text{Cd}(\text{3-isoani})_2(\text{MeOH})] \cdot \text{DMF}\}_n$  (**3-Cd**) and  $\{[\text{Zn}(\text{3-isoani})_2] \cdot \text{DMF}\}_n$  (**4-Zn**).
- It has been possible to obtain single crystals of compounds **2-Zn** and **3-Cd** suitable for X-ray diffraction and its crystal structure has been solved and refined. Compound **3-Zn** has been also obtained as single crystals, though their quality was so low as to permit solving its crystal structure.
- Compounds **1-Zn** and **4-Zn** have been obtained as polycrystalline samples and their powder X-ray diffractograms were acquired. We have been able to guess the crystal structure of these compounds because their diffractograms match with that shown by compounds synthesized by our research group or published by others.
- Even though the same reagents were used in all cases, the four compounds three-dimensional frameworks slightly differing on their coordination environments. All compounds can be referred to as MOFs.
- In the study of luminescent properties, the four compounds have shown blue fluorescent emission, significantly more intense than the emission shown by the free ligand, when excited with UV radiation. Among them, compounds **2-Zn** and **3-Cd** exhibit the most intense emission. Moreover, all compounds show phosphorescent emissions.
- Adsorption measurements of polluting gases and solvents have not been accomplished due to setbacks caused by COVID-19 pandemic.
- Because of the same aforementioned reason, it has not been possible to fulfil the study of phosphorescence in presence/absence of polluting molecules.

## 6. APÉNDICE

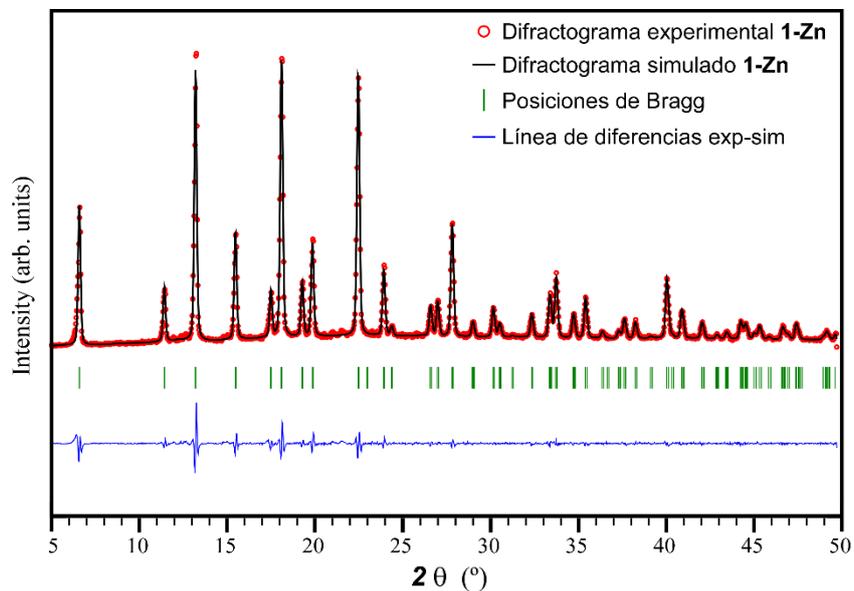


Figura A1. Difractograma de rayos X en muestra policristalina del compuesto 1-Zn.

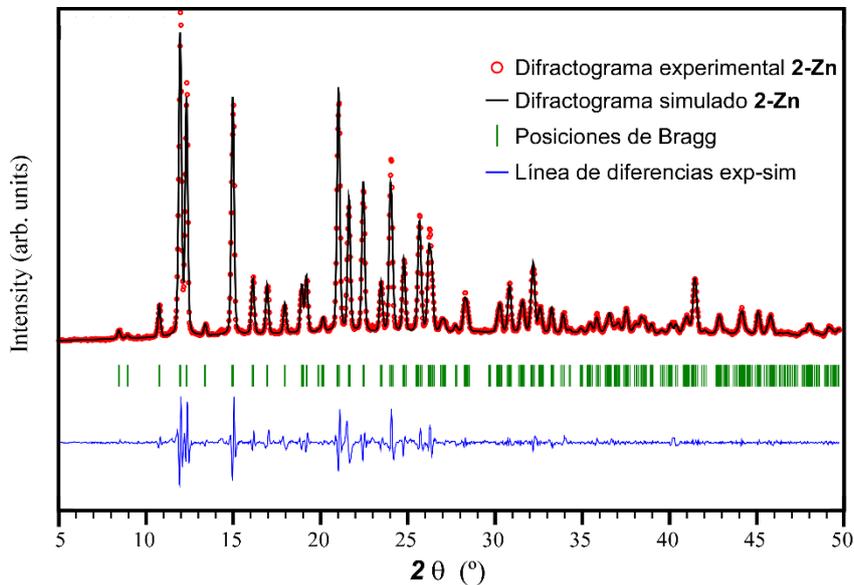


Figura A2. Difractograma de rayos X en muestra policristalina del compuesto 2-Zn.

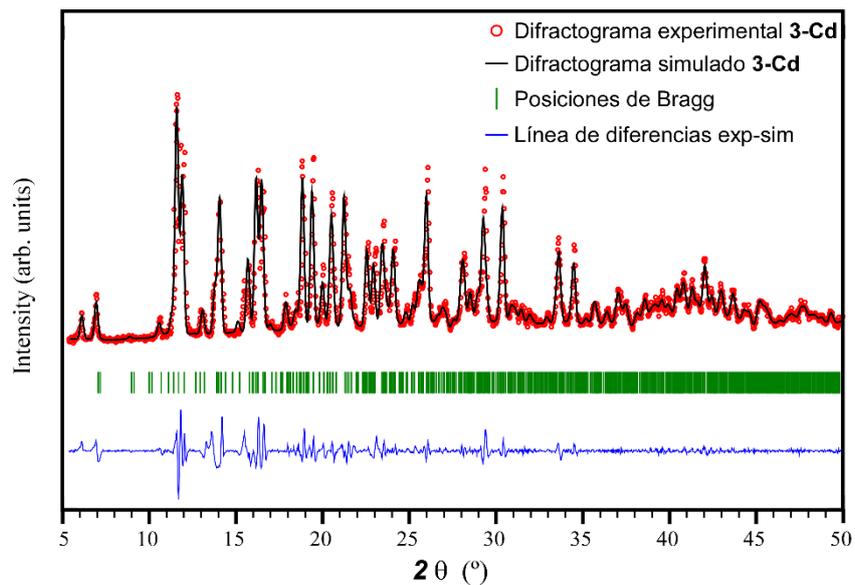


Figura A3. Difractograma de rayos X en muestra policristalina del compuesto 3-Cd.

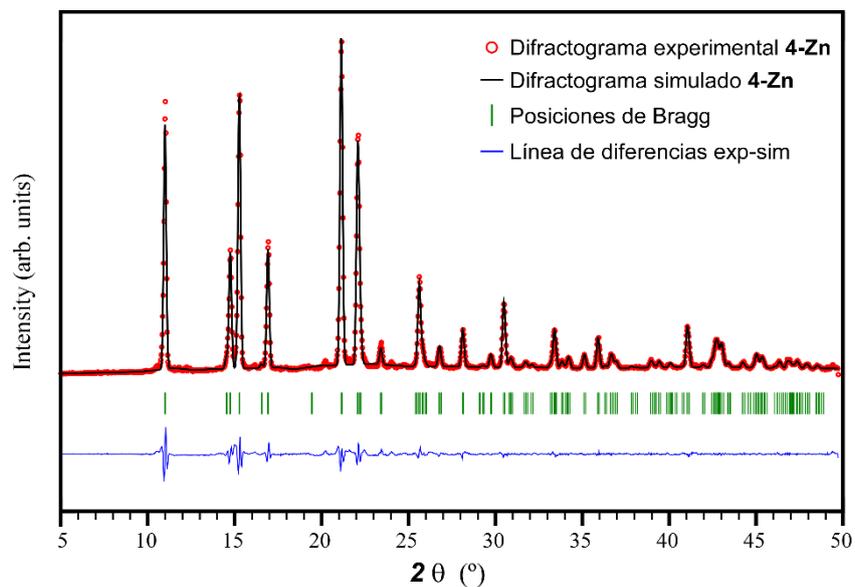


Figura A4. Difractograma de rayos X en muestra policristalina del compuesto 4-Zn.

## 7. REFERENCIAS

- <sup>1</sup> Batten, S. R.; Chen, B.; Vittal, J. J. Coordination Polymers/MOFs: Structures, Properties and Applications. *ChemPlusChem*. **2016**, *81*, 669–670.
- <sup>2</sup> Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Paik Suh, M.; Reedijk, J. Coordination Polymers, Metal–Organic Frameworks and the Need for Terminology Guidelines. *CrystEngComm*. **2012**, *14*, 3001–3004.
- <sup>3</sup> Guillermin, V.; Kim, D.; Eubank, J. F.; Luebke, R.; Liu, X.; Adil, K.; Lah, M. S.; Eddaoudi, M. A. Supramolecular Building Approach for the Design and Construction of Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6141–6172.
- <sup>4</sup> Lu, W.; Wei, Z.; Gu, Z. Y.; Liu, T. F.; Park, J.; Park, J.; Tian, J.; Zhang, M.; Zhang, Q.; Gentle III, T.; Bosch, M.; Zhou, H. C. Tuning the Structure and Function of Metal–Organic Frameworks via Linker Design. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5561–5593.
- <sup>5</sup> Yaghi, O. M.; O’Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. Reticular Synthesis and the Design of New Materials. *Nature*. **2003**, *423*, 705–714.
- <sup>6</sup> Beatty, A. M. Hydrogen Bonded Networks of Coordination Complexes. *CrystEngComm*. **2001**, *51*, 1–13.
- <sup>7</sup> Moulton, B.; Zaworotko, M. J. From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629–1658.
- <sup>8</sup> Feng, L.; Wang, K. Y.; Lv, X. L.; Yan, T. H.; Zhou, H. C. Hierarchically Porous Metal–Organic Frameworks: Synthetic Strategies and Applications. *Natl Sci. Rev.* **2020**, 1–16.
- <sup>9</sup> Farha, O. K.; Eryazici, I.; Jeong, N. C.; Hauser, B. G.; Wilmer, C. E.; Sarjeant, A. A.; Snurr, R. Q.; Nguyen, S. T.; Yazaydin, A. O.; Hupp, J. T. Metal–Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit? *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15016–15021.
- <sup>10</sup> Jiao, L.; Seow, J. Y. R.; Skinner, W. S.; Wang, Z. U.; Jiang, H. L. Metal–Organic Frameworks: Structures and Functional Applications. *Materials Today*. **2019**, *27*, 43–68.
- <sup>11</sup> a) Frost, J. M.; Harriman, K. L. M.; Murugesu, M. The Rise of 3-d Single-Ion Magnets in Molecular Magnetism: Towards Materials from Molecules? *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2470–2491. b) Heine, J.; Müller-Buschbaum, K. Engineering Metal-Based Luminescence in Coordination Polymers and Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9232–9242.
- <sup>12</sup> a) Lustig, W. P.; Mukherjee, S.; Rudd, N. D.; Desai, A. V.; Li, J.; Ghosh, S. K. Metal–Organic Frameworks: Functional Luminescent and Photonic Materials for Sensing Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3242–3285. b) Minguez Espallargas, G.; Coronado, E. Magnetic Functionalities in MOFs: from the Framework to the Pore. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 533–557.
- <sup>13</sup> Li, J. R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H. C. Selective Gas Adsorption and Separation in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477–1504.
- <sup>14</sup> Férey, G.; Serre, C. Large Breathing Effects in Three-Dimensional Porous Hybrid Matter: Facts, Analyses, Rules and Consequences. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1380–1399.
- <sup>15</sup> Farha, O. K.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G.; Hupp, J. T. Control over Catenation in Metal–Organic Frameworks via Rational Design of the Organic Building Block. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 950–952.
- <sup>16</sup> Fernández, B.; Beobide, G.; Sánchez, I.; Carrasco-Marín, F.; Seco, J. M.; Calahorra, A. J.; Cepeda, J.; Rodríguez-Diéguez, A. Controlling Interpenetration for Tuning Porosity and Luminescence

- Properties of Flexible MOFs Based on Biphenyl-4,4'-dicarboxylic Acid. *CrystEngComm*. **2016**, *18*, 1282-1294.
- <sup>17</sup> Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. The Cambridge Structural Database. *Acta Cryst.* **2016**, *B72*, 171-179.
- <sup>18</sup> Deibert, B. J.; Velasco, E.; Liu, W.; Teat, S. J.; Lustig, W. P.; Li, J. High-Performance Blue-Excitable Yellow Phosphor Obtained from an Activated Solvochromic Bismuth-Fluorophore Metal-Organic Framework. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 4178-4182.
- <sup>19</sup> Yang, X.; Yan, D. Long-Afterglow Metal-Organic Frameworks: Reversible Guest-Induced Phosphorescence Tenability. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 4519-4526.
- <sup>20</sup> Yang, Y.; Wang, K. Z.; Yan, D. Lanthanide Doped Coordination Polymers with Tunable Afterglow Based on Phosphorescence Energy Transfer. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7752-7755.
- <sup>21</sup> Yang, Y.; Wang, K. Z.; Yan, D. Smart Luminescent Coordination Polymers toward Multimode Logic Gates: Time-Resolved, Trichromatic and Excitation-Dependent Fluorescence/Phosphorescence Emission. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2017**, *9*, 17399-17407.
- <sup>22</sup> Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. Luminescent Functional Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1126-1162.
- <sup>23</sup> San Sebastian, E.; Rodríguez-Diéguez, A.; Seco, J. M.; Cepeda, J. Coordination Polymers with Intriguing Photoluminescence Behavior: The Promising Avenue for Greatest Long-Lasting Phosphors. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2155-2174.
- <sup>24</sup> Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T. Luminescent Metal-Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330-1352.
- <sup>25</sup> Cepeda, J.; Rodríguez-Diéguez, A. Tuning the Luminescence Performance of Metal-Organic Frameworks Based on d<sup>10</sup> Metal Ions: from an Inherent Versatile Behaviour to their Response to External Stimuli. *CrystEngComm*. **2016**, *18*, 8556-8573.
- <sup>26</sup> Pajuelo-Corral, O.; Rodríguez-Diéguez, A.; Beobide, G.; Pérez-Yáñez, S.; García, J. A.; San Sebastian, E.; Seco, J. M.; Cepeda, J. Alkaline-Earth and Aminonicotinate Based Coordination Polymers with Combined Fluorescence/Long-Lasting Phosphorescence and Metal Ion Sensing Response. *J. Mater. Chem. C*. **2019**, *7*, 6997-7012.
- <sup>27</sup> Zhou, Y.; Yan, B.; Lei, F. Postsynthetic Lanthanide Functionalization of Nanosized Metal-Organic Frameworks for Highly Sensitive Ratiometric Luminescent Thermometry. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15235-15238.
- <sup>28</sup> Møhlhave, L.; Bach, R.; Pedersen, O. F. Human Reactions to Low Concentration of Volatile Organic Compounds. *Environ. Int.* **1986**, *12*, 167-175.
- <sup>29</sup> a) Seco, J. M.; Rodríguez-Diéguez, A.; Padro, D.; García, J. A.; Ugalde, J. M.; San Sebastián, E.; Cepeda, J. Experimental and Theoretical Study of a Cadmium Coordination Polymer Based on Aminonicotinate with Second-Timescale Blue/Green Photoluminescent Emission. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 3149-3152. b) Rodríguez-Diéguez, A.; Pérez-Yáñez, S.; Ruiz-Rubio, L.; Seco, J. M.; Cepeda, J. From Isolated to 2D Coordination Polymers Based on 6-Aminonicotinate and 3d-Metal Ions: Towards Field-Induced Single Ion-Magnets. *CrystEngComm* **2017**, *19*, 2229-2242. c) García-Valdivia, A. A.; Cepeda, J.; Fernández, B.; Medina-O'donnell, M.; Oyarzabal, I.; Parra, J.; Jannus, F.; Choquesillo-Lazarte, D.; García, J. A.; Lupiáñez, J. A.; Gómez-Ruiz, S.; Reyes-Zurita, F.; Rodríguez-Diéguez, A. 5-Aminopyridine-2-carboxylic Acid as Appropriate Ligand for Constructing Coordination Polymers with Luminescence, Slow Magnetic Relaxation and Anti-Cancer Properties. *Journal of Inorganic Biochemistry*. **2020**, *207*, 1-9.



- <sup>30</sup> Shao, Z.; Yu, C.; Xie, Q.; Wu, Q.; Zhao, Y.; Hou, H. Porous Functionalized MOF Self-Evolution Promoting Molecule Encapsulation and Hg<sup>2+</sup> Removal. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 13382-13385.
- <sup>31</sup> Swislocka, R.; Regulska, E.; Samsonowicz, M.; Lewandowski, W. Experimental (FT-IR, FT-Raman, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR) and Theoretical Study of Alkali Metal 2-Aminonicotines. *Polyhedron.* **2009**, 3556-3564.
- <sup>32</sup> a) Llunell, M.; Casanova, D.; Cirera, J.; Bofill, J. M.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Pinsky, M.; Avnir, D. SHAPE (1.7). Universidad de Barcelona, **2010**. b) Cirera, J.; Alemany, P.; Alvarez, S. Mapping the Stereochemistry and Symmetry of Tetracoordinate Transition-Metal Complexes. *Chem.-A Eur. J.* **2004**, *10*, 190-207. c) Alvarez, S.; Avnir, D.; Llunell, M.; Pinsky, M. Continuous Symmetry Maps and Shape Classification. The Case of Six-Coordinated Metal Compounds. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 996-1009.