

eman ta zabal zazu



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

# **Karboxilato estekatzaileetan oinarritutako funtzio anitzeko materialen diseinua, sintesia, karakterizazioa eta aplikazioen garapena.**

Kimika Aplikatua Saila- Koordinazio Kimika Taldea

***Estitxu Echenique Errandoneak*** aurkeztutako tesia

*Zuzendariak José Manuel Seco Botana eta Antonio Rodríguez Diéguez*

Euskal Herriko Unibertsitatea UPV-EHU

Donostia (Gipuzkoa), 2022



---

# Aurkibidea

<b>Sarrera</b> .....	<b>3</b>
Koordinazio Konposatuak eta Konposatu metal-organikoak: jatorria eta terminologia .....	5
Sintesi metodoak.....	7
Eskala handiko sintesia eta MOFen egiturazko aldaketak.....	9
Aplikazio nagusiak .....	11
MOFen forma emateko teknikak.....	12
Helburuak.....	13
Erreferentziak.....	14
<b>1.Kapitulua</b> (2-(1H-tetrazol-5-il)etil)aminoazidoetatik eratorritako dimentsio anitzeko koordinazio-konposatuak .....	<b>19</b>
Laburpena.....	20
1.1 Sarrera.....	21
1.2 Materialak eta metodoak.....	29
1.2.1 Konposatuen sintesia .....	29
1.2.2 Erlaxatibitate neurketak .....	33
1.2.3 Propietate kiroptikoak .....	33
1.2.4 Propietate kiroptikoen analisi estatistikoa .....	34
1.3 Emaitzak eta eztabaida.....	35
1.3.1 Egituren deskribapena.....	35
1.3.2 Erlaxatibitate neurketak .....	41
1.3.3 Fotolumineszentzia neurketak .....	45
1.3.4 MOFen propietate kiroptikoak.....	52
1.4 Ondorioak .....	57
1.5 Erreferentziak.....	58
<b>2.Kapitulua</b> Azido 3-amino-4-hidroxibenzoikoarekin osatutako funtzio anitzeko konposatu metal-organikoak .....	<b>63</b>
Laburpena.....	64
1. Atala	
2.1 Sarrera.....	65
2.2 Materialak eta metodoak.....	68
2.2.1 Konposatuen sintesia .....	68
2.3 Emaitzak eta eztabaida.....	70
2.3.1 Karakterizazio estrukturala .....	70
2.3.2 Propietate magnetikoak .....	72
2.3.3 Propietate fotoluminiszenteak .....	76
2.4 Ondorioak .....	79

---

---

## 2. Atala

2.5	Sarrera.....	80
2.6	Materialak eta metodoak.....	88
2.6.1	Konposatuaren sintesia.....	88
2.6.2	Katalisia.....	90
2.7	Emaitzak eta eztabaida.....	91
2.7.1	Egituraren karakterizazioa.....	91
2.7.2	Propietate magnetikoak.....	94
2.7.3	Propietate fotoluminiszenteak.....	101
2.7.4	Adsorbatzeko gaitasuna.....	112
2.7.5	Aktibitate katalitikoak.....	116
2.8	Ondorioak.....	129

## 3. Atala

2.9	Sarrera:.....	132
2.10	Materialak eta metodoak.....	135
2.10.1	Konposatuaren sintesia.....	135
2.10.2	MOF prozesaketa-teknikak.....	135
2.11	Emaitzak eta eztabaida.....	137
2.11.1	Egituraren karakterizazioa.....	137
2.11.2	Pikorren eta mintzen prozesaketa.....	137
2.11.3	Ur-adsortzioari buruzko azterlanak.....	137
2.11.4	Eroankortasun ionikoa.....	140
2.11.5	Propietate fotolumineszenteak.....	142
2.12	Ondorioak.....	145
2.13	Erreferentziak.....	146

## 3.Kapitulua Kobrean eta 3,4-dihidroxibenzoatoan oinarritutako MOF berri baten bakterioen aurkako jarduera eta adsortzio-ahalmena..... 159

Laburpena.....	160	
3.1	Sarrera.....	161
3.2	Materialak eta metodoak.....	164
3.2.1	Konposatuaren sintesia.....	164
3.2.2	Bakterioen kontrako probak.....	164
3.2.3	MOFen prozesatzea: pikor eta mintz polimerikoetan txertatzea ..	165
3.3	Emaitzak eta eztabaida.....	166
3.3.1	Egituraren karakterizazioa.....	166
3.3.2	Pikor eta mintzetan txertatzea.....	169
3.3.3	Adsorbatzeko gaitasuna.....	172
3.3.4	Bakterioen aurkako jarduera.....	175
3.4	Ondorioak.....	177
3.5	Bibliografia.....	178

---

---

**Sarrera**

---



## Koordinazio Konposatuak eta Konposatu metal-organikoak: jatorria eta terminologia

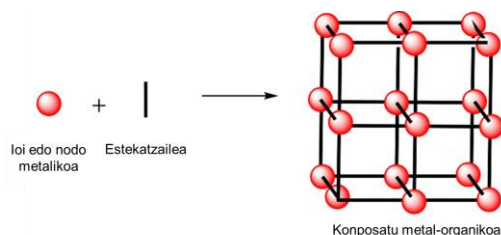
2009an, Kimika Huts eta Aplikatuaren Nazioarteko Batasunak (IUPACek), *Koordinazio-polimeroak eta konposatu metal-organikoak: Terminologia eta Nomenklatura* izeneko gida aurkeztu zuen, komunitate zientifikoan nomenklatura bateratzeko asmoz. 2013an argitaratutako azken gomendioetan, honela definitu zituen IUPACek jarraian datozen kontzeptuak:[1]

**Koordinazio polimeroa:** *1, 2 edo 3 dimentsiotara hedatzen den eta entitate errepikakorretan oinarrituta dagoen koordinazio konposatua.*

**Konposatu metal-organikoa:** *Ingelerako MOF laburdurarekin ezaguna, estekatzaile organikoekin osatutako sarea egitura barrunbeak dituena. Deitura horrek kontuan hartzen du sistema asko dinamikoak direla, eta egitura dituzten poroetan disolbatzaileekin zein molekula ostalariekin elkarrekintzak gerta daitezkeela tenperatura, presio edo beste kanpo estimulupean.*

Definizio horiek egitura ugari har ditzakete kontuan. Horrenbestez, tesi honetan, koordinazio-konposatu edo -polimero gisa izendatuko dira molekula bakunak edo espazioko dimentsio batera edo bira hedatuko diren egiturak. Aldiz, hiru dimentsiotara hedatzen diren konposatuak konposatu metal-organiko edo MOF gisa izendatuko dira, materiala porotsua izan edo ez. Zehazki, lan honen 2. 3. 4. eta 6. kapituluetan 3D-MOFen inguruan ariko gara hizketan eta 1. eta 5.en kapituluetan berriz dimentsionaltasun txikiagok koordinazio konposatuei buruz.

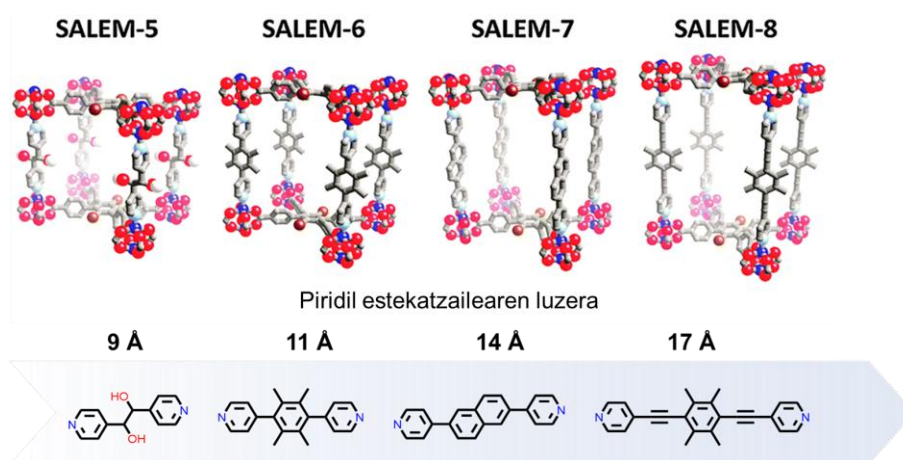
Konposatu metal-organikoen osaerari dagokienez ioi edo nodo metaliko eta estekatzaile organikoek osatzen dute (I.1. Irudia). Osagai horien arteko elkarrekintzak egitura zein funtzio anitzeko materialak prestatzea ahalbidetzen du. Horrela, materialak edukiko duen aplikazioaren arabera egitura-propietate erlazioa ezarri eta aplikazioaren eskakizunei hoberen egokituko den egitura eraiki daiteke.[2]



**I.1. Irudia.** Konposatu metal-organikoak prestatzeko osagaiak eta material horiek dituzten egitura kristalino eta porotsuak.[3]

Konposatu metal-organiko porotsuen historiari dagokionez, 1990eko hamarkadan hasi zen haiekiko interesa pizten. Bernard F. Hoskins eta Richard Robsonen lanek MOFen oinarriak finkatu zituzten.[4,5] Hala ere, MOF deiturak garrantzia hartu izana Omar Yaghiren taldeari zor zaio, 1995ean MOF-5 egitura argitaratu baitzuten: egun ezagutzen den lehen konposatu metal-organikoa.[6] Nabarmentzekoa da ildo berean hainbat ikertzaile taldek egin zuten lana, hala nola S. Kitagawaren,[7–9] G. Féreyren,[10–12] eta J. R. Longen,[13] taldeek. Konposatu metal-organikoak nahiko material berriak izanik, azken urteetan haien inguruko ikerketak bilakaera azkarra izan du. Izan ere, material horiek arlo anitzetan aplikatzeko hautagai ezin hobeak dira.[14,15]

Ezaugarri aipagarrienei nagusiei dagokienez, poroen tamaina moldagarria dela eta gainazal espezifiko handia dutela nabarmendu daiteke; hau da, azalera-bolumen erlazio altua dute.[3] Hain zuzen ere, estekatzailearen tamainarekin jokatur, zenbait poro-morfologia lor daitezke I.2.Irudian ikusi daitekeen bezala. Hori dela eta, oso material interesgarriak dira ikerkuntza- zein industria-mailan. Erran beharra dago, ordea, egitura porotsuak sarritan ez direla egonkorak izaten eta presio zein tenperaturaren eraginez erraz degrada daitezkeela.[16]



**I.2. Irudia.** Zenbait luzerako piridil estekatzaileekin poro-tamaina moldagarria duten MOFak eraikitzen.[17,18]



## Sintesi metodoak

Koordinazio-konposatuak eta konposatu metal-organikoak prestatzeko moduei dagokionez, era bakun eta zabalduea sintesi-solbotermalean oinarritzen da.[19] Hala ere, badaude MOFak prestatzeko beste zenbait metodo-sintetiko azken urteetan garatu direnak: sintesi elektrokimikoa, sonokimikoa eta mikrouhin bidezko sintesia azpimarratu daitezke, besteak beste. Oro har, metodo berri horiek eskaintzen dituzten aukerak merkeagoak, azkarragoak eta azpiproduktu gabeak izan ohi dira.[16] I.3.Irudian laburbilduta daude egun koordinazio-konposatuak eta MOFak prestatzeko hainbat sintesi-bide:



I.3. Irudia. MOFak prestatzeko zenbait metodo-sintetiko.[20]

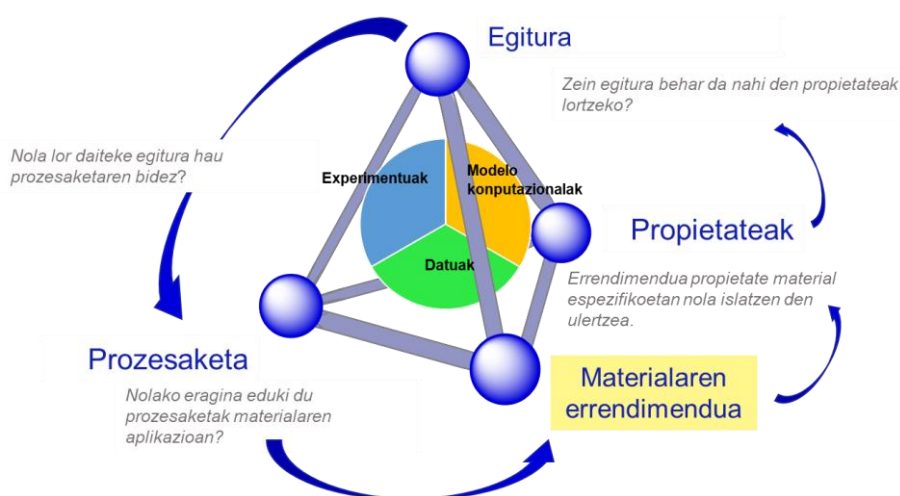
Horrez gain, aukeratutako sintesi-bide edo -metodoaz gain, beste zenbait faktorek ere baldintzatuko dute MOFen prestaketa: erreakzio-denborak eta tenperaturak, disolbatzaileak eta ioi metalikoaren eta estekatzaile organikoak. Aipatutako faktore horiek aukeratutako prozedura-sintetikoarekin uztartuz berezko ezaugarri batzuk (partikula- eta poro-tamaina, banaketa eta morfologia) edukiko dituen materiala sintetizatu daiteke. Ondorioz, sintesi-metodo bakoitzak eskain ditzakeen indarguneak

eta ahuleziak balantzan jarri behar dira eta aplikazio zehatz bati erantzuna emateko metodo sintetikoaren egokiena orekan bilatzen saiatu.[21]

Horrenbestez, laborategian eskuragarri daukagun azpiegituretan oinarrituta, tesi honetan sintetizatu diren konposatuak jarraian datozen sintesi-bideen bidez ekoitzi dira: disolbatzailearen lurruntze bidezko sintesia, difusio-metodoa, sintesi solbotermala eta mikrouhin bidezko sintesia.

## Eskala handiko sintesia eta MOFen egiturazko aldaketak

Laborategian garatutako prozesu-kimiko bat industria-mailara eraman behar denean, funtsezko zenbait faktore kontuan hartu behar dira. Azpimarragarrienen artean, *Materialen Tetraedroa* kontzeptua dago. Materialen Zientziak eta Ingeniaritzak ezarritako kontzeptua da eta industria-mailako edozein prozedura eskala handian ekoizteko orduan hartu behar da kontuan.[22] Tetraedro horrek erlazionatzen ditu eskala handian ekoiztako materialaren egitura, osaera edo konposizioa eta hura prestatzeko jarraitu den prozedura sintetikoa eta haren errendimendua, ekoizpen-kostuarekin eta materialaren aplikagarritasunarekin.[23]



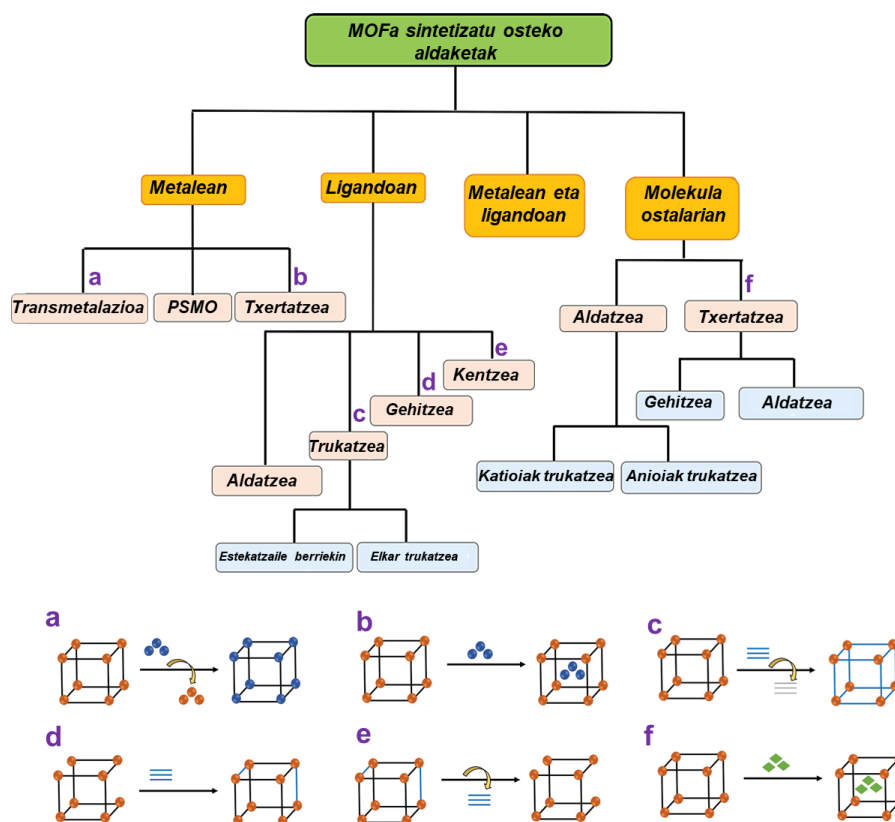
**I.4.Irudia.** Materialen tetraedroak erlazionatzen dituen ezaugarriak.[22]

Materialen tetraedroa MOFen eskala handiko sintesirako aplikatuz gero, lehenik eta behin, errektibo egokiak aukeratzea ezinbestekoa da. Nodoari dagokionez, lehengai modura metal oxidoak eta sulfatoak dira erabilienak.[24] Estekatzaileei dagokienez, ohikoenak azido karboxilikoak dira: azido tereftalikoak, isoftalikoak eta formikoak. Baztertu egiten dira konplexutasun handiagoko egiturak, maiz eskuragarritasun urriagoa izaten dutelako eta ondorioz ekoizpen-kostu altuagoa.[23,25]

Disolbatzailearen aukeraketari dagokionez, ura da disolbatzaile egokiena, erabilgarritasun handia duelako eta «berdeena» delako;[26] hau da, ingurumenarekiko jasangarriena da. Hala ere, sarritan, MOFen sintesirako nahitaezkoa da bestelako disolbatzaileen erabilera; kasu horietan, disolbatzaile organikoetara jo ohi da. Industrian azken horien erabilera murriztea eta minimizatzea bilatzen da, kutsagarriak eta garestiak

izan ohi direlako. Murrizketa horrek kolokan jartzen ditu produktu porotsuaren bukaerako propietateak. Aukera bezala, azken urteetan, disolbatzailerik gabeko sintesia ikertzen ari da; disolbatzailearen kostua aurrezteaz gain, ingurumenarekiko errespetagarriena den sintesi-modua bilatzen baita.[27] Gainera, nahitaezkoa da materiala sintetizatu ondorengo prozedurak kontuan hartzea, hein handi batean erreakzioaren errentagarritasuna zedarrizten baitute. Iragazketa-, garbiketa-, lehorketa- eta aktibazio-prozesuak sarritan luzeak izaten dira eta bukaerako produktuaren kostuan eragiten dute.[20,28]

Bestalde, MOFek badute beste berezitasun bat. Sintetizatzeko momentuan (*in situ*) edo gerora (*post synthetic*) eraldatzeko aukera ematen dutela. *In situ* eraldaketa MOFaren kristalizazio-prozesuan poroetan ioiak, molekulak edo polimeroak sartzean oinarritzen da. Oro har, teknika honek material nahiko homogeenak ekoizteko aukera eskaintzen du. MOFak sintetizatu osteko aldaketek erreakzio-ingurunearekin bateragarriak ez diren hainbat espezie gehitzeko aukera ematen dute, eta, ondorioz, nahiko erraza da material eraldatu heterogeenak prestatzea. MOFak sintetizatu osteko zenbait aldaketa biltzen dira I.1.Eskeman.[29]

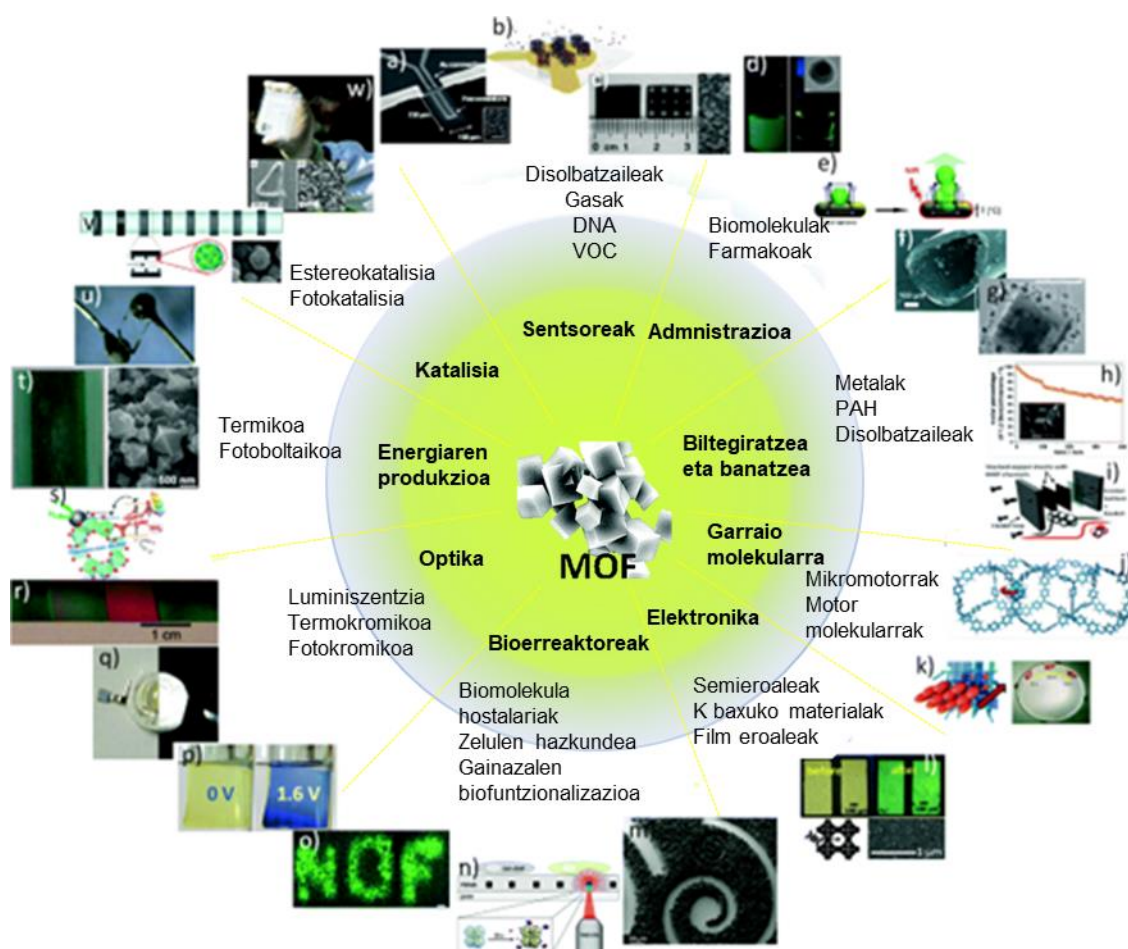


I.1.Eskema. MOFak sintetizatu osteko zenbait aldaketa-prozedura.[29]

## Aplikazio nagusiak

MOFek dituzten egitura anitz eta propietate bereizgarriak erakargarri bilakatzen dituzte material horiek alor anitzetan aplikatzeko. Katalisi heterogeneoan,[30–32] magnetismoan,[33] banaketa-kimikoan,[34–36], luminiszentzian[37–39] eta energia biltegitratzeko baliaitu daitezke material horiek, besteak beste.[3,19,40] Aipatutako zenbait aplikazio eta beste anitz biltzen dira I.5.Irudian.[41]

Tesi honetan aplikazio horietako batzuk aztertu dira. Sarrera honetan MOFen aplikazioen inguruko ikuspegi orokorra eskaini bada ere, 1-6 kapituluetan prestatutako konposatu-familia bakoitzerako hautatutako aplikazioa xehetasunez jorratuko da dagokion atalean.



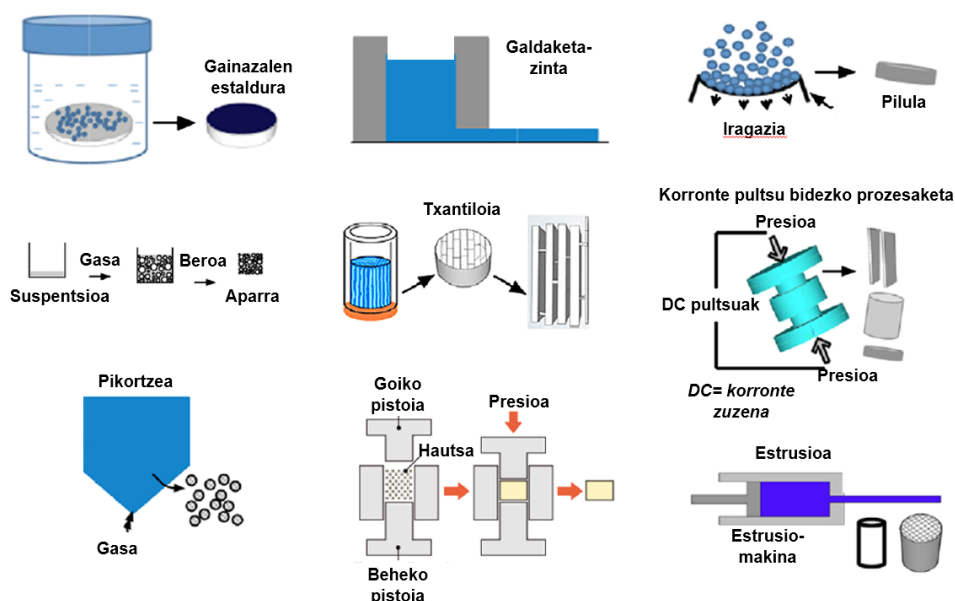
I.5.Irudia. MOFek diziplina anitzetan dituzten aplikazioak.[41]

## MOFei forma emateko teknikak

Konposatu metal-organikoek dituzten propietate apartak alde batera utzita, MOFak egokitu egin behar dira azken aplikazio espezifiko baterako gailuetan ezarri aurretik. Oro har, MOFen sintesiak paketatze-dentsitate txikiko hauts solte disolbaezinak sortzen ditu, eta horiek erabiltzea zaila da. Horrenbestez, garrantzitsua da MOFen prozesaketa-tekniketan sakontzea.[28,42–44]

MOFei forma emateko modurik errazenetako bat konpresio mekanikoa da. Hala ere, prozedura horrek zenbait muga ditu. Presio handiko egoeretan, material porotsua amorfizatu egin daiteke. Gainera, paketatze estuaren ondorioz, materialak iragazkortasun txikiagoa izan dezake molekula ostalariekiko. Kasu horretan, aglutinatzaile izeneko beste substantzia batzuk erabiltzen dira, hala nola sakarosa, MOFarekin nahastuta, konposatua errazago eratzeko.[44,45] Forma eta egonkortasun mekaniko handiko MOFen egiturak perla, pikor edo monolito gisa aurkezten dira, paketatze uniformea ahalbidetzen dutenak eta itxurazko dentsitatea maximizatzen dutenak.[46]

MOFak prozesatzeko tekniken artean, gainazalaren estaldura, txantiloien sintesia edo estrusioa aipa daitezke, besteak beste.[43] Prozesatze-teknika optimoa aukeratzeko, kontuan hartzen dira MOFaren propietateak, jarraitutako ibilbide sintetiko eta amaierako aplikazioa. I.6.Irudian teknika horietako batzuk ageri dira.[47,48]



I.6.Irudia. Konposatu metal-organiko porotsuei forma emateko teknikak.[42]

Tesi hau garatzeko, aipatutako berri diren bi prozesaketa-tekniketan jarri dugu arreta; zehazki, MOFekin pilulak eratzean eta mintz polimerikoetan txertatzean.

## **Helburuak**

MOFek eta Koordinazio-polimeroek dituzten egitura anitzak eta propietate ugariak ahalbidetzen dituzte material horiek aplikazio asko edukitzea. Lan honek funtzio anitzeko material berrien sintesia eta egituraren-karakterizazioa du ardatz, gerora prestatutako materialak hainbat aplikaziotan probatzeko.

Doktoretza-tesi hau bost kapitulu nagusik eta seigarren kapitulu osagarri batek osatzen dute. Proposatutako banaketa, atal bakoitzen erabili den estekatzailearen arabera egin da. Kapitulu bakoitzeko edukia antolatuta dago jarraian zehazten den moduan: laburpena, sarrera orokorra (ordurarte egindako lana testuinguruan jartzen duena), prestatutako materialen sintesia, material horiek dituzten propietateek ahalbidetu duten aplikazioen emaitza garrantzitsuenak, eztabaida orokorra eta ondorioak.

## Erreferentziak

1. Stuart R. Batten, Neil R. Champness, Xiao-Ming Chen, Javier Garcia-Martinez, Susumu Kitagawa, Lars Öhrström, Michael O’Keeffe, Myunghyun Paik Suh, and J.R. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)\*. *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715–1724, doi:10.1007/978-1-4684-0904-8\_6.
2. Wang, C.; Liu, D.; Lin, W. Metal-organic frameworks as a tunable platform for designing functional molecular materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13222–13234, doi:10.1021/JA308229P/ASSET/IMAGES/LARGE/JA-2012-08229P\_0011.JPEG.
3. Singh, C.; Mukhopadhyay, S.; Hod, I. Metal–organic framework derived nanomaterials for electrocatalysis: recent developments for CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> reduction. *Nano Converg.* **2021**, *8*, 1–10, doi:10.1186/S40580-020-00251-6/TABLES/2.
4. Hoskins, B.F.; Robson, R. Infinite Polymeric Frameworks Consisting of Three Dimensionally Linked Rod-like Segments. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5962–5964, doi:10.1021/JA00197A079/SUPPL\_FILE/JA00197A079\_SI\_001.PDF.
5. Robson, R. Design and its limitations in the construction of bi- and poly-nuclear coordination complexes and coordination polymers (aka MOFs): A personal view. *Dalton Trans.* **2008**, 5113–5131, doi:10.1039/b805617j.
6. O. M. Yaghi, G.L.& H.L. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. *Lett. to Nat.* **1995**, *378*, 703–706.
7. Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.I. Functional porous coordination polymers. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375, doi:10.1002/anie.200300610.
8. Batten, S.R.; Champness, N.R.; Chen, X.M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Suh, M.P.; Reedijk, J. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013). *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715–1724, doi:10.1351/PAC-REC-12-11-20/MACHINEREADABLECITATION/RIS.
9. Omagari, S.; Nakanishi, T.; Seki, T.; Kitagawa, Y.; Takahata, Y.; Fushimi, K.; Ito, H.; Hasegawa, Y. Effective Photosensitized Energy Transfer of Nonanuclear Terbium Clusters Using Methyl Salicylate Derivatives. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 1943–1947, doi:10.1021/JP512892F.
10. Férey, G. Hybrid porous solids: Past, present, future. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214, doi:10.1039/b618320b.
11. Volkringer, C.; Loiseau, T.; Guillou, N.; Férey, G.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Audebrand, N.; Margiolaki, I.; Popov, D.; Burghammer, M.; et al. Structural transitions and flexibility during dehydration - Rehydration process in the MOF-type aluminum pyromellitate A<sub>12</sub>(OH)<sub>2</sub>[C<sub>1008</sub>H<sub>2</sub>](MIL-118). *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2927–2936, doi:10.1021/cg900276g.
12. McKinlay, A.C.; Morris, R.E.; Horcajada, P.; Férey, G.; Gref, R.; Couvreur, P.; Serre, C. BioMOFs: Metal-organic frameworks for biological and medical applications. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49*, 6260–6266, doi:10.1002/anie.201000048.
13. Long, J.R.; Yaghi, O.M. The pervasive chemistry of metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1213–1214, doi:10.1039/b903811f.
14. Moosavi, S.M.; Nandy, A.; Jablonka, K.M.; Ongari, D.; Janet, J.P.; Boyd, P.G.; Lee, Y.;



- Smit, B.; Kulik, H.J. Understanding the diversity of the metal-organic framework ecosystem. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1–10, doi:10.1038/s41467-020-17755-8.
15. Kong, X.J.; Li, J.R. An Overview of Metal–Organic Frameworks for Green Chemical Engineering. *Engineering* **2021**, *7*, 1115–1139, doi:10.1016/J.ENG.2021.07.001.
  16. Raptopoulou, C.P. Metal-Organic Frameworks: Synthetic Methods and Potential Applications. *Mater.* **2021**, *Vol. 14, Page 310* **2021**, *14*, 310, doi:10.3390/MA14020310.
  17. Kirchon, A.; Feng, L.; Drake, H.F.; Joseph, E.A.; Zhou, H.-C. From fundamentals to applications: a toolbox for robust and multifunctional MOF materials. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 8611–8638, doi:10.1039/C8CS00688A.
  18. Deria, P.; Mondloch, J.E.; Karagiari, O.; Bury, W.; Hupp, J.T.; Farha, O.K. Beyond post-synthesis modification: evolution of metal–organic frameworks via building block replacement. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5896–5912, doi:10.1039/C4CS00067F.
  19. Annamalai, J.; Murugan, P.; Ganapathy, D.; Nallaswamy, D.; Atchudan, R.; Arya, S.; Khosla, A.; Barathi, S.; Sundramoorthy, A.K. Synthesis of various dimensional metal organic frameworks (MOFs) and their hybrid composites for emerging applications – A review. *Chemosphere* **2022**, *298*, 134184, doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.134184.
  20. Sharanyakanth, P.S.; Radhakrishnan, M. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) and its application in food packaging: A critical review. *Trends Food Sci. Technol.* **2020**, *104*, 102–116, doi:10.1016/J.TIFS.2020.08.004.
  21. Howarth, A.J.; Peters, A.W.; Vermeulen, N.A.; Wang, T.C.; Hupp, J.T.; Farha, O.K. Best practices for the synthesis, activation, and characterization of metal–organic frameworks. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 26–39, doi:10.1021/acs.chemmater.6b02626.
  22. Donald R. Askeland, Pradeep P. Fulay, W.J.W. *The Science and Engineering of Materials*; Cengage Le.; USA, 2017; ISBN 9781351431545.
  23. Ren, J.; Dyosiba, X.; Musyoka, N.M.; Langmi, H.W.; Mathe, M.; Liao, S. Review on the current practices and efforts towards pilot-scale production of metal-organic frameworks (MOFs). *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *352*, 187–219, doi:10.1016/j.ccr.2017.09.005.
  24. Silva, P.; Vilela, S.M.F.; Tomé, J.P.C.; Almeida Paz, F.A. Multifunctional metal-organic frameworks: From academia to industrial applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6774–6803, doi:10.1039/c5cs00307e.
  25. Rubio-Martinez, M.; Avci-Camur, C.; Thornton, A.W.; Imaz, I.; MasPOCH, D.; Hill, M.R. New synthetic routes towards MOF production at scale. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3453–3480, doi:10.1039/c7cs00109f.
  26. An, H.-T.; Zhang, X.; Dong, C.; Lu, M.-Y.; Li, R.; Xie, Y.; Xie, L.-H.; Li, J.-R. Seed-aided green synthesis of metal-organic frameworks in water. *Green Chem. Eng.* **2022**, doi:10.1016/J.GCE.2022.04.004.
  27. Chen, D.; Zhao, J.; Zhang, P.; Dai, S. Mechanochemical synthesis of metal–organic frameworks. *Polyhedron* **2019**, *162*, 59–64, doi:10.1016/J.POLY.2019.01.024.
  28. Kong, X.-J.; Li, J.-R. An Overview of Metal–Organic Frameworks for Green Chemical Engineering. *Engineering* **2021**, *7*, 1115–1139, doi:10.1016/J.ENG.2021.07.001.
  29. Mandal, S.; Natarajan, S.; Mani, P.; Pankajakshan, A.; Mandal, S.; Mani, P.; Pankajakshan, A.; Natarajan, S. Post-Synthetic Modification of Metal–Organic

- Frameworks Toward Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2006291, doi:10.1002/ADFM.202006291.
30. Alzamly, A.; Bakiro, M.; Hussein Ahmed, S.; Alnaqbi, M.A.; Nguyen, H.L. Rare-earth metal–organic frameworks as advanced catalytic platforms for organic synthesis. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *425*, 213543, doi:10.1016/j.ccr.2020.213543.
  31. A, B.; N, K.; IS, K.; JA, B.; A, R.; J, G. Metal–Organic Frameworks in Heterogeneous Catalysis: Recent Progress, New Trends, and Future Perspectives. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8468–8535, doi:10.1021/ACS.CHEMREV.9B00685.
  32. Yang, D.; Gates, B.C. Catalysis by Metal Organic Frameworks: Perspective and Suggestions for Future Research. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 1779–1798, doi:10.1021/ACSCATAL.8B04515.
  33. Fernández, B.; Oyarzabal, I.; Fischer-Fodor, E.; MacAvei, S.; Sánchez, I.; Seco, J.M.; Gómez-Ruiz, S.; Rodríguez-Diéguez, A. Multifunctional applications of a dysprosium-based metal–organic chain with single-ion magnet behaviour. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 8718–8721, doi:10.1039/C6CE01810F.
  34. García, H.; Navalon, S. *Metal–Organic Frameworks: Applications in Separations and Catalysis*; ISBN 978-3-527-80910-3.
  35. Saha, S.; Chandra, S.; Garai, B.; Banerjee, R. Carbon dioxide capture by metal organic frameworks. *Indian J. Chem. - Sect. A Inorganic, Phys. Theor. Anal. Chem.* **2012**, *51*, 1223–1230.
  36. 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, doi:10.1039/B802426J.
  37. Haldar, R.; Bhattacharyya, S.; Maji, T.K. Luminescent metal–organic frameworks and their potential applications. *J. Chem. Sci.* **2020**, *132*, 1–25, doi:10.1007/s12039-020-01797-y.
  38. Hasegawa, M.; Ohmagari, H.; Tanaka, H.; Machida, K. Luminescence of lanthanide complexes: From fundamental to prospective approaches related to water- and molecular-stimuli. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2022**, *50*, 100484, doi:10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2022.100484.
  39. Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. Luminescent functional metal-organic frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1126–1162, doi:10.1021/cr200101d.
  40. Zhang, X.; Chen, A.; Zhong, M.; Zhang, Z.; Zhang, X.; Zhou, Z.; Bu, X.H. Metal–Organic Frameworks (MOFs) and MOF-Derived Materials for Energy Storage and Conversion. *Electrochem. Energy Rev.* **2019**, *2*, 29–104.
  41. Falcaro, P.; Ricco, R.; Doherty, C.M.; Liang, K.; Hill, A.J.; Styles, M.J. MOF positioning technology and device fabrication. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5513–5560, doi:10.1039/C4CS00089G.
  42. Ren, J.; Langmi, H.W.; North, B.C.; Mathe, M. Review on processing of metal-organic framework (MOF) materials towards system integration for hydrogen storage. *Int. J. Energy Res.* **2015**, *39*, 607–620.
  43. Liu, X.M.; Xie, L.H.; Wu, Y. Recent advances in the shaping of metal–organic frameworks. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 2840–2866, doi:10.1039/C9QI01564G.
  44. Ntouros, V.; Kousis, I.; Pisello, A.L.; Assimakopoulos, M.N. Binding Materials for MOF

- 
- Monolith Shaping Processes: A Review towards Real Life Application. *Energies* **2022**, *15*, doi:10.3390/en15041489.
45. Ahmed, I.; Jhung, S.H. Composites of metal-organic frameworks: Preparation and application in adsorption. *Mater. Today* **2014**, *17*, 136–146, doi:10.1016/j.mattod.2014.03.002.
  46. Valizadeh, B.; Nguyen, T.N.; Stylianou, K.C. Shape engineering of metal–organic frameworks. *Polyhedron* **2018**, *145*, 1–15, doi:10.1016/J.POLY.2018.01.004.
  47. Ma, Q.; Zhang, T.; Wang, B. Shaping of metal-organic frameworks, a critical step toward industrial applications. *Matter* **2022**, *5*, 1070–1091, doi:10.1016/J.MATT.2022.02.014.
  48. Ren, J.; Langmi, H.W.; North, B.C.; Mathe, M.; Jianwei Ren, Henrietta W. Langmi, B.C.N. and M.M. Review on processing of metal-organic framework (MOF) materials towards system integration for hydrogen storage. *Int. J. Energy Res.* **2015**, *39*, 607–620, doi:10.1002/er.3255.



---

# **1.Kapitulua**

(2-(1H-tetrazol-5-il)etil)aminoazidoetatik

eratorritako dimentsio anitzeko koordinazio-

konposatuak

---

## Laburpena

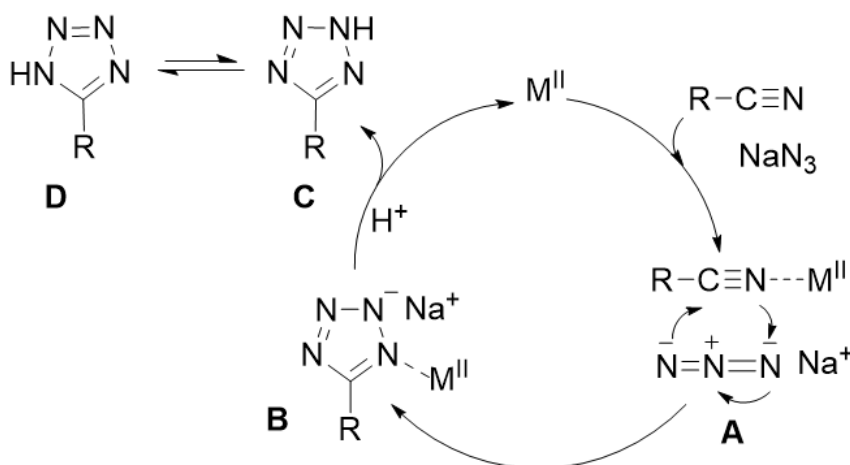
Kapitulu honetan, (2-(1H-tetrazol-5-il)etil)aminoazidoetatik eratorritako koordinazio-konposatu familia baten sintesia eta karakterizazioa biltzen da. Helburu horretarako, aminoazidoen artean, glizina, balina, fenilalanina eta tirocina hautatu dira abiapuntuko erreaktibo gisa eta metal gisa,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  eta  $Cd^{2+}$  gatzak. Prestatuko koordinazio-konposatu familia horri hiru aplikazio nagusi aztertu zaizkio:

- Alde batetik,  $Mn^{2+}$  biometalarekin prestatutako dimeroarekin irudi bidezko erresonantzia magnetikoa (MRI) aztertuko da egun klinikan erabilienak diren  $Gd^{3+}$ -an oinarritutako kontraste-agenteak ordezkatzeko asmoz.
- Bestalde,  $d^{10}$  blokeko metaletan oinarritutako koordinazio konposatuei, *in situ* sintetizatutako estekatzailetatik eratorritako fotoluminiszentzia-propietateak ikertuko zaizkie.
- Azkenik, erabilitako zenbait aminoazido kiralak izanik, propietate kiroptikoak  $Zn^{2+}$  metalean oinarritutako koordinazio konposatuei zirkularki polarizatutako luminiszentzia (CPL) aztertuko zaie.

## 1.1 Sarrera

Koordinazio-konposatu berriak prestatzeko estekatzaillearen eta metalaren arteko *in situ* erreakzioa sintesi-bide eraginkorra izan daiteke; izan ere, prozedura horrekin lehenik eta behin estekatzailleak eraldaketa bat jasaten du eta ondoren metalarekin koordinatu. Horrela, konplexutasun maila handiko egitura egonkorak lortzeaz gain, irisgarritasun mugatua duten produktuak prestatu daitezke, ohiko sintesi bidez lortzeko zailak direnak, maiz.[1,2]

Oro har, hiru dimentsiotara hedatzen diren koordinazio-konposatuak prestatzeko erreakzio solbotermala da sintesi-bide ohikoena. Prozedura horretan erreakzioa temperatura zein presio altuko baldintzetan gertatzen da eta produktu gisa koordinazio konposatuaren kristalak lortzen dira. *In situ* prestatzen diren estekatzaillearen artean, Demko-Sharpelessek [2+3] zikloadizio-erreakzioa[3–5] deskribatu zuten organonitrilo eta metal azidatik abiatuta tetrazolak prestatzeko aukera eskaintzen zuena.[6,7]



1.1.Eskema. Tetrazolak sortzeko mekanismoa.[7]

Kapitulu honetan, koordinazio-konposatu luminiszente eta kiral berrien sintesia eta karakterizazio landuko da *in situ* prestatuko diren eta aminoazidoetatik eratorrita dauden estekatzailleetan oinarrituta.

Horretarako, lehenik eta behin aminoazidoak zianoetilatu dira eta ondoren sodio azidarekin, *in situ*, erreakzionarazi zikloadizio erreakzioa gertatu eta estekatzailleak

tetrazol funtzionalitatea lortzeko.[6,8–10] Demko-Sharpelessek deskribatutako prozeduraren arabera gertatuko da zikloadizio erreakzioa.[5] Aipatu bezala, aminoazidoak izan dira aukeratutako aitzindariak; izan ere, amino zein azido karboxiliko berezko funtzionalitateak edukitzeaz gain, proteinak sortzeko monomero ere badira, hau da, makromolekulen oinarri dira.[4]

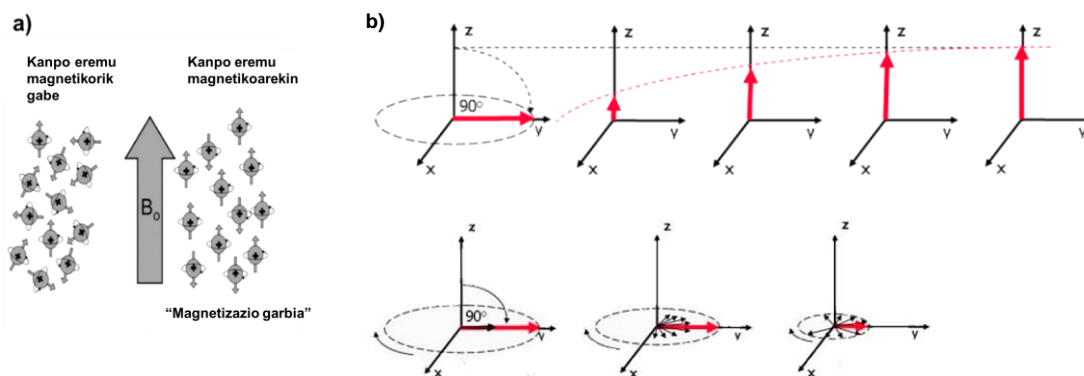
Bestetik, zikloadiziotik eratutako tetrazolak hainbat nitrogenodun heterozikloen aitzindari izateaz gain ezagunak dira hainbat alorretan, bereziki medikuntzan, edukitako aplikazioengatik.[4,11–15] Horregatik, hainbat koordinazio-konposatu eta konposatu meta-organiko argitaratu dira bibliografian tetrazoldun estekatzaileetan oinarrituta daudenak.[16–19] Aminoazido eta tetrazol funtzionalitatearen konbinaziotik sortutako estekatzaileek zenbait talde funtzional lotzaile dituzte (amino, karboxilato eta tetrazol taldeak) eta horrek egitura tridentatu egonkorak sortzea ahalbidetzen du. Aldi berean, tetrazol taldeak argia adsorbatzeko gaitasuna dauka eta aromatizitatea gehitzen dio prestatutako estekatzaileari. Horrela, konposatuaren propietate lumineszenteak hobetu egiten dira.

Medikuntzaren alorrean gaixotasun baten diagnostikoa egiteko, tumoreen jarraipena, edo kaltetutako ehunen detekzio lokalizatua behar denean, irudi bidezko erresonantzia magnetikora (MRI) edo fluoreszentzia bidezko irudira jotzen da. Izan ere, proposatutako bi baliabide horiek ez dira teknika inbaditzaileak eta eremu jakin baten momentuko informazio lokalizatua ematen dute bestelako teknika inbaditzaileetara jotzeko beharrik gabe, biopsiak kasu.[20]

Zehazki, MRI-a espin nuklearren magnetizazioan oinarritzen da eta irrati-frekuentziako energia baliatzen du espin nuklearraren lerrokatzea aldatzeko. Kasu gehienetan, ur-molekulen protoiek eremu magnetiko errotazional detektagarria sortzen dute.[21]

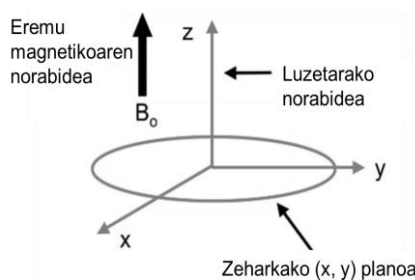
Kanpo eremu magnetikorik ezean, protoiek ausazko norabideetan biratzen dute. Aldiz, kanpoko eremu bat aplikatzen denean, espin nuklearrek aplikatutako eremuaren norabidean lerrokatzea joko dute. Irudi bidezko erresonantzia magnetikoan (MRIn) kanpo eremu magnetiko uniforme bat erabiltzen da aztertu nahi den ehunaren ur molekulen protoiak lerrokatzeko duten gaitasuna aztertzeko (1.1.Irudia).[22]





**1.1.Irudia. a)** Protoiak  $B_0$  eremuarekin lerrokatzea. Kanpoko eremu magnetikorik ez badago, protoiak ausaz bideratzen dira. Protoiak eremu magnetiko indartsu batean ( $B_0$ ) jartzen direnean, eremu magnetiko lerrokatuko dira. **b)**  $T_1$  erlaxazio-prozesua (goian) eta  $T_2$  (behean) orekaren berreskuratze mailakatuak, sistemari  $90^\circ$ -ko irradi-maiztasuneko pultsua aplikatu ondoren.[22,23]

Lerrokadura uniforme hori irradi-maiztasuneko pultsu batekin eten egiten da eta nukleoaren perturbazioa eragiten du. Kanpo eremua kentzean berriro ere spin nuklearrak oreka egoerara bueltatzeko joera izango du. Horretarako, prezesio- edo errekupeazio aldia deitziona gertatuko da. Prozesu hori, x-y planoan (zeharkakoa) zein z ardatzean (luzerakoa) gertatzen da erresonantzia magnetiko nuklear (EMN) seinale bat sortzen du (1.2.Irudia).



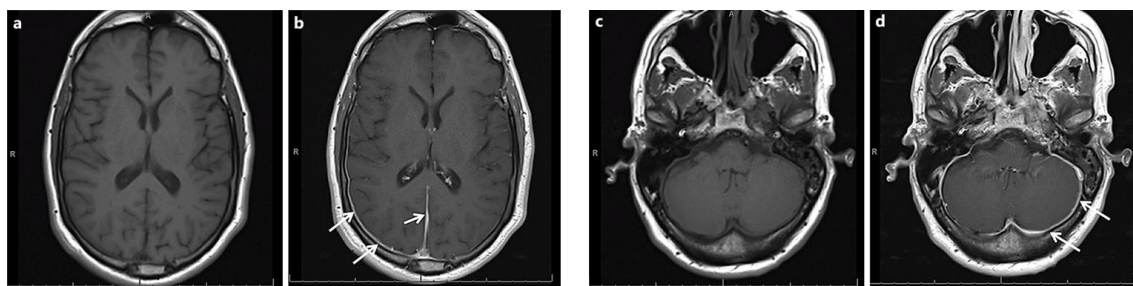
**1.2.Irudia.** Zeharkako plano (x, y) eta luzetarako norabidea (z) adierazten dituen koordinazio-sistema.[22]

Irudi bidezko erresonantzia magnetikoak (MRI), erresonantzia magnetiko nuklearrak (EMN) ez bezala, informazio espaziala eskaintzen du; EMN seinalea eremu magnetikoko gradientekin uztartuz lortzen dena. Pultsuen sekuentziak eta parametro desberdinek aukera ematen dute kontraste mota bat edo beste nabarmentzen duten irudiak erregistratzeko. Oro har, aztertu beharreko ehunaren dentsitateak,  $T_1$  eta  $T_2$

balioek, eta pulsu sekuentzia jakin batek, ehunek emango duten kontrastea definitzen dute MRI irudi batean.

Lortutako irudi baten kontrastea *voxel* (irudi-unitate bolumetrikoa, pixel bidimentsional baten antzekoa) batean dauden behatu beharreko nukleo-dentsitatearen eta  $T_1$  eta  $T_2$  erlaxazio-denboren arabera izango da. Erlaxazio-denbora horiek, hurrenez hurren, inguru-motarekin lotuta daude eta ehun mota bakoitzerako bereizgarriak dira.

Irudi bidezko erresonantzian kontraste-agentek erabiltzen dira informazio anatomikoaren kontrastea hobetzeko. Kontraste-agentek, eta ehunetan dagoen uraren erlaxazio-denborak aldatzen dituzten molekulak dira. Agente horiek ikerketa klinikoan asko erabiltzen dira eta izan ere, ur-molekulu  $T_1$  eta  $T_2$  erlaxazio-denborak aldatzen dituzte. Oro har,  $T_1$  erlaxazioa aldatzen denean kontraste positiboan oinarritzen da, hau da, ehuna argitu eragiten du kontraste-agentek;  $T_2$  erlaxazio mota aldatzean aldiz, ehuna iluntzea eragiten du kontraste-agentek.



**1.3.Irudia.** Garuneko irudi sekuentzia: **a)** eta **c)** kontraste agenterik gabe eta **b)** eta **d)**  $T_1$  motako kontraste-agentearen eraginpean. Geziek argitutako eskualdea seinatzen dute.[24]

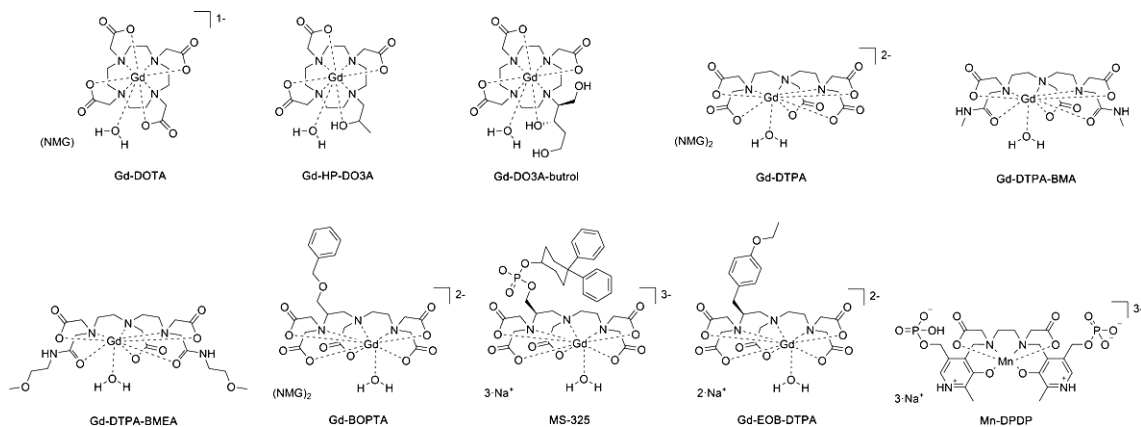
Jarraitzen duten kontrastea sortzeko mekanismoari dagokionez kontraste-agentek lau taldetan sailkatzen dira (1) Paramagnetikoak ( $Gd^{3+}$  eta  $Mn^{2+}$ ), (2) superparamagnetikoak (Fe NPs), (3) ferromagnetikoak ( $Fe_3O_4$ ) eta (4) diamagnetikoak ( $BaSO_4$ ).[25]

Luzerako eta zeharkako erlaxazio-denborak maila berean laburtzen dituzten kontraste-agenteei  $T_1$  motako kontraste-agente deritze; zeharkako erlaxazio-denborak luzerakoak baino gehiago laburtzen dituzten agenteei berriz,  $T_2$  motakoak.[26]

Kontraste-agente baten eragina erlaxatibitate parametroaz neurtzen da eta  $\text{mM}^{-1} \text{s}^{-1}$  da bere unitatea. Hainbat faktorek eragiten dute aipatutako parametroan, besteak beste kontraste-agentearen egiturak edo inguruko ur molekulekin daukan elkar-ekintzak. Kontraste-agente baten eragina hobetzeko, egiturak ahalik eta elektroi desparekatu gehien eduki behar ditu; gainera, koordinatuta dauzkan ur-molekula kopurua handitzeak eta metalaren eta ur-protoien arteko distantzia txikitzeak kontraste-agentearen eragina handitzea ahalbidetzen du.[27]

Irudi bidezko erresonantzia magnetikoan erabiliko den kontraste-agente bat diseinatzeko hainbat aldagai hartu behar dira kontuan: eragina definituko duen erlaxatibitatearen balioa, konposatuaren toxikotasuna, egonkortasuna, biodistribuzioa eta farmakozinetika, besteak beste. Kontraste-agente bat bizidunetan erabiltzeko, garrantzitsua da toxikoa ez izatea, bai eta egonkorra izan behar da lan-ingurunean. Egonkortasun hori hobetzeko estrategia gisa erabili da kontraste-agente gisa koordinazio-konposatuak erabiltzea. Izan ere, ioi metalikoaren toxikotasuna anitz murrizten da estekatzailletara lotzean. Farmakozinetikari dagokionez, aldagai honek kontraste-agente baten xurgapena, banaketa, metabolismoa eta iraitzea hartzen ditu kontuan. Prozesuan zehar xurgapenak eta metabolismoak eragin txikia duten arren, banaketa funtsezkoa da, kontraste-agente bat bizidunetan aplikatzeko. Izan ere, kontraste-agentea helburua da ikertu nahi den inguruan pilatu eta hura nabarmentzea da.[28,29]

Kapitulu honetan kontraste agente paramagnetikoekin lan egingo dugu. Lehen aipatu bezala, agente horiek elektroi desparekatuak dituzte eta inguruko ur-molekulen  $T_1$  erlaxazio-denbora laburtzeko gaitasuna dute; ondorioz, ikertuko den ehuna argitzeko gaitasuna. Klinikari gehien erabiltzen diren kontraste-agente mota da eta literaturan hainbat adibide aurki daitezken arren; 1.4.Irudiak merkatuan dauden zenbait  $T_1$  motako kontraste-agente biltzen ditu.[29]



#### 1.4.Irudia. Merkaturan dauden zenbait $T_1$ motako kontraste-agente. (NMG = meglumina).[29]

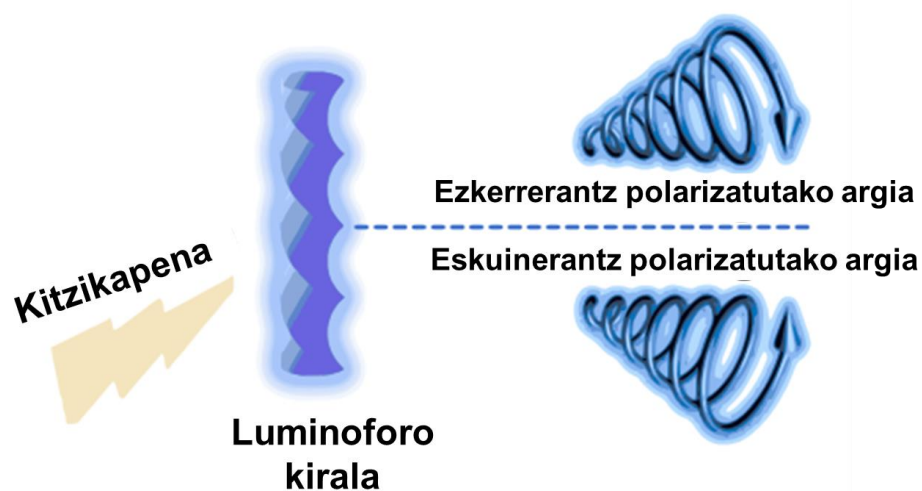
$T_1$  motako kontraste-agenteak prestatzeko historikoki,  $Mn^{2+}$  metala hautatu izan da. Lehen adibidea, 1973an Lauterburek[30] argitaratu zuen. Bere ikerketan ondorioztatu zuen,  $MnSO_4$  erabiliz hartu zituen phantom irudiekin, metal horrek kontrastea sortzeko gaitasuna zuela. Biobateragarritasunari dagokionez,  $Mn^{2+}$  funtsezko mantengai da eta zenbait entzimen kofaktore gisa jokatzen du hainbat funtzio-zelularretan oxidazio-estresa kontrolatzen.[28]

Praktikan gehien erabiltzen diren kontraste-agenteak ordea,  $Gd^{3+}$ an oinarrituta daude. Hala ere, metal hori nahiko toxikoa da eta jakina da bizidunetan pilatzeak fibrosia eragin dezakeela zenbait pazienteengan.[31] Arazo hori bereziki larritzen da giltzurrun urritasuna duten pazienteengan; izan ere, kontraste-agentea irazitako bidea giltzurruna da. Desabantaila horri konponbidea emateko,  $Mn^{2+}$ -an oinarritutako kontraste-agenteak ikertzen hasi ziren; espin altuko konplexuetan eta bost elektroiz desparekatu dauzkalako metalak eta  $Gd^{3+}$ -arekin alderatuta toxikotasun baxuagoa. Halere, kontzentrazio altutan,  $Mn^{2+}$  ere kaltegarria da toxikotasun neurala eta kardiobaskularra eragin ditzakeelako.[27]

Kapitulu honetan,  $Mn^{2+}$ en oinarritutako koordinazio-konposatu berri bat sintetizatuko dugu eta kontraste-agente gisa erabili daitekeen aztertu. Gainera, aminoazidoetatik eratorritako eta *in situ* prestatutako tetrazol estekatzailak  $d^{10}$  blokeko metalekin erreakzionaraziko dira eta konposatu familia horren luminiszentzia ikertuko da. Metal horiek,  $d$  geruza betea izanik, ez daukate baimendutako  $d-d$  trantsizioak, eta ondorioz, estekatzailan oinarritutako propietate lumineszenteak edukitzeko hautagai paregabeak dira. (LC) estekatzailan zentratutako izaerako edo/eta estekatzaila-

estekatzaile karga-transferentziako (LLCT) trantsizioak gertatzen dira orokorrean.[32–34] *In situ* sintetizatutako aminoazidoetan oinarritutako tetrazol estekatzaileek eraztun aromatikoak izanik iraupen luzeko emisioa edukitzeko hautagai egokiak izan daitezke.[35]

Azkenik,  $d^{10}$  metaletan oinarritutako konposatuk egituran dauzkaten aminoazidoen berezko duten kiralitatea kontuan hartuta, kapitulu honetan materialek eskuinerantz edo ezkerrerantz lerratutako argi polarizatua xurgatzeko gaitasuna aztertuko dugu (1.5.Irudia).[36]



1.5.Irudia. Luminiszentzia zirkulari polarizatua.[37]

Molekula baten kiralitatea propietate kimiko bat da eta geometriarekin lotuta dago; izan ere, molekula kiralak ispilu-irudi gainezarezinak dira. Ezaugarriei dagokionez, propietate fotofisiko bakarrak dituzte, hala nola, dikroismo zirkularra (CD) eta zenbait egiturek zirkulari polarizatutako luminiszentzia (CPL) ere eduki dezakete.[38]

CPLa honela definitzen da: lumiforo kiral batek erradiatutako ezkerrerantzko eta eskuinerantzko erradiazio zirkulari polarizatuaren intentsitate-diferentzia.  $g_{lum}$  disimetria-faktorearen bidez kuantifikatzen da[39] eta 1.1.Ekuazioa deskribatzen den arabera kalkulatu.

$$g_{lum} = 2(I_L - I_R)/(I_L + I_R)$$

### 1.1.Ekuazioa

$I_L$  eta  $I_R$ , hurrenez hurren, ezkerreko eta eskuineko CPL seinalearen intentsitateari dagokio. Ekuaziotik lor daitekeen balore maximoa 2 da eta CPL seinalea erabat ezkerreko edo eskuinera polarizatuta egotearekin bat dator;  $g_{lum}$  balioa 0 denean, berriz, polarizatu gabeko luminiszentziarekin. Beste era batera esanda, igorritako argiaren polarizazio-maila handia denean  $g_{lum}$  balore altuak lortzen dira, horrek erran nahi du energia-galera txikia egon dela.[37]

Zirkularki polarizatutako luminiszentzia substantzia kiralei buruzko informazio-iturri gisa erabil daiteke (konformazio-informazioa) eta hainbat arlotan aplikatu, hala nola, informazioaren prozesamenduan,[40] OLEDetan,[37,41] eta bioirudietan,[42] besteak beste.

Kapitulu honetan, aminoazidoetan (zenbait kiralak izango dira) oinarritutako eta tetrazol deribatuetan diren estekatzailetatik abiatuta koordinazio konposatuak sintetizatu eta karakterizatuko dira; ondotik, irudi molekularrean, luminiszentzian edo aplikazio kiroptikoetan erabiltzeko.

## 1.2 Materialak eta metodoak

### 1.2.1 Konposatuaren sintesia

#### 1.2.1.1 Aminoazido-N-(2-zianoetil) deribatu aitzindariaren sintesia.

Aminoazido-N-(2-zianoetil) deribatuen sintesia McKinney *et al.*ek deskribatu zuten prozedura jarraituz egin zen.[10]

**N-(2-zianoetil)glizina:** Batetik, 3,76 g (0,05 mmol) glizina 20 mL ur distilatutan suspenditu ziren Erlenmeyer batean. Bestetik, hauspeakin ontzi batean sodio hidroxido baliokide bat disolbatu zen 10 mL uretan eta disoluzio hori tantaz tanta gehitu zitzaion aminoazido suspentsioari. Garrantzitsua da prozedura hori hotzean egitea eta temperatura 30 °C-tik behera mantentzen dela ziurtatzea. Jarraian, disoluzio alkalino hotzari akrilonitriloaren 1,25 baliokide bat gehitu zitzaion tantaz tanta eta 2 orduz irabiatzen utzi. Akrilonitriloa gehitzen den bitartean tenperaturak gora egin dezakeenez, garrantzitsua da akrilonitriloa poliki gehitzea eta disoluzioa izotz-baino batean mantentzea. Ondoren, disoluzioa hozkailuan sartu zen. Hurrengo egunean, disoluzioari 2,86 mL (0,05 mol) azido azetiko gehitu zitzaizkion eta erreazio-bolumena 10 mL-ra murriztu eta 50 mL etanol gehitu zitzaizkion disoluzioari. Gaua hozkailuan iragan ondoren, N-(2-zianoetil)-glizinak prezipitatu egin zuen. Produktua iragazi eta etanolarekin garbitu zen.

**N-(2-zianoetil)-L- edo -D-balina:** Deskribatu berri den prozedura jarraitu zen L- edo D-balina zianoetilatzeko. Kasu honetan, 2 g (0,017 mol) L- edo D-balina suspenditu ziren 10 mL ur distilatutan. NaOH baliokide bat 4 mL uretan disolbatu ondoren base disoluzioa aminoazido suspentsioari gehitu zitzaion. Arestian azaldu den bezala, urrats hori izotz-bainu batean egin zen. Azkenik, 1,67 mL (0,0255 mol) akrilonitrilo gehitu zitzaion nahasketari erreazio tenperatura 30 °C-tik behera mantenduta eta bi orduz irabiatzen mantendu zen. Disoluzio hori hozkailuan utzi zen gaua pasatzen eta 1 mL (0,017 mol) azido azetikorekin gehitu zitzaion disoluzioari. Azkenik, 50 mL EtOH gehitu ziren eta horrela estekatzailea prezipitaraztea eragin zen. Lortutako kristalak iragazi eta etanolarekin garbitu ziren. Bukatzeko, produktua ur berotan birkristalizatu zen.

**N-(2-zianoetil)-L- edo -D-fenilalanina:** Estekatzaile-aitzindari horiek prestatzeko, glizina zianoetilatzeko jarraitu zen prozedura errepikatu zen. Kasu honetan, 1,65 g

(0,1 mol) L- edo D- fenilalanina, 0,6 g (0,015 mol) NaOH eta 1,1 mL (0,0165 mol) akrilonitrilo erabili ziren produktua sintetizatzeko. Aldaketa nagusi gisa, akrilonitriloa gehitu gaua hozkailuan pasa ondoren, hurrengo egunean 2 orduz berotu zen erreakzioa errefluxuan mantenduz. Estekatzailearen azidotze prozesua azido klorhidriko baliokide bat gehituta egin zen eta produktuaren bat-bateko prezipitazioa eragin zuen. Gaua hozkailuan hoztu ondoren, prezipitatu iragazi eta urarekin garbitu zen.

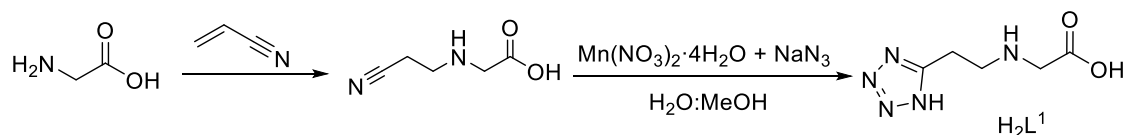
**N-(2-zianoetil)-L- edo -D-tirosina:** fenilalanina aminoazidoarentzat deskribatu berri den prozedura jarraitu zen. Horretarako, 2 g (0,01 mol) L- edo D-tirosina, 0,6 g (0,015 mol) NaOH eta 1,1 mL (0,0165 mol) akrilonitrilo erabili ziren.

### 1.2.1.2 Trantsizio metaletan oinarritutako konposatuaren sintesia

Oro har, trantsizio metaletan oinarritutako konposatuak sintetizatzeko, (1 mmol) kloruro edo nitrato gatz metaliko, (1,5 mmol) sodio azida, eta (1 mmol) N-(2-zianoetil)aminoazido deribatu nahasketari ura-metanol (5:5 mL) disolbatzaile-nahasketa gehitu zitzaion eta 12 orduz 100 °Ctan erreakzionarazi. Erreakzioa hoztuta kristalak lortu ziren produktu gisa. Kristal egiturak X izpi bidezko difrakzio bidez ebatzi ziren. Jarraian, aminoazido-deribatu bakoitzarentzat jarraitu zen prozedura dator azalduta.

**[Mn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]-H<sub>2</sub>O konposatuaren sintesia, aurrerantzean Mn<sub>gly</sub> (1.1) izendatuko da.**

0,128 g (1 mmol) N-(2-zianoetil)glizina (H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>) disolbatu ziren 5 mL-tan H<sub>2</sub>O/MeOH (1:1) nahastean; disoluzioari NaN<sub>3</sub> 0,065 g (1 mmol) eta 0,198 g (1 mmol) Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O gehitu zitzaizkion. Nahasketa tefloizko estaldura zuen ontzi batean jarri zen eta 100 °C-tan berotu zen 12 orduz. Kristalak lortu ziren erreakzioa giro-temperaturara hoztu ondoren.

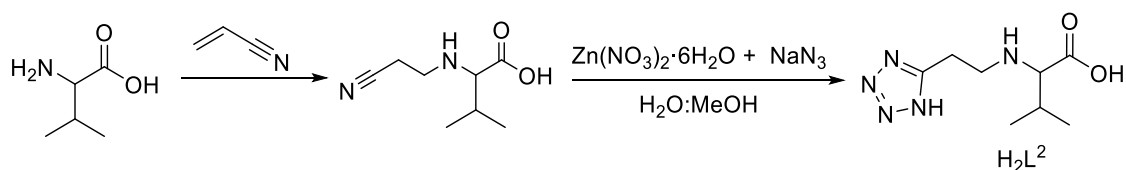


**1.2.Eskema.** *In situ* prestatutako (2-(1H-tetrazol-5-il)etil)glizina estekatzailearen sintesia.



**[ZnL<sup>2</sup>]<sub>n</sub> konposatuen sintesia, aurrerantzean Zn-L/D\_val (1.2/ 1.3) izendatuko dira.**

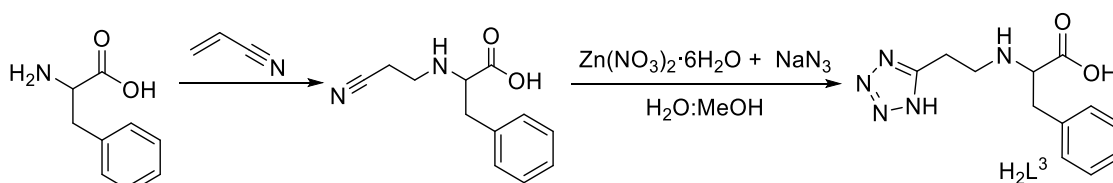
0,26 g (1,5 mmol) N-(2-zianoetil)-L- edo -D-balina (H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>) 10 mL ur/5 mL metanol nahasketan disolbatu ziren. Disoluzio horri 0,129 g (1,98 mmol) NaN<sub>3</sub>ren gehitu zitzaizkion lehenik, eta disolbatu ondoren, 0,20 mg (1,5 mmol). Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. 10 minutuz irabiatzen mantendu ondoren, erreakzio-nahastea tefloizko ontzi batera pasa zen eta 12 orduz 100°Ctan berotu. Erreakzioa hoztu ondoren kristal koloreak lortu ziren.



**1.3.Eskema.** *In situ* prestatutako (2-(1H-tetrazol-5-il)etil)balina estekatzailearen sintesia.

**[ZnL<sup>3</sup>]<sub>n</sub> konposatuen sintesia, aurrerantzean Zn-L/D\_phen (1.4/ 1.5) izendatuko dira.**

0,22 g (1 mol) N-(2-zianoetil)-L- edo -D-fenilalanina (H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>), 5 mL H<sub>2</sub>O eta 10 mL MeOH disolbatzaile-nahasketan suspenditu zen. 0,04 g (1 mmol) NaOH gehitu zitzaizkion nahasketari disoluzio gardena lortzeko. Disoluzio horri 0,065 g (1 mmol) NaN<sub>3</sub> eta 0,136 g (1 mmol) Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>Oren gehitu zitzaizkion erreakzioari, eta 10 minutuz irabiatu zen. Nahasketa harizko ontzi batera isuri eta 12 orduz 100 °C-tan berotu zen. Erreakzioa hoztu ondoren kristalak lortu ziren.



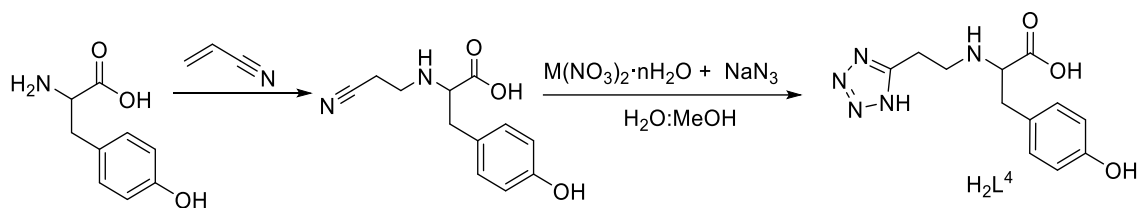
**1.4.Eskema.** *In situ* prestatutako (2-(1H-tetrazol-5-il)etil)fenilalanina estekatzailearen sintesia.

**$\{[ZnL^4]\cdot H_2O\}_n$  konposatuaren sintesia, aurrerantzean Zn-L/D\_tyr (1.6/ 1.7) izendatuko dira.**

Zn-L/D\_phen (1.4/1.5) konposatuak prestatzeko jarraitutako prozedura errepikatu da baina kasu honetan, aminoazido zianoetilatu gisa N-(2-zianoetil)-L- edo -D-tirosina ( $H_2L^4$ ) erabili ziren.

**$\{[CdL^4]\cdot H_2O\}_n$  konposatuaren sintesia, aurrerantzean Cd-L/D\_tyr (1.8/ 1.9) izendatuko dira.**

0,117 g (0,5 mol) N-(2-zianoetil) -L- edo -D-tirosina ( $H_2L^4$ ), 0,154 g (0,5 mol)  $Cd(NO_3)_2\cdot 4H_2O$  eta 0,0325 g (0,5 mmol)  $NaN_3$  pisatu eta tefloizko ontzi batean jarri ziren. 8 mL ur gehitu ziren eta erreaktore solbotermala berotu egin zen 48 orduz 140 °C-tan. Erreakzioa giro tenperaturara hoztu ondoren hauts kristalinoa eskuratu zen eta produktua iragazi ondoren urarekin garbitu zen.



**1.5.Eskema.** *In situ* prestatutako (2-(1H-tetrazol-5-il)etil)tirosina estekatzailerearen sintesia, non M = Zn eta Cd den **1.6**, **1.7** konposatuentzat eta M = Cd **1.8**, **1.9** konposatuentzat.

Prestatu ziren konposatu guztien purutasuna eta egitura karakterizatzeko analisi elementala, FTIR eta PXRD teknikak erabili ziren. Informazio gehiago nahi izanez gero 1. Apendizea begiratu (A1.1 taula, A1.1- A1.4 Irudiak eta A1.5-A1.6 Irudiak).

### 1.2.2 Erlaxatibitate neurketak

Erlaxatibitate neurketak **1.1** (Mn\_gly) konposatuan egin ziren. Horretarako, 1 mM, 0,5 mM eta 0,1 mM  $Mn^{2+}$  kontzentrazioak prestatu ziren Mili-Q uretan. **1.1** konposatua erabat disolbatuta zegoela ziurtatzeko, lehenik eta behin 30 minutu sonikatu zen disoluzio bakoitza eta jarraian 0.22  $\mu m$ -ko mikrofiltroarekin iragazi. Aipatutako disoluzioak prestatzeko erabilitako Milli-Q ura erreferentzia gisa erabili zen erlaxatibitate neurketetan. Hiru aldiz errepikatu ziren  $T_1$  eta  $T_2$  ren neurketak prestatutako kontzentrazio bakoitzarentzat. Erlaxatibitatearen balioak,  $r_1$  eta  $r_2$ ,  $1/T_1$  eta  $1/T_2$  vs.  $Mn^{2+}$  kontzentrazioarekiko (mM-tan adierazita) irudikatu eta maldaren baloretik lortu ziren.

### 1.2.3 Propietate kirooptikoak

**Dikroismo zirkularreko (CD) esperimentuetarako jarraitutako prozedura orokorra**

CDak neurtzeko laginak honela prestatu ziren: materialaren 2 mg 4mL mili-Q uretan disolbatu ziren. Horretarako, ordubetez sonikatu zen.

**Zirkularki polarizatutako luminiszentzia (CPL) esperimentuetarako jarraitutako prozedura orokorra.**

Laginak honela prestatu ziren: 5 mg konposatu 4 mL uretan jarri eta 5 minutuz sonikatu zen. Materialaren dekantazioa saihesteko, neurketen artean laginak astindu egiten ziren. Nahaste errazemikoa prestatzeko L enantiomeroaren 2,5 mg D enantiomeroaren 2,5 mg-rekin nahastu ondoren, ondo ehotutako nahasketari 4 mL ur gehitu zitzaizkion. Ondotik, fluoreszentzia eta CPL espektroak neurtu ziren, nahasketa errazemiko zein enantiomero bakoitzentzat; horretarako, 300 nmko LED argi-iturria erabili zen. Irudikatutako CPL espektroak 100 neurketen batz bestekoa balioak dira. Lagina kitzikatzeko 300 nmko LED argi iturria erabili zen.

Materiala ur-suspentsioan egonkor mantentzen dela frogatzeko, 5 mg konposatu 4 mL uretan suspenditu eta sonikatu egin zen. Jarraian dekantatzen utzi zen suspentsioa

eta iragazia 45  $\mu\text{m}$ -ko filtroa duen xiringatik pasarazi zen ondotik fluoreszentzia eta CPL espektroak jasotzeko. Neurtutako espektroek ez zuten seinalerik eman.

### 1.2.4 Propietate kiroptikoen analisi estatistikoa

F bariantza proba eta t ikasle probak egin ziren egin ziren, bariantzak elkarren artean nabarmen desberdinak diren ondorioztatzeko eta erregistratutako CPL seinaleen egiazkotasuna zehazteko. t-ikasle analisi estatistikoan L- eta D- enantiomeroen datuak nahasketa errazemikoarekin alderatu ziren.

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} (s_1 > s_2) \quad \mathbf{1.2.Ekuazioa}$$

$H_0 \equiv s_1^2 = s_2^2 (F_{kalk} < F_{tab})$  Bariantzak ez dira nabarmen desberdinak

$H_1 \equiv s_1^2 \neq s_2^2 (F_{kalk} \geq F_{tab})$  Bariantzak nabarmen desberdinak dira

Gainera, lehen aipatutako t-ikasle analisi estatistikoa egin zen, enantiomero bakoitzarekin lortutako datuak nahasketa errazemikoarekin alderatzeko.

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad \mathbf{1.3.Ekuazioa}$$

$$s_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad \mathbf{1.4.Ekuazioa}$$

$s_1$  enantiomeroari dagokio eta  $s_2$  nahasketa razemikoari.

$H_0 \equiv s_1 \leq s_2 (t_{kalk} < t_{tab})$  Nabarmen desberdinak ez direla adierazten du

$H_1 \equiv s_1 > s_2 (t_{kalk} \geq t_{tab})$  Nabarmen desberdinak direla eta enantiomeroek nahasketa errazemikoak baino seinale altuagoa ematen dutela adierazten du.

## 1.3 Emaizak eta eztabaida

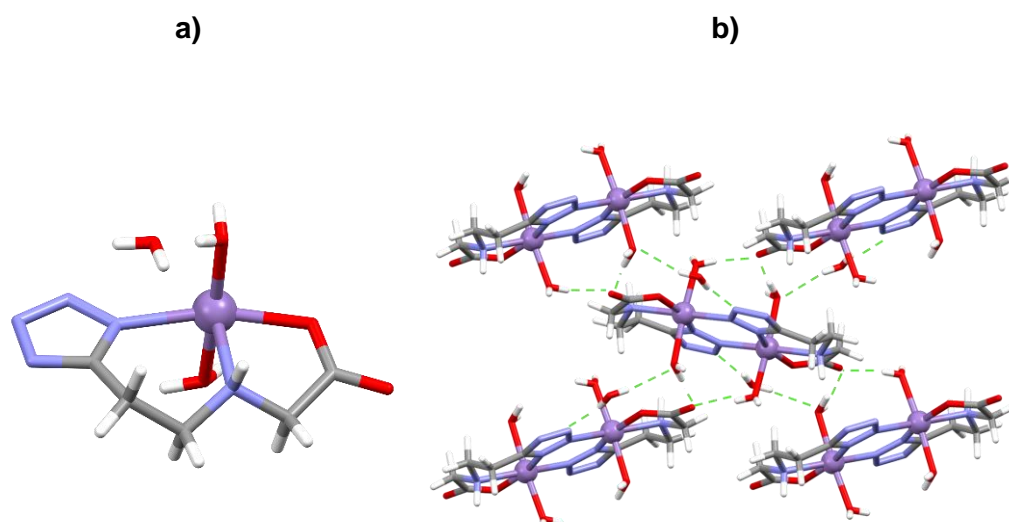
### 1.3.1 Egituren deskribapena

**1.1**<sub>Mn<sub>gly</sub></sub> konposatuaren kristalak X-izpi bidezko difrakzioaren bitartez ebatzi zirenean egiturak honako formula hau zuela ondorioztatu zen:  $[\text{Mn}_2\text{L}^1_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , non  $\text{H}_2\text{L}^1 = (2-(1\text{H-tetrazol-5-il)glizina}$ . *In situ* sintetizatutako konposatuak  $P2_1/c$  talde espazial monoklinikoan kristalizatu zuen.

Egituraren gelaxka-unitatea estekatzaile molekula batek eta metal zentro batek osatzen dute (1.6.Irudia). Horietaz gain, ioi metalikoaren koordinazio-ingurunea koordinatutako bi ur molekulek eta kristalizazio ur molekula batek osatzen dute.

Mn1 metalaren koordinazio inguruneak  $[\text{MnN}_3\text{O}_3]$  osaera du. Nitrogeno atomo horietako bi tetrazol taldeari dagozkio, eta gainerako nitrogeno-atomoa aminoazidoen amino taldeari. Gainerako oxigeno-atomoetako bat aminoazidoaren karboxilato taldearen hertz-bakarreko loturari eta gainerako bi oxigenoak ur-molekula koordinatuei.  $\text{Mn}^{2+}$  metal inguruneak oktaedro poliedroa deskribatzen du SHAPE softwarearekin egindako kalkuluen arabera (A1.5.Taula).[43]

Gelaxka-unitatea haztean dimerokoak hidrogeno loturak eratzen dituela ikusi daiteke.

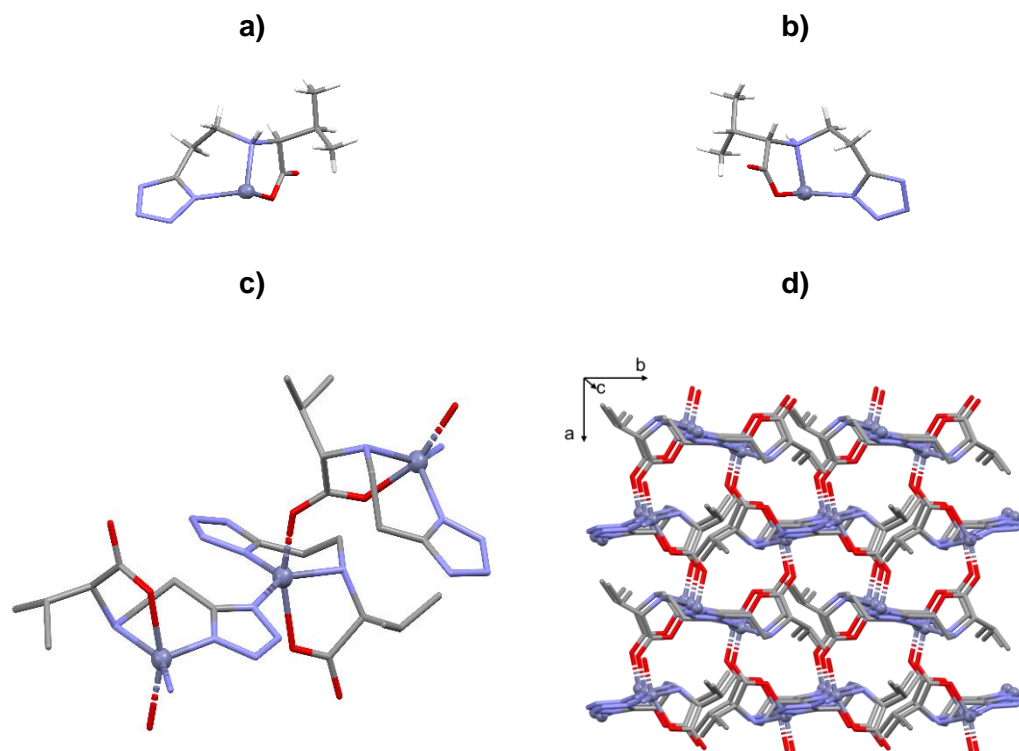


**1.6.Irudia. a)** **1.1**<sub>Mn-gly</sub> konposatuaren gelaxka unitatearen irudia eta **b)** paketatutako egitura dimerikoaren ikuspegia, non H loturako interakzioak lerro berde etenetan agertzen diren.

Zn-L\_val (**1.2**) eta Zn-D\_val (**1.3**). enantiomero-bikotearen kristalek X-izpien bidez egindako azterketan  $[ZnL^2]_n$  formula zutela ondorioztatu zen, non  $H_2L^2$  2-(1H-tetrazol-5-il)etil-L-balina edo 2-(1H-tetrazol-5-il)etil-D-balina zen.  $H_2L^2$  estekatzailea, N-(zianoetil)-L- edo -D-balina sodio azidarekin erreakzionarazi zen [2+3] zikloadizio-erreakzio bitartez Zn-L\_val (**1.2**) eta Zn-D\_val (**1.3**). konposatuak emateko. 3Dko MOF enantiomero bikoteak  $P2_12_12_1$  talde espazial ortorronbikoan kristalizatu zuen. **1.2** eta **1.3** egituren gelaxka unitatea estekatzaile molekula batek eta metal zentro batek osatu zuten. Egituran 2-(1H-tetrazol-5-il)etil)balina estekatzaile organikoa  $Zn^{2+}$  metalari lotu zitzaion karboxilato talde funtzionalaren oxigeno atomo batetik, bai eta bi nitrogeno atomotatik ere, bata aminoazidoaren amino taldeari eta bestea tetrazolaren eraztunaren nitrogenoari zegozkionak.

Zn1 metalak  $[ZnN_3O_2]$  koordinazio-ingurunea zeukan Zn-L\_val (**1.2**) eta Zn-D\_val (**1.3**) konposatuetan. Koordinazio ingurune hori, ondoko bi estekatzaileraren karboxilato taldearen hartz-bakarreko *syn-anti* loturak, ondoko bi estekatzaileraren tetrazol taldearen koordinazioak eta aminoazido deribatuaren amino taldeko loturak ostu zuen. SHAPE [43] softwarearen bidez Zn1en koordinazio ingurunearekin hobekien bat egiten zuen poliedroa piramide esferiko karratua zela ondorioztatu zen (SPY-5) (A1.6.Taula).

Egituraren topologia TOPOS Pro [44] softwarearen ikertu zen. Zehazki, emaitzek Zn-L\_val (**1. 2**) eta Zn-D\_val (**1.3**) konposatuek 6-c sare unimodala,  $(3^3 \cdot 5^9 \cdot 6^3)$  puntu-sinboloa eta **lcy** topologia zutela erakutsi zuten. Hiru dimentsiotara hedatzen den egitura bada ere, PLATON-v1.18 programarekin egindako kalkulu geometrikoen arabera ez da egitura porotsua (A1.8.Taula).



**1.7.Irudia.** a)  $1.2_{Zn-L\_val}$  eta b)  $1.3_{Zn-D\_val}$  egituren gelaxka unitatearen irudia. c)  $1.2_{Zn-L\_val}$  konposatuan estekatzailea koordinatzen duen modua erakusten duen irudia eta d) paketatutako egitura.

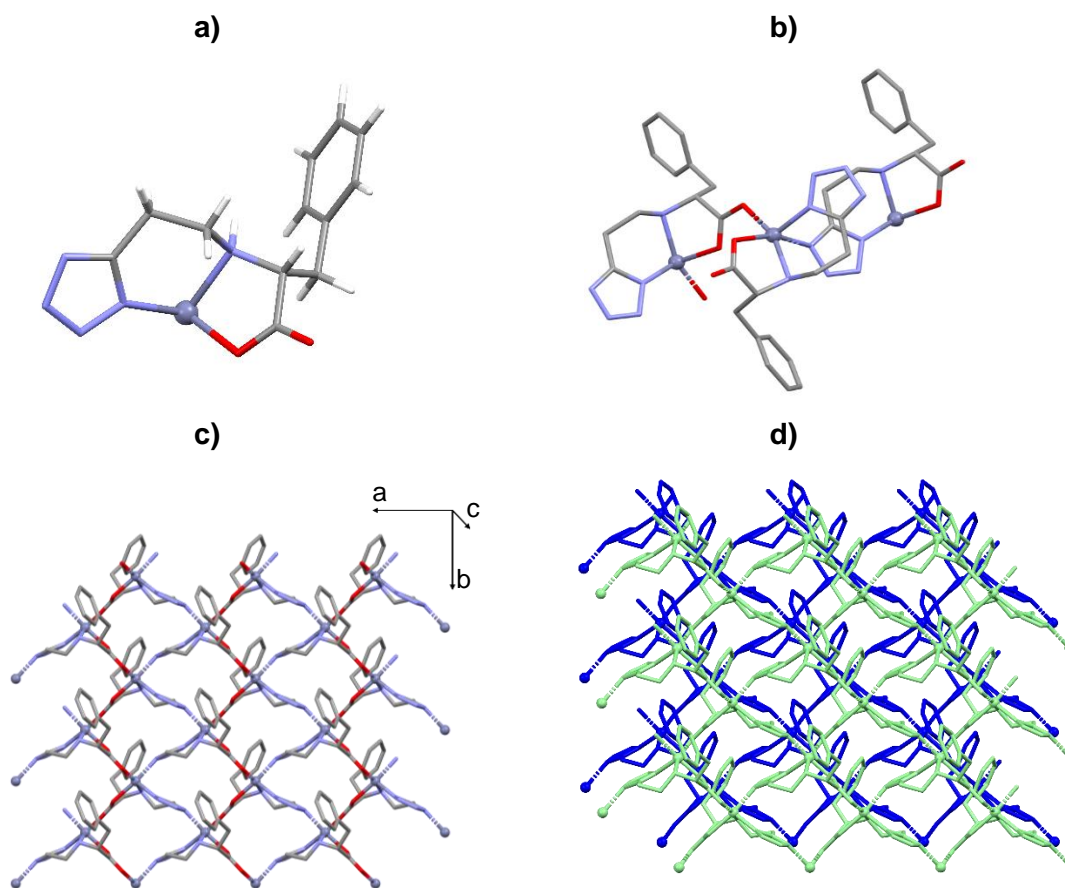
$H_2L^3$  erabiliz, hau da, 2- (1H-tetrazol-5-il) etil) -L- fenilalanina edo (2- (1H-tetrazol-5-il) etil) -D-fenilalanina estekatzaileak, eta **1.2** eta **1.3** konposatuentzat deskribatu den prozedura errepikatuz,  $[ZnL^3]_n$  formula zuten  $Zn-L\_phen$  (**1.4**) and  $Zn-D\_phen$  (**1.5**) konposatu isoestrukturalak lortu ziren. Neurgarriak ziren kalitatezko kristalak soilik **1.4** konposaturentzat lortu ziren; halere, **1.5**ren egitura bera izanik, jarraian **1.4** konposatua deskribatuko da enantiomero bikotearen adibide gisa.  $Zn-L\_phen$  (**1.4**) eta  $Zn-D\_phen$  (**1.5**) konposatuek  $P2_1$  talde espazial monoklinikoan kristalizatu zuten eta espazioko bi dimentsiotara hedatzen ziren egiturak ziren. Haien gelaxka unitatea, estekatzaile molekula batek eta metal zentro batek osatzen zuten.

**1.2** eta **1.3** konposatuetan bezala, estekatzaile organikoa metal zentroari lotzen zaio karboxilato talde funtzionaletik (hortz bakar eta *syn-anti* moduan) eta aminoazidoaren amino zein tetrazol taldearen nitrogenoetatik.

Zn1-ek  $[ZnN_3O_2]$  koordinazio-ingurunea du **1.4** eta **1.5** konposatuetan. Zehazki, bi estekatzaile molekulen karboxilato-taldeko oxigenoek, hortz bakarreko *syn-anti* moduan,

eta aminoazido taldearen amino nitrogenotik baita ondoko bi estekatzaile molekulen tetrazol taldeko nitrogenoek osatzen dute koordinazio-ingurunea. *Shape* neurketek [43] agerian uzten dute Zn1ak piramide karratuko poliedro esferikoak deskribatzen duela (SPY-5)(A1.6.Taula).

TOPOS Pro[44] softwarearekin egindako topologiaren inguruko ikerketek bi dimentsiotara hedatzen diren geruzek 3.5-c-ko nodo bakarreko sarea,  $\{(3 \cdot 5^2)\{3^2 \cdot 5^3 \cdot 6^4 \cdot 7\}\}$  talde puntuala duena eta **3,5L50** motako topologia daukatela ondorioztatzea ahalbidetu dute.



**1.8.Irudia.** a)  $1.5_{\text{Zn-D\_phen}}$  konposaturaren gelaxka-unitatea eta b) estekatzaileak koordinatzeko duen modua c) paketatutako-egitura d) xafla egitura.

Egituren deskribapenarekin amaitzeko,  $\{[\text{ZnL}^4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  eta  $\{[\text{CdL}^4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ , non  $\text{H}_2\text{L}^4$  2-(1H-tetrazol-5-il)etil-L-tirosina edo 2-(1H-tetrazol-5-il)etil-D-tirosina) konposatuetan egindako X izpien bidezko esperimenduek ahalbidetu zuten bi enantiomero bikoteek izaera isostruktura zutela ondorioztatzea. Horrela, Zn-L\_tyr (**1.6**) eta Zn-D\_tyr (**1.7**),



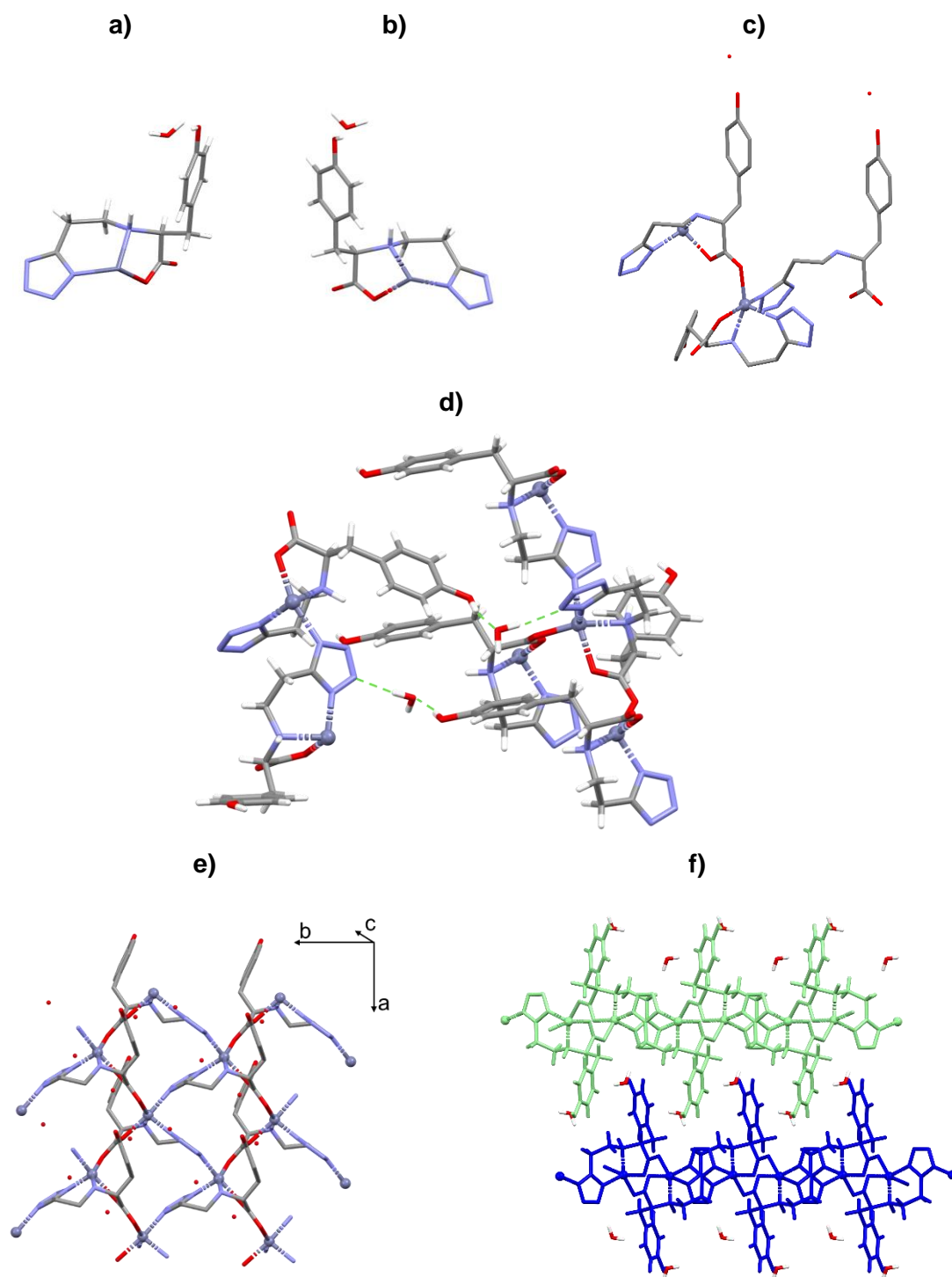
Cd-L\_tyr (**1.8**) eta Cd-D\_tyr (**1.9**) konposatuak lortu ziren. Halere, kalitate neurgarriko kristalak soinik  $Zn^{2+}$  homologoarentzat lortu ziren; horregatik,  $Cd^{2+}$  enantiomero bikotearen izaera isoestruturala hautsezko X izpi bidez determinatu zen.

**1.6-1.9** konposatuen espazioko bi dimentsiotara hedatzen zen eta  $P2_12_12_1$  talde espazial ortorronbikoan kristalizatu zuten. Gelaxka-unitateari dagokionez, estekatzaille molekula batek eta  $Zn^{2+}$  zentro batek osatu zuten, baita kristalizazio-ur molekula batek ere.

Arestian deskribatutako egituren antzera, 2-(1H-tetrazol-5-il)etila tirosinatoak metal zentroa aminoazido deribatuaren karboxilato funtzionaletatik lotzen du *syn-anti* eta hertz-bakar moduan, baita amino taldeko nitrogenotik eta tetrazol eraztuneko nitrogeno taldeetatik ere.

Zn1ek  $[ZnN_3O_2]$  koordinazio ingurunea du **1.6-1.9** konposatuetan, bi estekatzaileraren karboxilato taldeetatik lotzen da hertz bakarreko koordinazioarekin, amino talde bati eta bi estekatzaileraren tetrazol eraztunen nitrogenotik ere. *Shape* softwarearekin[43] egindako neurketek erakutsi dute Zn1en koordinazio ingurunea piramide karratuko poliedro esferikoak (SPY-5) hobekien deskribatzen duela.

TOPOS Pro softwarearekin[44] egindako bi dimentsioko geruzen topologiak erakutsi zuenez, **1.6-1.9** konposatuek 3.7-c-ko motako nodo bakarreko sarea ( $\{3 \cdot 5^2\}\{3^2 \cdot 5^{11} \cdot 6^7 \cdot 7\}$ ) puntu-ikurra zuena. Gelaxka unitatea haziez gero, bi dimentsiotara hedatzen diren xaflen artean hidrogeno-loturak daude.



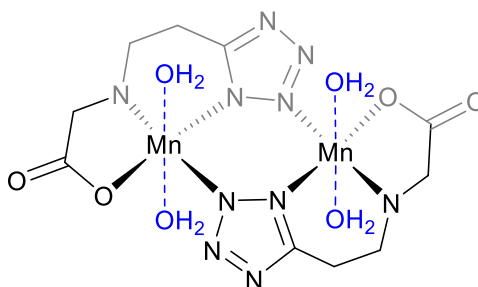
**1.9.Irudia.** **a)** Zn-L\_tyr eta **b)** Zn-D\_phen gelaxka-unitatearen irudia **1.5** eta **1.7** konposatuentzat. **c)** Zn-D\_tyr-en estekatzailea koordinatzeko modua erakusten duen irudia eta **d)** eraturako hidrogeno loturik esanguratsuenak **e)** egitura-paketatua **f)** egitura paketatua a ardatzetik begiratuta.

### 1.3.2 Erlaxatibitate neurketak

**1.1**<sub>Mn\_gly</sub> konposatuak irudi bidezko erresonantziarako kontraste-agente gisa erabili zitezkeen ikertzeko, erlaxatibitate neurketak egin genituen. Izan ere,  $Mn^{2+}$  konposatua paramagnetikoa da, bost elektroi desparekatu ditu, eta lau ur molekula dauzka metalari koordinatuta. Neurketa horiek egiteko, lehenik, 1,4 T-ko eremuan eta 37 °C-tan lan egiten zuen Bruker Minispec mq60n eskanerlean egin genituen, eta ondoren, 7 T-tan, arlo klinikoan gehien erabiltzen den eremuan, errepikatu Bruker Biospec 70/30 MRIko espektrometroan. Lehen tresnak erlaxatibitatea neurtzen du gorputzaren tenperaturan, eta bigarrenak ikerketa klinikoan erabiltzen den eremuan.

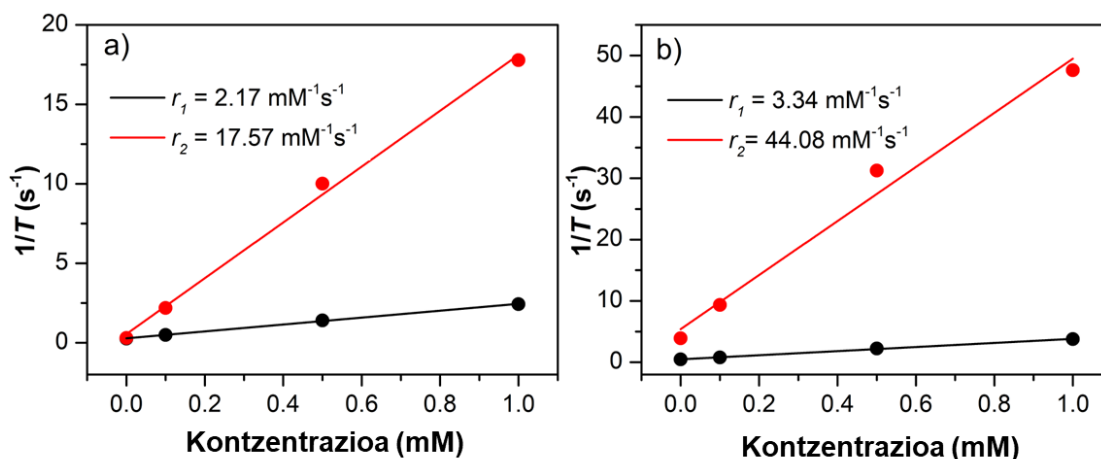
Erlaxatibitatea zenbait parametroren menpeko da; horien artean aplikatutako eremua, tenperatura eta molekularen hidratazio-egoera nabarmendu daitezke. Eremuari dagokionez, jakina da  $r_1$  erlaxatibitatea murriztu egiten dela jarritako eremua handitu ahala;  $r_2$ , zeharkako erlaxatibitatea, ordea, konstante mantendu egiten da eta zenbait kasutan handitu. Ondorioz,  $r_2/r_1$  erlazioa handitu egiten da.[45]

$r_2/r_1$  erlazioak substantzia bat  $T_1$  edo  $T_2$  kontraste-eragile gisa sailkatzeko erabiltzen da. Oro har,  $r_2/r_1 < 5$  duten kontraste-agenteak  $T_1$  substantzia gisa sailkatzen dira, eta  $> 10$  duten agenteak, berriz,  $T_2$  motako gisa sailkatzen dira.[23]



**1.6.Eskema.** Kontraste-agentearen irudikapen eskematikoa,  $Mn^{2+}$  *in situ* sintetizatuta. Lehen koordinazio-esferan trukatu daitezkeen lau ur-molekula koordinatu erakusten ditu.

**1.1** konposatuarekin erlaxatibitate neurketak egiteko laginak mili-Q urarekin prestatu ziren hiru kontzentrazioetan (1,0 mM, 0,5 mM eta 0,1 mM) eta bi eremutan egin ziren neurketak (1,4 T eta 7 T). Luzetarako ( $r_1$ ) eta zeharkako ( $r_2$ ) erlaxatibitate-balioak  $1/T$  vs.  $[Mn]$  grafikaren maldatik kalkulatu ziren.  $Mn^{2+}$  kontzentrazioa mM irudikatuta.



**1.10. Irudia.** **1.1**<sub>Mn\_gly</sub> konposatuaren erlaxatibitate balioak ( $r_1$ ) eta ( $r_2$ ) **a)** Minispec, 1,4 T neurtuta eta **b)** Bruker Biospec 70/30, 7 T espektrometroan neurtuta.

$\text{Mn}^{2+}$ -entzat maldatik lortutako  $r_1$  balioa  $2,17 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$  eta  $3,34 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$  izan zen 1,4 Ttan eta 7 Ttan egin ziren neurketentzat, hurrenez hurren. Balio horiek bibliografian daudenekin alderatuz gero,  $\text{Mn}^{2+}$ ra lotutako ur-molekula bat duten  $\text{Mn}^{2+}$  konplexuekin zehazki, erlaxatibitate balioak txikiagoak dira. Izan ere, literaturan topatu daitezken  $r_1$  balioak  $2,4\text{-}3,7 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$  artean daude  $0,47 \text{ Tn}$  eta  $25 \text{ }^\circ\text{Ctan}$  neurtzen direnean.[46,47] Lortutako balioak, Mangafodipir trinatrium Mn-DPDP ( $r_1 = 2,1 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1,5 \text{ T}$ [48]) kontraste-agentearekin alderatu daitezke, zehazki, Teslacan<sup>®</sup>[49] izenarekin merkaturatzen den eta gibelaren eta pankrearen kontrastea hobetzeko erabiltzen den kontraste-agentearekin.

Lehen aipatu den bezala,  $r_2/r_1$  erlazioak  $T_1$  agenteek argitzea eta  $T_2$  agenteek iluntzea eragiten dute. Orokorrean, erlazio hori 5 baino txikiagoa bada,  $T_1$  substantzia gisa sailkatzen dira kontraste-agenteak; aldiz, erlazioa 10 baino handiagoa bada  $T_2$ [23] kontraste-substantzia gisa sailkatzen da. **1.1**<sub>Mn\_gly</sub> konposatuarentzat  $r_2/r_1$  erlazioak 8,1 ematen du (1,4 T-tan) eta 13,2 (7 T-tan) egindako neurketetan. Horrenbestez, **1.1** konposatuak  $T_2$  motako kontraste-agente gisa jokatuko du.

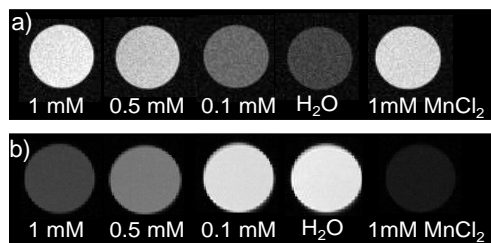
Jarraian, **1.1** konposatuak irudia argitzeko edo iluntzeko gaitasuna aztertzeko  $T_1$ en edo  $T_2$ -n pisatutako phantom erresonantzia magnetikoaren irudiak hartu ziren.

$T_1$ -en pisatutako irudian batean, urak erlaxazio-denbora laburragoa izatea espero da, irudi distiratsua erakutsiz;  $T_2$ -en pisatuan, berriz,  $T_2$ -ko seinalea zenbat eta

laburragoa izan, orduan eta azkarrago desagertuko da, eta, beraz, kontraste-agentea egoteak seinalea ahultzen lagunduko du eta ondorioz irudia ilunagoa izango da.

1,4 Tko eta 7 Tko eremuarekin lortutako erlaxatibitate balioek  $r_2/r_1$  erlazio altuak erakutsi dituzte. Horregatik, **1.1** konposatuak bereziki  $T_2$  kontraste-eragile gisa jokatuko zuela aurreikusi genuen.

$T_1$ -en edo  $T_2$ -n pisatutako phantom erresonantzia magnetikoaren irudiak egiteko **1.1** konposatuaren hiru kontzentrazio (1,0 mM, 0,5 mM, 0,1 mM) prestatu ziren mili-Q urarekin eta erreferentzia-material gisa 1 mM  $\text{MnCl}_2$  disoluzioa erabili zen. Espero izatekoa da  $\text{MnCl}_2$ -ak  $r_1$  eta  $r_2$  balio altuagoak erakustea; izan ere, litekeena da metalaren ingurunean eskuragarri eta trukagarri dauden ur-molekulen kopurua **1.1** konposatuarekin alderatuta handiagoa izatea.



**1.11.Irudia.** Konposatuaren eta 1mM  $\text{MnCl}_2$  disoluzioaren  $T_1$ -en (goian) edo  $T_2$ -n (behean) pisatutako phantom erresonantzia magnetikoaren irudiak 7 T-tan neurtuak.

Hartutako irudiek erakutsi zuten  $T_1$ -en eta  $T_2$ -n pisatutako irudiak 1 mM kontzentrazioan alderatuz gero, **1.1**<sub>Mn\_gly</sub> konposatuak  $\text{MnCl}_2$  erreferentziak baino irudi argiagoa ematen duela. Konplexuaren barne-esferan koordinatutako ur molekula eta elkar trukatzeko eskuragarri dauden molekula kopuruarekin erlaxionatuta egon daiteke gertaera hori.

$T_1$ -en pisatutako irudiek erakusten dute irudiaren intentsitateak gora egiten duela zertxobait **1.1** konplexuaren kontzentrazioa handitzearekin batera (ikus 1.11 Irudia, goian). Halere,  $T_2$ -n pisatutako irudietan konplexuaren kontzentrazioa handitu ahala seinalea ahulagoa da 1.11 Irudian, behean, ikus daiteke. Gertaera hau bat dator,  $r_2$  balio altuekin (zehazki  $44 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$  lortu zen 7 Tan **1.1** konposatuentzat).

Kontuan hartuta baldintza klinikoetan (1,4 T eta 37 °C) egindako neurketetan  $r_1$  balioa  $2,17 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$  izan zela eta kalkulaturako  $r_2/r_1$  erlazioa 8,1ekoa izan zela, erlazio

nahiko altua, eta  $T_2$ -n pisatutako irudietan ikusi daitekeen bezala irudia belzteko duen gaitasuna kontuan hartuta, Mn\_gly (1.1) konposatuak kontraste-agente negatibo gisa jokatu dezakeela ondoriozta daiteke lortu dugun emaitzekin.

### 1.3.3 Fotolumineszentzia neurketak

Fotoluminiszentzia-azterketak lagin polikristalinoan egin ziren, emisio-propietateak ebaluatzeko eta koordinatutako estekatzailearen eragina aztertzeko. Azpimarratu behar da, enantiomeroek emisio-propietate berak dituztenez, laginetako bakarra neurtu dela bikote bakoitzeko.

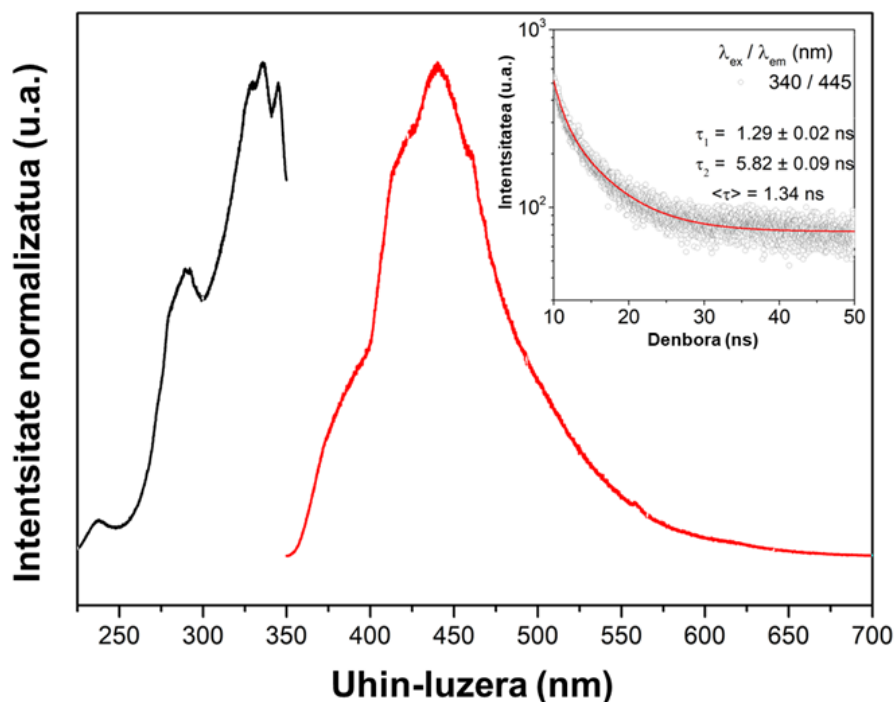
Sintetizatutako konplexu metalikoek  $d^{10}$  konfigurazio elektronikoa, eraztun penta-atomiko poli-heteroordezkatuak eta aromatizitate hedatua dutenez, pentsatu genuen propietate fotoluminiszente interesgarriak erakusteko hautagai onak izan zitezkeela. Gainera, estekatzaile organikoak erabat beteta dauden  $d$  orbitalak dituzten metaletara koordinatzean materialaren zurruntasuna sustatzen da eta, ondorioz, erlaxatzeko bide ez-erradiatiboen eraginkortasuna murrizten da. Hori dela eta, emisio fluoreszentea sustatu ohi da. Horregatik,  $d^{10}$  konfigurazioa duten konplexu metalikoak asko aztertu izan dira sentsoeren alorretik hasi eta fotokimikaraino.[46–48]

Hasteko, Zn-val konposatuaren eszitazio-espektroa neurtu zen 15 K-etan 394-nm-ra ematen den estekatzailearen emisioan oinarrituta (1.11 irudia). Espektro horretan banda zabal bat ikus daiteke 250-400 nm artean, non, trantsizio nabarmenenak 289, 328, 336 eta 340 nm-tan agertzen diren, hurrenez hurren.

Ondoren, emisio-espektroa neurtu zen 15 K-etan eszitazio uhin-luzera 289 nm-tan finkatuz, Zn\_Val konposatuarentzat (1.12. Irudia). Igorpen-profila banda zabal nagusi bat da, 350 nm-tik 650 nm-ra, eta intentsitate handieneko trantsizioa 445 nm-ra ematen da. Bestalde, intentsitate txikiagoko sorbalda trantsizio-multzo batzuk agertzen dira, hain zuzen, 384, 416 eta 463 nm-ra ematen direnak, hurrenez hurren. Zn\_val-en emisioa estekatzailearen  $\pi$ - $\pi^*$  trantsizio elektronikotik dator, eta horrek iradokitzen du estekatzailearen aromatizitate hedatua dela emisioan laguntzen duen zatia.  $Zn^{2+}$  zentroak, berriz, zurruntasuna ematen dio egiturari, estekatzailearen emisio-propietateak hobetuz.

Giro-tenperaturan neurtutako Zn\_Val-en indargabetze-kurba (445 nm-tara ematen den emisio indartsuenean zentratua eta 340 nm-ko eszitazio uhin-luzera erabiliz neurtua; 1.12. Irudia barruan), bigarren mailako funtzio esponentzial baten bidez baino ez da behar bezala doitzen. Funtzio horrek  $5,82 \pm 0,09$  ns-ko eta  $1,29 \pm 0,02$  ns-ko bizi-denborak ematen ditu, 1,34 ns-ko batez besteko bizi-denborarekin. Adierazi behar da indargabetze denbora luzeagoaren ekarpena nabarmen handiagoa dela laburrarena

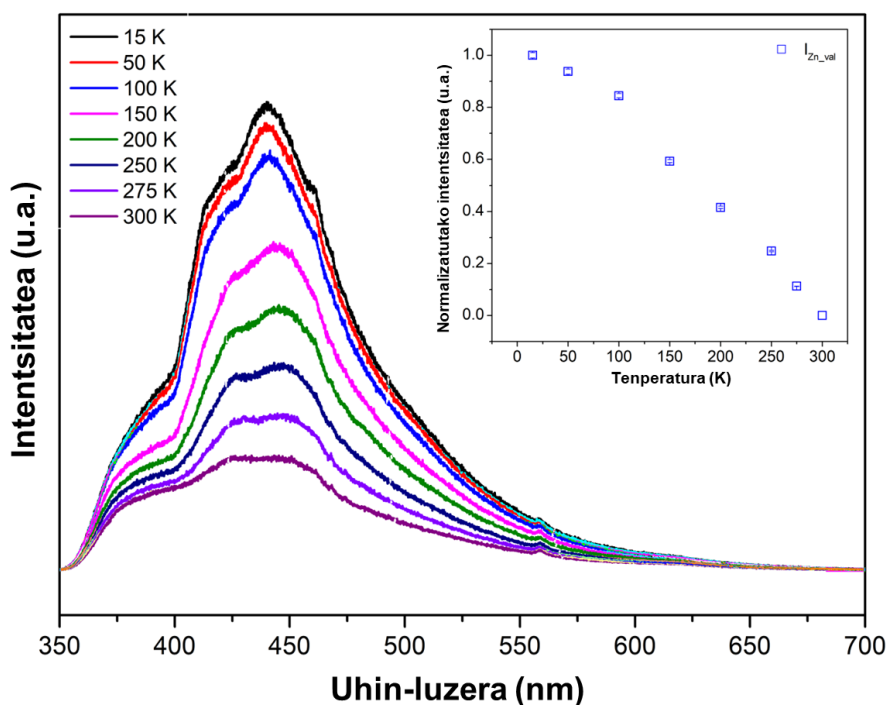
baino, eta 1 ns baino laburragoak diren denborak lanpararen pultsutik eratorritakoak izan daitezke.



**1.12.Irudia.** Zn\_val konposaturen kitzikapen espektroa 15 Ketan (beltza;  $\lambda_{\text{Exc.}} = 394$  nm) eta emisio-espektroa (gorria), 289 nm-ko eszitazioarekin. Barruko grafikak dagokion indargabetze-kurba erakusten du, eta horrek 445 nm-ra neurtzen du emisioa, giro-temperaturan bildutako 340 nm-ra hautatutako eszitazioarekin; marra gorri solidoak dira doikuntza onenak, bigarren mailako desagertze-funtzioak erabiliz,  $y = y_0 + A_1 \cdot \exp(-x/\tau_1) + A_2 \cdot \exp(-x/\tau_2)$  ( $r^2 > 0.999$ ). Batez besteko bizi-denborak  $\langle \tau \rangle = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2)$  formularen arabera kalkulatu ziren.

Zn\_val konposatuaren emisio-espektroa hainbat temperaturatan egin zen (15-300 K), 289 nm-ko eszitazio uhin-luzera hautatuta, temperaturak eragindako aldaketak aztertzeko. Horretarako, intentsitate integratuaren temperaturarekiko mendekotasuna zehaztu zen ( $I_{\text{Zn\_Val}}$ ), emisio-espektroak 350-575 nm-ko tartean integratuz. Portaera termikoan ikus daitekeenez (1.13.Irudia, barruan), erlazio lineala dago temperaturaren eta emisioaren intentsitatearen artean. Espero zen bezala, temperaturaren jaitsierak bide ez-erradiatiboetatik erlaxatzeko aukera murrizten du eta, beraz, emisioaren intentsitatea handitzen du.





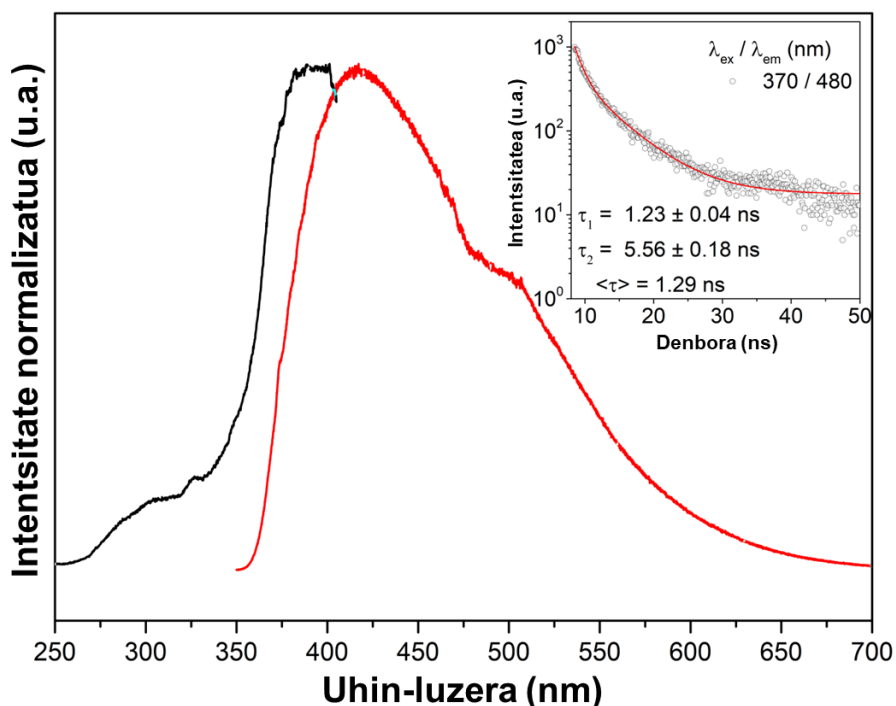
**1.13.Irudia.** Zn\_val-en emisio-espektroa 15-300 K-ko tartean, 289 nm-tan kitzikatuta. Barruan: I<sub>Zn-val</sub> -en tenperaturarekiko mendekotasuna tenperatura-tarte berean.

Ondoren, 10 K-etara neurtu zen Zn\_phen konposatuaren kitzikapen-espektroa 480 nm-tara ematen den emisiorako monitorizatuta (1.14 irudia). Espektroak 275 eta 400 nm artean banda zabala erakusten du, 388 nm-tan du maximoa eta sorbalda bat 309 nm-tara.

Zn\_phen-en emisio-espektroak, 10 K-tan neurtua eta 325 nm-tan kitzikatua, hurrenez hurren, banda zabala erakusten du 350 nm-tik 750 nm ingurura, intentsitate maximoko trantsizioak 413 nm eta 500 nm-tan izanik. Zn\_val analogorako bezala, estekatzaile aromatikoaren  $\pi$ - $\pi^*$  trantsizio elektronikoari egozten zaizkio bi seinale horiek.

Giro-tenperaturan eginiko Zn\_phen konposatuaren indargabetze-kurba (370 nm-ko kitzikapen uhin-luzerarekin eta 480 nm-ko emisiorako monitorizatuta neurtutakoa, 1.14.Irudia barruan), bigarren mailako funtzio esponentzial baten bidez baino ez da behar bezala doitzen. Funtzio horrek  $5,56 \pm 0,18$  ns-ko eta  $1,23 \pm 0,04$  ns-ko bizi-denborak sortzen ditu, 1,29 ns-ko batez besteko bizi-denborarekin. Aipatzekoa da

gainbehera denbora luzeagoaren ekarpena nabarmen handiagoa dela laburrenarena baino, eta 1 n-tik beherako gainbehera denborak laser pultsuari esleitu dakizkiokeela.



**1.14.Irudia.** Zn<sub>phen</sub>-ko 10 K-ko kitzikapen-espektra (beltza;  $\lambda_{\text{Esc.}} = 552 \text{ nm}$ ) eta emisio-espektra (gorria), 325 nm-tan kitzikatuta. Barruan: dagokion indargabetze-kurba erakusten 480 nm-ra monitorizatzen du emisioa, giro-temperaturan bildutako 370 nm-ra hautatutako eszitazioarekin; marra gorri solidoak dira doikuntza onenak, bigarren mailako desagertze-funtzioak erabiliz,  $y = y_0 + A_1 \cdot \exp(-x/\tau_1) + A_2 \cdot \exp(-x/\tau_2)$  ( $r^2 > 0.999$ ). Batez besteko bizi-denborak  $\langle \tau \rangle = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2)$  formularen arabera kalkulatu ziren.

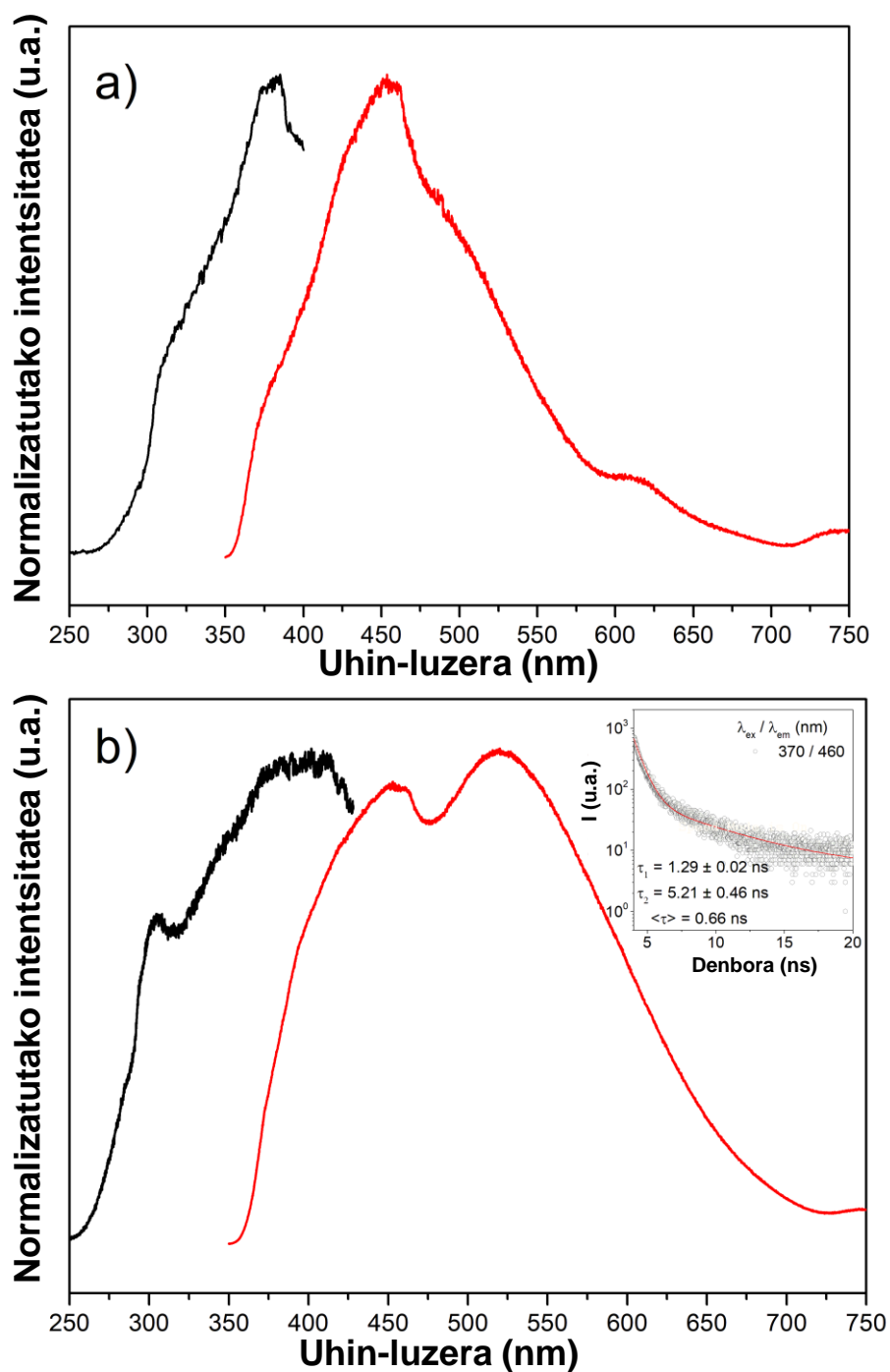
Amaitzeko, xehetasunez aztertu da Zn<sub>tyr</sub> eta Cd<sub>tyr</sub> konposatu isoestrukturalen emisio-ahalmena (1.15.Irudia).

Zn<sub>tyr</sub> konposatuarentzat 10 K-etan eta 511 nm-ko emisiorako neurtutako kitzikapen-espektraok 275 eta 400 nm artean banda zabala erakusten du, 377 nm-tan maximoarekin eta 313 nm-an sorbalda batekin. Bestalde, Cd<sub>tyr</sub> isoestrukturalak eszitazio-espektra oso antzekoa du (520 nm-tako emisiorako neurtua), 250-400 nm-ko tartean kokatutako banda zabal bat erakusten du, ongi definitutako sorbalda batekin 306 nm-tara eta maximoa izanik 399 nm-tan.

10 K-etan eta 325 nm-ko eszitazio uhin-luzerarekin neurtutako Zn<sub>tyr</sub> eta Cd<sub>tyr</sub> konposatuen emisio-espektraok banda zabala dute 350 nm-tik 750 nm-ra, gutxi gorabehera. Zn<sub>val</sub> analogoan bezala, emisioa estekatzailearen  $\pi$ - $\pi^*$  trantsizio

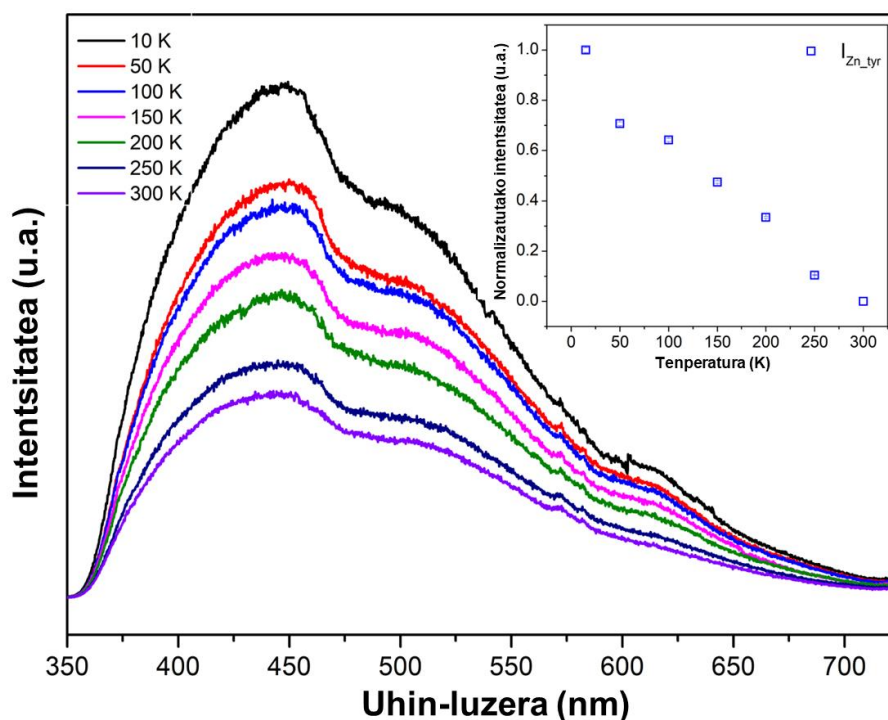
elektronikoari egozten zaio. Hala ere, adierazi behar da Zn\_tyr analogoak gutxi definitutako sorbaldak dituela 377 eta 511 nmtan, eta espektroaren maximoa 452 nm-tan agertzen dela. Aldiz, Cd\_tyr-en emisio-espektroak, antzeko igorpen-patroia du, posizio berean kokatutako maximoekin, baina intentsitate erlatibo handiagoa du 519 nm-ko seinaleak 453 nm-ko seinalearekin alderatuta.

Giro-tenperaturan neurtutako Cd\_tyr sistemaren indargabetze-kurba (460 nm-ko emisiora monitorizatua 370 nm-ko eszitazio uhin-luzerarekin; (1.15.Irudia, barruan), bigarren mailako funtzio esponentzial baten bidez baino ez da behar bezala doitzen, zeinak  $5,21 \pm 0,46$  ns-ko eta  $1,29 \pm 0,02$  ns-ko bi bizi-denbora ematen baititu, 0,66 ns-ko batez besteko bizitza-denborarekin.



**1.15.Irudia. a)** Zn<sub>2</sub>-tyr-ko 10 K-ko eszitazio-espektoak (beltza;  $\lambda_{Exc.} = 511$  nm) eta emisio-espektoak (gorria), 325 nm-ko eszitazioarekin. **b)** Cd<sub>2</sub>-tyr-ko 10 K-ko eszitazio-espektoak (beltza;  $\lambda_{Exc.} = 520$  nm) eta emisio-espektoak (gorria), 325 nm-ko eszitazioarekin. Barruan dagokion indargabetze-kurba erakusten du eta 460 nm-ra monitorizatzen du emisioa, giro-tenperaturan bildutako 370 nm-ra hautatutako eszitazioarekin; marra gorri solidoak dira doikuntza onenak, bigarren mailako desagertze-funtzioak erabiliz,  $y = y_0 + A_1 \cdot \exp(-x/\tau_1) + A_2 \cdot \exp(-x/\tau_2)$  ( $r^2 > 0.999$ ). Batez besteko bizi-denborak  $\langle \tau \rangle = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2)$  formularen arabera kalkulatu ziren.

Emisio-espektroak hainbat tenperaturatan egin ziren Zn\_tyr materialarentzat, tenperaturak emisio-espektroan eragindako aldaketak identifikatzeko helburuarekin. Emisio-espektroak 350-750 nm-ko tartean integratuz, intentsitate integratuaren tenperaturarekiko ( $I_{Zn\_tyr}$ ) dagokion mendekotasuna kalkulatu zen. 1.16.Irudiaren barruko irudiak erlazio lineala erakusten du igorpenaren intentsitatearen eta tenperaturaren artean, espero zen bezala; izan ere, jakina da tenperatura baxuak molekulen energia zinetikoa minimizatzen duela eta, beraz, bide ez-igorleetatik elektroiak erlaxatzea eragozten duela.



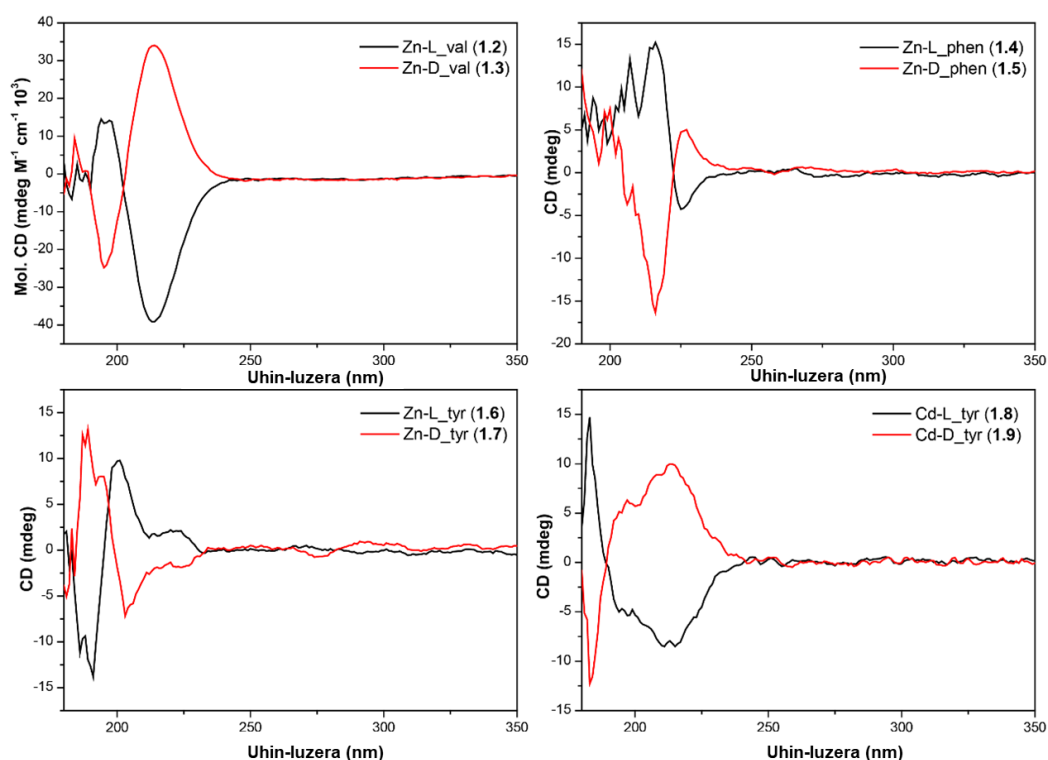
**1.16.Irudia.** Zn\_tyr-en emisio-espektroa 15-300 K-ko tartean, 325 nm-ra hautatutako eszitazioarekin (laser). Barruan:  $I_{Zn\_tyr}$ -en tenperaturarekiko mendekotasuna tenperatura-tarte berean.

### 1.3.4 MOFen propietate kiroptikoak

#### 1.3.4.1 Dikroismo zirkularreko esperimenduak

Sintetizatutako konposatuen (1.2-1.9) izaera kirala ikusita, ezkerrera eta eskuinera polarizatutako argiaren (CD) xurgapen diferentziala ikertu zen, izan ere, koordinazio-konposatu homokiralen konfigurazio absolutua CD seinale positiboan edo negatiboan bidez baieztatu baitaiteke. Horretarako, enantiomero-pare bakoitzeko ur-suspentsioen CD espektroak ikertu ziren, 1.2.3 atalean zehaztutako prozeduraren arabera. 1.17. Irudian ikus daitekeenez, konposatu enantiomerikoen espektroak irudi simetrikoak dira, ispilu bat bezala, kasu guztietan lagin enantiopuruen eraketa adierazten duena.

Pare bakoitzaren CD espektroak xehetasunez aztertzen direnean, Zn-L\_val (1.2) eta Zn-D\_val (1.3) espektroek 183, 196 eta 213 nm-tan maximoak dituzte, Cotton efektu txandakatuekin. Zn-L\_phen (1.4) eta Zn-D\_phen (1.5) konposatuek 194, 207, 217, 226 eta 267 nm-tan dituzte maximoak. Zn-L\_tyr (1.6) eta Zn-D\_tyr (1.7) konposatuek, berriz, 180, 186, 191, 202, 236 eta 287 nm-tan. Azkenik, Cd-L\_tyr (1.8) eta Cd-D\_tyr (1.9) konposatuek hiru banda nagusi erakusten dituzte 183 nm, 213 nm eta 230 nm-tan, aurretik deskribatutako konposatu guztietarako Cotton efektu txandakatuekin (1.4-1.9). Kontuan izan, Zn-L\_tyr (1.6) eta Zn-D\_tyr (1.7) eta Cd-L\_tyr (1.8) eta Cd-D\_tyr (1.9) konposatuak isoestrukturalak izan arren, CD-espektroen itxura zertxobait desberdina dela, baina hau datuak biltzeko erabilitako parametroei lotuta egon daiteke. Hala ere, maximoak antzeko uhin-luzeratan agertzen dira. Kasu guztietan, CD-ko absortzio bandak dagozkien konposatuen UV-Vis espektroetan daude (1.2-1.9).



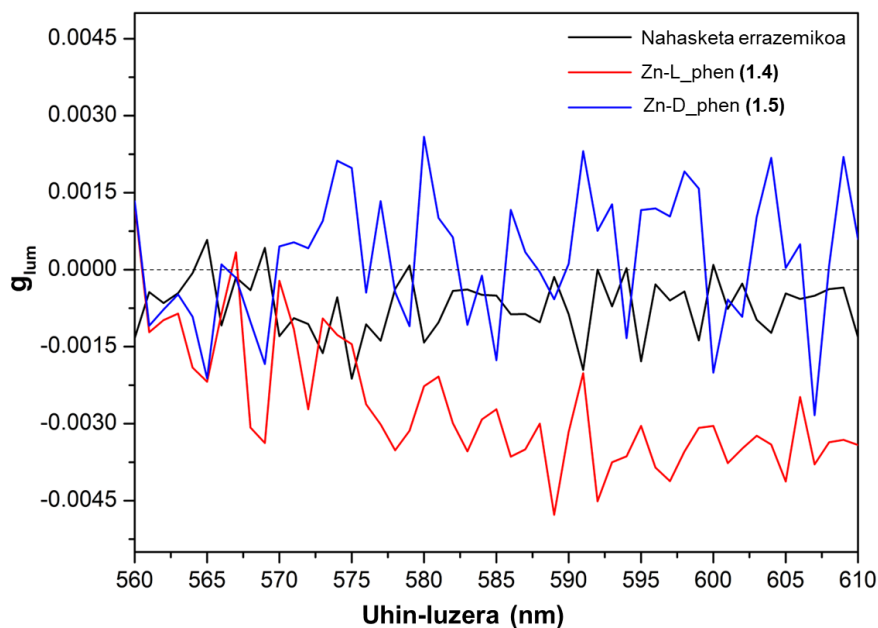
1.17.Irudia. Dikroismo zirkularren espektroak 1.2-1.9 konposatuentzat.

### 1.3.4.2 Zirkularki polarizatutako lumineszentzia-esperimentuak

Lan honetan Zn-L\_phen (1.4) eta Zn-D\_phen (1.5) konposatuen ezkerreko eta eskuineko enantiomeroetarako zirkularki polarizatutako luminiszentzia-espektroak bildu dira, estekatzailearen emisioan oinarrituta; gainerako pare enantiomeroekin egindako esperimentuek ez zuten CPL seinale neurgarririk eman.

Hasteko, fluoreszentzia-espektroak 350-750 nm-ko eremuan jaso badira ere, CPL seinalea 560-610 nm-tan baino ezin izan zen argi detektatu. Fluoreszentzia-bandaren azpian trantsizio ugari gertatzen ari direlako, eta CPLn inplikaturako trantsizioa uhin-luzera handietan eta, ondorioz, energia-maila baxuetan bakarrik nabari daitekeelako gertatu da hori. Horregatik, espektroak aipaturako tartean erregistratu dira, eta neurketa ugari egin dira seinalearen zarata murrizteko.

Erregistraturako CPL espektroek seinale ahulak dituzte, baina argi ikusi daiteke zeinu kontrajarriak dituztela (1.18.Irudia). Ezin da maximorik aurrekusi, behatutako eskualdea estekatzailearen  $\pi-\pi^*$  trantsizio elektronikotik datorren emisio-banda hondarrari baitagokio.



**1.18.Irudia.** Zn-L\_phen (1.4) eta Zn-D\_phen(1.5) konposatuaren emisio-banda nagusietarako aurkitutako CPL banden  $g_{lum}$  balioak.

1.18.Irudia ikusi daitekeenez, Zn-L\_phen (1.4) konposatuak seinale negatiboa du, eta horrek esan nahi du, oro har, eskuinerantz zirkularki polarizatutako emisioa igortzen duela; Zn-D\_phen (1.5) konplexuak, berriz, CPL emisio handiagoa du ezkerrerantz. Esan bezala, ekipoaren zuzenketa-akatsa apur bat negatiboa da, eta horrek nahasketa errazemikoaren  $g_{lum}$  balioak apur bat negatiboak izatea eragiten du.

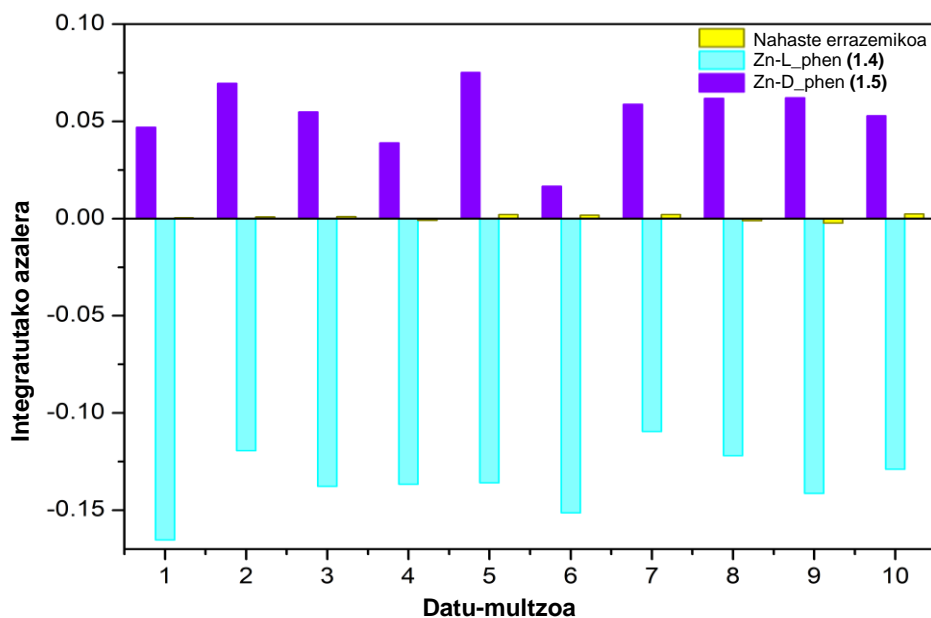
Lortutako  $g_{lum}$  disimetria-faktoreek  $1 \times 10^{-3}$  inguruko balioak erakusten dituzte; zehazki, L-enantiomerorako  $-2,38 \times 10^{-3}$  eta D-enantiomerorako  $2,22 \times 10^{-4}$ .

Emaitzek baieztatzen dute konposatua bilatzen den fenomeno luminiszentea sortzeko gai dela suspentsioan dagoenean, igorritako argia antzeko moduan polarizatzen baita kontrako norabideetan enantiomero bakoitzerako.

Hala ere, lortutako seinale ahulak laginetik datozela baieztatzeko, eta ez datuak neurtzeko prozeduratik, estatistika-azterketa bat egin zen bibliografian deskribatutako prozeduraren arabera.[49] CPL propietatearen analisi estatistiko horretarako, enantiomero bakoitzerako (L- eta D-) bildutako 100 neurketa, nahasketa errazemikoenekin batera, 10 neurketa-multzotan banatu ziren eta multzo bakoitzarekin batz bestekoa kalkulatu zen. Kasu guztietan, konparatutako datu multzoen arteko



erlaziorik egon ez dadin, konparazioak ausazkoak izan dira. 1.19.Irudiak irudikatutako datuak erakusten ditu, ikus daitekeenez, D enantiomeroak eremu positiboak soilik erakusten ditu, eta L enantiomeroak, berriz, balio negatiboak; horrek adierazten du espektroetarako kalkulaturako eremu garbi negatiboek eskalaren zati negatiboan mugatzen dutela. Nahasketa errazemikoak kontrako zeinuko eremuak erakusten ditu.



**1.19.Irudia.** Neurtutako CPL espektroen integratutako azalera hautatutako datu-multzo bakoitzarentzat. Zn-L\_phen (1.4, urdina) eta Zn-D\_phen (1.5, morea) eta nahasketa errazemikoarenak (horia).

Ondoren, eremu integratuaren batez bestekoa eta konposatu bakoitzaren espektroetarako desbiderapen estandarra kalkulatu ziren, datu-multzo guztiak kontuan hartuta. Informazio horrekin, F- eta t-testak egin ziren ikusteko ea lortutako balioen arteko desberdintasunak esanguratsuak diren edo ez eta CPL datuen egiazkotasuna frogatzeko. Baita ere, t-student analisi estatistikoa gauzatu zen L- eta D- enantiomeroen konparaketa egiteko nahaste errazemikoarekiko.

1.2 ekuazioa aplikatzen denean, F-testa gauzatzean 1.1.Taulan laburtutako balioak lortzen dira, eta, ikusten den moduan, F balio kalkulatuak taulatuak baino handiagoak dira; beraz, F probaren arabera, bariantzak oso desberdinak dira bi kasuetan.

**1.1.Taula.** F-test azalera datuetarako.

	$F_{\text{kalk}}$	$F_{\text{tab}}$
Zn-L_phen (1.4)	100,41	3,18
Zn-D_phen (1.5)	107,99	3,18
$F_{\text{kalk}} < F_{\text{tab}}$		

Esan bezala, t-student analisi estatistikoa gauzatu zen enantiomero bakoitzarentzat lortutako datuak nahaste errazemikorako lortutakoekin konparatu ahal izateko. Emaiza hauek 1.2.Taulan laburbiltzen dira.

**1.2.Taula.** t-test, L eta D enantiomeroen CPL jardueraren eremuko datuetarako, nahasketa errazemikoari dagokionez.

	$t_{\text{kalk}}$	$t_{\text{tab}}$
Zn-L_phen (1.4)	26,48	2,10
Zn-D_phen (1.5)	10,02	2,10
$t_{\text{kalk}} > t_{\text{tab}}$		

1.2.Taulako balioak kontuan hartuta, kalkulaturako t-student balioa taulatua baino handiagoa da, eta horrek adierazten du, % 95eko ziurtasunarekin, L eta D enantiomeroetarako behatutako seinaleak nabarmen handiagoak direla nahasketa errazemikoarentzat lortutakoak baino. Xehetasun gehiago nahi izanez gero, ikusi Eranskinen 1.9 atala, Propietate kiroptikoen analisi estatistikoa.

Zn-L\_phen (1.4) eta Zn-D\_phen (1.5) laginetan eta nahasketa errazemikoan egindako CPL datuen azterketa estatistikoak baieztatu du seinalea ahula izan arren neurtutako espektroa laginetik eratorritakoa dela eta ez dela erregistraturako datuei kalte egin liezaiekeen akatsik gertatu datu-bilketan.

## 1.4 Ondorioak

Kapitulu honetan, bederatzi koordinazio konposatu multifuntzional sintetizatu eta karakterizatu ahal izan ditugu (2-(1H-tetrazol-5-il)etil) aminoazido (aminoazido = glizina, balina, fenilalanina eta tirocina) eta d blokeko metaletan oinarrituak.

Zehazki,  $Mn^{2+}$  ioian oinarritutako **1.1** konposatuarentzat erlaxatibitate-neurketak egin dira, eta ikerketa horrek erakutsi du **1.1** materiala kontraste-eragile berri bat dela,  $T_2$  kontraste-eragile gisa irudi bidezko erresonantzia magnetikoa aplikazio potentzial bat aurki dezakeena.  $r_2/r_1$ erlazio handia eta  $T_2$  irudietan ikusitako seinalearen intentsitate murrizketa eta iluntzea direla eta, **1.1** konposatuak  $T_2$  kontraste-agente izateko potentziala dauka. Etorkizunean, ikertu egin beharko da **1.1** konposatua klinikoki aplikatu daitekeen edo ez. Horretarako, etorkizuneko analisiek ezaugarri gehigarriak jorratuko dituzte, hala nola zitotoxikotasuna, odol-proteinei gehitzea eta biodistribuzio eta farmakozinetika *in vivo* esperimenterekin.

Bestalde, *in situ* sintetizatutako estekatzaileen aromatizitate hedatuak eraginda,  $d^{10}$  metaletan oinarritutako konplexuen propietate fotoluminiszenteak aztertu dira. **1.6-1.9** konposatuek antzeko kitzikapen- eta emisio espeketroak erakusten dituzte, guztiak estekatzailearen  $\pi \rightarrow \pi^*$  trantsizioan oinarrituak. Kasu guztietan, indargabetze denborak laburrak dira, 5 ns inguru.

Azkenik, aminoazidoen kiraltasuna kontuan izanik, **1.6-1.9** konposatuen propietate kiroptikoak aztertzeraz pasa ginen. Dikroismo zirkularrak aukera eman zigun ondorioztatzeko kasu guztietan pare enantiomeroen kontrako *Cotton*-efektuak dituztela, eta  $Zn\_phen$  enantiomero-parea baino ez dela gai zirkularki polarizatutako luminiszentzia erakusteko. Lortutako disimetria-faktorea,  $g_{lum}$ ,  $1 \times 10^{-3}$  tartean dago, bibliografian aurki daitezkeen beste hainbat adibideren antzera.[36] Amaitzeko, analisi estatistikoaren bitartez baieztatu dugu lortutako CPL ahula laginaren propietate intrintsekoa dela eta ez datorrela datuak biltzeko prozeduratik.

## 1.5 Erreferentziak

1. Chen, X.M.; Tong, M.L. Solvothermal in Situ Metal/Ligand Reactions: A New Bridge between Coordination Chemistry and Organic Synthetic Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **2006**, *40*, 162–170, doi:10.1021/AR068084P.
2. Zhang, X.M. Hydro(solvo)thermal in situ ligand syntheses. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1201–1219, doi:10.1016/J.CCR.2005.01.004.
3. Demko, Z.P.; Sharpless, K.B. Preparation of 5-substituted 1H-tetrazoles from nitriles in water. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7945–7950, doi:10.1021/jo010635w.
4. Demko, Z.P.; Sharpless, K.B. An expedient route to the tetrazole analogues of  $\alpha$ -amino acids. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2525–2527, doi:10.1021/ol020096x.
5. Demko, Z.P.; Sharpless, K.B. An intramolecular [2 + 3] cycloaddition route to fused 5-heterosubstituted tetrazoles. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4091–4094, doi:10.1021/OL010220X/SUPPL\_FILE/OL010220X\_S.PDF.
6. Vorona, S.; Artamonova, T.; Zevatskii, Y.; Myznikov, L. An improved protocol for the preparation of 5-substituted tetrazoles from organic thiocyanates and nitriles. *Synth.* **2014**, *46*, 781–786, doi:10.1055/s-0033-1340616.
7. Cantillo, D.; Gutmann, B.; Kappe, C.O. Mechanistic insights on azide-nitrile cycloadditions: On the dialkyltin oxide-trimethylsilyl azide route and a new vilsmeier-haack-type organocatalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4465–4475, doi:10.1021/JA109700B/SUPPL\_FILE/JA109700B\_SI\_001.PDF.
8. Rickinney, B.Y.L.L.; Setzkorn, E.A.; Uhing, E.H. Cyanoethylation of  $\alpha$ -Amino Acids . 111 . Hydrolysis of Cyanoethyl Derivatives The Influence of Sulfide , Sulfoxide and Sulfone Groups on the Saponification of Ethyl. **1945**, *876*, 3–4.
9. Finnegan, W.G.; Henry, R.A.; Lofquist, R. An Improved Synthesis of 5-Substituted Tetrazoles. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3908–3911, doi:10.1021/ja01548a028.
10. McKinney, L.L.; Uhing, E.H.; Setzkorn, E.A.; Cowan, J.C. Cyanoethylation of Alpha Amino Acids. I. Monocyanoethyl Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2599–2603, doi:10.1021/ja01162a069.
11. Nasrollahzadeh, M.; Nezafat, Z.; Bidgoli, N.S.S.; Shafiei, N. Use of tetrazoles in catalysis and energetic applications: Recent developments. *Mol. Catal.* **2021**, *513*, 111788, doi:10.1016/J.MCAT.2021.111788.
12. Wei, C.X.; Bian, M.; Gong, G.H. Tetrazolium Compounds: Synthesis and Applications in Medicine. *Mol. 2015*, *Vol. 20*, *Pages 5528-5553* **2015**, *20*, 5528–5553, doi:10.3390/MOLECULES20045528.
13. Elewa, S.I.; Fatthallah, N.A.; Nessim, M.I.; El-Farargy, A.F. Synthesis and characterization of some tetrazoles and their prospective for aerobic micro-fouling mitigation. *Arab. J. Chem.* **2020**, *13*, 8750–8757, doi:10.1016/J.ARABJC.2020.10.005.
14. Ostrovskii, V.A.; Trifonov, R.E.; Popova, E.A. Medicinal chemistry of tetrazoles. *Izv. Akad. Nauk. Seriya Khimicheskaya* **2012**, *61*, 765–0777.
15. Popova, E.A.; Trifonov, R.E.; Ostrovskii, V.A. Tetrazoles for biomedicine. *Russ. Chem. Rev.* **2019**, *88*, 644–676, doi:10.1070/rccr4864.

16. Salinas-Castillo, A.; Calahorro, A.J.; Briones, D.; Fairen-Jiménez, D.; Gándara, F.; Mendicute-Fierro, C.; Seco, J.M.; Pérez-Mendoza, M.; Fernández, B.; Rodríguez-Diéguez, A. 2D-cadmium MOF and gismondine-like zinc coordination network based on the N-(2-tetrazolethyl)-4'-glycine linker. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 3982–3986, doi:10.1039/c5nj00011d.
17. Xu, Y.; Liu, W.; Li, D.; Chen, H.; Lu, M. In situ synthesized 3D metal-organic frameworks (MOFs) constructed from transition metal cations and tetrazole derivatives: A family of insensitive energetic materials. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 11046–11052, doi:10.1039/c7dt02582c.
18. Wang, S.H.; Zheng, F.K.; Zhang, M.J.; Liu, Z.F.; Chen, J.; Xiao, Y.; Wu, A.Q.; Guo, G.C.; Huang, J.S. Homochiral zinc(II) coordination compounds based on in-situ-generated chiral amino acid-tetrazole ligands: Circular dichroism, excitation light-induced tunable photoluminescence, and energetic performance. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10096–10104.
19. Wang, S.-H.; Zheng, F.-K.; Wu, M.-F.; Liu, Z.-F.; Chen, J.; Guo, G.-C.; Wu, A.-Q. Hydrothermal syntheses, crystal structures and physical properties of a new family of energetic coordination polymers with nitrogen-rich ligand N-[2-(1H-tetrazol-5-yl)ethyl]glycine. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 2616, doi:10.1039/c3ce27048c.
20. Lacerda, S. Targeted contrast agents for molecular MRI. *Inorganics* **2018**, *6*, 1–17, doi:10.3390/inorganics6040129.
21. Pan, D.; Schmieder, A.H.; Wickline, S.A.; Lanza, G.M. Manganese-based MRI contrast agents: Past, present, and future. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 8431–8444, doi:10.1016/j.tet.2011.07.076.
22. Pooley, R.A. AAPM/RSNA physics tutorial for residents: fundamental physics of MR imaging. *Radiographics* **2005**, *25*, 1087–1099.
23. Caspani, S.; Magalhães, R.; Araújo, J.P.; Sousa, C.T. Magnetic Nanomaterials as Contrast Agents for MRI. *Mater. 2020, Vol. 13, Page 2586* **2020**, *13*, 2586, doi:10.3390/MA13112586.
24. Wyrostek, S.; Chakrabarti, S.; Baldwin, K.; David Avila, J. A Case of Hypertrophic Pachymeningitis Associated with Immunoglobulin-G4 and c-ANCA. *Case Rep Neurol* **2019**, *11*, 290–294, doi:10.1159/000502569.
25. Martínez-Banderas, A.I.; Aires, A.; Plaza-García, S.; Colás, L.; Moreno, J.A.; Ravasi, T.; Merzaban, J.S.; Ramos-Cabrer, P.; Cortajarena, A.L.; Kosel, J. Magnetic core-shell nanowires as MRI contrast agents for cell tracking. *J. Nanobiotechnology* **2020**, *18*, 1–12, doi:10.1186/S12951-020-00597-3/FIGURES/5.
26. Siriwardena-Mahanama, B.N.; Allen, M.J. Strategies for optimizing water-exchange rates of lanthanide-based contrast agents for magnetic resonance imaging. *Molecules* **2013**, *18*, 9352–9381.
27. Wang, J.; Wang, H.; Ramsay, I.A.; Erstad, D.J.; Fuchs, B.C.; Tanabe, K.K.; Caravan, P.; Gale, E.M. Manganese-Based Contrast Agents for Magnetic Resonance Imaging of Liver Tumors: Structure-Activity Relationships and Lead Candidate Evaluation. *J. Med. Chem.* **2018**, *61*, 8811–8824, doi:10.1021/acs.jmedchem.8b00964.
28. Liu, H.; Zhang, X.-A. Manganese-Based Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents. *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.* **2018**, 1–16, doi:10.1002/9781119951438.eibc2626.
29. Wahsner, J.; Gale, E.M.; Rodríguez-Rodríguez, A.; Caravan, P. Chemistry of MRI contrast

- agents: Current challenges and new frontiers. *Chem. Rev.* 2019, 119, 957–1057.
30. Lauterbur, P.C. Image Formation by Induced Local Interactions: Examples Employing Nuclear Magnetic Resonance. *Nat.* 1973 2425394 **1973**, 242, 190–191, doi:10.1038/242190a0.
  31. Leyba, K.; Wagner, B. Gadolinium-based contrast agents: why nephrologists need to be concerned. *Curr. Opin. Nephrol. Hypertens.* **2019**, 28, 154, doi:10.1097/MNH.0000000000000475.
  32. Barbieri, A.; Accorsi, G.; Armaroli, N. Luminescent complexes beyond the platinum group: The d<sup>10</sup> avenue. *Chem. Commun.* **2008**, 2185–2193, doi:10.1039/b716650h.
  33. 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**, 2018, 2155–2174, doi:10.1002/ejic.201800124.
  34. Pamei, M.; Puzari, A. Luminescent transition metal–organic frameworks: An emerging sensor for detecting biologically essential metal ions. *Nano-Structures and Nano-Objects* **2019**, 19, 100364, doi:10.1016/j.nanoso.2019.100364.
  35. Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. Luminescent functional metal-organic frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1126–1162, doi:10.1021/cr200101d.
  36. Sánchez-Carnerero, E.M.; Agarrabeitia, A.R.; Moreno, F.; Maroto, B.L.; Muller, G.; Ortiz, M.J.; De La Moya, S. Circularly Polarized Luminescence from Simple Organic Molecules. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, 21, 13488–13500, doi:10.1002/chem.201501178.
  37. Deng, Y.; Wang, M.; Zhuang, Y.; Liu, S.; Huang, W.; Zhao, Q. Circularly polarized luminescence from organic micro-/nano-structures. *Light Sci. Appl.* 2021, 10, 1–18.
  38. Gao, Y.; Ren, C.; Lin, X.; He, T. The Progress and Perspective of Organic Molecules With Switchable Circularly Polarized Luminescence. *Front. Chem.* 2020, 8, 458.
  39. Longhi, G.; Castiglioni, E.; Koshoubu, J.; Mazzeo, G.; Abbate, S. Circularly polarized luminescence: A review of experimental and theoretical aspects. *Chirality* **2016**, 28, 696–707, doi:10.1002/chir.22647.
  40. Sang, Y.; Han, J.; Zhao, T.; Duan, P.; Liu, M.; Sang, Y.; Liu, M.; Zhao, T.; Duan, P.; Han, J. Circularly Polarized Luminescence in Nanoassemblies: Generation, Amplification, and Application. *Adv. Mater.* **2020**, 32, 1900110, doi:10.1002/ADMA.201900110.
  41. Singh, R.; Narayanan Unni, K.N.; Solanki, A.; Deepak Improving the contrast ratio of OLED displays: An analysis of various techniques. *Opt. Mater. (Amst)*. **2012**, 34, 716–723, doi:10.1016/j.optmat.2011.10.005.
  42. Heffern, M.C.; Matosziuk, L.M.; Meade, T.J. Lanthanide Probes for Bioresponsive Imaging. *Chem. Rev.* **2013**, 114, 4496–4539, doi:10.1021/CR400477T.
  43. Lluell, M.; Casanova, D.; Cirera, J.; Bofill, J. M.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Pinsky, M.; Avnir, D. Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools. *SHAPE, v1.1b; Barcelona, Spain* **2005**, 1–35.
  44. Blatov, V.A.; Shevchenko, A.P.; Proserpio, D.M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package topospro. *Cryst. Growth Des.* **2014**, 14, 3576–3586,

doi:10.1021/cg500498k.

45. Caravan, P.; Farrar, C.T.; Frullano, L.; Uppal, R. Influence of molecular parameters and increasing magnetic field strength on relaxivity of gadolinium- and manganese-based T<sub>1</sub> contrast agents. *Contrast Media Mol. Imaging* **2009**, *4*, 89–100, doi:10.1002/cmml.267.
46. Regueiro-Figueroa, M.; Rolla, G.A.; Esteban-Gómez, D.; De Blas, A.; Rodríguez-Blas, T.; Botta, M.; Platas-Iglesias, C. High Relaxivity Mn<sup>2+</sup>-Based MRI Contrast Agents. *Chem. – A Eur. J.* **2014**, *20*, 17300–17305, doi:10.1002/CHEM.201404673.
47. Phukan, B.; Mukherjee, C.; Goswami, U.; Sarmah, A.; Mukherjee, S.; Sahoo, S.K.; Moi, S.C. A New Bis(aquated) High Relaxivity Mn(II) Complex as an Alternative to Gd(III)-Based MRI Contrast Agent. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 2631–2638, doi:10.1021/ACS.INORGCHEM.7B03039/SUPPL\_FILE/IC7B03039\_SI\_001.PDF.
48. Wiener, E.; Woertler, K.; Weirich, G.; Rummeny, E.J.; Settles, M. Contrast enhanced cartilage imaging: Comparison of ionic and non-ionic contrast agents. *Eur. J. Radiol.* **2007**, *63*, 110–119, doi:10.1016/J.EJRAD.2007.01.019.
49. Boraschi, P.; Donati, F.; Gigoni, R.; Caramella, D.; Boggi, U.; Falaschi, F.; Bartolozzi, C. Mangafodipir trisodium-enhanced MR imaging of pancreatic disease. *Eur. Radiol.* **2006**, *16*, 988–997, doi:10.1007/s00330-005-0099-8.
50. Cepeda, J.; Rodríguez-Diéguez, A. Tuning the luminescence performance of metal–organic frameworks based on d10 metal ions: from an inherent versatile behaviour to their response to external stimuli. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 8556–8573, doi:10.1039/C6CE01706A.
51. Andrea Barbieri; Gianluca Accorsi; Nicola Armaroli; Barbieri, A.; Accorsi, G.; Armaroli, N. Luminescent complexes beyond the platinum group: The d<sup>10</sup> avenue. *Chem. Commun.* **2008**, *0*, 2185–2193, doi:10.1039/b716650h.
52. Li, P.; Zhou, Z.; Zhao, Y.S.; Yan, Y. Recent advances in luminescent metal–organic frameworks and their photonic applications. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 13678–13691, doi:10.1039/D1CC05541K.
53. Leo, P.; Orcajo, G.; García, J.A.; Ortuño, A.M.; Cuerva, J.M.; Briones, D.; Calleja, G.; Rodríguez-Diéguez, A.; Sanz, R.; Cepeda, J.; et al. An enantiomeric pair of alkaline-earth metal based coordination polymers showing room temperature phosphorescence and circularly polarized luminescence. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 5544–5553, doi:10.1039/d1tc00398d.





---

## **2.Kapitulua**

Azido      3-amino-4-hidroxi benzoikoarekin  
osatutako funtzio anitzeko konposatu metal-  
organikoak

---

## Laburpena

Kapitulu honek 3-amino-4-hidroxibenzoato estekatzailean oinarritutako hiru dimentsioko konposatu metal-organikoen sintesia eta karakterizazioa laburbiltzen du, eta hiru atal nagusitan antolatuta dago: lehenengoan, trantsizio metaletan oinarritutako MOFak jorratuko dira; hurrengo bi ataletan, lantanidoetan oinarritutako materialak eta horien aplikazioak ikertuko dira. Lan honen berritasun nagusia honako alderdi hauetan laburbil daiteke:

- Hasteko, 3d ioi metalikoetan ( $\text{Co}^{2+}$  eta  $\text{Zn}^{2+}$ ) oinarritutako koordinazio-polimeroak ikertuko dira horien propietate bifuntzionaltasunak aukera emango du propietate magnetikoak eta fotoluminiszente modulatuak dituzten koordinazio-polimeroak ikertzeko.
- Ondoren, Ln-MOFs isoestruktural funtzio anitzeko familia bat aurkeztuko da, iman molekularreko portaera magnetikoa, termometrian aplikatzeko propietate fotoluminiszenteak eta  $\text{CO}_2$ -aren adsortzio-ahalmena erakusten dituztenak. Gainera, itrioan eta europioan oinarritutako homologoek zianosililazio erreakzio katalikoan duten errendimendua aztertuko da, horretarako trimetilsililo zianurodun karbonilozko konposatuen disolbatzailerik gabeko katalisi eraginkorra aztertuko da.
- Azkenik, erabilerrazak diren prozesamendu-teknikak baliatuta, hauts eran dagoen materialari pikor eta mintzetan forma emango zaio. Ikerketa hori terbioan oinarritutako materialean egingo da, eta, horri esker, jatorrizko MOFaren emisio-ahalmena prozesatutako materialarenarekin alderatuko dira. Bestalde, material porotsua izanik ur-adsortzioa eta protoi-eroankortasuna ikertuko dira.

## 1. ATALA

### 2.1 Sarrera. 3-amino-4-hidroxibenzoatoan eta 3d ioi metalikoan oinarritutako koordinazio konposatu bifuntzionalak. Propietate magnetiko eta fotoluminiszentek

Funtzio anitzeko material molekularrak (ingelesez *Multifunctional molecular materials*, MMM) aldi berean bi propietate fisiko edo gehiago eduki dezaketen konposatuak dira, eta propietate hauek elkarren arteko lehian edo lankidetzan egon daitezke.[1] Beraz, eroale/optikoa, magnetikoa/optikoa edo eroale/magnetikoa bezalako konbinazioak azter daitezke, eta horrek material horietan dagoen propietate fisiko baten (edo gehiagoren) eragina aldi berean aztertzea ahalbidetzen du. Material horien aukera anitzeki esker, hainbat aplikazio eman daitezke MMMei; gasen bereizketa eta biltegiatzea, katalisi heterogeneoa, farmakoen hornidura, sentsoreak eta magnetikoa eta fotoluminiszentzia dira aplikazio horietako batzuk.[2,3]

Ilido horretan, ezaugarri fisiko-kimiko hobetuak dituzten MOF berrien inguruan ikertzea helburu komunitate zientifikoan. MOFek materialaren egitura arrazionalki diseinatzeko eta aplikazio zehatz baterako nahi diren propietateak dituen materiala prestatzeko aukera ematen dute. Horretarako, egitura osatzen duten ioi metalikoen propietateek garrantzi handia dute. Ondorioz, zenbait ioi metaliko egitura berean txertatzea onuragarria izan daiteke aplikazio jakin bati erantzuterako orduan. Hala, nahasteak dituzten MOFak (ingelesez M'MOF) eraikitzen dira.[4,5]

Lan honetan, kobaltoan oinarritutako MOF berri bat sintetizatu dugu, eta aipatu berri den ioi-metaliko nahasketarekin,  $Zn^{2+}$ -rekin dopatutako zenbait M'MOF heterometaliko prestatu dira. Honen helburua, propietate magnetikoak eta espektroskopikoak sistematikoki aztertzea izan da. Horretarako, kobaltozko gure koordinazio konposatu berriaren isostrukturala den zinkaren[6] egitura homologoa baliatu dugu; zeinak azido eta baseekiko aparteko erresistentzia izateaz gain azetilenoa eta  $C_2H_2/CO_2$  nahasketak modu eraginkorrean bereizteko gaitasuna duela erakutsi duen literaturan.[7–10]

Bestalde, 3d ioien portaera magnetikoak magnetismo-molekularraren arloan erabiltzea ahalbidetzen du. Ikerketa esparru horrek dentsitate handiko datuen biltegiatzean eta konputazio kuantikoan dihardu[11] eta portaera magnetiko hori koordinazio-geruza egokia duten ioi metalikoen erlaxazio magnetiko moteletik dator, kasu honetan  $Co^{2+}$ -tik. Horiek horrela, egituraren diseinua funtsezkoa da estekatzaile

organikoen koordinazioak anisotropia magnetikoa errazteko eta espin-eramaileak isolatzeko.[2,12]

Ioi metalikoen arteko elkarrekintza saihesteko asmoz izaera isoestruturala duen matrize diamagnetiko batean espin-eramaileak fisikoki isolatzen (diluitu) dira. Prozesu horri, diluzio magnetikoa deritzen. Honela, elkarrekintza magnetiko suntsitzaileak partzialki ekidindo dira eta ioi bakar baten propietate magnetikoak ikertzeko aukera egongo da, ioi bakarreko imanak (ingelesez, *single ion magnets*, SIMs).[13] Material horiek, SIMak, gai dira eremu magnetiko batean egon ondoren momentu magnetikoa mantentzeko eta poliki oreka egoerara bueltatzeko energia langa bat pasatuta, blokeo-temperatura baten azpitik. Energia langa hori ( $U$ ) ioiaren anisotropiaren ( $D$ ) eta konplexuaren espin totalaren ( $S$ ) menpeko da.[14] Oro har, 3d ioietan oinarritutako konposatu horien portaera magnetikoa, espin-orbita interakzioaren eta estekatzaileremu banatzearen arteko interakzioaren emaitza da, eta biek anisotropia handia ( $D$ ) sor dezakete. Bereziki,  $\text{Co}^{2+}$  konplexuak hautagai onak dira SIMak eraikitzeko, anisotropia magnetiko handia dutelako, eta horrek eragin zuzena du kobalto-ioien koordinazio-ingurunean. Koordinazio-geometria prismatiko trigonalek  $D$  balio oso negatiboetara eramaten dute; beraz, oso egokiak dira SIMak prestatzeko.  $\text{Co}^{2+}$ en geometria tetraedrikoek ( $s_i = 3/2$ ) espin-orbita akoplamenduaren konstante handiagoa erakusten dute eta, hortaz, konplexu horiek  $D$  balio handiagoak erakutsi ditzakete.[15] Izan ere,  $\text{Co}^{2+}$  konplexu batek erakutsitako energia-barrera eraginkorra konposatu tetraedriko batean ikusi den arren [ $U_{\text{eff}} = 118 \text{ cm}^{-1}$  korrante zuzeneko zero eremuan ( $dc$ )], ingurune prismatiko trigonala duten  $\text{Co}^{2+}$  konplexuek ere SMM (iman-molekular propietateak, ingelesez *single molecule magnet*) propietate interesgarriak erakutsi dituzte.[16] Hala ere, 3 d ioietan oinarritutako SIMen kasuan, SMM portaera tunel efektuagatik ezabatzen da maiz, efektu hori ekiditeko, kanpo eremu txiki bat ezartzen 3d ioietan oinarritutako konplexu mononuklear askok magnetizazioaren erlaxazio motela erakusteko.[17]

Funtzio anitzeko sare metal-organiko misto (M<sup>2+</sup>MOF) bat sintetizatzen, zinka sarean sartzeak, diluzio magnetikoan zeregin garrantzitsua edukitzeaz gain, propietate fotoluminiszentzia ikertzeko aukera ere ematen du. 12. taldeko metalak oso erabilgarriak dira luminiszentzia ikertzeko; izan ere, ez dituzte d-d trantsizioak daukaten geruza beteko konfigurazioagatik. Gainera, koordinazio-ingurune malguak dituzte. Horri esker, geometria-anitzeko egituretara egokitu daitezke.[18,19]

Horiek horrela, metal horiek estekatzaile jakin batzuei lotzean estekatzailean (LC) eta estekatzaile-metalean (LMCT) zentratutako karga-transferentziek errendimendua hobetu dezakete lagin solidoetan.[20,21] Egoera solidoan dauden argi-igorleen MOFak arreta handia jasotzen ari dira, besteak beste, diodo argi-igorleetan eta sentsoare optikoetan aplikazioetarako gailu hobetuen garapena bultzatzeko plataforma ideal gisa erabil baitaitezke.

Idea horiek kontuan hartuta, Co-MOF berri bat sintetizatuko eta karakterizatuko dugu atal honetan, gainera adsortzio-gaitasuna eta propietate magnetikoak aztertuko ditugu. MOFaren diluzio magnetikoa egingo dugu eta Zn homometalikoaren zein Zn-Co heterometalikoaren propietate fotoluminiszenteak aztertuko ditugu.

## 2.2 Materialak eta metodoak

### 2.2.1 Konposatuen sintesia

#### $\{[\text{CoL}]-0,5\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ monokristalen sintesirako prozedura orokorra

6 mL-ko harizko estalkia zuen flasko batean azido 3-amino-4-hidroxibenzoikoaren 0,010 g (0,0625 mmol) pisatu ziren, eta  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  baliokide bat, 0,018 g (0,0625 mmol) baliokide bat gehitu zen. Ondoren, disolbatzaile-nahasketa bat gehitu zitzaion ontziari (4 mL DMF, 0,3 mL EtOH, 0,3 mL MeCN eta 0,1 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ), itxi eta 140 °C-tan zegoen labean sartu zen 2 orduz. Barra formako monokristalak osatu ziren.

**Sintesia eskalan egiteko prozedura orokorra:** azido 3-amino-4-hidroxibenzoikoaren estekatzaila (0,2 g, 1,20 mmol) 1/1 DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  nahasketa baten 4 mL-tan disolbatu zen. Bestalde, disolbatzaileen nahasketa bereko 2 mL-tan disolbatu zen  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,35 g, 1,2 mmol). Metalaren disoluzioa estekatzailaren disoluzioan tantaz-tanta gehitu zen irabiatze magnetikopean, purpura koloreko hauspeakin bat osatu zen arte. Produktua iragazi eta DMF eta  $\text{H}_2\text{O}$  bidez garbitu zen. 0,112 g lortu ziren (% 44ko etekina). Laginaren purutasuna hautsaren X izpi difrakzioaren bidez egiaztatu zen.

#### $[\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{L}]_n$ material heterometalikoaren sintesirako prozedura orokorra:

Konposatu metaliko misto homologoen sintesirako,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  eta  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kantitate molar egokiak erabili dira, 2.1.Taulan erakusten denaren arabera (betiere 1,2 mmol-eko molar kantitatea erabiliz). Purpura koloreko lagin polikristalinoak iragazi eta hainbat aldiz garbitu ziren urarekin eta DMF-rekin. Lagin heterobimetalikoaren purutasuna PXRD bidez egiaztatu zen (xehetasun gehiagorako, ikusi 2. Apendizea A2.3.Irudia)

**2.1.Taula.**  $[\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{L}]_n$  Lagin heterometalikoaren sintesian erabilitako dopinaren ehunekoa, mmol eta erabilitako dagokion pisua.

<b>% Co</b>	<b>mmol (g)</b>	<b>%Zn</b>	<b>mmol (g)</b>
<b>0</b>	-	<b>100</b>	1.20 (0,400)
<b>5</b>	0,06 (0,018)	<b>95</b>	1,14 (0,390)
<b>10</b>	0,12 (0,035)	<b>90</b>	1,08 (0,320)
<b>30</b>	0,36 (0,105)	<b>70</b>	0,84 (0,25)
<b>50</b>	0,60 (0,175)	<b>50</b>	0,60 (0,178)
<b>70</b>	0,84 (0,244)	<b>30</b>	0,36 (0,107)
<b>90</b>	1,08 (0,314)	<b>10</b>	0,12 (0,0357)
<b>100</b>	1,20 (0,350)	<b>0</b>	-

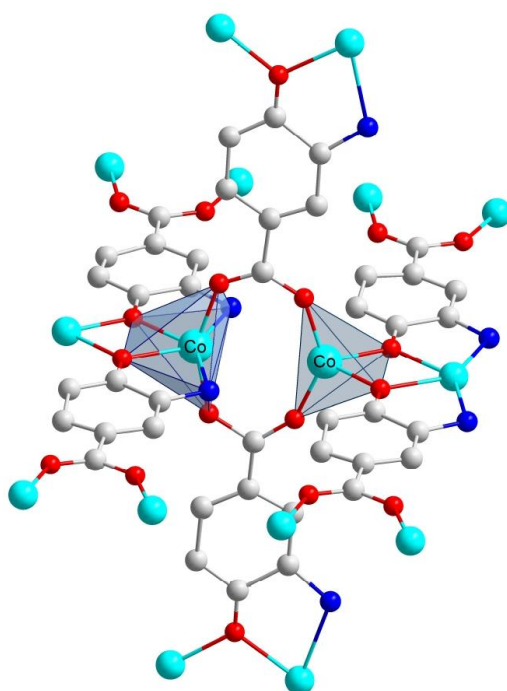
## 2.3 Emaitzak eta eztabaida

Azido 3-amino-4-hidroxibenzoiko ( $H_2L$ ) estekatzailearen eta  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  gatzaren arteko erreakzio solbotermikoak DMF/ $H_2O$  nahastean,  $\{[CoL] \cdot 0.5DMF \cdot H_2O\}_n$  formula orokorra duen hiru dimentsioko MOF bat osatzen du, **2.1** konposatua edo Co\_MOF izenekoa (ikus atal esperimentalaren xehetasun gehiagorako).

### 2.3.1 Karakterizazio estrukturala

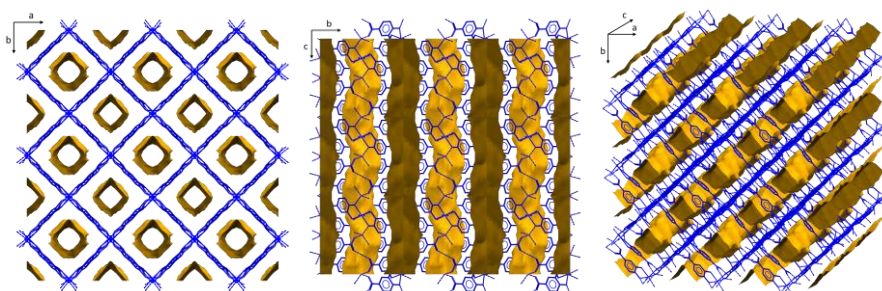
Kristal batean egindako X izpien difrakzioaren analisiak agerian uzten du Co\_MOF (**2.1**) konposatuak  $P4_2$  espazio-talde tetragonalean bikote errazemiko bezala kristalizatzen duela, ziurrenik egitura kristalinoan dagoen simetria txikienetik eratorrita; horrek egituraren desordena sistematikoa sortzen du. Beraz, kristalean dagoen simetria global handiak kobalto ioi bakarra eta estekatzaile protonatu gabeko bat dituen unitate asimetrikoa ezartzen duen arren, berez, baliokideak ez diren bi kobalto-atomo desordenatu daude koordinazio-ingurune desberdinekin (2.1. Irudia). Kobaltoetako batek  $[CoN_2O_4]$  koordinazio-ingurunea du (SBU) prisma trigonala da eta  $Co^{2+}$ -ak 6 nodo konektatuta ditu Bertan, zentro metalikoak hurrengo atomoekin osatzen ditu loturak: karboxilato talde ezberdinetako bi oxigeno atomoekin, hidroxil talde ezberdinetako beste bi oxigenoekin eta amino talde ezberdinetako nitrogenoekin. Beste koordinazio-ingurunea SBU tetraedro bati dagokio eta  $Co^{2+}$ -ak 4 nodo konektatuta erakusten ditu ( $[CoO_4]$  koordinazio-ingurunea). Kasu honetan, koordinazio esfera karboxilato ezberdinen bi oxigeno atomok eta hidroxilo talde ezberdinetatik eratorritako beste bi oxigenok osatzen dute. SHAPE neurriek (CShMs)[22] agerian utzi zuten Co-n oinarritutako poliedroak prisma trigonal baten (TPR-6) eta tetraedro baten (T-4) antzekoak direla, hurrenez hurren (ikus A2.7 eta A2.8 Taulak). Bestalde, estekatzaile organikoa ere, 3-amino-4-hidroxi benzoatoa, desordenatuta dago bi antolaketa baliokidetan, eta koordinazio-modu tetradentatua erakusten du  $\mu_4-\kappa O:\kappa O':\kappa O'', N:\kappa O'''$ , karboxilato, hidroxilo eta amino taldeak erabiliz bi metalezko zentroekin lotzeko. TOPOS softwarearekin egindako analisi topologikoaren arabera, bi SBUak estekatzaileen bidez lotzeak nukleo dimeriko bat sortzen du, hiru norabideetan hedatzen dena,  $(4^2 \cdot 8^4)$  puntu-ikurra duen **pts** sare topologikoa sortzeko.[23]





**2.1.Irudia.** 2.1 konposatuaren kristal-egituraren irudia. Metalaren koordinazio ingurunea erakusten dituen poliedroak irudikatuta prisma trigonala eta tetraedroa erakusten du.

3Dko egituraren hazkunderak 9,1 Å inguruko diametroa duten mikrokanal tubularrak osatzen ditu, DMF molekulek eta kristalizazio-urak okupatzen dituztenak (2.2.Irudia). PLATON-v1.18 programarekin egin diren kalkulu geometrikoen arabera, poroen bolumena gelaxka-unitatearen bolumenaren % 43 da.



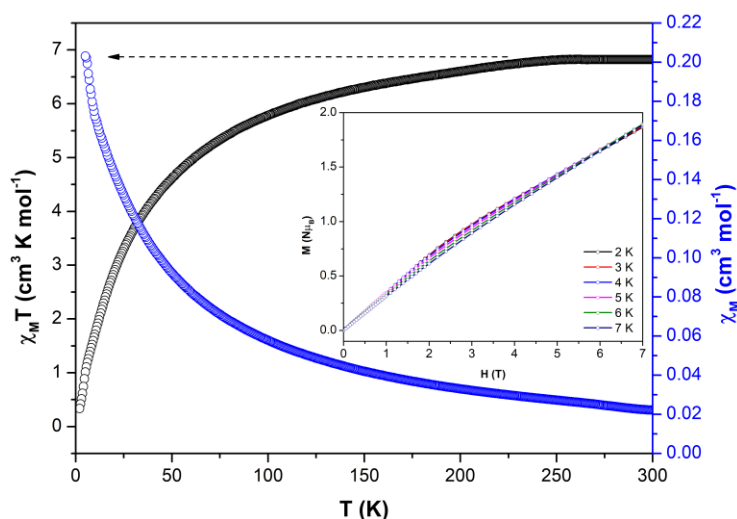
**2.2.Irudia.** 2.1 Konposatuaren paketatzearen ikuspegia, disolbatzaileak eskura dituen poroak erakusten dituen (horiz).

Funtzio anitzeko materialak diseinatzeko ahaleginean, Co\_MOF (2.1) delakoaren propietate magnetikoak eta adsortzio-gaitasuna aztertu ditugu.

### 2.3.2 Propietate magnetikoak

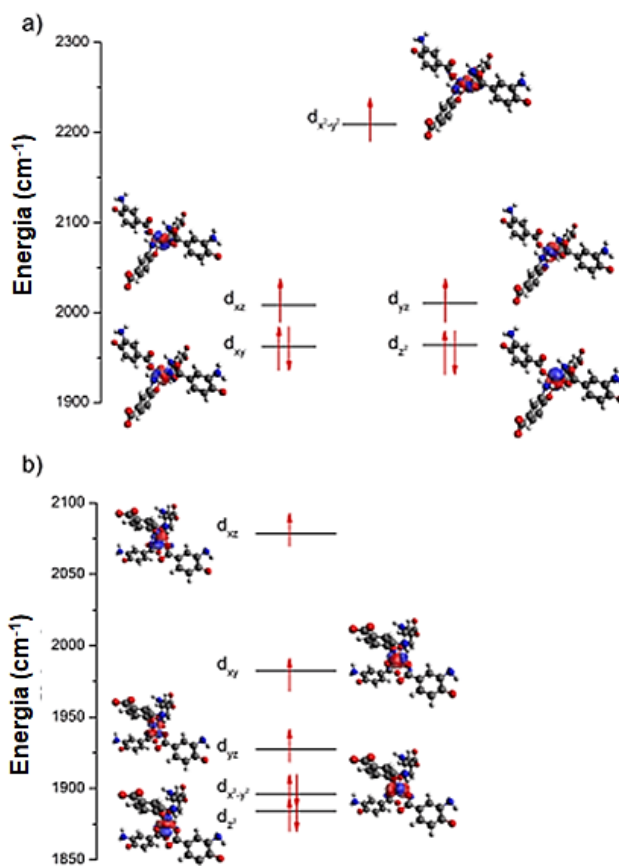
2.1 konposatuaren lagin polikristalinoan temperaturaren menpeko suszeptibilitate magnetikoa neurtu zen 2 K eta 300 K tartean, eta 2.3. Irudian erakusten da lortutako emaitza. Neurketa egiteko lagina hoztean,  $\chi_M T$ -aren balioa pixkanaka jaisten da  $6,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ -etik (300 K-tan)  $4,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ -tara (50 K-tan), eta jarraian, azkar jaisten da  $0,03 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ era 2 K-etan. Portaera hori elkarrekintza antiferromagnetikoak egotearen ondorio da. Gainera, temperaturarik altuenean suszeptibilitate magnetikoarentzat esperotako espin hutsaren balioa aurreikusi zitekeena baino handiagoa da ( $1,875 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $S = 3/2$ ), eta horrek  $g$  balio altua duela adierazten du ( $g > 2,0$ ).  $\chi_M T$  temperatura baxuetan horrela jaitea bi faktoreen konbinazioari egotz dakiok: batetik, oinarritzko egoeraren zero eremuko banatzea (*zero-field splitting*) eta, bestetik, molekula barneko elkarrekintzak.[2,24]

Bestalde, korrante zuzeneko (*dc*) magnetizazio neurriak 2-7 K-ko tartean egin ziren, eta kanpoko eremua aplikatuta gradualki handitu zen, magnetizazioaren saturaziora iritsi gabe. Portaera hori honako arrazoiengatik izan daiteke: oinarritzko egoeran anisotropia nabarmena izateagatik edo temperatura tarte horretan, erdi betetako egoera kitzikatuak egoteagatik (termikoki eta eremuak induzituak). Beste era batera esanda, ziurrenik, erabilitako eremu altuena (7 T) ez da nahikoa izango egoera kitzikatuak erabat populatzeko eta, horrela, aztertutako konplexurako magnetizazioaren saturazioa lortzeko.[25,26]



**2.3. Irudia.**  $\chi_M T$  temperaturarekiko mendekotasuna 1000 Oe-n 2.1 konplexurako. Barruan:  $M$  vs  $H$  2-7 K-ko tartean.

Gainera, DFT kalkuluak egin ziren, kobalto ingurune bakoitzarentzat (2.4.Irudia), hau da, distortsionatutako prismatiko trigonalarentzat (TPR) eta tetraedrikorentzat (Td). Orbital molekularren banaketa energetikoak ingurune trigonal prismatikoak eta tetraedrikoak banaketa antzekoa zutela erakutsi zuen eta teorikoarekin alderatuta desberdina. Gertaera hori, ingurunearen distortsio handiaren ondorio izan daiteke, bereziki TPRn, *SHAPE* softwarearekin baieztatu zen bezala.



**2.4.Irudia.** Orbital molekularren irudikapena, **a)** TPR eta **b)** Td geometriei dagokienena.

**2.1** konposatuak magnetizazioaren erlaxazio motela erakusten duen ala ez jakiteko, korrante alternoko (*ac*) neurketa magnetiko dinamikoak egin ziren. Kobalto-*ioietatik* anisotropia handia espero zen arren, **2.1** konposatuak ez zuten zero kanpo eremuaren azpitik fasez kanpoko  $\chi_M''$ -ren seinalerik erakutsi. Gertaera hori tunel kuantikoagatik (QTM) izan daiteke, endekatuta dauden energia-mailen artean gertatzen

den erlaxazio mota da energia-langarik pasa gabe gertatzen dena.[16] Korrante alternoko neurketak (*ac*) korrante zuzeneko (*dc*) 1000 Oe-ko kanpoko eremu batepean egin zirenean, **2.1** konplexuak maiztasunarekiko mendekotasun ahula erakutsi zuen, baina  $\chi_M''$  maximoa neurketa egiteko erabili zen ekipoaren detekzio-mugaren azpian zegoen (A2.20. Irudia). Hori dela eta, energia-barrera ( $U_{eff}$ ) eta erlaxazio-denbora ( $\tau_0$ ) ezin izan ziren Arrhenius metodoaren bidez lortu. Hala ere, erlaxazio-prozesu bakarra dagoela suposatuz gero, Debye ereduak (2.1.Ekuazioa)  $U_{eff}$  eta  $\tau_0$  balioen gutxi gorabeherako estimazioa eman dezake.[27]

$$\ln \frac{\chi_M''}{\chi_M'} = \ln(2\pi\nu\tau_0) + \frac{E_a}{k_B T} \quad \text{2.1.Ekuazioa}$$

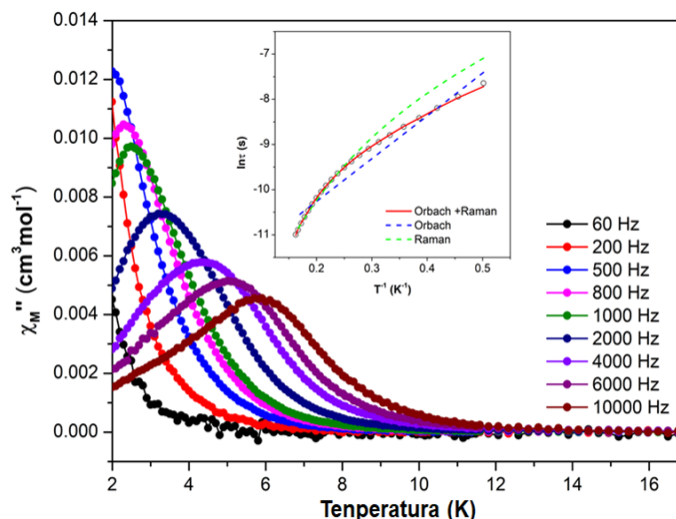
8,92 K-ko  $U_{eff}$  balioa eta  $4,25 \cdot 10^{-8}$  s-ko erlaxazio-denbora ( $\tau_0$ ) eman zuen (ikus A2.21.Irudia). Kasu berezi honetan,  $Co^{2+}$  espeziearen zentro tetraedriko eta prismatiko trigonalen truke-elkarrekintzaren ekarpena kontuan hartu zen magnetizazio inbertsioaren energia-barrera kalkulatzeko.

Hala ere, zentro magnetikoak isolatzeko,  $Zn^{2+}$ -ean oinarritutako diluzio magnetikoa egin zen. Diluzio magnetikoak  $Co^{2+}$  zentro paramagnetikoen sakabanatzea dakar  $Zn^{2+}$  matrize diamagnetikoan, honek konposatu heterometalikoak prestatzea eragiten du. Estrategia horrek zentro paramagnetikoak isolatzeko ikuspegi interesgarria dela erakutsi du, elkartruke magnetikoko interakzioak saihesten baitu. Horrela, materialak ioi bakarreko iman gisa jokatzen du (SIM).[28] Konposatu diluituenaren analisiak  $[Co_{0,05}Zn_{0,95}L]_n$  (metalaren estekiometrian % 95 zinkez osatuta) Orbach eta Raman erlaxazio-prozesuekin egindako doikuntza hoberearen arabera, erlaxazio magnetiko motela erakusten du,  $\tau_0 = 2,09 \cdot 10^{-5}$  s eta  $U_{eff} = 6,31$  K ( $B = 1,23 \text{ s}^{-1} \cdot K^{-n}$  and  $n = 5,75$ ).

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-U_{eff}/k_B T) + B T^n \quad \text{2.2.Ekuazioa}$$

2-6 K tartean sortutako Cole-Cole grafikoek ondo definitutako zirkuluerdiak erakusten dituzte, Debye[29] eredu orokorrarekin doitu daitezkeenak erlaxazio-prozesuen izaera kalkulatzeko. Lortutako  $\alpha$  balioak 0,09 (2 K) - 0,04 (6 K) tartearen barruan daude, eta horrek erlaxazio magnetikoan inplikaturako mekanismo bakarra iradokitzen du. Hala eta guztiz ere,  $\ln(\tau)$  versus  $1/T$  irudikatzen denean, Arrheniusen grafikoek forma kurbatua dute. Honela, tenperatura altuko datuak Raman prozesura doitzean  $\tau_0 = 8,44 \cdot 10^{-7}$ s eta  $U_{eff} = 18,82$  K balioak lortzen dira. Nolanahi ere, kurbaren forma kontuan hartuta, erlaxazio-denborak aldi bereko Orbach eta Raman erlaxazio-prozesuen presentzia kontuan hartzen zuen

adierazpen batera egokitu ziren. Bibliografiako zenbait adibidek erakutsi zuten kobaltoaren ingurune tetraedrikoak[28,30,31] eta trigonal prismaticoak[16,26,32,33] erlaxazio-bide askotatik erlaxatzeko joera dutela, eta hori dela eta, erlaxazio-datuak QTM, Raman eta Orbach erlaxazio-prozesuen ekarpenak kontuan hartuta doitu behar direla. Gure kasuan, kobalto ingurunea sarean isolatuta dagoela suposatzen denez, hobeto doitzeko zentroari dagozkion bi erlaxazio-moduen ekarpena hartu da kontuan (2.5.Irudia).



**2.5.Irudia.**  $[\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{L}]_n$  konposatuak fasez kanpoko suszeptibilitatearen tenperaturarekiko mendekotasuna, frekuentzia desberdinetan 1000 Oe aplikatutako  $ac$  eremu baten azpian. Barruan: Arrheniusen grafikoa erlaxazio-denboretarako. Lerro beltza doikuntza onenari dagokio, Orbach kontuan hartuta eta lerro gorria Orbach + Raman erlaxazioari dagokio.

Lagin heterometalikoetan  $\text{Zn}^{2+}$  ioiak egoteak propietate fotoluminiszenteak ikertzeko aukera eskaini zigun. Horregatik, konposatu heterometalikoaren  $[\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{L}]_n$  eta zink hutsean oinarritutako materialaren propietate fotoluminiszenteak ikertzea erabaki genuen. Horretarako, konposatu horiek aldeztatik bibliografian jasotako zinkean oinarritutako homologo baten[6] isoestrukturalak zirela aipatatu genuen. Zhang *et al.* -ek deskribatutako  $\text{Zn}^{2+}$ -ean oinarritutako MOF horrek azidoekiko erresistentzia izugarria zuela frogatu zuten, eta baita azetilenoa eta  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}_2$  nahasketak ingurumen-baldintzetan eraginkortasunez bereizteko gai zela ere.

Konposatu heterometalikoaren sintesirako  $\text{Zn}^{2+}$  eta  $\text{Co}^{2+}$  konbinazioen hainbat proportzio erabili ziren. (Ikusi 2.1.Taula xehetasun gehiagorako). Karakterizazio kimikoak eta fisikoak, baita hautsezko PXRD datuek ere (A2.3.Irudia), heterometaliko homologoan

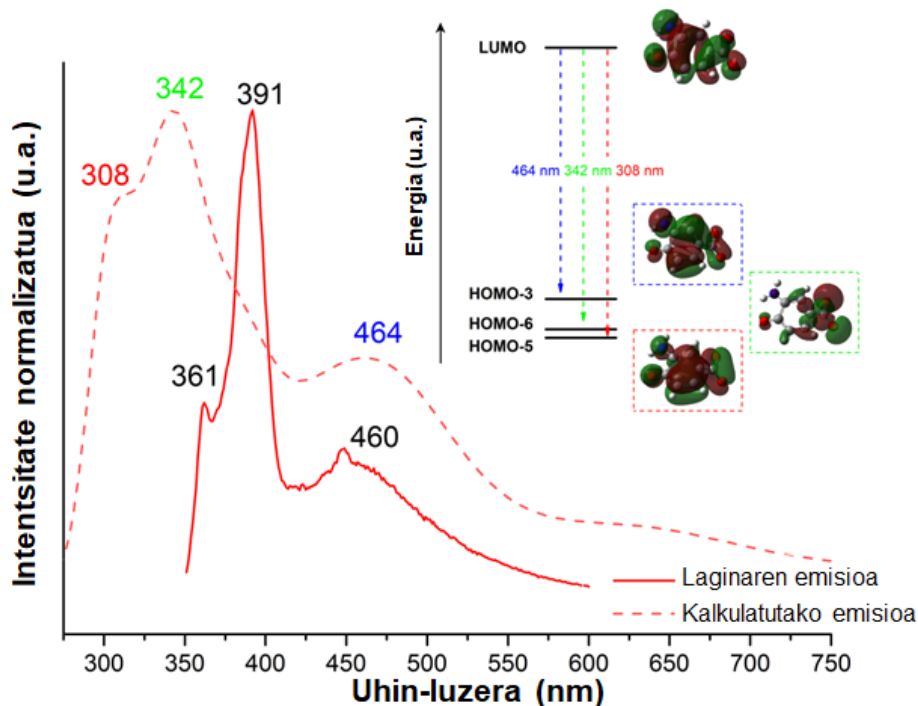
ordezkapen partzialaren arrakasta berretsi zuten. Gainera, bi metalak zeudela baieztatu genuen SEM-EDX bidez (A2.16.Irudia).

### 2.3.3 Propietate fotoluminiszentek

Egoera solidoko fotoluminiszentzia espektroak giro-tenperaturan neurtu ziren lagin polikristalino homometalikoetarako ( $Zn^{2+}$  eta  $Co^{2+}$ ) eta lagin heterometalikoetarako  $[Co_xZn_{1-x}L]_n$ . Lehenik eta behin,  $Zn^{2+}$  homometalikoaren emisio-ahalmena aztertzea erabaki genuen, jakina baita 12. taldeko metalak fotoluminiszentzian erabiltzeko bereziki egokiak direla,  $Co^{2+}$  ez bezala.[34] Geruza beteko konfigurazio elektronikoak ez du d-d trantsiziorik ahalbidetzen, eta horrek estekatzailean zentratutako (LC) emisioa indartzen du.[35] Horrez gain, ioi horien presentziak estekatzaile-metalaren karga transferentzia (LMCT) ere susta dezake; izan ere, ioi metalikoek orbital hutsak dituzte, egoera kitzikatuan populatu daitezkeenak. Hortaz, emisioa modulatu daiteke estekatzailean zentratutako (LC) emisioekiko.[36]

$Zn^{2+}$  konposatua 330 nm-ko uhin luzeran kitzikatzean espektroak hiru maximo ditu 361, 391 eta 460 nm-tan, eta horien artean bigarrena da intentsioena. Emisio-lerro nagusian zentratutako eszitazio-espektroak eskualde ultramorean kokatutako hainbat absortzio-banda erakusten ditu, lau maximorekin 288, 307, 322 eta 332 nm inguruan, aurrez jakinarazitako estekatzailearentzat aurkitutako eszitazio-espektroen antzekoak.[37] Beraz, behatutako bandak azido 3-amino-4-hidroxibenzoikoaren eratzun aromatikoan gertatzen diren  $\pi-\pi^*$  barne-trantsizioei egotz dakizkieke. Emisio-mekanismoan sakontzeko asmoz, TD-DFT kalkuluak egin ziren zink homometalikoaren konposatuaren eredu egoki batean oinarrituz. Kalkulatutako espektroek nahiko ondo erreproduzitzen dituzte esperimentalak, prozesua 2.6.Irudian irudikatutako orbital molekularren arteko hiru trantsizio nagusiren bidez gauzatzen dela adieraziz. Dena den, lehen bi trantsizioetan 50 nm inguruko desplazamendua ikusten da, honela 308 nm-ra kalkulatutako trantsizioa 361 nm-ko trantsizio esperimentalarekin eta 342 nm-ra kalkulatutakoa 391 nm-koarekin lotu daiteke. HOMO orbitalen dentsitate elektronikoa (HOMO-5 eta HOMO-3) eratzun aromatikoaren gainean hedatzen da eta  $\pi$  orbital bat iradokitzen du; LUMO orbitalak, aldiz,  $\pi^*$  izaera dauka. Horrela, baieztatu daiteke fotoluminiszentzian parte hartzen duten trantsizioak batez ere  $\pi^*\leftarrow\pi$  izaerakoak direla;

zehazki, estekatzailean zentratutako emisioak eragindakoa, datu esperimentalen eta TD-DFT kalkuluen bat-etortzeak baieztatzen duten bezala.



**2.6. Irudia.** Zn-MOF homometaliko polikristalinoaren fotoluminiszentzia giro tenperaturan, TD-DFT kalkulua (ierro etenak) eta esperimental (ierro jarraia),  $\lambda_{ex} = 330$  nm erabiliz. Barruko grafikak transizio elektronikoan parte hartzen duten orbital molekular adierazgarrienak irudikatzen dira.

**2.1** konposatuaren emisio- eta eszitazio-espektroek (kobaltoaren homologoan oinarritua) antzeko patriiak dituzte (ikus A2.28 Irudia), emisio intentsitate askoz txikiagoarekin, ioi horrek eragindako itzaltzearen (*quenching*, ingelesez) ondorioz.

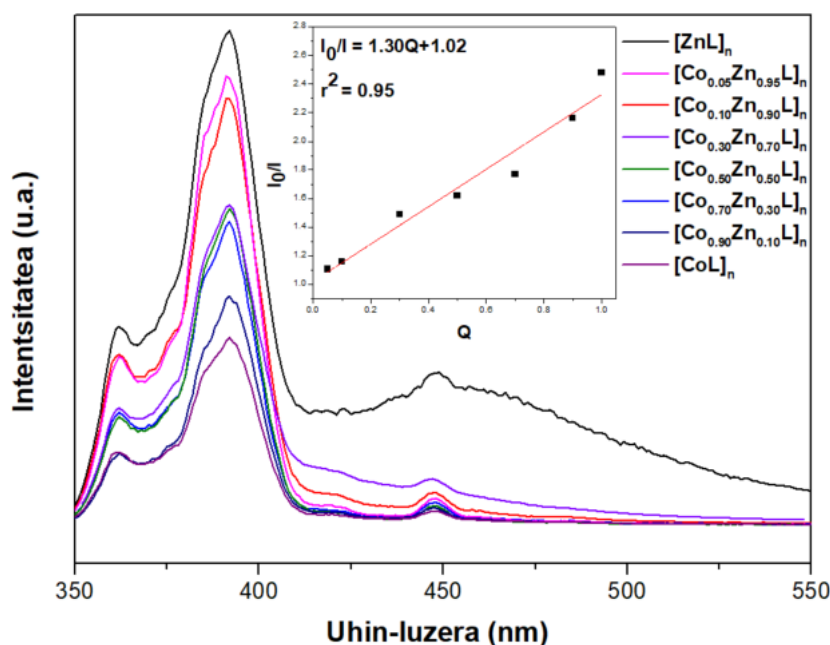
Jarraian nahasketa heterometalikoaren propietate fotolumineszenteak neurtu ziren.  $[Co_xZn_{1-x}L]_n$  materialen emisio-bandek antzekotasun handia dute konposatu homometalikoekin alderatuta. Gainera,  $\lambda_{em} = 448$  nm-tan azaltzen den sorbaldan txikiak intentsitate txikiagoa du material heterometalikoaren kasuan zinkaren analogoan baino. Bestalde, konposatu homo eta heterometalikoaren artean ez da ikusten banda nagusien desplazamendu nabarmenik. Izan ere, 2.7. Irudiaren barruko grafikak agerian uzten du

erlazio lineala dagoela seinale nagusiaren intentsitatearen (392 nm-ko pikoa duena) eta  $\text{Co}^{2+}$  proportzioaren artean, azken horrek luminiszentzia itzalgailu gisa jarduten baitu. Beraz, *quenching*aren eraginkortasuna Stern-Volmerren ekuazioa (2.3.Ekuazioa) aplikatuz kalkulatu zen, *quencher*-en kontzentrazioa eta fluoreszentsia gutxitzea *quencher* konstante baten bidez korrelazioan jartzen dituen.

$$I/I_0 = 1 + k_{sv}Q$$

### 2.3.Ekuazioa

I konposatu heterometalikoaren fluoreszentsia-intentsitatea izanik,  $I_0$  Zn homologoaren erreferentziako fluoreszentsia-intentsitatea eta Q *quencher*-aren ( $\text{Co}^{2+}$ ) kontzentrazioa.



**2.7.Irudia.** Zinkezko eta kobaltozko konposatu homometalikoaren eta  $[\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{L}]_n$  (non formularen  $x = 0,9 - 0,1$  tartean dago eta Zn-ren proportzioa adierazten duen) konposatuaren fluoreszentsia-espektra giro tenperaturan ( $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ ). Barruko grafikoa: Stern-Volmerren grafikoa, emisio-banda nagusiaren intentsitate erlatiboari dagokionez.

2.3.Ekuazioaren doikuntza linealak 1,30eko(0,1)  $k_{sv}$  balioa ematen du, eta horrek esan nahi du kobalto(II) ioien itzaltzeko ahalmena nahiko txikia dela eta ondorioz materialak bifuntzionaltzat har daitezkeela. Aztertutako lagin guztien artean, Co(II) proportzio txikiena duena, hots  $[\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{L}]_n$ , ziurrenik interesgarriena da, ioi bakarreko iman propietateak eta fotoluminiszentzia propietateak baititu.



## 2.4 Ondorioak

Laburbilduz, Co\_MOF (2.1) konposatu berri bat sintetizatu dugu erreakzio solbotermiko bidez.  $[\text{CoL}]_n$ -k *tps* topologia-egitura lotutako 3D sare porotsu bat du,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ren eta azido 3-amino-4-hidroxibenzoiko estekatzailearen konexioaren bidez eraikitzen dena. Co\_MOF-ean funtzio anitzeko konposatua lortzeko ahaleginean, matrize diamagnetikoan oinarritutako diluzio magnetiko bat egin zen. Diluzio horri esker, ioi bakarreko portaera magnetikoa duen material bat lortu ahal izan zen, alderantzizko magnetizazioan  $U_{\text{eff}} = 6,31$  K-eko energia-barrera bat duena. Gainera, Zn-Co-ren material heterometalikoaren zein zink homometalikoaren material isoestrukturalaren fotoluminiszentzia azterketek erantzun lineala erakutsi zuten fluoreszentiaren intentsitatearen beherakadan, egituren  $\text{Co}^{2+}$  *quencherra* sartzeari dagokionez. Oro har, lan honek kobaltoan oinarritutako funtzio anitzeko MOF porotsuen diseinua bultzatuko du, matrize diluitu batean ioi bakarreko imanaren portaera magnetikoa eta emisio-propietateak erakusteko gai direnak.

---

## 2. ATALA

### 2.5 Sarrera. 3-amino-4-hidroxibenzoato estekatzailean eta lantanidoetan oinarritutako funtzio anitzeko MOFak: iman molekular portaera, termometriarako propietate luminiszentek, CO<sub>2</sub> adsortzio-ahalmena eta disolbatzailerik gabeko zianosililazio-erreakzio eraginkor baterako katalizatzaileak

MOFak material organiko-ez-organiko hibridoak dira, ioi/kluster metalikoak eta estekatzaile organikoak dituztenak, bi hauek koordinazio metal-organikoko loturen bidez lotuta daude. Beraz, bi elementu horien konbinazioaren bitartez egitura aurrez iragar daitezken MOFak arrazionalki diseina daitezke.[38] Material horiek ere ezagunak dira azalera handiko porositate iraunkorragatik, eta horrek etorkizun handia ematen die gasen harrapaketarekin lotutako aplikazioetan.[39] Ildo horretan, poroen azalera doitzeko ahalmenak (aldaketa auresintetikoaren edo sintetizatu ondoko aldaketak) poroen tamaina zein forma optimizatzea eta maximizatzea ahalbidetzen du, honela poroen espazioa erabat ustiatzeko adsortzio eta biltegitratze selektiborako erabili daitezke materialak. Gainera, material horien kristalinitateari esker, adsortzio-guneak zehatz azter daitezke, eta horrek poroen barruko adsorbatu-adsorbatzaile elkarrekintza ulertzen laguntzen du.[40] Bereziki, lantanidoetan oinarritutako MOFak (Ln-MOFak) material kristalinoen mota bat dira, eta arreta handia erakarri dute azken hamarkadetan, berezko abantailak dituztelako, hala nola, koordinazioaren moldakortasuna eta aplikazioen espektro zabala, f-elektroiaren oinarritutako propietate bakarrak dituztelako.[41] Izan ere, ioi lantanidoek aukera ematen dute zentro luminiszentek eta propietate magnetikoak material berean sartzeko, eta, horri esker, konbinazioak egin daitezke aplikazio jakin batera ezin hobeto egokitzeko, eta aldi berean, materiala funtzio anitzekoa izateko.[42,43]

Lantanido ioien 4f orbitaletako elektroiak daude eta babestuak daude eremu estekatzailearen 5s<sup>2</sup> eta 5p<sup>6</sup> okupatutako orbitalen bidez. Hori dela eta, 4f ioiaren inguruko koordinazio-ingurunea ia aldatu mantentzen da, eta espin-orbita motako elkarrekintza handiak eragiten ditu. Beraz, ioi lantanidoen propietate magnetikoak deskribatzean,  $M_J$  zenbaki kuantikoaren bidez deskribatzen den espin-orbita akoplamendu terminoa kontuan hartzea beharrezkoa da. Oro har, molekula bakarreko imanaren (SMMs) portaera duten materialen diseinu arrazionalak,  $M_J$ -ren baliorik altuena duen oinarritzko egoera ongi definitua izateaz gain, bereizketa energetiko

nabarmena eskatzen du  $M_{J\pm 1}$  azpimaila kitzikatuekin, magnetizazioaren inbertsiorako energia-barrera altuak ( $U_{eff}$ ) lortzeko, eta beraz, errendimendu handiko SMMak. Energia-barrera hori anisotropia izeneko parametro baten menpe dago, ioi lantanidoen eta horien koordinazio-esferaren berezko ezaugarria dena. Ioi lantanido bakoitzaren hodei elektronikoak modu berezi bat du  $M_J$  maila bakoitzean, nahiz eta, oinarrizko egoeraren  $M_J$  azpimaila egonkortzean, bi forma nagusi bereizten diren: oblatu eta prolato.[44] Oinarrizko egoeraren  $M_J$  azpimailan anisotropia magnetikoa indartzeko, garrantzitsua da metalaren koordinazio-ingurunea behar bezala hautatzea, hau da, metalaren inguruko estekatzaile banaketa (beste hitzetan, estekatzaile-eremua) behar bezala hautatzea. Honela, lantanido ioiaren dentsitate elektroniko anisotropikoa erraztu eta beraz, energia-barrera altuagoak dituzten materialak arrazionalki diseina daitezke. Zentzu horretan, lantanido ioien dentsitate elektroniko anisotropikoaren arabera  $-Gd^{3+}$  salbu, hori isotropikoa baita, oblatu ioiek (adibidez,  $Dy^{3+}$  eta  $Tb^{3+}$  ioiek) dentsitate elektroniko handieneko estekatzaileen atomo emaileak, izan beharko lituzkete posizio axialetan koordinatuta. Prolatu ioien kasuan, aldiz, (adibidez,  $Er^{3+}$  eta  $Yb^{3+}$ ), dentsitate elektroniko handieneko estekatzaileen atomo emaileak posizio ekuatorialean koordinatu behar dira, zentro metalikoaren anisotropia maximizatzeko.[44]

Propietate magnetikoak aprobeztatzeaz gain, ioi lantanidoek fotoluminiszentzia-proprietate interesgarriak eskaintzen dituzte, espektro elektromagnetikoaren eremu zabalean emititzen dute. Xurgapen-koefiziente txikiak dituzten arren, lantanido ioi bakoitzak bereizgarriak dituen emisio-lerro hipersentikorrek eta estuak erakusten ditu, eta, ondorioz, metal horiek bereziki egokiak dira argia igortzen duten gailuak egiteko.[45] Lantanidoetan oinarritutako MOFen kasu partikularrean, fotoluminiszentzia-proprietateak zentro metalikotik eta estekatzaile organikotik datoz, eta, horren ondorioz, aurretik aipatutako egiturazko diseinua oso garrantzitsua da emisioa aplikazio espezifiko batera modulatzeko, hala nola detekziora, diodoetara, bistaratze-teknologiara, etab.[20,46] Bereziki, aipatutako aplikazioen artean, azken urteotan ahalegin handiak egin dira  $Ln^{3+}$ -ko termometro erratiometrikoak garatzeko.[47] Ohiko termometriarekin alderatuta, termometria luminiszentea erantzun azkarragoko teknika ez-inbaditzaile eta sendoa da: Gainera, zehaztasun zein bereizmen-espaziala handiagoa du, eta ohiko termometria eraginkorra ez den tartean erabili daiteke.[48] Orokorrean, lantanidoetan oinarritutako termometro luminiszenteetako tenperatura absolutua batez ere  $Ln^{3+}$  bi emisio-zentzoren intentsitate-erlazioaren bidez zehazten da. Sarritan, Eu-Tb-ko MOF mistoak hautagai onak dira,  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  eta  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ,  $Tb^{3+}$  eta  $Eu^{3+}$ -ko trantsizioen intentsitate-erlazioa konparatuta funtzionatzen dutenak.[48] Kontuan hartu behar da 2012tik, Eu-Tb-ko MOF

mistoen lehen termometro luminiszente erratiometrika deskribatu zenetik,[49] material horien kopurua asko handitu dela. Orain arte, deskribatutako termometro luminiszenteek sentikortasun termiko handiagoa erakusten dute temperatura-tarte espezifiko baterako, eta, beraz, jardun dezaketen temperatura-eskualdeen arabera sailkatzen dira. Horrela, eskualde kriogenikoan (< 100 K), erdikoan (100-300 K), biologikoan (298-323 K) eta temperatura altuko domeinuetan (>400 K) jarduten duten termometroak bereiz daitezke. Bereziki, eskualde kriogenikoan funtzionatzen duten termometroek eskaera handia dute, izan ere, iman supereroaleen, industria aeroespazialaren eta fusio nuklearreko energiaren eremuetan aplikazioa eduki dezakete eta.[50–52] Hala eta guztiz ere, gaur egun, eskualde kriogenikoan lan egiten duten lantanidoetan oinarritutako MOFen termometroen kopurua oso mugatua da oraindik.[53–55]

Lehen esan bezala, MOFen porositateak eta gainazal handiko eremuek gas adsortzio/banaketa prozesuetan aplikatzea ahalbidetzen dute. Beste gas batzuen artean, erregai fosilen errekuntzaren ondorioz, atmosferan egun dagoen CO<sub>2</sub> kontzentrazio-mailaren igoera mundu mailako ingurumenarekiko kezka da gaur egun. Orain arte, gas horrek atmosferara egiten duen emisioa arintzeko asmoz ahalegin handiak egiten ari dira, horretarako gas hori eraginkortasunez harrapatzea ahalbidetuko duten metodologia eta teknologia berriak garatuz.[56,57] Oraindik hastapenean dagoen arren, azken urteotan CO<sub>2</sub> harrapatzeko MOF asko garatu dira. Hala ere, MOFak CO<sub>2</sub>-ren adsorbatzaile gisa aplikatzea erronka bat da oraindik.[40] Lau mekanismo nagusik zehazten dute CO<sub>2</sub>-ren adsortzio selektiboa, MOFak adsorbatzaile gisa erabiliz: 1) tamaina eta formaren araberako bazterketa, tamaina jakin bat baino txikiagoko molekulek soilik zeharkatu ahal izango dute poroa; efektu horri baheketa molekularren efektua esaten zaio; 2) poroaren azaleraren eta adsorbatoaren arteko elkarrekintza; 3) adsorbatzailearen poroaren tamainaren eta bereizi behar diren bi molekulen diametro zinetikoren gaineko kontrola; eta 4) kanpoko molekularren hedapen-abiadurak eta poroaren diametroaren bateragarritasunak.[43,58] Gainera, kontuan izan behar da CO<sub>2</sub>-aren adsorbatzaile gisa erabiltzen diren MOFen kasuan, adsortzio-prozesuaren aurretik, beharrezkoa izan daitekeela hutsa eta/edo temperatura altuak aplikatuz aktibatzea molekula koordinatuak eta disolbatzaile kristalizatuak kentzeko; honela, toki metaliko irekiak edo koordinazio eremu ez-saturatuak (*cus*) osa daitezke, zeinetan kanpotik datorren molekula (adibidez CO<sub>2</sub>) interakziona dezaken. Interakzio honen indarra entalpia-beroaren edo bero isosterikoaren ( $Q_{st}$ ) bidez definitzen da eta MOFaren afinitatea deskribatzen du CO<sub>2</sub> adsorbatzeko.[40] Oro har, materialaren aktibazioak

kanpoko molekulak (CO<sub>2</sub> kasu honetan) hartzea sustatzen du, MOFen adsortzio-gaitasuna nabarmen hobetuz.

Katalisi heterogeneoa da MOFen arloan garatzen ari den beste aplikazioetako bat.[59,60]. MOFek katalisian erabiltzeko dauzkaten abantaila nagusiei[61] dagokienez (1) barne-azalera handia da, erreakzioetarako lekua ematen baitu; (2) erreakzio organikoekiko jarduera katalitikoak, estekatzailetik zein metaletik eratorria izan daiteke metaliko zein organikoetatik eratorria; (3) poroen ingurune ondo definituan sortzen den selektibitatea; eta (4) estekatzaile organikoek eta metalek osatutako lotura sendoetatik eratorritako egonkortasun arkitektonikoa eta kimikoa, horri esker, katalizatzaile gisa birzikla daitezke.[62] Intereseko MOFen azpimultzo bat, sintesiaren eta aplikazioaren ikuspegitik, lur arraroetako metalen nodoekin osatutakoak dira. Bertan, itrioia eta eskandioa sartzen dira, hamabost lantanidoko seriearekin batera.[63] *d*-blokeko metalak ez bezala, lur arraroetako metalen koordinazio-kimika oso anitza da, eta koordinazio-zenbaki eta geometria ez berdinen arteko diferentzia energetiko txikiak baino ez ditu. Geometria estekatzailearen efektu esterikoek modelatzen dute batez ere.[64]

Azken urteotan, hainbat ikerketa egin dira lantanidoein MOFak erreakzio organikoetarako katalizatzaile heterogeneo gisa erabiltzeari buruz, eta erreferentziazko eraldaketa horietako bat konposatu karbonilikoan zianosilazioa izan da.[63] Erreakzio hori tresna sintetiko indartsua da kimika organikoan C-C loturak sortzeko, eta erabilera anitzeko zianohidrinak lortzeko aukera ematen du, non hauek erraz eralda daitezken industria kimikoko konposatu erabilgarri askotan.[65]

Aipatu den bezala, zianohidrinak erabilera anitzeko konposatuak dira eta produktu kimiko asko sintetizatzeko beharrezkoak dira, hala nola, konposatu organikoak (esate baterako  $\alpha$ -hidroxiazidoak,  $\alpha$ -hidroxi aldehidoak eta  $\beta$ -amino alkoholak),[37,65] agrokimikoak eta farmazeutikoak.[66] Konposatu mota horien sintesirako, trimetilsilil zianuroa (TMSCN) zianazio-agenterik onena da; izan ere, TMSCNren hidrolisiak HCN *in situ* sortzea eragiten du. Interesgarria da TMSCN zuzenean erabiltzeak O-sililo egonkorragoa duen zianohidrina babestu bat sortzea dakarrela, non segurtasun handiagoz manipulatu eta ondorengo transformazioetarako erabil daiteken.[67,68] Eta are garrantzitsuagoa da, atomo-ekonomia handia duela bigarren mailako produktuak sortu gabe eta ondorioz, alde batera uzten duela erreaktibo toxikoagoen erabilera (NaCN, KCN edo HCN, esaterako). Gainera, ingurumena errespetatzen du,

errentagarria eta selektiboa da erabilera anitzeko molekula organikoekin, eta hori guztiz bat dator kimika berdearen hamabi printzipioetako batzuekin.[69,70]

“Kimika berdearen” ikuspegitik, etorkizuneko ikerketa kimikoak aurrera egin behar du ingurumenarekiko errespetuzko praktika jasangarrien bidetik.[71] Anastasek eta Warnerrek[69] "kimika berdea" kontzeptua sartu zuten, industria kimikoak sortutako ingurumen- eta osasun-arazoak gainditzeko helburuarekin, prozesu garbiagoak ekarriko dituzten erreakzio berritzaileak eta ingurumenarekiko errespetuzkoak diseinatuz. Funtsean, kontzeptu horrek honako hauek azpimarratzen ditu: abiapuntuko materialen erabilera eraginkorra (ahal dela, birziklatuak), hondakinen sorrera minimizatzea, eta produktu kimikoen fabrikazioan eta aplikazioan erreaktibo toxikoak edo arriskutsuak saihestea. Testuinguru horretan, kimika-prozesu bat kimika berdeko metriken bidez ebaluatu daiteke.[72] Ekonomia atomikoaren (AE), masa-intentsitatearen (MI), erreakzio-masaren eraginkortasunaren (RME) eta karbono-eraginkortasunaren (CE) parametroak proposatu dira ingurumen-iraunkortasuneko neurri gisa, hondakinen kopuru teorikoa minimizatzeko helburuarekin. Metrika ekologikoak Konstale eta al.[72] ekuazioaren bidez kalkulatu dira, eta egokiena AE, RME eta CEa % 100ekoak izatea eta MIa 1era hurbiltzea da

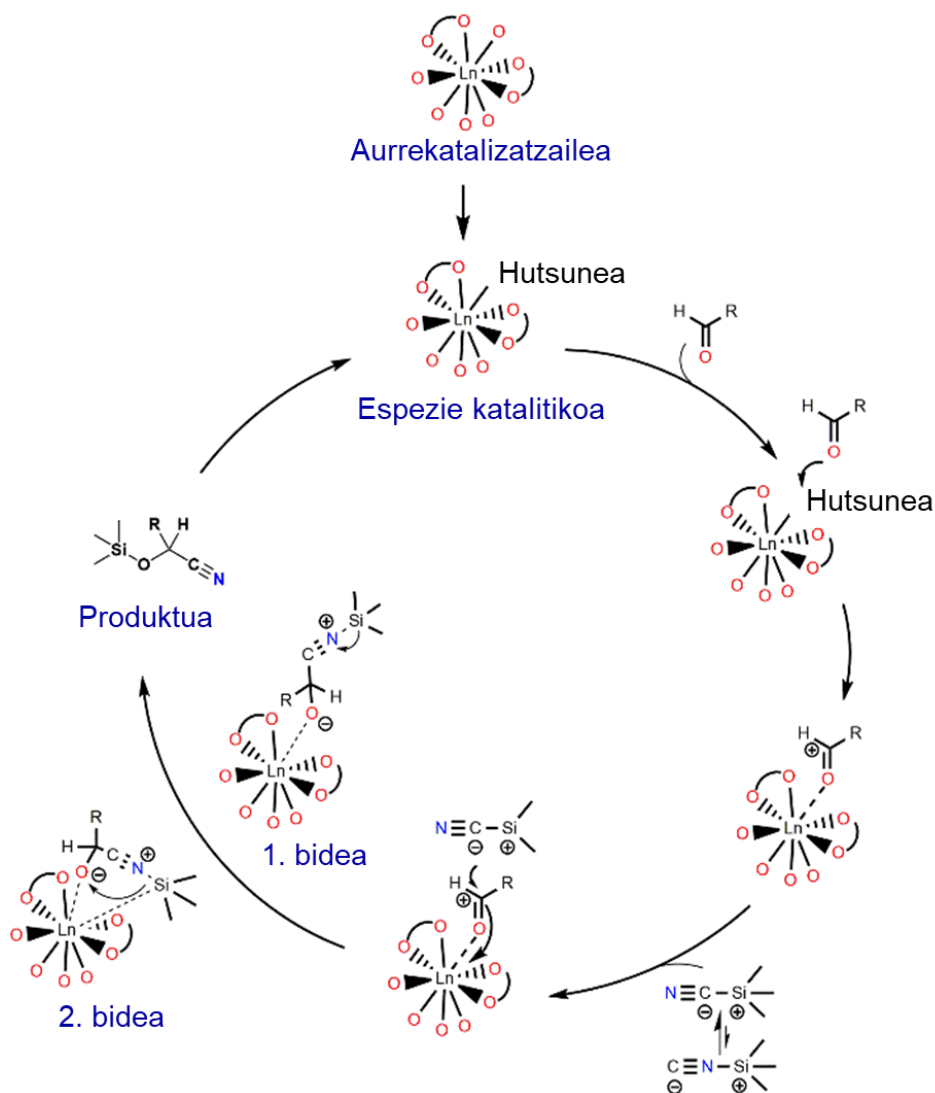
Ondorengo lerroetan metrika berdeak definituko dira. AE erreakzioaren estekiometria kontuan hartzen duen erreakzio baten eraginkortasun kimiko eta ingurumenekoaren neurri teorikoa da; erreakzioan erabilitako disolbatzaileak, erreaktibo gehiegi egotea, nahi ez diren produktuak sortzea eta abar ez dira kontuan hartzen.[73] MIak etekina, estekiometria eta erabilitako disolbatzailea eta erreaktibo aintzat hartzen ditu. RMEk kontuan hartzen ditu, disolbatzailea aintzat hartu gabe, etekinaren eragina eta erabilitako erreaktiboaren soberakina edo kantitate katalitikoa. CE azken produktuan irauten duen erreaktiboaren karbono kopuruaren ehunekoa da, eta erreakzioaren etekina adierazten du batez ere.

$$MI = \frac{\text{Prozesuan erabilitako masa kopuru totala / prozesuaren etapa (g)}}{\text{Produktuaren masa (g)}} \quad \mathbf{2.4.Ekuazioa}$$

$$RME \% = \frac{\sum \text{produktuen masa}}{\sum \text{erreaktiboaren masa}} \times 100 \quad \mathbf{2.5.Ekuazioa}$$

$$CE \% = \frac{\text{produktuaren molak} \times \text{produktuaren karbono kop}}{\sum (\text{erreaktiboaren molak} \times \text{erreaktiboaren karbono kop})} \times 100 \quad \mathbf{2.6.Ekuazioa}$$

TMSCNk lagundutako zianosilazio-erreakzioaren ziklo katalitikoari dagokionez, bi aukera proposatu ohi dira (2.1.Eskema. ).[37] Bietan, substratu karbonilikoaren eta zentro metaliko asegabearen arteko koordinazio erreakzioa lehen urratsa da; koordinazio horrek partzialki positiboki kargatutako karbono atomo bat (karbonoaren aktibazioa) eratzen du, non ondoren TMSCNren eraso nukleofiloa erraztuko duen. Berrantolaketa molekularri esker produktu nagusia eratzen da; proposatutako ziklo katalitikoak berrantolaketa horren ordenatzeko eran desberdintzen dira.[74–76]



**2.1.Eskema.** Y eta Eu MOFek katalizatutako zianosilazio-erreakzioaren mekanismo posible bat.[63,76,77]

Literaturako adibide gehienetan, zianosilazio-erreakzioa katalizatzaile homogeneo baten bidez egiten da, eta katalizatzailea da karbonilo substratua aktibatzearen

arduraduna. Lewis azidoak,[78,79] Lewis baseak,[80,81] gatz organiko-  
ezorganikoak,[82,83] edo katalizatzaile nukleofiloak[84] dira, besteak beste,[70]  
eraginkortasun handi samarra erakutsiz asko ikertu diren katalizatzaileetako batzuk.  
Hala ere, bereizteko zailtasunak eta birziklatzeko aukerak zaildu egiten dute prozesua.  
Duela gutxi aldehidoen zianosilaziorako katalizatzailerik gabeko protokolo bat proposatu  
den arren,[85] honek tenperatura altua eskatzen zuen eta ez zuen jarduerarik erakusten  
zetona ez oso errektiboak erabiltzen zirenean.[86] Hori dela eta, metodo katalitikoak  
maizago aplikatzen dira, emaitza hobek ematen baitituzte baldintza esperimental  
leunekin.

Iraunkortasunaren ikuspegitik, erraz bereiz daitezkeen katalizatzaile solidoak  
aukerarik onena dira, birziklatze ona eta bideragarritasun ekonomikoa hobea dutelako.  
Zianosilazio-erreakziorako garatutako katalizatzaile heterogeneoen sailkapenari  
dagokionez, hiru kategoria nagusi bereizten dira (i) polioxometalatoak, gehienetan Lewis  
base gisa jarduten dutenak; (ii) organokatalizatzaileak eta (iii) MOFak, Lewis azido gisa  
jarduten dutenak. Organokatalizatzaileak beren homologo metalikoekin alderatzean,  
Lehenengoak metalaren lixibiaziorik egiteko gai ez direnez, ez dituzte produktu  
kutsakorrak osatzen.[86]

Fujitak eta kolaboratzaileek 1994an lehen aldiz argitaratu zuten  
zianosilazio-erreakzioa Cd-n oinarritutako koordinazio-polimero bat katalizatzaile gisa  
erabiliz,[87] eta orduz geroztik, MOFak erabiliz hainbat lan argitaratu dira erreakzio  
horretarako, hala nola d-blokeko metaletan oinarritutakoak.[88–94]

Geroxeago, zehazki 2004an, Schlichte *et al*-ek argitaratu zuten Cu-HKUST-1  
aldehidoen zianosilazio-erreakzioa katalizatzekeo gai zela, errendimendu dezente  
batekin (% 70) 48 orduko erreakzioaren eta %5eko katalizatzaile-kargaren  
ondoren.[95,96] Berriki, hainbat MOF ezagunek, hala nola Cr-MIL-101, Zr-UiO-66 eta  
bisfenoletan oinarritutakoek, hainbat substratu karbonilikoren zianosilazio nabarmen  
azeleratua erakutsi dute errendimendu bikainekin (% 98), nahiz eta abiadura  
disolbatzaile organiko motaren arabera izan.[90,91] 3d metaletan oinarritutako  
sistemak, besteak beste, manganesoko[92] eta kobaltoko MOFak,[93,94] karbono-  
karbono eratzen duen zianosilazio-erreakziorako ere ikertu dira. Lehenengoak % 11  
moleko katalizatzaile-karga erabili zuen, eta bigarrenak, berriz, % 2 moleko kantitate  
nabarmen murriztua.



Hala ere, arreta zianosilazio-erreakzioa katalizatzeko gai diren lantanidoetan oinarritutako MOFetan zentratzen bada ere, orain arte ez da 15 adibide baino gehiagoren berri eman. Adibide horietan, materialaren jarduera katalitikoak % 1-10 mol bitarteko katalizatzaile-kargak erabiliz frogatzen da, eta kasu guztietan aldehido erreaktiboak elektrofilo gisa erabiltzen dira.[74,76,105–108,97–104]

Izan ere, hiru adibidetan bakarrik ikertu zen hain erreaktiboak ez ziren zetonen erabilera lantanido MOFekin, eta horrek oso interesgarriak diren zentro kuarternarioak sortzea ekarri zuen. Lehenengoa Gustafsson et al.-ek argitaratu zuten 2010ean.[109] Lan horretan, Nd(btc)·H<sub>2</sub>O (btc = 1,3,5-benzenotrikarboxilatoa) erabili zen katalizatzaile gisa, % 4,5 moleko kargan, giro-tenperaturan eta diklorometanoa (DCM) disolbatzaile gisa, 18 orduren ostean % 91eko konbertsiora iritsi ziren. Gaur egun arte, hori da zetona elektrofilo gisa erabiltzean orain arte lortu den konbertsiorik handiena. Horren ostean, Ce-MOF (% 3 mol)[110] eta Tm-BDC (BDC = 1,4-benzenodikarboxilatoa) (% 2 mol)[111] katalizatzaileak probatu ziren, disolbatzailerik gabeko baldintzetan, eta ezin izan zituzten aurreko emaitzak gainditu, hurrenez hurren % 8ko edo % 31ko konbertsioak besterik ez baitzituzten lortu.

Hori guztia kontuan hartuta, gure ikerketa-taldeak adsortzio prozesuetarako Ln-MOFen prestaketan arreta jarri du, ezaugarri magnetiko, fotoluminiszente, adsortzio eta katalitikoak dituzten funtzio anitzeko MOF berrien diseinuan lan egin du. Lan honetan,  $\{[Ln_5L_6(OH)_3(DMF)_3] \cdot 5H_2O\}_n$  formula duen eta azido 3-amino-4-hidroxibenzoiko (H<sub>2</sub>L) estekatzailean oinarrituta dagoen konposatu porotsu isoestrukturalen familia berri bat aurkeztuko da.[37] Sintesia eta karakterizazio fisikokimikoaz gain, propietate magnetikoak neurtu dira prolato eta oblatu motako lantanido(III) ioia duten konposatuetan, baita magnetikoki diluitutako konposatuetan ere. Gainera, estekatzailearen eta Tb<sup>3+</sup> eta Eu<sup>3+</sup> laginen fotoluminiszentzia propietateak ikertu dira eta material heterometalikoetan termometro erratiometriko gisa duten errendimendua aztertu. Bestalde, disprosiozko konposatuak giro-presioan nahiz presio handiko baldintzetan CO<sub>2</sub> adsorbatzeko duen gaitasuna ere ikertu da Amaitzeko, itrioan eta europioan oinarritutako MOFen erabilera disolbatzailerik gabeko zianosilazio erreakzio katalitikoan ikertu da, horretarako zenbait substratu karboniliko aztertuz. Katalisiaren etekinaren azterketak MOFek zenbait aldehido eta zetonen substratu ezberdinekiko dituzten gaitasunak alderatzea ahalbidetu du.

## 2.6 Materialak eta metodoak

Produktu kimiko guztiak erreaktibo mailakoak ziren, eta komertzialki lortzen diren moduan erabili ziren, bestelako purifikazio prozesurik gabe.

### 2.6.1 Konposatuen sintesia

$\{[Ln_5L_6(OH)_3(DMF)_3] \cdot 5H_2O\}_n$  monokristal baten sintesirako prozedura orokorra, non Ln = Nd (2.2), Sm (2.3), Eu (2.4), Gd (2.5), Tb (2.6), Dy (2.7), Ho (2.8), Er (2.9), Tm (2.10), Yb (2.11), Y (2.12). 0,010 g (0,0625 mmol) azido 3-amino-4-hidroxibenzoiko estekatzaille organikoa aurretik 10  $\mu$ L (0,072 mmol) Et<sub>3</sub>N zuen 0,5 mL DMF erabiliz disolbatu zen. Beste ontzi batean, dagokion lantanido nitratoaren gatzaren 0,0434 mmol 0,5 mL ur destilatuan disolbatu zen. Disolbatu ondoren, H<sub>2</sub>O 0,5 mL gehitu zitzaizkion estekatzaillearen disoluzioari, eta DMF 0,5 mL metal disoluzioari. Metal disoluzioa tantaz tanta gehitu zitzaion irabiatze magnetikoarenpean zegoen estekatzaille disoluzioari. Lortutako disoluzioa, hori-marroi kolorezkoa, harizkako ontzi (6 mL) batera isuri eta 100 °C-ko berogailuan sartu zen 2 orduz, forma hexagonaleko monokristalak sortzeko. Monokristal X izpiek, analisi elementalak (EA) eta TGAK  $\{[Ln_5L_6(OH)_3(DMF)_3] \cdot 5H_2O\}_n$  formula orokorra berretsi dute.

**Sintesia eskalan egiteko prozedura orokorra:** 0,2 g (1,2 mmol) azido 3-amino-4-hidroxibentzoikoa 200  $\mu$ L Et<sub>3</sub>N (1,44 mmol) zituen 3 mL/2mL-ko DMF/H<sub>2</sub>O disolbatzaile nahastean disolbatu zen. Soluzio horri 1 mL uretan disolbatutako 0,868 mmol Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O gehitu zitzaion tantaz tanta. Hasieran, hauspeakina sortu dela dirudien arren, azkenean birdisolbatu egiten da marroi-hori koloreko disoluzio bat sortzeko. Disoluzio hori mikrouhin-labe batean jarri eta 100 °C-tan berotu zen bi orduz, Ln-MOF 60-85 mg lortzeko (~% 18-26ko etekina). Produktuaren purutasuna PXRD bidez berretsi zen.

### **Material heterometalikoaren sintesirako prozedura orokorra:**

*Diluzio magnetikorako material heterometalikoaren sintesia:* azido 3-amino-4-hidroxibentzoiko estekatzaille organikoaren 0,100 g (0,625 mmol) 100  $\mu$ L Et<sub>3</sub>N (0,720 mmol) zituen 3 mL/2mL-ko DMF/H<sub>2</sub>O disolbatzaileen nahasketan disolbatu ziren, zuena. Ondoren, dagokion 0,434 mmol gatz metalikoa 1 mL ur erabiliz disolbatu zen, eta estekatzaillearen disoluzioari tantaz tanta gehitu zitzaion. Magnetikoki diluitutako laginen sintesirako, itria erabili zen metalezko zentro diamagnetiko gisa. Hiru

konposatu heterometaliko prestatu ziren %30:1  $Y^{3+}$ - $Ln^{3+}$  proportzioa erabiliz, non  $Ln^{3+} = Dy^{3+}$  (**2.13**),  $Er^{3+}$  (**2.14**) edo  $Yb^{3+}$  (**2.15**). Metalaren disoluzioa tantaz tanta gehitu zitzaion irabiatze magnetikoarenpean zegoen estekatzailearen disoluzioari. Lortutako disoluzio horixka mikrouhin-labe batean jarri zen eta 100 °C-tan berotu zen bi orduz. Produktuaren purutasuna PXRD bidez egiaztatu zen.

*Termometria erradiometrikoan probatutako material heterometalikoak:* 0,100 g (0,625 mmol) estekatzaile disolbatu ziren, 3 mL/2mL-ko DMF/H<sub>2</sub>O disolbatzaile-nahasketan 100  $\mu$ L Et<sub>3</sub>N (0,720 mmol) zuena. Soluzio horri tantaz tanta gehitu zitzaion dagokion gatz metalikoaren 0,434 mmol zituen soluzio bat, 1 mL uretan disolbatuta. Ondorioz, hiru konposatu heterometaliko gehigarri prestatu ziren  $Y^{3+}$  edo  $Gd^{3+}$  eta  $Tb^{3+}/Eu^{3+}$  ioi lantanido mistoekin eta  $Tb^{3+}/Eu^{3+}$  dopin-proportzio hauekin:  $Y^{3+}:Tb^{3+}:Eu^{3+}$  %50:45:5 (**2.16**) eta %50:40:10 (**2.17**), eta  $Gd^{3+}:Tb^{3+}:Eu^{3+}$ : %50:40:10 (**2.18**). Heterometalaren soluzioa tantaz tanta gehitu zitzaion irabiatze magnetikoaren pean estekatzaileko soluzioari. Emaitzazko soluzioa, hori nabarra, mikrouhin-labe batean jarri zen eta 100 °C-tan berotu zen bi orduz. Produktuaren purutasuna PXRD bidez berretsi zen.

**$\{[Eu_5L_6(OH)_3(H_2O)_3] \cdot 5DMF\}_n$ , konposatuen sintesirako prozedura orokorra, Eu-MOF edo 2.19.** 0,010 g (0,0625 mmol) azido 3-amino-4-hidroxibenzoiko estekatzaile organikoa 10  $\mu$ L (0,072 mmol) Et<sub>3</sub>N zuen 0,2 mL DMF erabiliz disolbatu zen. Beste ontzi batean, 0,019 g (0,0434 mmol)  $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  disolbatu zen 0,8 mL ur destilatua erabiliz. Disolbatu ostean, 0,8 mL H<sub>2</sub>O gehitu zitzaizkion estekatzailearen disoluzioari, eta 0,2 mL DMF metal disoluzioari. Metalaren disoluzioa tantaz tanta gehitu zitzaion irabiatze magnetikoarenpean zegoen estekatzaile disoluzioari. Lortutako disoluzioa, horixka, harizko estalkia (6 mL) zuen ontzi batera isuri eta 100 °C-ko berogailuan sartu zen 2 orduz, forma hexagonaleko monokristalak sortzeko.

**Eu MOF (2.19) eskalan egiteko sintesi orokorra:** 0,2 g (1,2 mmol) azido 3-amino-4-hidroxibenzoikoa pisatu eta 200  $\mu$ L Et<sub>3</sub>N (1,44 mmol) zituen 1,2 mL /3 mL-ko DMF/H<sub>2</sub>O disolbatzaile nahastean disolbatu ziren. Ondoren, 0,38 g (0,868 mmol)  $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  1,8 mL ur erabiliz disolbatu eta estekatzailearen disoluzioari gehitu zitzaion tantaz tanta. Hasieran hauspeakina sortzen dela diru arren, azkenean disolbatu egiten da, disoluzio horixka bat lortuz. Disoluzio hori mikrouhin-labe batean jarri eta 100 °C-tan berotu zen bi orduz, 80 mg Eu-MOF lortzeko. Produktuaren purutasuna PXRD bidez berretsi zen.

### 2.6.2 Katalisia

**Zianosilazio erreakziorako prozedura orokorra:** 1 ml-ko ontzi batean, *septima* duen harizko tapoiarekin, eta irabiatze magnetikopean, katalizatzailaren %0,5 mol (2,3 mg Y-MOFerako (**2.12**) eta 2,5 mg Eu-MOFerako (**2.19**), hurrenez hurren) gehitu zen. Ondoren, dagokion konposatu karbonilikoaren **2** kantitatea gehitu zen (0,25 mmol), eta, ondoren, trimetilsililzianuroa (TMSCN) (34  $\mu$ L, 0,275 mmol, 1:1 baliokide). Erreakzioa  $N_2$ -zko atmosferan irabiatu zen giro tenperaturan zegokion denboran. Erreakzioa amaitu ondoren, katalizatzaila zentrifugazioaren (8000 rpm, 3 min) bidez kendu eta DCM (2 x 0,5 mL) bidez garbitu zen, eta disolbatzaila errotabaporean kendu ostean, **3** edo **4** produktu puruak lortu ziren. Konbertsio osoa lortu ez zenean, produktua zutabe kromatografikoaren bidez garbitu zen; horretarako, hexanoa erabili zen eluitzaile gisa.

## 2.7 Emaizak eta eztabaida

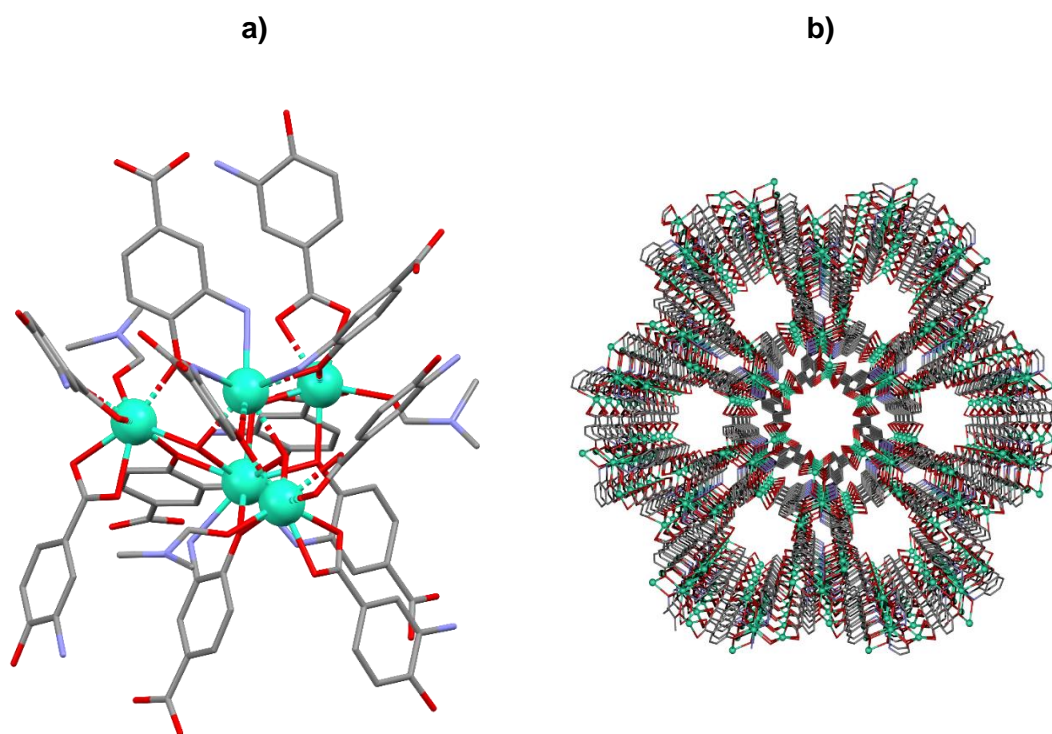
### 2.7.1 Egituraren karakterizazioa

$\{[Ln_5L_6(OH)_3(DMF)_3] \cdot 5H_2O\}_n$  (non, Ln = Nd (**2.2**), Sm (**2.3**), Eu (**2.4**), Gd (**2.5**), Tb (**2.6**), Dy (**2.7**), Ho (**2.8**), Er (**2.9**), Tm (**2.10**), Yb (**2.11**), Y (**2.12**)) monokristalen X izpien azterketa kristalografikoek erakusten dutenez, lantanidoetan oinarritutako hiru dimentsiotako (3D) MOFek **2.2-2.12**  $P6_3/m$  espazio-talde hexagonalean kristalizatzen dute (xehetasun gehiagorako, ikus A2.3.Taula). Gainera, X izpien analisi kristalografikoek **2.2 - 2.11** konposatuak isoestrukturalak direla iradokitzen dute. Beraz, hurrengo atalean **2.7<sub>Dy</sub>**, familiaren adibide adierazgarri gisa, egitura bakarrik eztabaidatuko dugu xehetasunez. **2.7<sub>Dy</sub>** konposatuaren unitate asimetrikoa kristalografikoki independenteak diren bi Dy<sup>3+</sup> ioik eta desprotonatutako estekatzaille batek osatzen dute, baita DMF disolbatzaile molekula koordinatu batek ere. Estekatzaille organikoa, azido 3-amino-4-hidroxibenzoikoa, ioi lantanidoarekin koordinatzen da, karboxilatoaren taldearen bidez, hortz biko moduan, hidroxilo eta amino hortz bakarreko taldeekin batera.

Dy1/Dy2 atomoek bederatziko eta zortziko koordinazio inguruneak dituzte, hurrenez hurren. Dy1-ak DyN<sub>3</sub>O<sub>6</sub> ingurune bat du, estekatzaille organikoaren amino eta hidroxilo taldeei dagozkien hiru nitrogenu eta hiru oxigeno atomo koordinatzen ditu; gainerako hiru oxigeno atomoak, berriz, hidroxilo anioiarenak dira. Dy2-ak, aldiz, koordinazio-geruza estekatzaillearen karboxilatoko sei atomo emailerekin, hidroxilo anioiarekin eta DMF disolbatzaile molekula batekin osatzen du. SHAPEan egindako neurketek (CShMs) [22] agerian uzten dute Dy1 eta Dy2-ren atomoek poliedro desberdinak eraikitzen dituztela, Dy1-ena prisma trigonal esferiko trikapitatua delarik (TCTPR-9) eta Dy2-rena dodekaedro triangeluarra (TDD-8) (xehetasun gehiagorako, ikusi A2.8. eta A2.8.Taulak).

Unitate asimetrikoa handitzean, bi koordinazio-inguruneak hidroxilo anioien bitartez elkarri lotuta daudela ikus daiteke. Anioi horiek  $\mu_3$ -O gisa jarduten dute Ln<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub> klusterrak (2.8.Irudia) sortzeko, eta horiek egituraren bigarren mailako eraikuntza-unitatetzat (SBU) har daitezke. Kluster horietako bakoitza ondoko sei SBUri lotuta dago, eta sei konexioko nodoa dei daiteke. Topologia *TOPOS Pro*[23] softwarearen bidez aztertzeak agerian uzten du **2.7<sub>Dy</sub>**k 6 konexioko sare uninodala duela (4<sup>9</sup>·6<sup>6</sup>) puntu-ikurra eta **acs** topologiarekin. Egitura *c* ardatzean zehar hedatzean mikrokanal estuak ikusi daitezke eta hutsune horiek, *PLATON-v1.18*. [112]

programarekin egindako kalkulu geometrikoen arabera, gelaxka unitatearen bolumenaren % 19,3ari dagozkio. Gainera, MOF horren izaera porotsuak horien barruan disolbatzaile molekula batzuk kristalizatzen behartzen du, non, analisi termikoaren arabera bost kristalizazio-ur diren.



**2.8.Irudia.** **a)** Azido 3-amino-4-hidroxi benzoiko nodo pentanuklear artean lotzeko moduaren laburpena, hidrogeno atomoak kendu egin dira **b)** egitura paketatua c ardatzetik begiratuta non poroak edo mikrokanalak ikusi daitezkeen.

**2.2-2.11** konposatuak ere gure taldeak alde aurretik prestatutako itrioan oinarritutako MOF batekiko[37] isotipikoak dira. **2.2-2.11** konposatuetako Ln1 eta Ln2 koordinazio-ingurunea itrioan oinarritutako MOFaren berdina den arren, **2.12** konposatu, azken honen homologo diamagnetikoaren monokristalaren parametroak apur bat desberdinak dira, eta horregatik, hautsean egindako X izpien difrakzio-patroiak pixka bat mugitutako difrakzio-maximoak erakusten ditu, ziurrenik itrio(III) ioia txikiagoa delako lantanido(III) ioiekin alderatuta (ikusi A2.5.Irudia). Puntu honetan, nabarmentzekoa da  $Y^{3+}$  eta  $Ln^{3+}$  arteko dopin proportzioaren arabera, PXRD patroiek konposatu puruei (bai **2.12** zein **2.2-2.11**) dagozkien difrakzio maximoak dituztela (ikusi A2.7.Irudia). Hala eta guztiz ere, SEM mapaketa-esperimentuek fase-bereizketa bat gertatzea baztertu egin dute, argi eta garbi baieztatzen baitute hiru elementuen ausazko banaketa monokristal batean zehar (xehetasun gehiagorako, ikusi A2.17-19 irudiak).

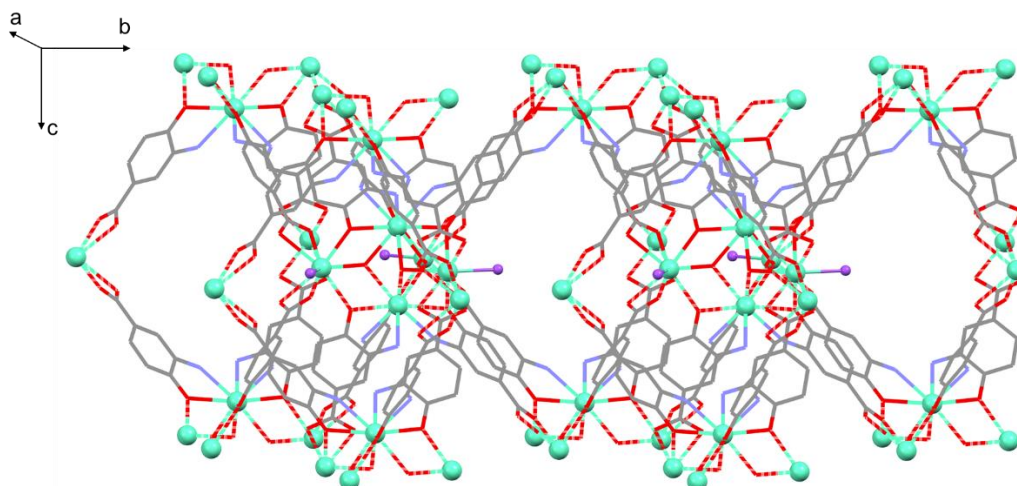
Lan honetan, itrioan oinarritutako materialak Ln-MOF familiaren propietate magnetiko zein luminiszenteetan sakontzeko aukera eman digu. Alde batetik, bere izaera diamagnetikoak zentro paramagnetikoak magnetikoki diluitzea ahalbidetzen du, ioi bakarreko erlaxazio moteleko prozesuetan sakontzeko. Bestalde, Y-n oinarritutako konposatua matrize gisa erabil daiteke  $\text{Eu}^{3+}$  eta  $\text{Tb}^{3+}$  ioiekin dopatzeko, emisio-seinalea modulatzeko eta termometro erratiometrikoetan aplikatu daitezkeen ebaluatzeko. Azkenik, egitura horri esker, azterketa katalitikoak egin ahal izan ditugu, zehazki, TMSCNren aurrean substratu karbonilikoaren zianosilazio-erreakzioan.

Kontuan hartuta gure MOF isoestrukturalek kanal handiak dituztela, eta horietan DMF molekula koordinatuek poroetara seinalatzen dutela, koordinatuta dauden disolbatzaile-molekula horiek erauzi eta Lewis azido-gune katalitiko gisa erabili zitekeela. Testuinguru horretan, konposatu karboniliko alifatiko eta aromatiko talde baten zianosilazio-erreakzioa gauzatu dugu disolbatzailerik gabeko ingurunean, itrio-analogoarekin (**2.12<sub>Y</sub>**). Disolbatzailearen deskoordinazioa errazteko helburuarekin, antzeko egitura bat sintetizatzen saiatu gara, prozedura sintetikoa aldatuz eta uraren proportzioa DMFren handituz.

Baldintza horietan, Eu-MOF (**2.19<sub>Eu</sub>**)  $\{[\text{Eu}_5\text{L}_6(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{DMF}\}_n$  monokristal bat lortu dugu, aurrez eztabaidatutako egituren koordinazio modu bera erakusten duena, unitate asimetrikoan DMFren ordean ur-molekula koordinatua izatearen aldearekin. Azken kasu horretan, berriz ere, *c* ardatz kristalografikoan zehar dauden kanal handiek (gelaxka unitatearen %19 inguru) kristalizazioko DMF molekulak dituztela frogatu dute, eta TGAREN kalkuluen arabera, bost DMF molekula daude.

Egitura *c* ardatzean handituz, konturatu ginen, analogoen kasuan bezala,  $\text{Eu}^{2+}$  gunearen ondoan koordinatutako ur-molekulek pororantz zeudela, eta horrek pentsarazi zigun ur-molekula koordinatu bat errazago mugi zitekeela DMF molekula bat baino. Disolbatzaile molekula hori ezabatzeko prozesuak, koordinazio gune hutsak utziko lituzke, non Lewis azidoen leku katalitiko aktiboen sorrera erraztuko luketen. Hori dela eta, **2.19<sub>Eu</sub>** konposatua konposatu karbonilikoaren zianosilazio erreakzioan probatu da, bereziki zetona ez hain erreaktiboetarako.





**2.9.Irudia.** Nodulu pentametalikoa Eu (III)-ren bi koordinazio-ingurune desberdinak erakusten dituena, eta **2.19** paketzaren perspektiba ikusia, non ur-molekula koordinatuak (purpuraz koloreztatuak) **2.19<sub>Eu</sub>** pororantz daudela erakusten den.

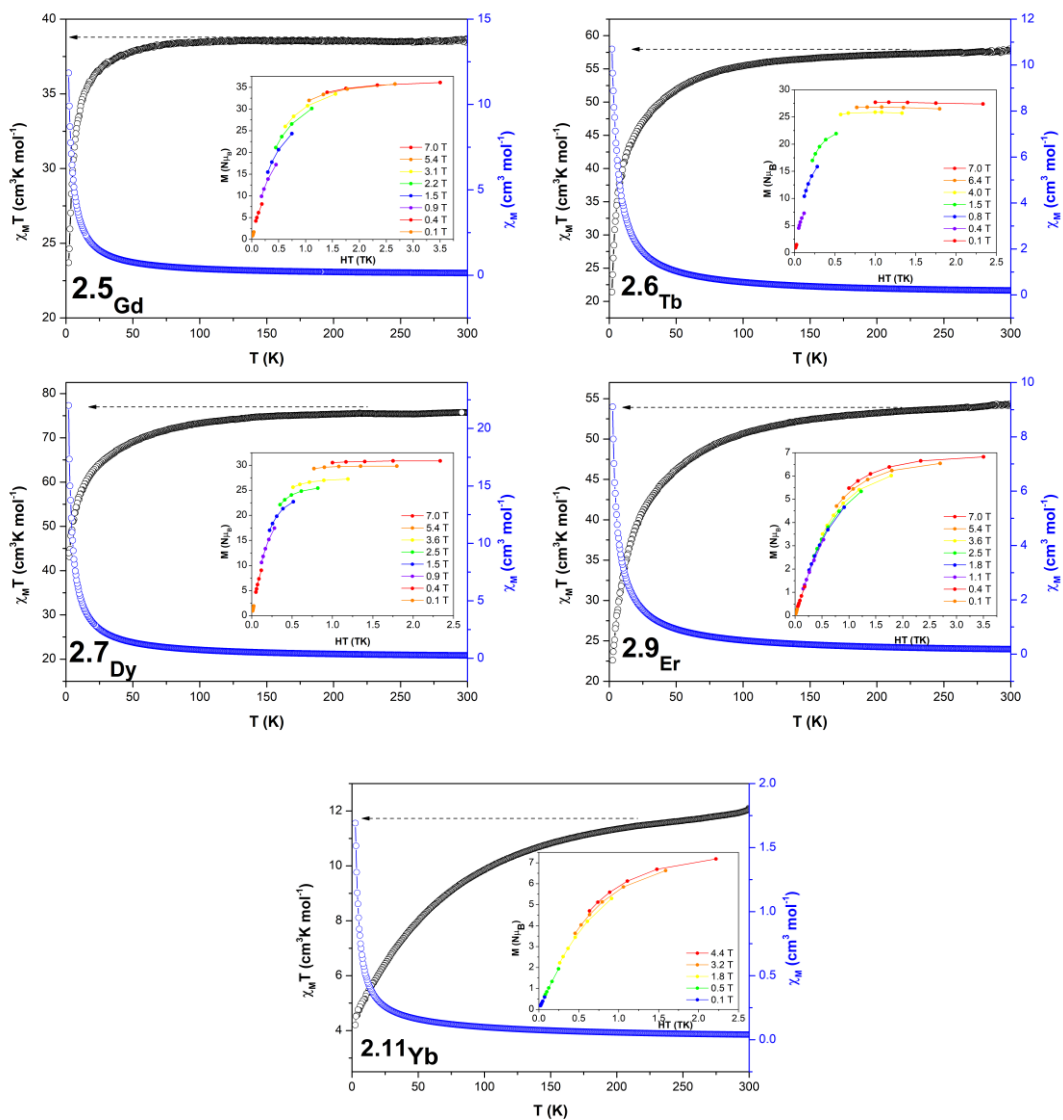
## 2.7.2 Propietate magnetikoak

### 2.7.2.1 Dc Propietate Magnetikoak

**2.5-7**, **2.10** eta **2.11** konposatuen lagin polikristalinoetan suszeptibilitate magnetiko molarraren ( $\chi_M$ ) neurketak egin ziren 2-300 K-ko temperatura tartean. Giro-temperaturan lortutako  $\chi_M T$  balioak elkar eragiten ez duten bost ioi libretarako espero diren balio teorikoetatik oso hurbil daude, oinarriko egoeran Stark azpimailen populazio erregularra kontuan hartuta ( $\chi_M T_{ioi\ askea}$  40, 60, 71, 58 eta 13  $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$   $\text{Gd}^{3+}$  (**2.5**),  $\text{Tb}^{3+}$  (**2.6**),  $\text{Dy}^{3+}$  (**2.7**),  $\text{Er}^{3+}$  (**2.10**) eta  $\text{Yb}^{3+}$  (**2.11**) konposatuetan) (ikusi 2.10.Irudia). Laginak hoztuz,  $\chi_M T$  produktuak 50 K-rainoko jaitsiera progresiboa eta temperatura baxuan beherakada handia erakusten du **2.5**, **2.6**, **2.7** eta **2.10** konposatuetan. Bestalde, **2.11<sub>Yb</sub>** konposatuaren jaitsiera askoz ere motelagoa da ( $4,20 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ ) 2,0 K-etan. Hala ere, baliteke produktuaren joera orokorra despopulazio termikoarekin lotuta egotea  $\text{Ln}^{3+}$  ioien oinarri-mugarteko eremu kristalinoaren bikoizketaren ondoriozko  $M_J$  azpimaila eszitatuetarako ( $^8\text{S}_0$ ,  $^7\text{F}_6$ ,  $^6\text{H}_{15/2}$ ,  $^5\text{I}_8$  eta  $^2\text{F}_{7/2}$  **2.5<sub>Gd</sub>**, **2.6<sub>Tb</sub>**, **2.7<sub>Dy</sub>**, **2.10<sub>Er</sub>** eta **2.11<sub>Yb</sub>** hurrenez hurren). **2.5<sub>Gd</sub>** konposatuan  $\chi_M T$  produktua murrizteak adierazten du ez dela baztertu behar interakzio antiferromagnetikoak agertzea. Eremuaren mendekotasuna magnetizazioarekiko 0-7 T artean eta 2-7 K-ko temperatura tartean ikertu zen. Magnetizazio-kurba isotermikoek (grafika txikiak) asetasuna erakusten dute **2.5<sub>Gd</sub>** konposatuarentzat, 35 NpB-ko maximora iristen dena, eta nodo pentanuklearrentzat



espero den balioarekin bat datorrena. Magnetizazio kurba murriztuen saturazioa eta  $M$  vs  $H/T$  grafikoetako gainjartzea espero den ezaugarria da,  $Gd^{3+}$  ioiaren izaera isotropikoa dela eta. Aldiz, kurba horiek (grafika txikiak) ez dute saturaziorik gainerako konposatuetan (urrun daude espero diren 9, 10, 9 eta 4  $N\mu_B$  saturazio balioetatik,  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  eta  $Yb^{3+}$  ioientzat, hurrenez hurren); horrek,  $M$  vs  $H/T$  grafikoan gainezartze ezaz gain, berretsi egiten du anisotropia magnetikoa dagoela **2.6<sub>Tb</sub>**, **2.7<sub>Dy</sub>**, **2.8<sub>Er</sub>** eta **2.11<sub>Yb</sub>** konposatuetan.



**2.10. Irudia.** 1000 Oe-tan  $\chi_M T$  produktuaren temperaturarekiko mendekotasuna **2.5<sub>Gd</sub>**-**2.7<sub>Dy</sub>**, **2.9<sub>Er</sub>** eta **2.11<sub>Yb</sub>** konplexuen kasuan. Grafika txikian: 2-7 K-ko temperatura tartean magnetizazio isotermikoko kurbak. Lerro solidoak begiarentzako gida bat dira.

### 2.7.2.2 Ac Propietate Magnetikoak

Suszeptibilitate magnetiko dinamikoko neurketak egin ziren **2.7<sub>Dy</sub>**, **2.9<sub>Er</sub>** eta **2.11<sub>Yb</sub>** konposatuetan. Kontu handiz hautatu ziren material horiek, ioi askearen elektro dentsitatearen forma desberdinak erakusten baitituzte. Aipatu dugun bezala, dentsitate elektroniko anisotropikoa duten  $\text{Ln}^{3+}$  ioiak bi taldetan sailkatzen dira: oblatuak eta prolatauak.  $\text{Dy}^{3+}$  ioia oblatu motako ioi bat da, eta, beraz, anisotropia handitzeko, estekatzailearen dentsitate elektroniko handieneko atomo emaileak posizio axialetan koordinatu behar dira.  $\text{Er}^{3+}$  eta  $\text{Yb}^{3+}$  ioiak, aldiz, prolatauak dira, eta horrek esan nahi du anisotropia axial handiena estekatzailearen koordinazio ekuatorialaren bidez lortzen dela. Kluster pentanuklearrez osatutako sistema berezi honetan SMM portaera erakusteko zein ioi mota egokiena zein den ulertzeko asmoz, bi ioi mota horiek aztertu dira. Ioi bakarrek propietate magnetiko interesgarria duten lantanido klusterren artean  $\text{Dy}^{3+}$ -an oinarritutako SMMak adibide ohikoenen artean daude  $\text{Yb}^{3+}$ -aren analogoekin alderatuz gero, azken horiek oso arraroak baitira.[113,114] Arrazoi nagusietako bat ioi askearen dentsitate elektronikoaren forma da. Gainera, badirudi estekatzailearen eremuak eragin sakonagoa duela  $M_J$  azpimailaren endekapenaren hausturan  $\text{Dy}^{3+}$  ioiaren kasuan  $\text{Er}^{3+}$  eta  $\text{Yb}^{3+}$  ioien kasuan baino; beraz, lehenak anisotropia magnetiko handiagoa erakusteko joera du.[115]

3,5 Oe-ko korrante alternoko eremupean egin diren ac neurketek agerian uzten dute konposatuetako batek ere ez duela maiztasunaren menpeko seinalerik 2 K-tik gora, korrante zuzeneko (dc) zero eremu batepean. Efektu hori lotuta egon daiteke tunel kuantiko bidezko magnetizazioaren erlaxazioarekin (QTM),[116] (beste era batera esanda, endekatutako energia-mailen arteko deribazioarekin, energia termikoaren barrera gainditu beharrik gabe) eta 4f ioien arteko akoplamendu-interakzio nahiko ahulekin, elkarreragin ahulak eragiten baitituzte, magnetizazioaren erlaxazio azkarra erraztu dezaketenak, SMM portaera ezkutatu. Jakina da arazo hori gainditzeko estrategia bat kanpoko eremu magnetiko bat aplikatzea dela,  $M_J$  maila energetikoen arteko endekapena hautsi eta tunel baldintzak galtzea eragiten duena, edo neurri batean behintzat. Beraz, 1.000 Oeko eremu estatiko bat aplikatu zen QTM erlaxazio-prozesua ezabatzen saiatzeko. **2.11<sub>Yb</sub>** konposatuak bakarrik erakutsi zuen seinalearekiko menpekotasuna maiztasunarekiko. Espero zen ezaugarria zen hori, Magellan softwarearekin lortutako emaitzek[117] frogatu baitzuten **2.7<sub>Dy</sub>** konposatuaren nodo pentanuklearren ardatz anisotropikoa perpendikularra dela.  $\text{Dy}^{3+}$ -en ardatz anisotropikoak  $\text{Dy}^{3+}$  ioiaren anisotropia ardatza perpendikularri gurutzatzen du, eta hori

nahi ez den efektua da, ioiaren anisotropia efektua indargabetu baitezake. Kontuan hartuta ioi oblatuen anisotropia ardatzak ioien hodei elektronikoaren banaketarekiko perpendikularrak direla, uste dugu sistema zehatz honetan prolatu motako ioiak ( $\text{Er}^{3+}$  eta  $\text{Yb}^{3+}$  kasu) egokiagoak direla SMM portaera duten materialak diseinatzeko. Hori gertatzen da ondo definitutako axialitatea duten prolatu motako ioiak dituzten konposatuekin, non elektroien banaketa anisotropia ardatzarekiko paraleloa den. Kasu honetan, estekatzailearen atomo emaileen arteko karga negatibo handiena fenoxozubitik dator, eta lotura-distantzia laburrenak sortzen ditu. Estekatzaile horiek ioi ugarien anisotropia-ardatzarekin paraleloan lerrotatuta egonik ioien anisotropia areagotzea dakar eta SMM portaerari laguntzen dio (Ikusi A2.23.Irudia).

Literaturan badaude  $\text{Yb}^{3+}$  metalean oinarritutako eta iman portaera duten zenbait koordinazio konposatu, halere, konposatu metal organiko polinuklearren oso adibide gutxi aurki daitezke literaturan,[118–123] eta kasu gehienetan magnetizazioaren erlaxazio geldoa eremu jarraitu aplikatu batepean soilik ikus daiteke.[118,124] Jakinarazitako adibide horietan,  $\text{Yb}^{3+}$  erlaxatzeko prozesua Raman, QTM tunel molekular bidez gertatzen da nagusiki, Orbach-en prozesu ohikoen orde. Are harrigarriagoa da orain arte nuklearitate handiko konplexuak aztertu ez izana, molekula bakarreko imanaren (SMM) portaera duten  $\text{Yb}^{3+}$  ioiak barne hartzen dituztenak; izan ere, orain arte, molekula diskretuen edo dimentsio bakarreko koordinazioko polimeroen berri baino ez da eman.[125,126] Zentzu horretan,  $2.11_{\text{Yb}}$  konposatua SMM portaera erakusten duen lehen konposatu metal-organiko tridimentsional porotsua da.

Magnetizazioaren erlaxazioa zenbait mekanismo-bide jarraituz gerta daiteke. Zenbait molekulek soilik Orbach mekanismoa jarraituz erlaxatzen badira orokorrean erlaxazioa zenbait mekanismo-bideren konbinaziotik dator 2.7.Ekuazioa.

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-U_{\text{eff}}/k_B T) + AT + BT^n + \tau_{\text{QTM}}^{-1} \quad \text{2.7.Ekuazioa}$$

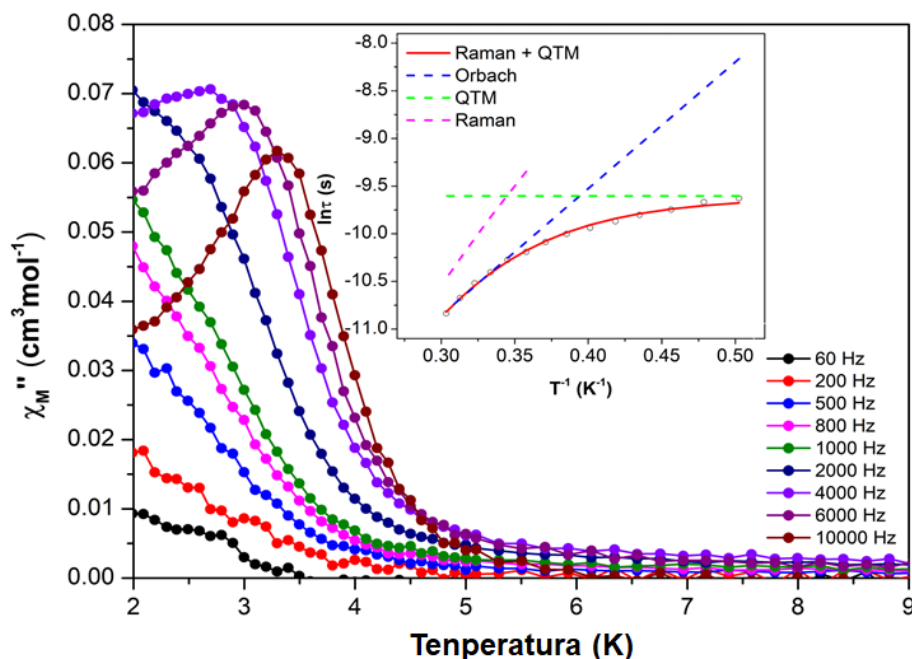
Lehengo parametroak Orbach erlaxazio mekanismoari egiten dio erreferentzia, bigarrenak, (AT) erlaxazio-bide zuzenari, hirugarrenak ( $BT^n$ ) Raman erlaxazioari eta  $\tau_{\text{QTM}}^{-1}$  tunel parametroari.

$2.11_{\text{Yb}}$  konposatuak erlaxazio magnetiko motela erakusten du eta Raman eta QTM erlaxazio-prozesuen bitartez doitzen da hobekien (2.8.Ekuazioa). Emaizta horiek bat datoz Cole-Cole grafikoen izaera erdizirkularrarekin,  $\alpha$  balioekin (0,28-0,23) eta 0 balioetatik urruntzen den tenperatura desberdinarekin; horrek iradokitzen du hainbat

erlaxazio-prozesuen konbinazioa gertatzen dela. 2.11 irudian (grafika txikian) ikus daitekeen bezala, doikuntza datuak bat datoz datu esperimentalekin, eta hurrengo balioak lortu dira  $\tau_{QTM} = 6,75 \cdot 10^{-5}$  s,  $B = 10,56 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-n}$  eta  $n = 6,802$  (2.11.Irudia).

$$\tau^{-1} = \tau_{QTM}^{-1} + BT^n$$

## 2.8.Ekuazioa



**2.11.Irudia.**  $2.11\text{Yb}$  konposatuarentzat, fasez kanpoko *ac* suszeptibilitatearen temperaturarekiko mendekotasuna 1000 Oe-eko kanpo eremu (*dc*) magnetikopean. Barruko grafika: Arrheniusen grafikoa. Lerro beltzak Orbach erlaxazioa kontuan hartuta doikuntzarik onena adierazten du, eta marra gorria Raman gehi QTM erlaxazioari dagokio.

Hala ere, lagin puruetan dagoen QTM efektuagatik, diluzio magnetikoaren estrategia ere ikertu dugu konposatu-familia honentzat. Horretarako,  $\text{Y}^{3+}$  metala erabili genuen matrize diamagnetiko gisa. Zentro paramagnetikoak matrize diamagnetiko batean isolatzen saiatu gara, lantanidoen atomoen arteko truke elkarrekintza ahulak saihesteko. Diluzio magnetikoa egiteko,  $\text{Y}^{3+}$  eta  $\text{Ln}^{3+}$ -en arteko 30:1eko diluzio erlazio bat hautatu dugu, nodo pentanuklear bakoitzean zentro paramagnetiko bat isolatzeko helburuarekin. Lagin diluituak homologo diamagnetikoaren kokristalizazioaren bidez prestatu ziren, ioi paramagnetikoarekin batera (xehetasun gehiagorako, ikusi A2.26.Irudia, lagin dopatuen karakterizazioaren atalean). Aurreko prozedura jarraituz, **2.13<sub>Y-Dy</sub>**, **2.14<sub>Y-Er</sub>** eta **2.15<sub>Y-Yb</sub>** konposatuak prestatu dira. Diluitutako laginetan erlaxazio magnetiko motela esploratzeko, *ac* suszeptibilitate magnetikoak neurtu ziren

60-10000 Hz-ko frekuentzia tartean. Homologo puruen kasuan bezala, **2.13-2.15** konposatu diluituetako batek ere ez du frekuentziaren mendeko seinalerik erakusten kanpoko eremu magnetiko baten presentziarik gabe (A2.26, 2.11.Irudia eta 2.12.Irudia); beraz, neurketak errepikatu ziren 1000 Oe-ko eremu magnetikoa aplikatuz. **2.13<sub>Y-Dy</sub>** konposatuaren kasuan, ez dago maximorik fasez kanpoko suszeptibilitate magnetiko molarrean, eta frekuentziaren mendeko  $\chi_M''$  seinaleak 2 K azpitik agertzen direla dirudi, ekipoaren detekzio mugatik kanpo. Maximo pare bat eta maximo multzo on bat ageri dira  $\chi_M''$  kurbetan, **2.14<sub>Y-Er</sub>** eta **2.15<sub>Y-Yb</sub>**, konposatuatarako, hurrenez hurren. Emaitza horiek gure lehen hipotesia indartu dute, eta prolatu ioiak SMM portaera erakusteko egokiak dira.

Nahiz eta **2.13<sub>Y-Dy</sub>** konposatuak ez zuen maximo bat erakutsi, energia-barrera ( $U_{eff}$ ) eta erlaxazio-denbora ( $\tau_0$ ) balioetsiak izan daitezke ioia erlaxazio prozesu bakar baten bitartez erlaxatzen ari dela onartzen badugu. Debye-ren moduaren arabera, 2.9.Ekuazioa aplikatuta,  $U_{eff}$ -en eta  $\tau_0$ -ren balioen gutxi gorabeherako estimazio bat lor daiteke, 17,43 K-ko  $U_{eff}$ -en eta  $3,34 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$  erlaxazio-denboraren balioak ematen dituen. (A2.30.Irudia).

$$\ln \frac{\chi_M''}{\chi_M'} = \ln(2\pi\nu\tau_0) + \frac{E_a}{k_B T}$$

**2.9.Ekuazioa**

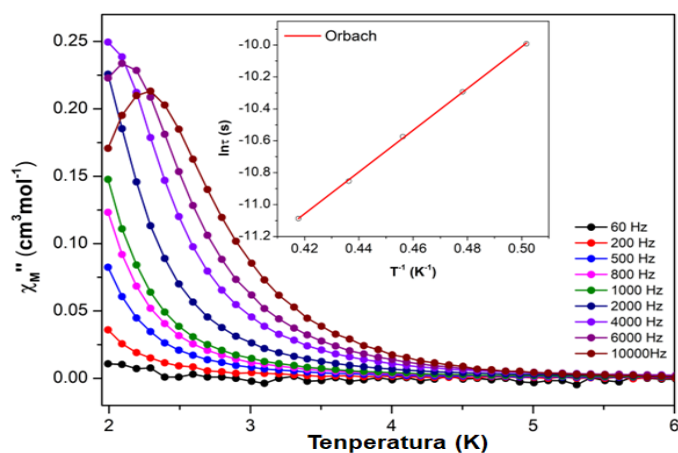
**2.14<sub>Y-Er</sub>** eta **2.15<sub>Y-Yb</sub>** konposatuetan, diluzio magnetikoaren ondoren ere, baztergarria ez den tunel kuantikoaren efektu azkarra ikusten da (2.11.Irudia eta 2.12.Irudia). Hala ere, badirudi neurri handi batean ezabatu egiten dela, hobeto definitutako eta tenperatura handiagoan desplazatutako maximoak lortzen baitira. Nabarmenezkoa da **2.14<sub>Y-E</sub>** konposatuan  $\text{Er}^{3+}$ -rako egindako diluzio magnetikoak SMM portaera erakustea ahalbidetu zuela. Konposatu honetan, maximoa argi eta garbi 6000 eta 10000 Hz-ko frekuentzietan bakarrik ikus zitekeen. Datuen doikuntzarik onena Orbachen erlaxazio-prozesua kontuan hartzen duen 2.10.Ekuazioarekin lortu zen. Ekuazio horrek 13,09 K-ko  $U_{eff}$  eta  $6,46 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ -ko erlaxazio-denbora ( $\tau_0$ ) balioak eman zituen.

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-U_{eff}/k_B T)$$

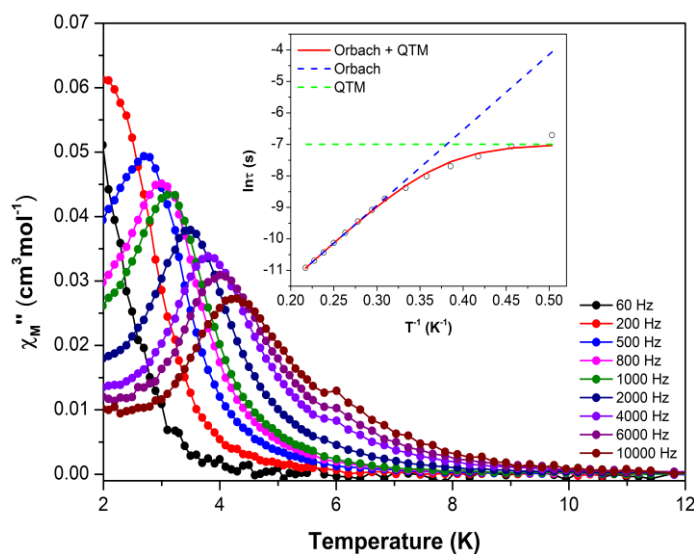
**2.10.Ekuazioa**

**2.15<sub>Y-Yb</sub>** konposatuaren kasuan, erlaxazio-denborak kurbatuak izanik, **2.11<sub>Yb</sub>** konposatuarentzat bezala, doikuntzarik onena Raman eta QTM (2.7 Ekuazioa)

erlaxazio-prozesuak aldi berean kontuan hartuta lortu da; horrek parametro hauek eragin ditu:  $\tau_{QTM} = 2,15 \cdot 10^{-2}$  s,  $B = 7,2 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-n}$  eta  $n = 5,87$ .



**2.12. Irudia 2.14**  $\text{Y-Er}$  konposatuarentzat, fasez kanpoko ac suszeptibilitatearen tenperaturekiko mendekotasuna 1000 Oe-eko kanpo eremu (dc) magnetikopean. Barnealdea: Arrheniusen grafikoa. Lerro beltzak Orbach erlaxazioa kontuan hartuta doikuntzarik onena adierazten du.

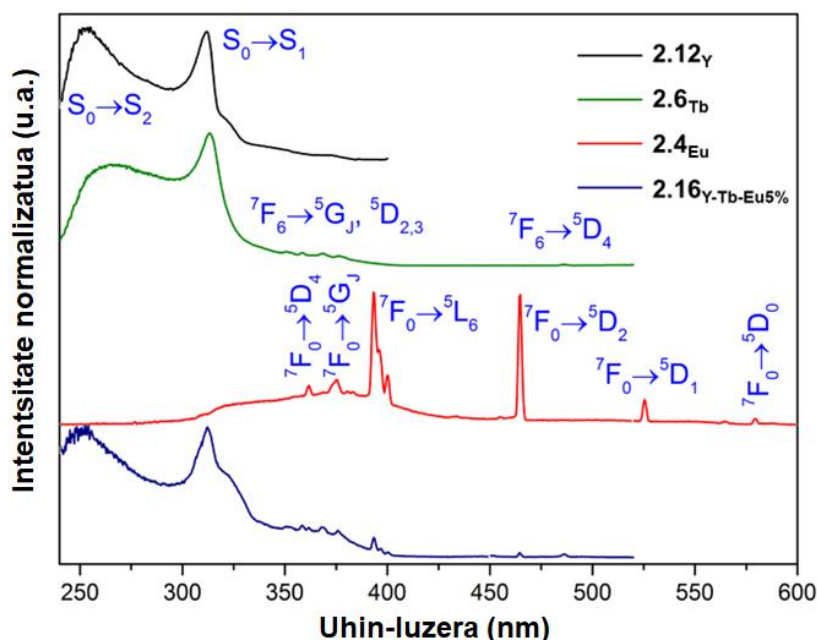


**2.13. Irudia. 2.15**  $\text{Y-Yb}$  konposatuarentzat, fasez kanpoko ac suszeptibilitatearen ftenperaturekiko mendekotasuna 1000 Oe-eko kanpo eremu (dc) magnetikopean. Barruan: Arrheniusen grafikoa. Lerro beltzak Orbach erlaxazioa kontuan hartuta, eta marra gorria Raman gehi QTM erlaxazioa kontuan hartuta doikuntzarik onena adierazten du.

### 2.7.3 Propietate fotoluminiszentek

Lantanido-ioien emisioa, espektro elektromagnetikoaren UV-VIS eremutik eta infragorri hurbileraino (NIR) zabaltzen da, eta interes handikoa da eremu askotan aplikatu daitekeelako, bioiruditik hasi eta fotovoltaiikoraino.[127] aplikazio posible horiek motibatuta, lan honetan,  $\text{Eu}^{3+}$  (**2.4<sub>Eu</sub>**) eta  $\text{Tb}^{3+}$  (**2.6<sub>Tb</sub>**) konposatu puruen fotoluminiszentzia-proprietateak aztertu dira, baita Y-lantanido nahasteak ere; horretarako lagin polikristalinoak erabili dira. Bereziki,  $\text{Y}^{3+}$  edo  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  eta  $\text{Eu}^{3+}$  daramaten sareetan zentratu ginen, termometria optikoan duten aplikazio potentziala ikusita. Ondorioz, hiru konposatu heterometaliko osagarri prestatu ziren metalen nahaste-proportzio hauekin:  $\text{Y}^{3+}:\text{Tb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$  %50:45:5 eta %50:40:10, **2.16<sub>Y-Tb-Eu%5</sub>** eta **2.17<sub>Y-Tb-Eu%10</sub>** hurrenez hurren, eta  $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$  %50:40:10 (**2.18<sub>Gd-Tb-Eu%10</sub>**). Azken bi laginekin termometriaria ikerketak egin ziren.

**2.12<sub>Y</sub>**, **2.6<sub>Tb</sub>**, **2.4<sub>Eu</sub>** eta **2.16<sub>Y-Tb-Eu%5</sub>** konposatuen eszitazio-espektroak 12 K-tan neurtu ziren eta 2.14.irudian ikus daitezke. **2.12<sub>Y</sub>**-aren eszitazio-espektroak, 410 nm-tan kitzikatuta eta estekatzailearen emisioa nagusienean oinarritzen dena, UV banda zabal bat erakusten du; gutxi gorabehera 230 eta 380 nm artean hedatzen da, eta maximoak 255 eta 312 nm-ra iristen dira. Trantsizio horiek, estekatzailearen oinarritzko egoeratik lehen eta bigarren egoera kitzikatuen arteko trantsizioekin bat datoz ( $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_{2,1}$ ).

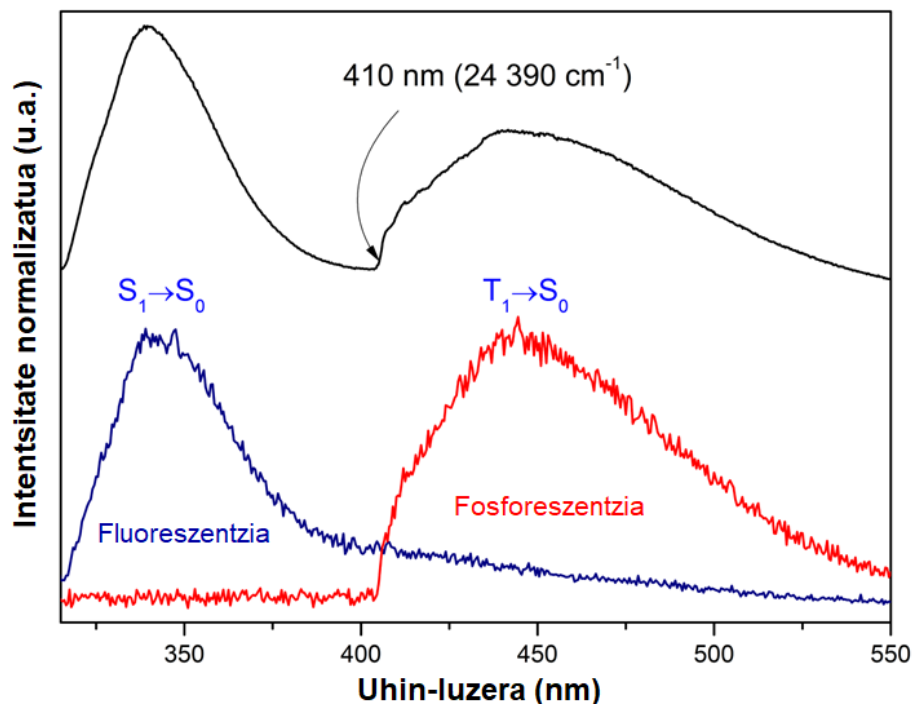


**2.14.irudia.** 12 K-tan eszitazio-espektroak **2.12<sub>Y</sub>** (beltza;  $\lambda_{\text{Esz.}} = 410$  nm), **2.6<sub>Tb</sub>** (berdea;  $\lambda_{\text{Esz.}} = 544$  nm), **2.4<sub>Eu</sub>** (gorria;  $\lambda_{\text{Esz.}} = 620$  nm) eta **2.16<sub>Y-Tb-Eu%5</sub>** (urdina;  $\lambda_{\text{Esz.}} = 614$  nm).

Bestalde, 12 K-tan **2.4<sub>Eu</sub>** konposaturentzako neurtu den eszitazio-espektroan,  $\text{Eu}^{3+}$ -an emisiorik handiena 620 nm-an ikus daiteke, eta  $\text{Eu}^{3+}$ -an barne-4f trantsizioei esleitutako espektro-lerroen multzo bat nagusitzen da,  ${}^7\text{F}_0$  funtsezko mailatik  ${}^5\text{D}_{0-4}$ ,  ${}^5\text{L}_6$  eta  ${}^5\text{G}_J$  maila kitzikatuetaraino. Estekatzailearen eszitazio-bandak ia ez daude espektro honetan, nahiz eta oraindik 300 nm-tik gorako uhin-luzeretan estekatzailearen hondar-seinaleren bat antzematen den. Aitzitik, **2.6<sub>Tb</sub>** konposatuaren 12 K-ko eszitazio-espektroa erabat menderatzen dute estekatzailearen eszitazio bandek, **2.12<sub>Y</sub>** konposatuarentzat behatutakoen antzekoak direnak. Horrek erakusten du estekatzailetik  $\text{Tb}^{3+}$ -ra energia-transferentzia eraginkorra dela.  $\text{Tb}^{3+}$ -aren 4f barruko ohiko trantsizioak,  ${}^7\text{F}_6$  funtsezko mailatik  ${}^5\text{D}_{4-2}$  eta  ${}^5\text{G}_J$  maila kitzikatueta, hondar-intentsitateekin agertzen dira. **2.16<sub>Y-Tb-Eu%5</sub>**, konposatuaren eszitazio-espektroak,  $\text{Eu}^{3+}$ -ren emisioa 614 nm-tan agertzen dena, **2.12<sub>Y</sub>** konposatuaren antzeko profila du, eta estekatzailearen eszitazio-banda zabalak nagusitzen dira, eta maximoak 250 nm eta 325 nm-ra mugitzen dira, hurrenez hurren.  $\text{Eu}^{3+}$ -aren eszitazio-lerrorik intentsioenak ere espektro honetan daude, intentsitate nahiko baxuekin. Gainera,  $\text{Tb}^{3+}$  lehen eszitazio-trantsizioa identifika daiteke,  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$  485 nm-tan; horiek  $\text{Tb}^{3+}$  eta  $\text{Eu}^{3+}$  arteko energia-transferentziaren prozesuaren ondorioz azaltzen dira.

$\text{Tb}^{3+}$  eta  $\text{Eu}^{3+}$  konposatuen fotoluminiszentzia errendimenduan sakontzeko asmoz, estekatzailearen lehen egoera hirukote kitzikatuaren energia zehazten ahalegindu ginen. Horretarako, **2.12<sub>Y</sub>** konposatuaren emisio-espektroak egoera geldikorrean erregistratu dira 12 K-etan, 310 nm-ko eszitazio-argia erabiliz (2.15.Irudia). Ikusi den bezala, egoera geldikorreko emisio-espektroak bi banda zabal erakusten ditu, 315etik 550 nm-ra doazenak gutxi gorabehera,  $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$  estekatzailearen fluoreszentiari (340 nm-ra dagoen seinalea) eta  $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$  estekatzailearen fosforeszentiari (450 nm-ra dagoen gailurra) esleitzen direnak. Esleipen hori denboran ebatzitako emisio-espektroek babesten dute. Espektro horiei esker, fluoreszentzia- eta fosforeszentzia-emisioak isolatu ziren, detekzio-baldintza azkarragoak eta motelagoak erabiliz. Estekatzailearen fosforeszentiaren zero fonoiaren energia-maila, igorle egoera hirukoitzen energiarekin lotuta, 410 nm-koa ( $24390 \text{ cm}^{-1}$ ) dela balioesten da. Maila hori  $\text{Tb}^{3+}$ -ren ( ${}^5\text{D}_4$ , 585 nm/ $20619 \text{ cm}^{-1}$ ) lehen egoera kitzikatutik nahiko hurbil dago, eta  $\text{Eu}^{3+}$ -ren maila kitzikatuaren energia baxuenetik ( ${}^5\text{D}_0$ , 580 nm/ $17241 \text{ cm}^{-1}$ ) urrun; horrek azaltzen du, Latvaren legearen arabera, energia-transferentzia eraginkorragoa izatea lehen ioi lantanidoaren kasuan.[128]

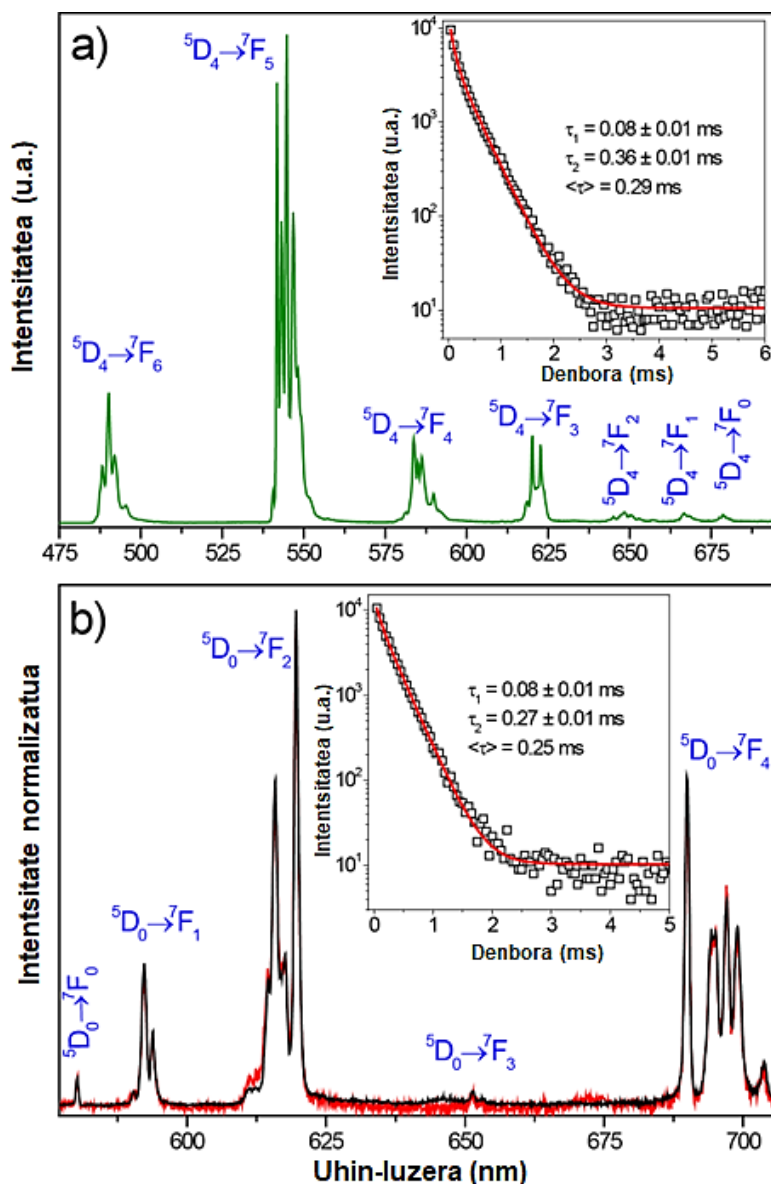




**2.15.Irudia.** **2.12<sub>γ</sub>**-ko egoera geldikorreko emisio-espektroa (lerro beltza) eta dagokion denboran ebatzitako emisio-espektroak, fluoreszentzia (lerro urdina; 0,01 mm-ko hasierako atzerapena eta 0,1 mm-ko integrazio-denbora) eta fosforeszentzia (lerro gorria; 0,1 mm-ko hasierako atzerapena eta 10 mm-ko integrazio-denbora), 12 K-tan neurtuak 310 nm-ko eszitaziopean. Denboran ebatzitako espektroak ez ziren zuzendu espektrofluorometroaren detekzio eta erantzun espektral optikorako.

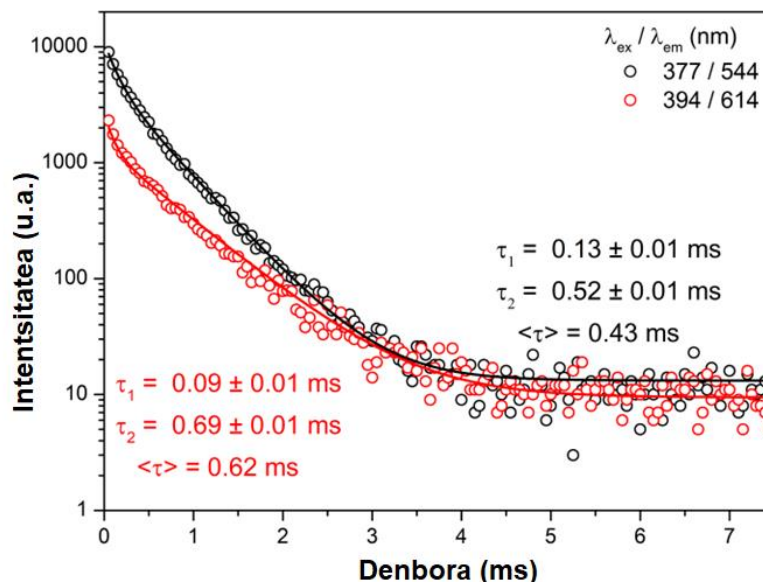
**2.6<sub>Tb</sub>**-ren emisio-espektroak, 12 K-tan neurtuak eta 315 nm-ra eszitatuak, (2.16.Irudia)  $Tb^{3+}$ -ren  $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-0}$  trantsizioari esleitzen zaizkion ohiko lerro estuak erakusten ditu. **2.4<sub>Eu</sub>**-ren emisio-espektroak, 12 K-tan neurtuta eta 393,5 nm-ko ( $^5L_6$  eszitazio-mailan) eta 335 nm-ko (estekatzailearen eszitazio-banda) hautatutako eszitazioarekin, 2.16.Irudia ikus daitezke. Espektroek  $Eu^{3+}$ -ren  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$  trantsizioei esleitutako barne-4f emisio lerro bereizgarriak erakusten dituzte. Bereziki,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  trantsizioaren eskualdean gutxienez sei Stark osagai ikus daitezke, 4 linea nagusi eta energia baxuko zatian beste bi linea txikiagoak. Energia txikiko Stark bi osagaien intentsitatea nabarmen handitzen da 335 nm-ko eszitazioarekin. Horrek garbi frogatzen du egituraren karakterizazio atalean azaldu dena  $Eu^{3+}$ -ren bi gune independenteen presentzia.  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  trantsizioak  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  trantsizioarekiko duen nagusitasuna, inbertsio-zentrorik gabeko  $Eu^{3+}$  inguruneetan ohikoa da, eta egituraren karakterizazio atalean aurrez deskribatutakoarekin bat dator. Gainera,  $Eu^{3+}$ -aren  $^5D_0$  indargabetze kurba, 12 K-etan neurtu eta emisio handiena 616 nm-ra monitorizatuz 393,5 nm-ko

zuzeneko eszitaziopean egin da (2.16b.Irudian txertatuta). Kurba hori, bigarren mailako funtzio esponentzial baten bidez bakarrik doitzen da, eta  $0,08 \pm 0,01$  eta  $0,27 \pm 0,01$  ms-ko bi bizi-denbora eragiten ditu, eta batez besteko bizitza denbora  $0,25$  ms-koa da. Hori, berriro ere,  $2.4_{Eu}$  egituran bi  $Eu^{3+}$  gune egotearekin bat dator.  $2.6_{Tb}$  konposatuarekin gauza bera ondorioztatzen da, 12 K-etan neurtutako  $Tb^{3+}$ -ren  $^5D_4$  indargabetze kurbak,  $0,08 \pm 0,01$  eta  $0,36 \pm 0,01$  ms-ko bi bizitza-denbora lortzen baitira, batez besteko bizitza denbora  $0,29$  ms-koa eraginez.



**2.16.Irudia.** 12 K-etan neurtutako emisio-espektoak **a)**  $2.6_{Tb}$  (lerro berdea), 315 nm-tan eszitatuta, eta **b)**  $2.4_{Eu}$ , 335 nm-tan (lerro gorria) eta 393,5 nm-tan (lerro beltza) finkatutako eszitazioarekin. Barruko grafikek dagozkien **a)**  $^5D_4$  eta **b)**  $^5D_0$  indargabetze-kurbak erakusten dituzte.  $2.6_{Tb}$  konposatuaren kasuan **a)**, 544,5 nm-ko emisioak 377 nm-ko hautatutako eszitazioarekin kontrolatu dira.  $2.4_{Eu}$  konposatuaren kasuan **b)**, aldiz, 616 nm-ko emisioak 393,5

nm-ko hautatutako eszitazioekin kontrolatu dira. Bi kasuetan marra gorri solidoak doikuntza onenak dira, bigarren mailako indargabetze -funtzioak erabiliz,  $y = y_0 + A_1 \cdot \exp(-x/\tau_1) + A_2 \cdot \exp(-x/\tau_2)$  ( $r^2 > 0.999$ ). Batez besteko bizitzak formula honen arabera kalkulatu ziren:  $\langle \tau \rangle = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2)$ .



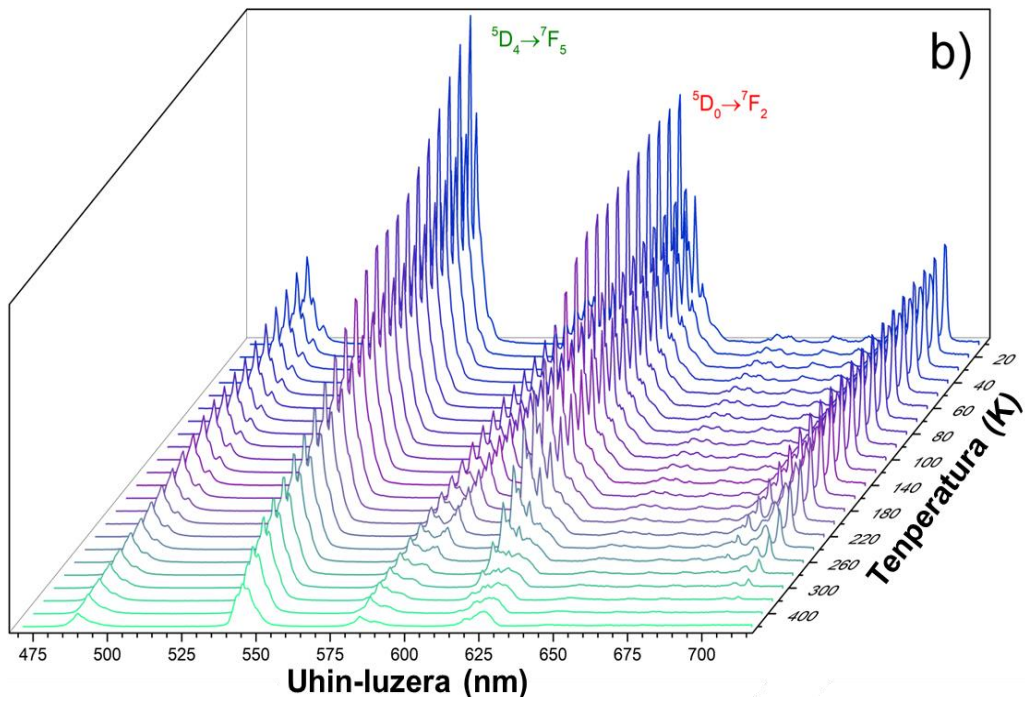
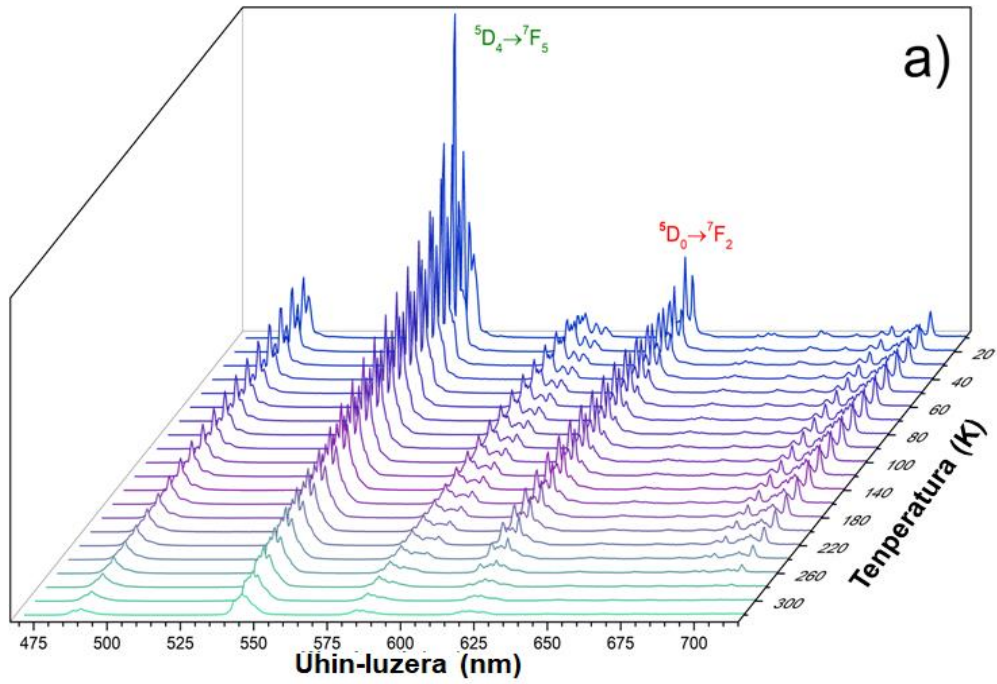
**2.17.Irudia. 2.16<sub>Y-Tb-Eu%5</sub>** konposatuaren indargabetze-kurbak 12 K-etan, 544 nm-ko eta 614 nm-ko emisioak 377 nm-ko (beltza) eta 394 nm-ko (gorria) hautatutako eszitazioekin kontrolatu dira, hurrenez hurren; marra solidoak bigarren mailako indargabetze-funtzioak erabiliz lortzen diren doikuntza onenak dira,  $y = y_0 + A_1 \cdot \exp(-x/\tau_1) + A_2 \cdot \exp(-x/\tau_2)$  ( $r^2 > 0.999$ ). Batez besteko bizitza denborak formula honen arabera kalkulatu ziren  $\langle \tau \rangle = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2)$ .

**2.16<sub>Y-Tb-Eu%5</sub>** konposatu hetermotelakioaren indargabetze-kurbak 12 K-etan neurtu dira, eta Tb<sup>3+</sup>-aren (<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub> trantsizioa, 544 nm) zein Eu<sup>3+</sup>-aren (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> trantsizioa, 614 nm) emisio-lerro indartsuenen jarraipenaren bidez lortu dira, 377 nm-ko eta 394 nm-ko eszitazioak erabiliz, hurrenez hurren (2.17.Irudia). Kurba guztiak ondo doitu daude bigarren mailako indargabetze esponentzialeko funtzioen arabera, eta horrek jarraian emanda dauden batez besteko bizi-denborak sorrarazten ditu: 0,43 ms-koa Tb<sup>3+</sup> kasuan eta 0,62 ms-koa Eu<sup>3+</sup> kasuan. Alde batetik, bi bizitza-denbora horiek Tb<sup>3+</sup> (**2.6<sub>Tb</sub>**) eta Eu<sup>3+</sup> (**2.4<sub>Eu</sub>**) lagin puruetarako lortutakoak baino luzeagoak dira, eta hori, hain zuzen, optikoki aktiboak diren elementuen diluzioarekin auto-itzaltze edo ingelesez "self-quenching" ezabatzearen ondorioa da. Bestalde, Tb<sup>3+</sup> eta Eu<sup>3+</sup> lagin puruetan ez bezala, Eu<sup>3+</sup>-aren bizi-denborak Tb<sup>3+</sup>-renak baino handiagoak dira, lehen aipatutako Tb<sup>3+</sup>-tik Eu<sup>3+</sup>-ra dagoen energia-transferentzia prozesuaren ondorioz.

Temperaturak emisio-espektoan eragindako aldaketak ikusita, konposatu mistoek termometria luminiszentzerako duten gaitasuna aztertzea pentsatu genuen. Horretarako, arreta handiz aukeratu genituen **2.17**<sub>Y-Tb-Eu10%</sub> eta **2.18**<sub>Gd-Tb-Eu10%</sub> konposatuak, metalen nahasketaren proportzioa berdina delako.

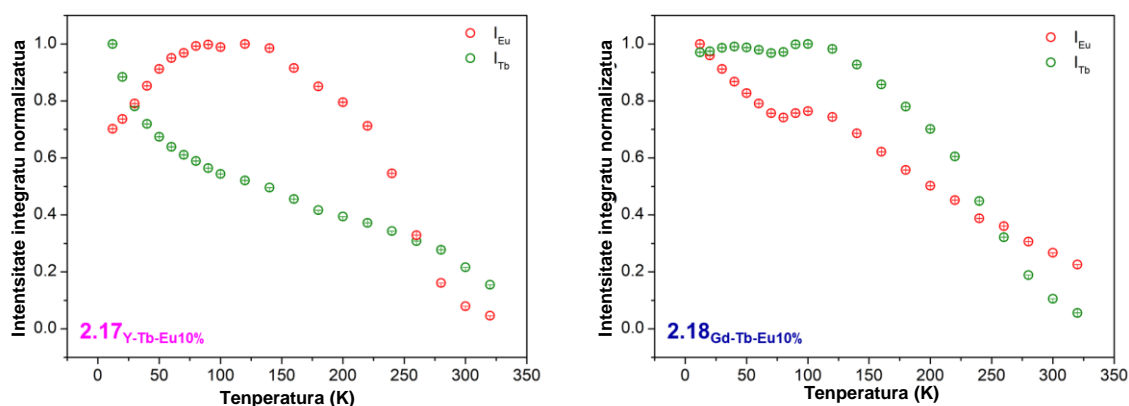
$Y^{3+}$  eta  $Gd^{3+}$  konplexuak hautatu ziren, lehenengoak Ln-MOFs dopatzea ahalbidetzen duelako optikoki geldoa den Ln matrize baten barruan, eta bigarrenak, berriz, lehen egoera kitzikatuaren energia handia erakusten duelako, eta horrek eragotzi egiten duelako aztertutako elektroien transferentzia-mekanismoan parte hartzea.[129,130] Estrategia hori jarraituz, **2.17**<sub>Y-Tb-Eu10%</sub> eta **2.18**<sub>Gd-Tb-Eu10%</sub> konposatuak prestatu ziren ziurtatuta Ln zentroak sarean zehar ongi bereizita zeudela eta zentro metalikoen artean elkarrekintza kontagarrik ez zeudela emisioa itzaliko zutenak.[131]

Horretarako,  $I_{Tb}$  eta  $I_{Eu}$  zehaztu ziren, **2.17**<sub>Y-Tb-Eu%10</sub> konposatuan kasuan emisio-espektoak 538-552 nm-ko eta 609-619 nm-ko tartean integratuz, eta **2.18**<sub>Gd-Tb-Eu%10</sub> kasuan, berriz, 536-556 nm-ko eta 610-618 nm-ko tartean integratuz. 2.18. Irudiak **2.17**<sub>Y-Tb-Eu%10</sub> eta **2.18**<sub>Gd-Tb-Eu%10</sub> konposatuen tenperaturaren arabera emisio-espektoak aurkezten ditu 12-320 K-ko tartean. Espero bezala, emisio-espektoak **2.16**<sub>Y-Tb-Eu%5</sub> konposatu analogorako lortutakoen oso antzekoak dira.



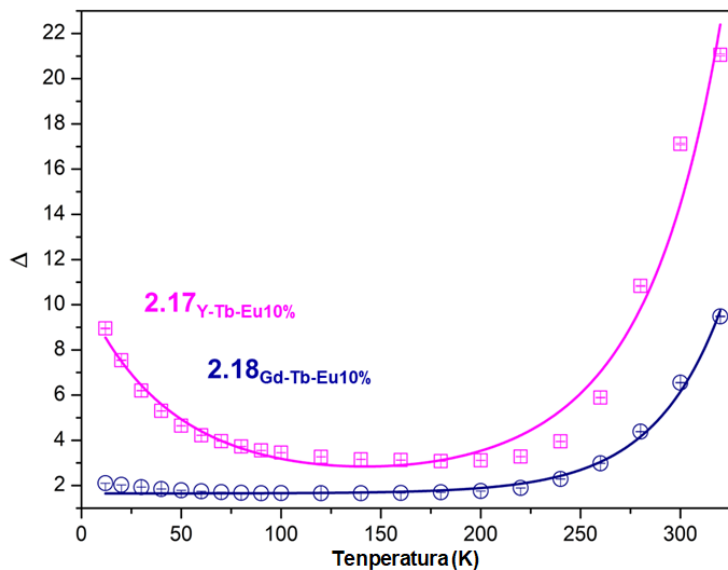
**2.18.Irudia.** Emisio-espektoak 12-320 K tartean, 312 nm-ko aukeratutako eszitazioarekin. **a)** 2.17 $\gamma\text{-Tb-Eu}\%10$  eta **b)** 2.18 $\text{Gd-Tb-Eu}\%10$ .

Ondoren, emisioen intentsitate integratuaren tenperaturaren mendekotasuna kalkulatu zen, 2.19.irudian adierazten dena.  $Tb^{3+}$ -ren  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  ( $I_{Tb}$ ) eta  $Eu^{3+}$ -ren  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  ( $I_{Eu}$ ) emisioen azalera integratuetatik abiatuta, parametro termometriko bat defini daiteke,  $\Delta = I_{Tb}/I_{Eu}$ , emisio-intentsitateak tenperatura-balio absolutu bhurtzea ahalbidetzen duena.[54] Datu esperimental bakoitzaren desbiderapen estandarra kalkulatzeko % 0,1-eko errore instrumentala hartu zen kontuan.[132]  $Tb^{3+}$ -ren emisioa % 93 eta % 94 jaitsi da 12-tik 340 K-era, eta  $Eu^{3+}$ -en emisioak % 65 eta % 77 murriztu dira, **2.17** $_{Y-Tb-Eu\%10}$  eta **2.18** $_{Gd-Tb-Eu\%10}$  konposatuentzat, hurrenez hurren.



**2.19.irudia.**  $I_{Tb}$  (berdea) eta  $I_{Eu}$  (gorria) espezieen tenperaturarekiko mendekotasuna 12-320 K-ko tartean, ezkerrean **2.17** $_{Y-Tb-Eu\%10}$  eta eskuinean **2.18** $_{Gd-Tb-Eu\%10}$ .

$\Delta$  parametro termometrikoak 12-320 K-ko tartean tenperaturarekiko duen mendekotasuna eta dagozkien sentsibilitate erlatiboak,  $S_r = |\partial\Delta/\partial T|$  gisa definituta daudenak, **2.17** $_{Y-Tb-Eu\%10}$  eta **2.18** $_{Gd-Tb-Eu\%10}$  konposatuentzat, 2.20.irudia eta 2.21.irudian agertzen dira, hurrenez hurren.

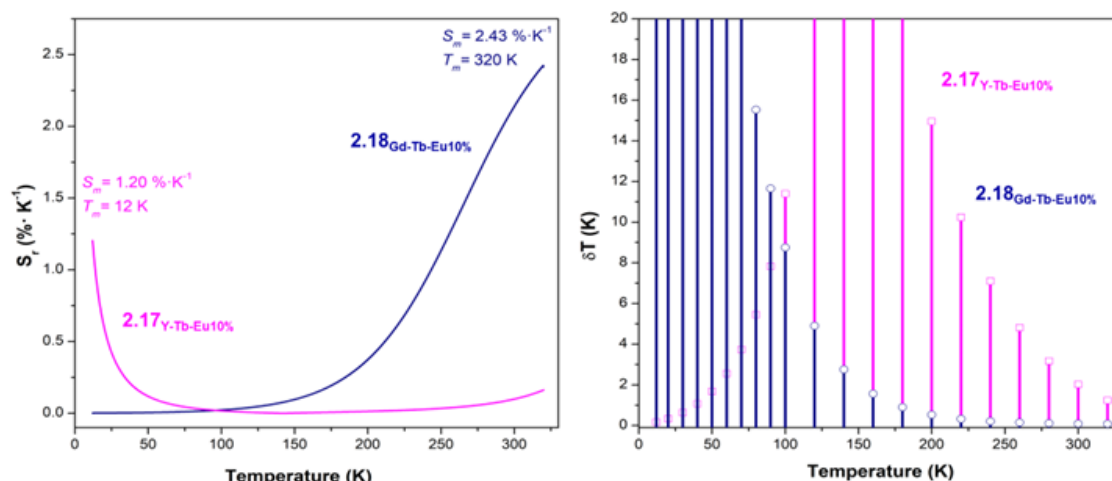


**2.20. Irudia.** Tenperaturaren arabeko intentsitate erratiometrikoaren  $\Delta$  parametroaren aldaketa, 12-320 K-ko tartean **2.17**<sub>Y-Tb-Eu10%</sub> eta **2.18**<sub>Gd-Tb-Eu10%</sub> konposatuentzat. Lerro solidoak honako funtzio esponentzial empiriko hauek kontuan hartuta egin diren doikuntzen ondorio dira:  $\Delta(T) = \exp(a+bT+cT^2)$  ( $r^2 = 0.96$ ) eta  $\Delta(T) = \Delta_0 + A^{(R_0T)}$  ( $r^2 = 0.99$ ) **2.17**<sub>Y-Tb-Eu10%</sub> eta **2.18**<sub>Gd-Tb-Eu10%</sub>, konposatuentzat hurrenez hurren. Barrek parametro termometrikoaren erroreak adierazten dituzte, eta  $I_{Tb}$  eta  $I_{Eu}$  rako zehaztutako %0,1-eko errorearen hedapenaren ondorioz gertatzen da.[132]

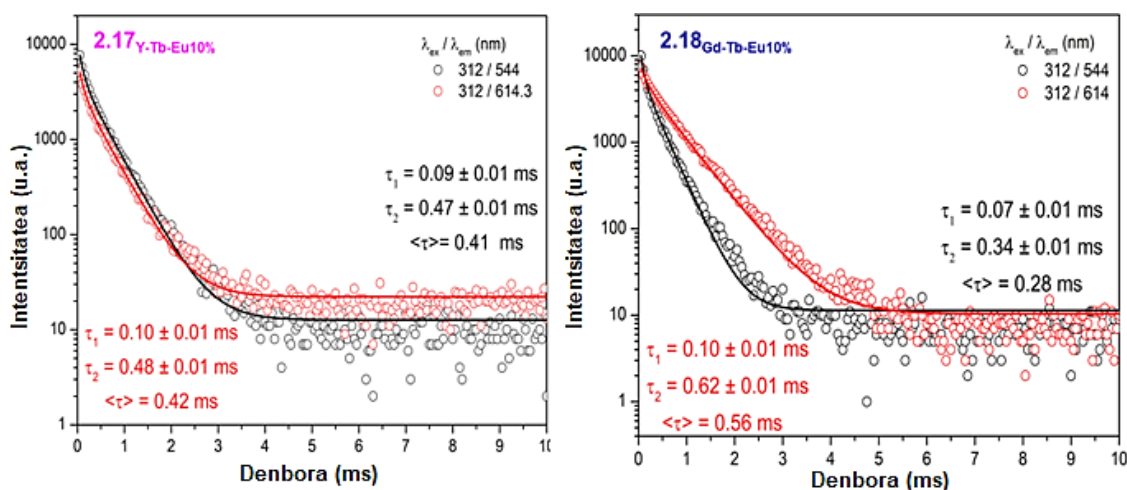
**2.17** konposatuak bi modu desberdin erakusten ditu sentikortasunean; **2.18** konposatuak, aldiz, tenperatura detektatzeko modu bakarra du. **2.17**<sub>Y-Tb-Eu%10</sub> konposatuaren kasuan, sentikortasun erlatibo maximoa  $T_m$  12 K-tan lortzen da eta  $\%1,202 \text{ K}^{-1}$ -eko  $S_m$  da; tenperatura horretatik gora, sentikortasun erlatiboa murrizteko joera ikusten da. Portaera hori 150 K-etaraino ikusten da, eta ondoren, sentikortasun erlatiboa 320 K-etaraino handitzen da. **2.18**<sub>Gd-Tb-Eu%10</sub> konposatuaren kasuan, sentikortasun erlatibo handiena  $T_m$  320 K-ra lortzen da, eta  $S_m$   $\% 2,43 \text{ K}^{-1}$ -eko balioa du. Balio horiek bat datoz bibliografian orain arte jakinarazi diren konposatuekin.[132]

Temperatura ziurgabetasuna, neurraketa jakin batean zehaztu daitekeen tenperaturaren gutxieneko aldaketa da eta honela definitzen da:  $\delta T = 1/S_r (\delta\Delta/\Delta)$ , non  $\delta\Delta/\Delta$  faktoreak parametro termometrikoaren errorea zehazten duen.[132] Aztertutako bi konposatuen tenperatura-ziurgabetasun minimoa (ikus 2.21. Irudia) dagozkien sentikortasun maximoen ondotik dator, 0.08 K-ekoa da 320 K-tan **2.18**<sub>Gd-Tb-Eu10%</sub> konposatuentzat eta 0.16 K-koa 12 K-etan **2.17**<sub>Y-Tb-Eu10%</sub> konposatuentzat.





**2.21.Irudia.** Temperatura-sentikortasuna ( $S_t$ ) 12–320 K temperatura tartean **2.17<sub>Y-Tb-Eu10%</sub>** eta **2.18<sub>Gd-Tb-Eu10%</sub>** konposatuentzat (ezkerrean) eta dagokion temperatura ziurgabetasuna ( $\delta T$ ) 20 K-etik behera kalkulatu (eskuinean).



**2.22.Irudia** **2.17<sub>Y-Tb-Eu%10</sub>** (ezkerrean) eta **2.18<sub>Gd-Tb-Eu%10</sub>** (eskuinean) konposatuen indargabetze-kurbak, 12 K-tan neurtuak, Tb<sup>3+</sup>-ren emisioa 544 nm-tan (beltzean) eta Eu<sup>3+</sup>-ren emisioa 614 nm-tan (gorrian) kontrolatuz, eszitazioa 312 nm-ra finkatuz. Lerro solidoak bigarren mailako indargabetze funtzio esponentzialak erabiliz lortzen diren doikuntza onenak dira:  $y = y_0 + A_1 \cdot \exp(-x/\tau_1) + A_2 \cdot \exp(-x/\tau_2)$  ( $r^2 > 0,999$ ). Batez besteko bitzita  $\langle \tau \rangle = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2)$  formularen arabera kalkulatu zen.

Azkenik, Tb<sup>3+</sup>-ren <sup>5</sup>D<sub>4</sub> eta Eu<sup>3+</sup>-ren <sup>5</sup>D<sub>0</sub> indargabetze-kurbak **2.17<sub>Y-Tb-Eu%10</sub>** eta **2.18<sub>Gd-Tb-Eu%10</sub>** konposatuentzat neurtu ziren 12 K-etan eta 312 nm-ra finkatutako eszitazioarekin, eta Tb<sup>3+</sup>-ren eta Eu<sup>3+</sup>-ren emisioak 544 eta 614 nm-tan kontrolatu ziren, hurrenez hurren(2.22.Irudia). Batez besteko bizi-denborek erakusten dutenez, **2.17<sub>Y-Tb-Eu%10</sub>** konposatuak ( $\langle \tau_{544} \rangle = 0,41$  ms,  $\langle \tau_{614} \rangle = 0,42$  ms) Tb<sup>3+</sup>-ren



bizitza-denbora handiena eta  $\text{Eu}^{3+}$ -ren bizitza-denbora txikiena ditu, **2.18**<sub>Gd-Tb-Eu10%</sub> konposatuarekin ( $\langle \tau_{544} \rangle = 0,28 \text{ ms}$ ,  $\langle \tau_{614} \rangle = 0,56 \text{ ms}$ ) alderatuta. Bi kasuetan, bizitza-denborak erlatiboki handitu dira 12 K-etan **2.4**<sub>Eu</sub> ( $\langle \tau \rangle = 0,27 \text{ ms}$ ) eta **2.6**<sub>Tb</sub> ( $\langle \tau \rangle = 0,29 \text{ ms}$ ) konposatu puruekin konparatuz gero. Hori bi arrazoiengatik gertatzen da, batetik  $\text{Tb}^{3+}$ -tik  $\text{Eu}^{3+}$ -ra gertatzen den energia-transferentziaren ondorio bat da, non  $\text{Tb}^{3+}$ -aren bizi-denborak laburtu eta  $\text{Eu}^{3+}$ -renak handitzen dituen; eta bestetik, optikoki aktiboak diren ioien diluzioaren ondorioa da, elkar-itzaltze efektua ezabatzen baitu.

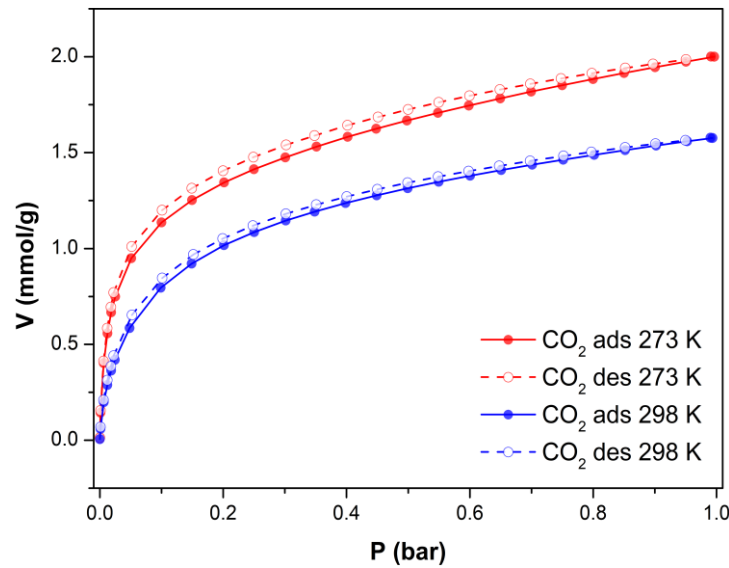
### 2.7.4 Adsorbatzeko gaitasuna

**2.7<sub>Dy</sub>** materialaren porositateari buruzko aurretiazko datuak lortzeko helburuarekin, poro tamainaren distribuzioa, eskuragarri dagoen azalera eta poro-bolumena Herdes-ek eta Sarkisov-ek garatutako Monte Carlo kode baten bitartez kalkulatu ziren.[133,134] Emaizen arabera, kalkuluek (A2.44.Irudia) DMF molekula koordinatuak hutsunaren eraginpean daudela erakusten dute, eta horiek ezabatzeak poroa eskuragarriago egotea eragiten du; honela 3D poroak erakutsiz 4,89-6,35 Å tarteko diametroarekin, 713,2 m<sup>2</sup>/g-ko azaleraarekin, 0,319 cm<sup>3</sup>/g poro bolumenarekin eta % 50,9-ko porositatearekin.

**2.7<sub>Dy</sub>**-ren egitura porotsuak gas-adsortzioaren portaera esperimental

eraman gintuen. Lehenik eta behin, **2.7<sub>Dy</sub>** egitura porotsuan gas laginaren molekulen eskuragarritasuna ebaluatu zen, horretarako N<sub>2</sub>-ren adsortzio isotermak eginez 77 K-etan. Zoritxarrez, ziurrenik konposatuaren poroen tamaina estuagatik, 77 K-etan gas horren bidezko porositatearen azterketak ez zuen inolako adsortzioa ahalmenik erakutsi. Dena den, CO<sub>2</sub> molekulak poroen bitartez barreiatu daitezke; izan ere, azken molekula honek erradio zinetiko txikiagoa du lehenengoarekin alderatuta, eta CO<sub>2</sub>-ak elkarrekintza sendoagoak egiten ditu estekatzailearen amino taldearekin. Oro har, jakina da poro polarrak dituzten MOFek (–OH, –N=N–, –NH<sub>2</sub> eta –N=C(R)–) CO<sub>2</sub> adsortzio handiagoa dutela MO ez polarrek baino.[135] Horrenbestez, **2.7<sub>Dy</sub>** konposatuan CO<sub>2</sub> adsortzio isotermak neurtu ziren 273 eta 298 K-etan.

1 bar-era iristean **2.7<sub>Dy</sub>** konposatuak erakusten duen CO<sub>2</sub> adsortzio ahalmenari dagokionez (2.23.Irudia), konposatuak 2,1 mmol/g 273 K-etan eta 1,6 mmol/g 298 K-etan adsorbatzeko gai da. Lortutako balioak erreferentziazko MOFekin[136] lortu direnekin alderatuz gero, balio xumeak direla esan daiteke. Lortutako balioak egoki gisa har daitezke eta zenbat erreferentziazko MOFen antzeko balioak ematen ditu. Zehazki TMOF-1 konposatuak CO<sub>2</sub> biltegitzeko daukan balioen antzekoak 2,2 mmol/g (273 K) eta 2,2 mmol/g (298 K).[137] Aitzitik, **2.7<sub>Dy</sub>** konposatuaren CO<sub>2</sub> adsortzioaren bero isosterikoa (2.24.Irudia) altu samarrak direla kontsidera daiteke (aurrerago ikusi). Ildo horretan, **2.7<sub>Dy</sub>** konposatuak adsortzio-ahalmen txikia duela eta materiala CO<sub>2</sub> biltegitzeko aplikaziorako baztertua izan da. Dena den, adsortzio-bero handia duenez, material hori berotegi-efektuko gas hori bereizteko eta arazteko teknologietarako egokiagoa da.[138–141]



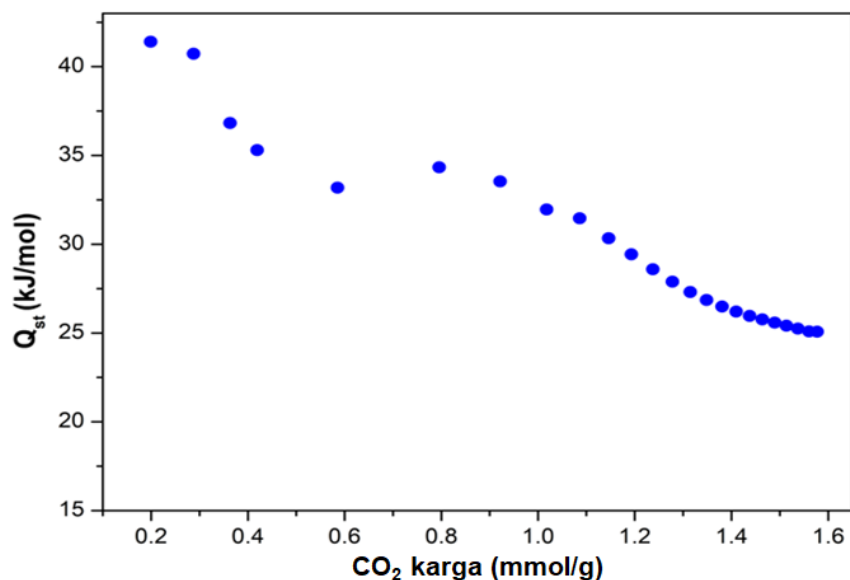
**2.23.Irudia 2.7<sub>by</sub>** konposatuaren CO<sub>2</sub> adsortzio isotermak. 273 K-etan (gorria) eta 298 K-etan (urdina).

Adsortzioko bero isosterikoa ( $Q_{st}$ ) 273 eta 298 K-ko adsortzio-isotermetatik abiatuta kalkulatu zen, Clausius-Clapeyron ekuazioaren arabera adsorbatzailearen eta adsorbatoaren arteko elkarrekintza indarra ebaluatzeko (2.11.Ekuazioa).[142]

$$Q_{st} = -R [\Delta(\ln P)/\Delta(T^{-1})]_N$$

#### 2.11.Ekuazioa

Non  $Q_{st}$ ,  $R$ ,  $P$ ,  $T$  eta  $N$  adsortzizko bero isosterikoa, gas idealetarako konstantea, presioa, tenperatura eta adsorbatutako CO<sub>2</sub> kantitatea diren, hurrenez hurren. Adsortzio-entalpiaren ( $Q_{st}$ ) balioak molekula ostalarien eta MOFaren arteko elkarrekintzaren indarra erakusten du. Izan ere,  $Q_{st}$ -aren magnitudea lotura-indarraren funtzio bat da, adsortzio-prozesurako behar den energia-kopurua adierazten duena. Adsortzioko  $Q_{st}$  zenbat eta handiagoa izan, orduan eta handiagoa izango da adsorbatzaileak gasa adsorbatzeko duen afinitatea, CO<sub>2</sub> kasu honetan. Hala ere, erregenerazio-prozesuak energia handia beharko luke adsorbatzailea erregeneratzeko. Beraz, oreka edo balantzea behar da MOFek gas espezifiko bat hartzeko duten afinitatearen, adsortzio-entalpiaren eta materiala birsortzeko edo erregeneratzeko behar den energiaren artean.[135]



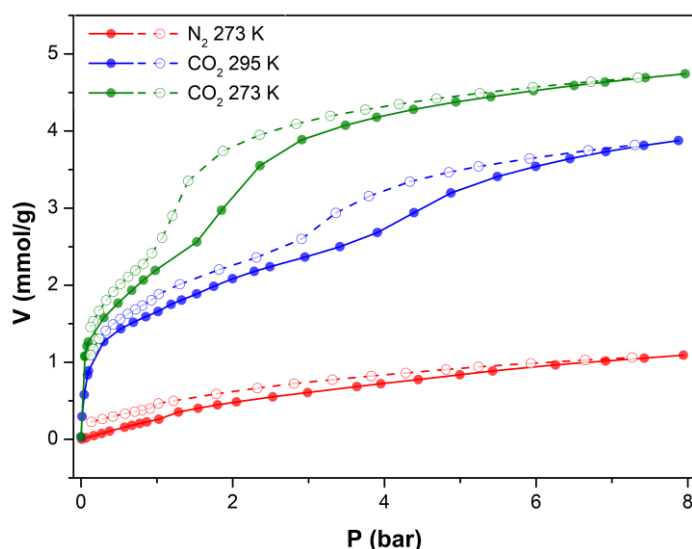
**2.24.Irudia. 2.7<sub>Dy</sub>** konposatuaren CO<sub>2</sub>-aren adsortzio bero isosterikoak (Q<sub>st</sub>).

Zerotik hurbil dagoenean, **2.7<sub>Dy</sub>** konposatuaren CO<sub>2</sub>-aren Q<sub>st</sub> 41,4 kJ/mol da. Balio hori aurreko beste lan batzuekin aldera daiteke,[57] baita izen handiko MOF batzuekin ere, hala nola Ni-MOF-74 (42 kJ/mol),[143] Zn<sub>2</sub>(ox)(atz)<sub>2</sub> (41 kJ/mol),[144] eta Pd(μ-F-pymo-N<sup>1</sup>,N<sup>3</sup>)<sub>2</sub> (40 kJ/mol).[145] Bestalde, Q<sub>st</sub>-en balioek murrizketa gradual bat erakusten dute MOF-ean adsorbatutako molekulen kargaren igoerarekin batera, errendimendu hobereko adsortzio-guneen eskuragarritasuna txikitzearekin lotuta dagoena. Hain zuzen ere, adsortzioko bero isosterikoaren profila hiru urrats nagusi erakusten ditu, eta Q<sub>st</sub> vs CO<sub>2</sub> karga kluster bakoitzeko (A2.41.Irudia) kontuan hartzen denean, koordinazioz asegabetuta dauden (*cus*) hiru guneen ondoz ondoko okupazioari egotz dakioke, MOF-a aktibatzean koordinatuta dauden disolbatzaile molekulak ezabatu ondoren eskuragarri daudenak (A2.41.Irudia).

Leku metaliko irekiak dituzten beste MOF batzuekin alderatuta (30-60 kJ/mol inguruko balioak lortzen dira horietan),[142] **2.7<sub>Dy</sub>** konposatuak bero isosteriko nahiko altua du (41,4 kJ/mol), eta horrek ere CO<sub>2</sub> eta *cus*-aren arteko interakzio zuzena iradokitzen du. Gune metaliko asegabe horiek adsorbatoarekin interakzionatzeko erabilgarri daude, baina disolbatzaileak trukatzeko prozedura gauzatu ondoren bakarrik. Informazio osagarrian deskribatzen den bezala, MeOH-rekin disolbatzaileak trukatzeko prozedurak DMF-ren molekula koordinatuak partzialki edo erabat ordezte ahalbidetu zuen, eta lagina aktibatuz ezabatu egin ziren, egiturak formula bakoitzeko hiru *cus* izatea

ahalbidetuz. Oro har, MOF sintetizatuek ioi metalikoak/klusterrak erabat koordinatutako koordinazio-esferekin edukitzeko joera izan ohi dute, koordinazio-esfera horiek disolbatzaileekin eta estekatzaile organikoekin egindako loturekin osatzen dituzte. Lotura horiek ezabatzen badira, materialen aktibazioak *cus* eskuragarriak eman ditzake, gainazalean Lewis azido gune gisa jarduten dutenak, eta gas molekula ostalariekin elkarrekintza espezifikoak egiten dutenak. *Cus*-ak izan ohi dira kargatzen diren lehen guneak, karga handiko lotune gisa balio baitezakete gas-molekulekin elkarrekintza handiak eraginez. Beraz, litekeena da disolbatzailea kendu eta materiala aktibatu ondoren, leku horiek adsorbatze prozesuan zehar adsorbatzaile/gainazal elkarrekintzak areagotzen dituzten *cus* bihurtzea, gure kasu partikularrean gertatzen den bezala.[146]

Ondoren, presio handiko  $N_2$  eta  $CO_2$  adsortzio-isotermak egin ziren. 2.25. Irudian ikus daitekeen bezala, presiorik handienean ere, 8 bar-etan, **2.7<sub>Dy</sub>** konposatuak  $N_2$ -rekiko afinitate nahiko baxua erakusten du, eta 1,10 mmol/g-ko adsortzio-ahalmena erakusten du  $CO_2$ -rekin (4,59 mmol/g eta 3,84 mmol/g, 273 K eta 298 K-etan, hurrenez hurren) alderatuz gero txikiagoa dena. Bitxia bada ere, adsortzioa ondo bereizitako bi urratsetan gertatzen da, ia karga berarekin eta adsortzio-tenperatura edozein dela ere. Portaera hori  $CO_2$ -aren berrantolaketa bati egotz dakioke, karga kritiko batean, hurrengo molekula adsorbatuei leku gehiago uzteko.



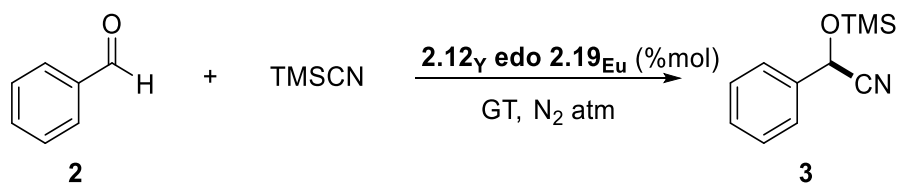
**2.25. Irudia.** Presio altuko adsortzioko isotermak,  $N_2$  273 K-etan (gorria) eta  $CO_2$  273 K-etan (berdea) eta 298 K-etan (urdina), hurrenez hurren.

### 2.7.5 Aktibitate katalitiko

Egituraren izaera porotsuak barrunbeetan molekula ostalariet zentro metalikoekin elkarrekintza ahalbidetzen du. Kontuan hartuta koordinatutako disolbatzaile molekularen antolamenduak (poroa seinalatuz) egituraren desolbatazioa eta aipatutako interakzioa laguntzen duela, zianosilazio-erreakzio katalitiko egin zen substratu karbonilikoaren multzo batean, trimetilsilil zianuroa (TMSCN) eta disolbatzaile gabeko ingurunea erabiliz. Azterketa hori egiteko, **2.12<sub>Y</sub>** eta **2.19<sub>Eu</sub>** konposatuak hautatu ziren katalizatzaile gisa,  $Y^{3+}$  eta  $Eu^{3+}$  espezieen homologoak, hurrenez hurren.

#### 2.7.5.1 Erreakzio-baldintza optimoak ezartzea

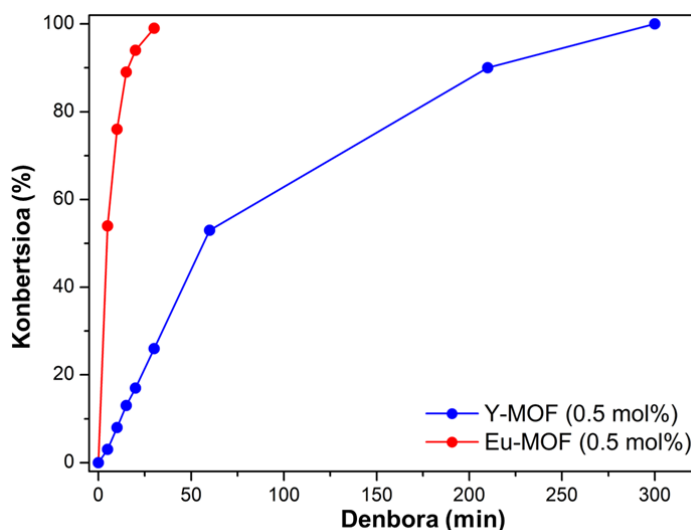
Hasteko, katalisaren baldintzak ezarri ziren. Horretarako, abiapuntuko errektibo gisa aukeratu ziren bentzaldehidoa (**2**) eta trimetilsililzianuroa (TMSCN), eta erreakzioa giro-tenperaturan eta disolbatzaile gabeko egin zen (2.2.Eskema). Erreakzio hori hautatzeko irizpidea bibliografiako adibide askotan azaltzen dela da.[105,147–150] Hasteko, katalizatzailearen papera probatu zen; horretarako, erreakzioa katalizatzaile gabeko egin zen, bentzaldehidotik TMSCN 1:2ko proportzioan. 14 orduz erreakzionarazi ondotik % 8ko konbertsioa lortu zen **3** produktuarentzat.



**2.2.Eskema.** Erreakzio-baldintzen optimizazioa.

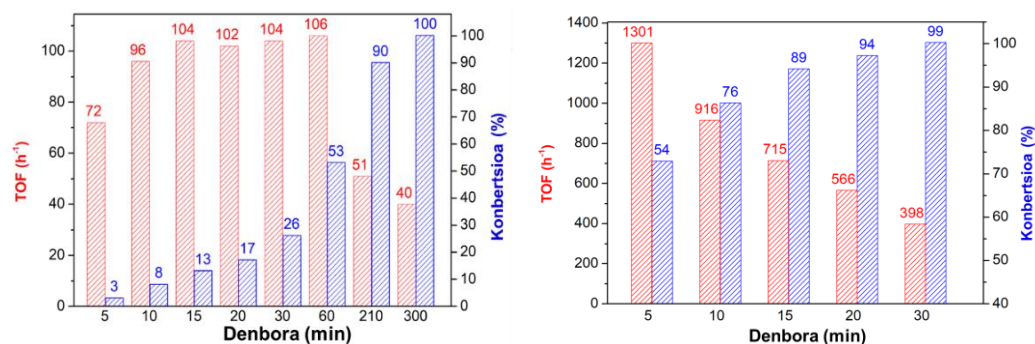
Hainbat esperimentu egin ondoren, protokolo katalitiko optimizatua finkatu zen, TMSCN kantitatea 1:1 baliokideraino murriztuz eta 0,5 mol% katalizatzaile-karga erabiliz.  $^1\text{H}$  EMN bidezko erreakzioaren monitorizazioari esker, konbertsio osoa lortzeko behar den denbora aztertu ahal izan genuen, baita katalizatzailearen kargak erreakzioa osatzeko behar den denboran duen eragina aztertu ere.

Bi MOFen portaera alderatzean, % 100eko konbertsioa lortzeko behar den denbora nabarmen aldatzen da Y-MOF-etik Eu-MOF-era. Karga katalitiko berarekin (% 0,5 mol), **2.19<sub>Eu</sub>** konposatuak konbertsio osoa 5 minututako erreakzio-denboran lortzen du, eta **2.12<sub>Y</sub>** konposatuak, aldiz, 5 ordu behar ditu.



**2.26.Irudia.** Erreakzioaren profil zinetikoa, **2.12<sub>Y</sub>** katalizatzailearen (datu gorriak) eta **2.19<sub>Eu</sub>** katalizatzailearen (datu beltzak) % 0,5 mol erabiliz, TMSCN:bentzaldehido 1:1,1 proportzioan, nitrogenoan eta giro-tenperaturan.

Katalizatzailearen ordezkate-maiztasuna (TOF, ingeleseko *turnover frequency*) konbertsioaren arabera kalkulatu zen (produktu mmol bakoitzeko katalizatzaile mmol-ak denbora unitateko, eta  $106 \text{ h}^{-1}$ -eko maximoa lortu zen erreakzio ordu batean (% 53ko konbertsioa) Y-MOFren kasuan eta  $1301 \text{ h}^{-1}$ -eko maximoa 5 minutuko erreakzioan (% 54ko bihurketa). Emaitza horiek nabarmen gainditzen dute Y-n oinarritutako MOF katalizatzaileekin argitaratutakoak, baina baita lantanidoetan oinarritutako edozein MOF-ekin argitaratutakoak ere (2.2). Harrigarria bada ere, Eu-MOF katalizatzaileek % 0,5 mol-etan europio metalikoaren % 2,5 mol erabiltzen dute, eta europioan oinarrituta deskribatutako gainerako MOF katalizatzaileen artean katalizatzaile-karga txikienetako bat da, % 5 eta % 20 molen artean egon ohi baitira. Karga % 0,1era jaisten denean, erreakzioaren 5 minutu horien ostean (% 13ko konbertsioa) lortutako TOF kopurua  $783 \text{ h}^{-1}$ -koa izan zen (2.27.Irudia).



**2.27.Irudia.** Lortutako erreakzio-konbertsioak eta TOF (h<sup>-1</sup>) balioak, erreakzio-denbora desberdinetan eta optimizatutako erreakzio-baldintzetan. Y-MOF (ezkerra) eta Eu-MOF (eskuina).

2.2.Taulan bentzaldehidoaren zianosililazio erreakzioa katalizatzen literaturan deskribatu diren lantanido MOFak biltzen dira. Prestatutako materialen eta jada deskribatutakoen errendimenduak alderatzean, nabarmendu dezakegu bai Y-ak eta bai Eu-MOFek TOF balio altuenak lortzen dituztela % 0,5 mol-eko karga katalitiko txikienarekin.



2.2.Taula. Bentzaldehidoaren zianosililazio erreakzioa egiteko literaturan deskribatu diren lantanido MOFak.

MOF	MOF %mol	Birziklagarritasuna Ziklo kopurua	Konbertsioa	Baldintzak	Ratioa[a]	TOF h <sup>-1</sup>
Eu <sub>2</sub> (MELL)(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> [b] [106]	10	5	>% 99 3 h	GT, MeCN	1:2	3.2 h <sup>-1</sup>
[Sm/Dy/Yb(3,5-DSB)(Phen)(H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O[c] [74–76]	2	4	>% 99 3 h (Sm) % 70, 3 h (Dy) % 50, 3 h (Yb)	40 °C,	1:1.5	6-79 h <sup>-1</sup>
Sm/Eu/Gd/Tb/Eu-Gd/Eu-Tb-psa[d] [104]	5	3	% 70, <2 h (Eu) % 80, <2 h (Sm) % 87, <2 h (Eu-Gd) % 74, <2 h (Tb) % 94, <2 h (Eu-Tb)	GT, DCM	1:1.5	84-112 h <sup>-1</sup>
Nd/Eu/Sm/Ho/Yb/Er-dms[e] [151]	5	3	% 85, <1 h (Nd) % 96, <1 h (Eu) % 92, <2 h (Sm) % 79, <2 h ( Ho) % 98, <2 h (Yb) % 93, <2 h (Er)	GT, DCM	1:1.5	159-234 h <sup>-1</sup>
Nd, Ho, Er, Yb-btc[f] [109]	4,5	5	>% 99, 2 h	GT, DCM	1:2	1-11 h <sup>-1</sup>
Tm(BDC) <sub>1.5</sub> (DMF)-(H <sub>2</sub> O)[g] [111]	2	[h]	% 57, 5 h	GT	1:1	[h]
La/Ce/Nd/Sm/Dy(L)(NO <sub>3</sub> )(DMF) <sub>2</sub> ·n·n(DMF)[i] [110]	3	5	% 93, 2 h (La) % 94, 2 h (Ce) % 91, 2 h (Nd) % 89, 2 h (Sm)	GT	1:4	2-16 h <sup>-1</sup>

			% 90, 2 h (Dy)			
Tb-TCA[j] [98]	2	[h]	% 78, 4 h	GT, DCM[k]	1:2.4	9.8 h <sup>-1</sup>
[Sm(L-H <sub>2</sub> )(R-L-H <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ·nH <sub>2</sub> O[l] [102]	10	[h]	% 69, 16 h	GT, DCM	1:2	0.4 h <sup>-1</sup>
[Yb <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O[m] [101]	1,4	5	>% 99, 24 h	GT	1:2	5 h <sup>-1</sup>
[Pr(L <sup>OMe</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ·2.5DMA·3H <sub>2</sub> O[n] [152]	1,9	2	% 99, 14 h	GT	1:2	3,8 h <sup>-1</sup>
[Sm(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ][Sm(H <sub>2</sub> O) <sub>7</sub> ][Co <sub>2</sub> Mo <sub>10</sub> H <sub>4</sub> O <sub>38</sub> ·6H <sub>2</sub> O[99]	2	3	% 98, 5 h	GT	1:3	9,8 h <sup>-1</sup>
[La/Ce/Nd(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> V <sub>2</sub> O <sub>26</sub> ·8H <sub>2</sub> O[100]	1	3	% 94, 5 h (La)	GT	1:3	10,4 h <sup>-1</sup>
			% 90, 5 h (Ce)			10,0 h <sup>-1</sup>
			% 96, 5 h (Nd)			13,7 h <sup>-1</sup>
Y-MOF katalizatzailea (2.12 <sub>v</sub> )[37]	0,5	7	>% 99, 5 h	GT	1:1	106 h <sup>-1</sup>
Eu-MOF katalizatzailea (2.19 <sub>Eu</sub> )	0,5	7	>% 99, 30 min	GT	1:1	1301 h <sup>-1</sup>

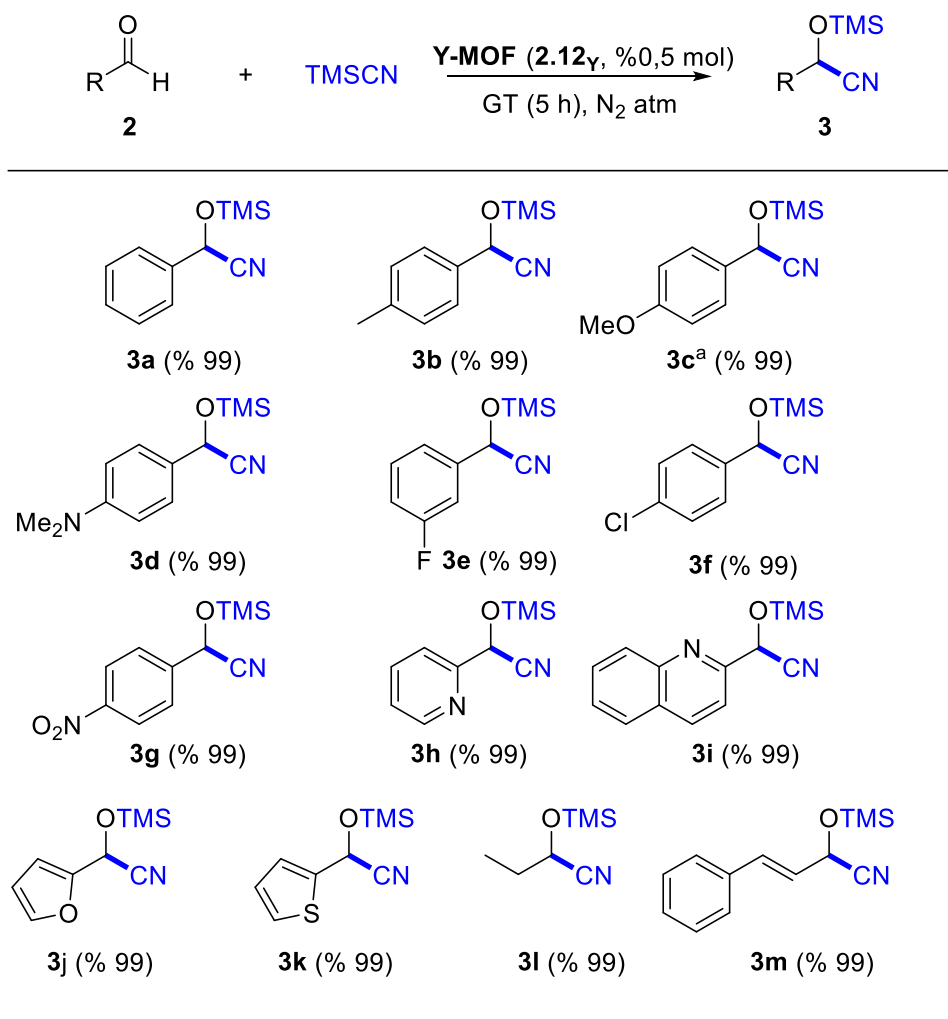
[a] **1a** bentzaldehidoaren eta TMSCNaren arteko erlazioa; [b] MELL = Acido melitikoa; [c] 3,5-DSB = 3,5-disulfobenzoatoa, Phen = 1,10-fenantrolina; [d] psa = 2-fenilsukzinatoa; [e] dms = 2,3-dimetilsukzinatoa; [f] btc = 1,3,5-benzenotrikarboxilatoa; [g] BDC = 1,4-benzenodikarboxilatoa; [h] Ez da ematen; [i] L = 5-[2-{2,4,6-trioxotetrahidropirimidin-5(2*H*)-yliden}hidrazinil]isofthalatoa; [j] TCA = trikarboxitriphenilamina; [k] Erabilitako aldehidoa 2-nitrobentzaldehidoa da. [l] L-H<sub>4</sub> = Azido 2,2'-dietoxi-1,1'-binaftalen-6,6'-bisfosfonikoa. [m] L = 4,4',4''-((2,4,6-trimetilbentzeno-1,3,5-triil)tris(metilen))tribenzoatoa; [n] L<sup>OMe</sup> = 3,3'-((2,3,6,7-tetrametoxiantrazeno-9,10-diil)bis(4,1-fenilen))diakrilatoa.

### 2.7.5.2 Konposatu karbonilikoaren zianosilazio-erreakzioa, Y-MOF eta Eu-MOF bidez katalizatua.

Erreakzio-baldintzak optimizatu ondoren (TMSCN 1,1 baliokide, katalizatzailearen % 0,5 mol, giro tenperatura), Y-MOF edo Eu-MOF katalizatzaileak erabilia hainbat motatako aldehido eta zetonekin (aromatikoak, heteroaromatikoak eta alifatikoak barne) egin zen zianosilazio-erreakzioa. Bentzaldehidoaren zianosilazioarekin lortutako emaitzak ikusita, aldehidoentzat Y-MOF aukeratu genuen, eta Eu-MOF, berriz, zetona ez hain erreaktiboetarako.

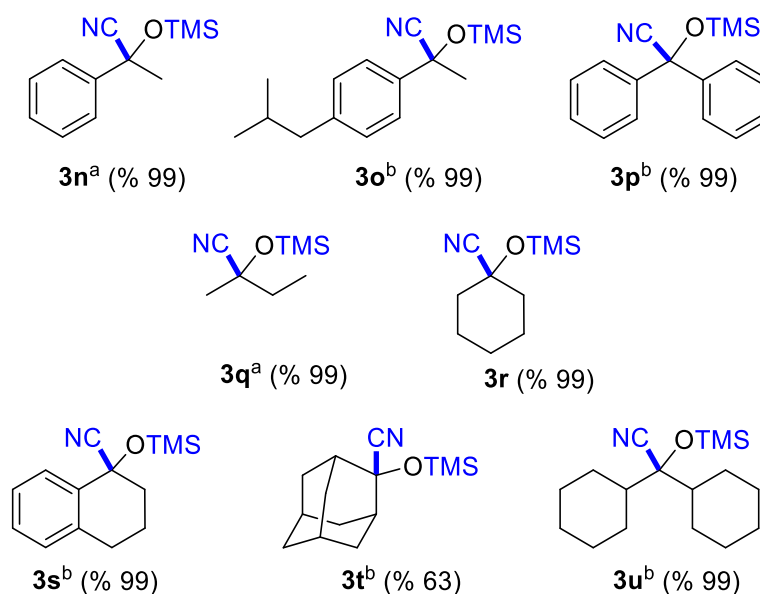
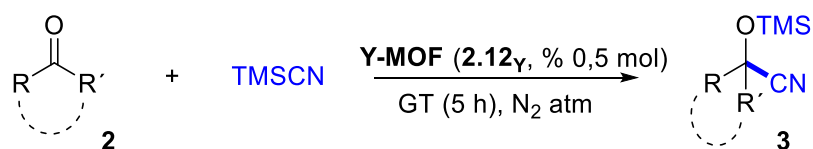
Y-MOFek katalizatutako aldehidoen zianosilazio-erreakzioaren emaitzak 2.3.Eskeman bildu dira. Erreakzioa hurrengo baldintzetan egin zen: dagokion substratu aldehidikoa (**2**) (25  $\mu$ L, 0,25 mmol, 1 baliokide), TMSCN (34  $\mu$ L, 0,275 mmol, 1,1 baliokide) eta % 0,5 mol-eko (2,3 mg) Y-MOF katalizatzaile karga erabili ziren, N<sub>2</sub> atmosferapean eta giro tenperaturan. 5 orduko erreakzioaren ondoren, nahi zen zianohidrina produktua (**3**) lortu zen, % 99tik gorako konbertsioarekin.

Emaitzek erakutsi zuten katalizatzailea aktiboa zela mota anitzeko substratuekin (2.3.Eskema). Baldintza estandarretan, 5 orduren ostean produktuak konbertsio kuantitatiboetan lortu ziren, talde elektro-emaileak (**2b-d**) zein elektro-hartzaileak (**2e**) ordezkatzailen posizio desberdinetan dituzten aldehidoak erabiliz edo sistema heteroaromatikoak erabiliz (**2f-i**). Nabarmentzekoa da (**2c**) erreakzioaren kasuan 48 ordu behar izan zirela % 100eko konbertsioa lortzeko. Talde elektro-emaileak dituzten aldehidoen moteltze-portaera hori aldez aurretik deskribatu da lantanidoen MOFetarako.[110] (**3j-k**) aldehido alifatikoen adibideak esanguratsuak dira, normalean aldehido alifatikoek eraginkortasun katalitiko txikiagoa ematen baitute aromatikoek baino, jatorriz erreaktibitate txikia dutelako. Gure kasuan, gure Y-MOF katalizatzaileak bi erreakzioak kuantitatiboki egin zituen 5 ordutan.



**2.3.Eskema.** Aldehidoen zianosililazio-erreakzioaren emaitzak. Konbertsioa parentesi artean jarri da eta letra lodiz karbono-karbono lotura berria irudikatu da. <sup>a</sup>48 orduko erreakzio-denbora.

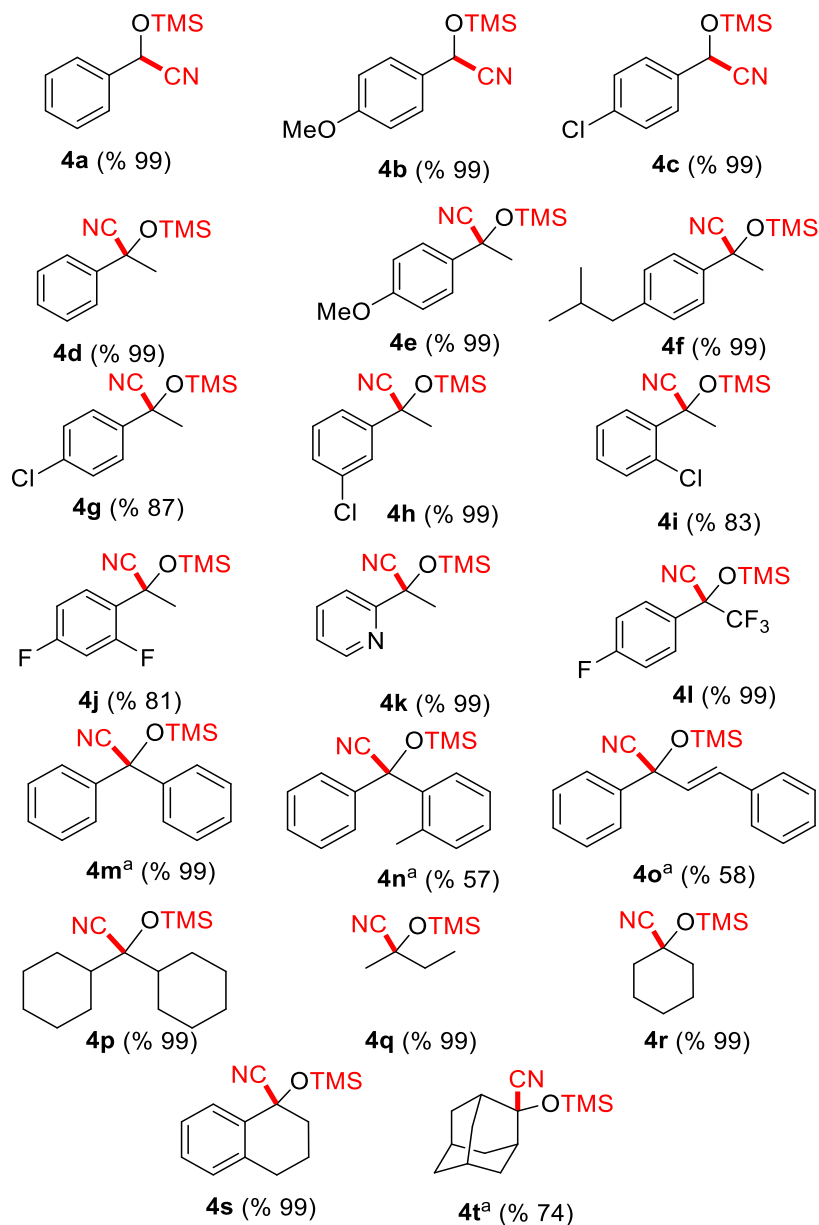
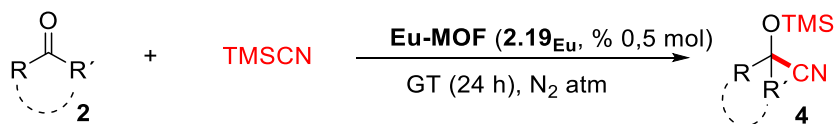
Era berean, Y-MOF zetona zianosilazio erreakzioa aurrera eramateko gai zen egiaztatu nahi genuen. Beraz, zetona ez hain erreaktiboaren erabilera aztertu genuen, eta horren ondorioz, 8 substratu ezberdinetan (**2l-s**) estereozentru kuartenarioak sortu genituen (2.4.Eskema). 24 edo 48 orduko erreakzio-denbora erabiliz, konbertsio kuantitatiboak daude zianohidrina silil-aril-alkilozko eterrentzat (**3l**, **3m**), aril-arilozko eterrentzat (**3n**) eta alkilo-alkilozko eterrentzat (**3o-3s**) (2.4.Eskema). **2p-r** bezalako zetona ziklokoak ere dagokien zianohidrinetan bilakatu ziren, nahiz eta **2r** esterikoki konplexuagoa izan konbertsioa % 63koa izan zen 48 orduko erreakzioaren ondoren.



**2.4.Eskema.** Zetonen zianosililazio-erreakzioaren emaitzak. Konbertsioa parentesi artean jarri da eta letra lodiz karbono-karbono lotura berria irudikatu da. <sup>a</sup>24 orduko erreakzio-denbora. <sup>b</sup> 48 orduko erreakzio-denbora.

Ondoren, Eu-MOF isostrukturala katalizatzaile gisa erabilia zianosililazio erreakzioa egin genuen, horretarako erreaktibo gisa 17 zetona erabili genituen. Arilo-alkilozko taldeak zituzten zetonak, zehazki. Gainera, froga gisa, zianosililazio-erreakzioa katalizatzeke Eu-MOFek duen gaitasuna egiaztatzeke hiru aldehido desberdin frogatu genituen.

Erreakzioa (2) substratu zetonikoa (0,25 mmol), TMSCN (34  $\mu\text{L}$ ; 0,275 mmol; 1,1 baliokide) eta %0,5 mol (2,5 mg) Eu-MOF katalizatzaile-karga erabiliz egin zen,  $\text{N}_2$ -ko atmosferapean eta giro-tenperaturan. 24 orduko erreakzioaren ondoren, nahi zen zianohidrina produktua (4) lortu zen. Kasu guztietan, erreakzioaren konbertsioa (2) konposatuaren arabera kalkulatu zen eta  $^1\text{H}$  EMN bidez zehaztu zen.



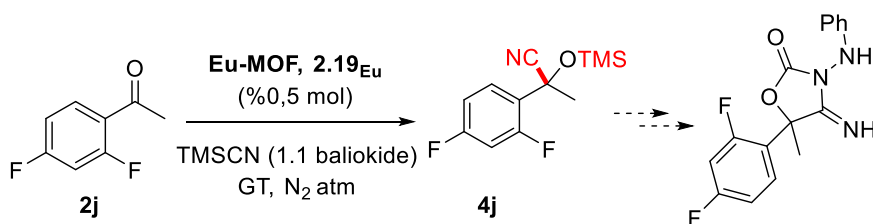
**2.5.Eskema.** Zetonen zianosilazio-erreakziotik lortutako emaitzak. Konbertsioa parentesi artean jarri da eta letra lodiz karbono-karbono lotura berria irudikatu da. <sup>a</sup>48 orduko erreakzio-denbora.

Emaitzak ikusita, azpimarratzekoa da 24 orduko erreakzio-denboran konbertsio handiak lortu zirela bai aldehido zein zetonen kasuan; soilik murrizketa txiki batekin, eraztun aromatikoak talde elektroihartzaileak zituenean, *para*- edo *orto*-posizioetan (**4g**

eta **4i-4j**). Zetona diarilikoak (**4m-4n**) ebaluatzeko 48 ordu behar izan ziren emaitza moderatuetatik onetara lortzeko, ziurrenik substratuen eragozpen esterikoengatik.  $\alpha,\beta$ -saturatu gabeko zetonen (**4o**) erabilera ere probatu zen, baina zoritxarrez % 58ko konbertsioa besterik ez zen lortu. Zetona alifatikoak erabiltzeak (**4p-4q**) konbertsio osoak eman zituen 24 orduko erreakzioaren ondoren.

Azkenik, zetona ziklikoak probatzea erabaki genuen, gutxiago erabiltzen baitira. 24 orduren ondoren, (**4r-4s**)-ren konbertsio osoa lortu zen, nahiz eta 24 ordu gehiago behar izan ziren 2-adamantanona **4t** guztiz bihurtzeko, ikuspegi esterikotik zailena.

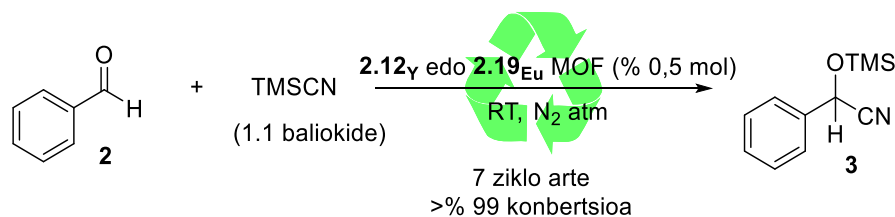
Halaber, (**2j**) aldehidoarekin erreakzioa eginez prozesua eskalatzeko aukera bilatu zen, (**4j**) produktuaren ia gramo bat eta % 98ko etekina. Zianohidrina silil eter hori interes handikoa da nekazaritzako elikagaien sektorean, 5-(2,4-difluorofenil)-4-imino-5-metil-3-(fenilamino) oxazolidina-2-ona, fungizida indartsu baten (2.6.Eskema) aitzindari oso erabilgarri gisa deskribatu baita.[153]



**2.6.Eskema.** (**4j**) zianohidrina produktuaren erabilera fungizida baten sintesirako erabiltzen dena.

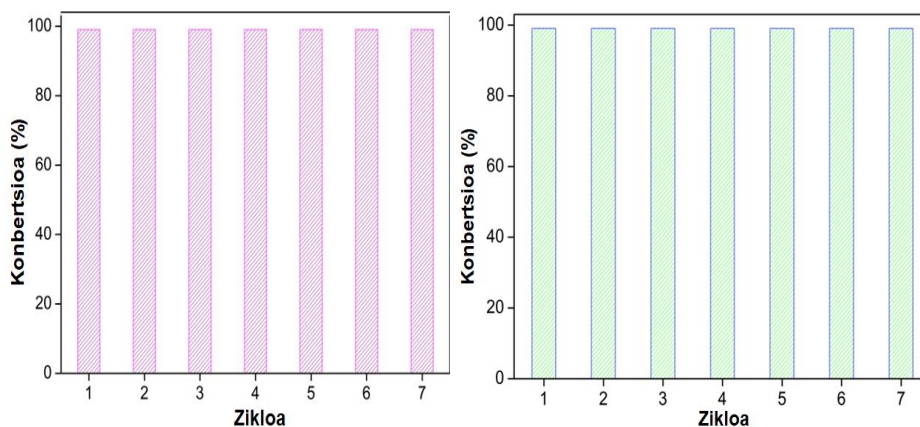
### 2.7.5.3 Katalizatzaileen birziklagarritasuna

Katalizatzaile heterogeneoa berrerabiltzea oso garrantzitsua da kimika berdearen ikuspegitik. Horregatik, birziklagarritasun-probak egin ziren bentzaldehidoarekin (**2**) eta TMSCNrekin erreakzio eredu gisa, erreakzio estandarreko baldintza optimizatueta (2.7.Eskema).



**2.7.Eskema.** 2.12 $\gamma$  eta 2.19 $\text{Eu}$  katalizatzailearen birziklagarritasun-proba.

Zehazki, harizko tapoia eta irabiatzeko iman bat zuen 1 mL-ko ontzi batean gehitu zen Y-MOF katalizatzailea edo Eu-MOF katalizatzailea (%0,5 mol, 2,3 mg eta 2,5 mg, hurrenez hurren) pisatu zen. Ondoren, zegokion konposatu karbonilikoaren (2) kantitatea gehitu zen (25  $\mu\text{L}$ , 0,25 mmol) eta jarraian, TMSCN (34  $\mu\text{L}$ , 0,275 mmol, 1,1 baliokide); giro-tenperaturan  $\text{N}_2$ -ren atmosfera geldoan erreakzioa irabiatu zen 0,5 orduz. Erreakzioa amaitu ostean, katalizatzailea zentrifugazioren bidez (3 min / 8000 rpm) erreakzioren soluziotik erraz bereizi zen, diklorometanoarekin garbitu zen (2 x 1,5 mL) eta lehortu egin zen erreakzio-baldintza berberetan berrerabili aurretik. 2.28.Irudian ikus daitekeen bezala, Y-MOF eta Eu-MOF ondoz ondoko 7 ziklotan mantentzen dira, jarduera katalitikoaren higadurarik gabe.



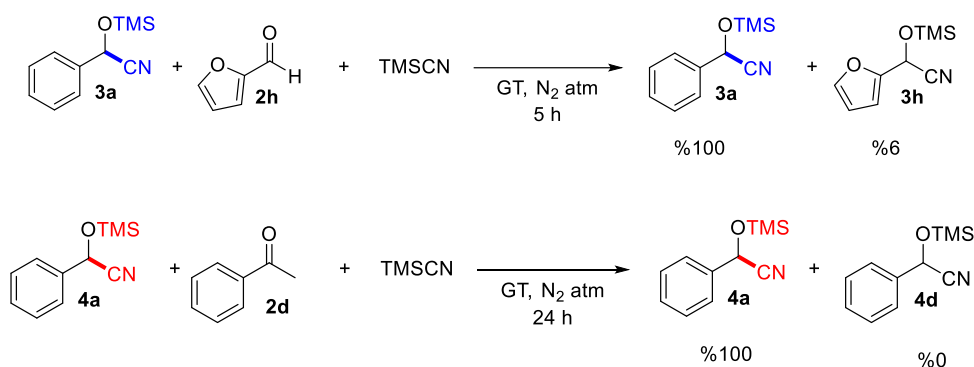
**2.28.Irudia.** Y-MOF (ezkerrean) eta Eu-MOF (eskuinean) katalizatzaileen birziklagarritasuna 7 ziklotan.

Katalizatzailea ziklo bakoitzaren ondoren hautsaren X izpien difrakzioaren bitartez karakterizatu zen, ziklo katalitikoaren aurretik neurtutako PXRD ereduarekin alderatu eta ikusi zen ez zegoela egitura-aldaketa nabarmenik. Horrela, katalizatzailearen izaera heterogeneoa frogatu zen.



## 2.7.5.4 Katalizatzaileen lixibiazioa

Katalizatzailearen galera ebaluatzeko beste proba batzuk egin ziren. Horretarako, bigarren eta zazpigarren zikloaren ondoren, erreazio-gordina zentrifugatu zen katalizatzailea berreskuratzeko, eta gainjalkina zelitazko iragazki baten bidez iragazi zen, diklorometanoarekin garbitu (2 x 0,5 mL) eta hutsean lehortu zen. Ondoren, **2h** konposatua Y-MOF erreazioaren gainjalkinari eta **2d** konposatua Eu-MOF erreazioaren gainjalkinari gehitu zitzaizkion eta erreazioa N<sub>2</sub> atmosferapean irabiatu zen giro-tenperaturan. 5 orduren ondoren <sup>1</sup>Hko EMN alikuota baten analisiak **3h** produktuaren % 6 bakarrik erakutsi zuen eta 24 orduren ondoren ez zen produkturik ikusi (**4d**), beraz, ia ez dago Y<sup>3+</sup> eta Eu<sup>3+</sup> lixibiaziorik.



**2.8.Eskema** Katalizatzailearen lixibiazio-proba, Y-MOF (goian) eta Eu-MOF (behean) bidez katalizatutako zianosilazio-erreakziorako egina.

Azkenik, transformazio globala ebaluatu genuen kimika berdearen metriketan arabera, TMSCN bidezko bentzaldehidoaren zianosilazioan optimizatutako baldintza katalitikoetan, Y-MOF edo Eu-MOF katalizatzailearen aurrean. Kalkulatutako balioak 2.3.Taulan laburbildu dira, eta esan daiteke eraldaketa globalak ingurumena errespetatzen duela eta industria kimikoak eragindako osasun- eta ingurumen-arazoak gainditzeko dituela. Gainera, nabarmendu behar da lortutako balioak aurrez lantanidoetan oinarritutako MOF-ekin aldera daitezkeela.[104,105]

**2.3.Taula.** Balio metriko berdeak (AE, MI, EME eta KE), TMSCN bidezko bentzaldehidoaren zianosilazioan Y-MOF eta Eu-MOF bidez katalizatutako erreakzioarekin lortuak.

<b>Balio Metriko Berdeak</b>	<b>Y-MOF Katalizatua</b>	<b>Eu-MOF Katalizatua</b>
Ekonomia Atomikoa (AE)	% 99,8	% 99,8
Masa Intentsitatea (MI)	1,10	1,05
Erreakzio Masaren Eraginkortasuna (EME)	% 91,4	% 95,7
Karbono Eraginkortasuna (KE)	% 96,0	% 96,8

## 2.8 Ondorioak

Azken batean, hiru dimentsioko MOF berrien familia bat aurkeztu dugu, 3-amino-4-hidroxibentzoato eta  $\text{Ln}^{3+}$  ioietan oinarrituta. Koordinazio-sare horiek beraien artean isoestrukturalak dira, eta  $P6_3/m$  talde espazial hexagonaleak kristalizatzen dute eta  $\{[\text{Ln}_5\text{L}_6(\text{OH})_3(\text{DMF})_3]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$  formula daukate. Ln-MOF horien funtzio anitzeko izaera potentziala ustiatzeko helburuarekin, haien portaera magnetiko molekularra, propietate fotoluminiszentek eta adsortzio-gaitasuna aztertu dira. Propietate magnetikoetatik hasita, konposatu horietako batek ere (**2.7<sub>Dy</sub>**, **2.9<sub>Er</sub>** eta **2.11<sub>Yb</sub>**) ez du maiztasunarekiko mendekotasunik kanpoko eremu magnetikorik gabe, magnetizazioaren tunel kuantikoaren efektua dela eta. QTM erlaxazio-prozesua ezabatzeko 1000 Oe-ko eremu estatiko bat aplikatu zenean, **2.11<sub>Yb</sub>** konposatuak bakarrik erakutsi zuen maiztasunarekiko mendekotasuna, eta hori, dakigun neurrian, eremuak eragindako SMM portaera erakusten duen Yb-n oinarritutako hiru dimentsioko lehen MOF porotsua da. QTM Tunel efektua lagin homoetalikoetan gertatzen dela ikusita, diluzio magnetikoa baliatu zen eta (kasu honetan  $\text{Y}^{3+}$ -ekin), **2.13<sub>Y-Dy</sub>**, **2.14<sub>Y-Er</sub>** eta **2.15<sub>Y-Yb</sub>** konposatuak prestatu ziren. Prozedura hori arrakastatsua izan zen azken bi konposatu horietan, izan ere,  $\chi_M''$  maximoen posizioa tenperatura altuagotara mugitu baitzen. **2.14<sub>Y-Er</sub>** eta **2.15<sub>Y-Yb</sub>** konposatuek Orbach ( $U_{\text{eff}} = 13,09 \text{ K}$  eta  $\tau_0 = 6,46 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ), bai eta QTM gehi Raman ( $\tau_{\text{QTM}} = 2,15 \cdot 10^{-2} \text{ s}$ ,  $B = 7,2 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-n}$  eta  $n = 5,87$ ) bidezko erlaxazio-mekanismoak dituzte; **2.13<sub>Y-Dy</sub>** konposatuak, berriz, ez du maximorik erakusten kanpo eremu molarraren sentikortasun magnetikoan. Emaiza horiek ioi lantanidoaren (III) dentsitate elektronikoaren formaren arabera azal daitezke, sistemak ioi prolatoei ( $\text{Er}^{3+}$  eta  $\text{Yb}^{3+}$ ) on egiten baitie, ioi oblatoei ( $\text{Dy}^{3+}$ ) baino gehiago.

Bestalde, **2.4<sub>Eu</sub>** eta **2.6<sub>Tb</sub>** konposatuek ioien emisio bereizgarriak dituzte; horien artean,  $\text{Tb}^{3+}$  ioiak  $\text{Eu}^{3+}$  ioiak baino emisio hobea eta iraunkorragoa erakusten du, estekatzaile-lantanido energiaren transferentzia eraginkorragoa delako lehenengoarentzat, kitzikatutako egoeren arteko diferentzia energetiko txikia dela eta. Beste hiru lantanido sare prestatu ziren  $\text{Y}^{3+}$ -edo  $\text{Gd}^{3+}$ -rekin nahastuta,  $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  dopin-proportzio hauekin (% mol-eko):  $\text{Y}^{3+}:\text{Tb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$  %50:45:5 (**2.16**) eta %50:40:10 (**2.17**), eta  $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ , %50:40:10 **2.18** konposatuarentzat. Konposatu hauek termometrian aplikatzeko ustiatu ziren. Bitxia bada ere, **2.17** eta **2.18** konposatuek termometro luminiszente gisa jarduten dute, eta sentikortasun maximo erlatiboa honako hau da:  $S_m$  1,202 %  $\text{K}^{-1}$   $T_m$  12 K-etan lortua eta  $S_m$  2,43 %  $\text{K}^{-1}$   $T_m$  320 K-etan, hurrenez hurren.

Konposatuen familia horrek egitura porotsuak ditu, eta egitura horiek mikrokanal estuak dituzte c ardatzean zehar. Horri esker, sintetizatutako materialen adsortzio-gaitasuna ikertu ahal izan genuen, presio baxuko eta handiko baldintzetan. **2.7<sub>Dy</sub>**, konposatuaren N<sub>2</sub> adsortzio-isotermek ez zuten inolako adsortzio-ahalmenik erakutsi, baina CO<sub>2</sub>-aren molekulak poroan zehar zabaldu ahal izan ziren, 273 K-tan (tenperatura eta presio baldintza estandarretan) CO<sub>2</sub> adsorbatua 44,6 cm<sup>3</sup>/g-ko (2,1 mmol/g) bilketa erakutsiz, eta 298 K-etan 35,1 cm<sup>3</sup>/g-ko bolumena (1,6 mmol/g). Leku metaliko irekiak dituzten beste MOF batzuekin alderatuta, **2.7<sub>Dy</sub>**k bero isosteriko nahiko altua du (41,4 kJ/mol), eta horrek CO<sub>2</sub> eta sarean dauden hiru *cus* zentroetako lehenaren arteko elkarreragin handia egotea dakar. Egitura gasarekin kargatzean, interakzioa gutxituz doa pixkanaka, profilean beste bi urrats erakutsiz, eta hori guztiz bat dator kluster pentanuklearraren gainerako bi *cus*-en eta CO<sub>2</sub>-aren koordinazioarekin.

Azkenik, izaera porotsuagatik eta kanpoko molekulek MOFen metalezko klusterretara duten eskuragarritasunarengatik, itrioan (**2.12<sub>Y</sub>**) eta europioan (**2.19<sub>Eu</sub>**) oinarritutako bi sistema analagoak katalizatzaile gisa erabili ziren aldehido eta zetona anitzekin egindako zianosilazio erreakzioan. Prozedura honi esker, konposatu organiko lurrunkorren transformazioa saihestu da (VOC = konposatu organiko lurrunkorrak) eta azken produktua, zianohidrina, baldintza berdeetan (disolbatzailerik gabe eta giro-tenperaturan) eraldatzea lortu da. Garrantzitsua da azpimarratzea **2.12<sub>Yn</sub>** egindako aurretiaz egindako probek erakutsi zutela konposatu hori katalizatzaile heterogeneo gisa erabili zitekeela hainbat aldehidoren zianosilazio-erreakzioan, Lewisen azido gisa lan eginez disolbatzailearen deskoordinazioaren ondoren. Beraz, konposatuen familia hori lortzeko prozedura sintetikoa aldatuz estrategia bat diseinatu genuen, eta disolbatzaileen hasierako nahasketan uraren proportzioa handitzea erabaki genuen. Kontuan hartuz, uraren proportzioa zenbat eta handiagoa izan, orduan eta errazagoa izango zela hain hegazkorra ez den disolbatzailearen koordinazioa, eta, beraz, errazagoa izango zela metalezko zentroan postu huts bat uztea, honela Lewisen katalizatzaile azido gisa lana eginez. Baldintza horietan, Eu-MOF lortu genuen, DMFren ordeztur-molekula bat duen **2.19<sub>Eu</sub>** konposatua, **2.12<sub>Y</sub>** konposatua bezala. Ondoren, aldehidoen eta zetonen zianosilazio-erreakzioan probatu genuen, eta gaitasun handia erakutsi zuen zetona ez hain erreaktiboaren zianosilazio-erreakzioa modu heterogeneoan katalizatzeke, gure ikuspegiaren eraginkortasuna erakutsiz.

Eu-MOFek katalizatzaile heterogeneoak zenbait zetonen TMSCN bidezko zianosilazioan aktiboa zela erakutsi zuen. Orain arte jakinarazi diren lantanidoetan

oinarritutako katalizatzaileen artean, **2.19<sub>Eu</sub>**k jarduera handienetako bat erakutsi zuen, 1301 h<sup>-1</sup>eko TOF balioarekin, eta gutxienez zazpi ziklotan zehar birziklatzeko aukera ikaragarriarekin, egituran inolako aldaketarik gabe eta galerarik gabe.

Horiek horrela, ingurumen-baldintza jasagarrietan substratu karbonilikoan zianosilazio-erreakzioan **2.12<sub>Y</sub>** eta **2.19<sub>Eu</sub>** MOFek katalizatzaile heterogeneo gisa erakutsitako gaitasuna ikusita, etorkizunera begira bi materialen propietateen sinergiatik eratorritako jarduera katalitiko hobetua luken Y-Eu MOF **2.20<sub>Y-Eu</sub>** material heterobimetalikoa sintetizatzeke aukera planteatzen dugu.

----- 3. ATALA -----

## **2.9 Sarrera: Hiru dimentsioko Tb<sup>3+</sup> MOF baten prozesamendua teknika errazak eta errentagarriak erabilia. Eraldatutako materialaren emisio-ahalmena eta jatorrizko MOFaren ur adsortzioa eta protoi eroankortasuna.**

MOFak nahiko material berriak dira, gaur egun merkatura iristen ari direnak. Yaghiren taldeak laurogeita hamarreko hamarkadan deskribatu zuen MOF-5 hiru dimentsioko lehen adibide porotsuaz geroztik,[154] MOF ugari deskribatu dira azken urteotan, hainbat eremutan aplikazioa aurkitu dutenak.[98,155–158] Hala ere, material horiek industrian aplikatzeko, hainbat oztopo tekniko gainditu behar dira.[159] Besteak beste, honako hauek aipa daitezke: eskala handiko eskuragarritasuna (erreaktiboan araberakoa ez ezik, prozesu osoaren ekoizpen-kostuen araberakoa ere bada), MOFen propietate fisikoak mantentzea eskala handian fabrikatzen direnean, formulazioaren garrantzia MOFen propietate fisikoak aplikazio jakin baterako doitzeko, eta, horrez gain, azken materialaren errendimendua funtzionamendu-baldintza industrial errealistetan, hala nola hezetasuna, presioa edo tenperatura.[160]

Izan ere, MOFen prozedura sintetikoek hauts solte oso disolbaezinak eta dentsitate txikikoak ematen dituzte azken produktu gisa, askotan maneiatzen zailak direnak eta industrian gailuetan sartzeko problematikoak izan daitezkeenak, erraz askatu eta hodiak kutsa baititzakete.[161] Horrenbestez, MOFak moldatzea nahitaezkoa da benetako aplikazio industrialetan erabiltzeko. Oro har, prozesatze edo moldatze teknikaren hautaketa prozedura sintetikoaren eta MOF materialaren propietate testuralaren araberakoa da.[161,162]

Funtsean, abantaila gisa, MOF prozesatu ondoren, azken produktuaren indar mekanikoa eta erresistentzia hobetzea espero da, prozesatu gabeko materialarekin alderatuz gero. Gainera, moldekatzeak errentagarria izan behar du.[162] Aplikazio espezifikoetarako MOFen moldatzea oraindik hasierako fasean dagoen arren, oraindik ahalegin handiak egin behar dira prozesu horren azterketa arrazionalan, benetako aplikazio komertziala lortu ahal izateko.[161]

Monolitoak, perlak eta pikorrak prozesatutako material egoki gisa aurkezten dira, dentsitatea handitu eta alferrik galtutako espazioa gutxitzen baitute.[162] Berriki aipatutako material eraldatuen artean, pikorrak prestatzea da presio bidez MOFen dentsitatea handitzeko metodarik ohikoena. Hala ere, prozesu horrek hainbat

desabantaila ditu, hala nola gehiegizko presio batek MOF-aren egitura apurtu dezakeela eta egonkortasun mekanikoa murriztu dezakeela, baita aglutinatzaileen erabilerak (normalean kohesioa hobetzeko gehitzen direnak) hauts porotsua diluitu eta poroen blokeoa eragin dezakeela ere.[161]

Kanpoko presiorik gabe materialak eraldatzeko beste ikuspegi interesgarri bat MOFak mintz polimeriko batean bihurtzea izan daiteke, matrize mistoko mintzak (MMM) sortzeko.[163] Estrategia hau erakargarria da industriaren ikuspuntutik, mintzen ekoizpen-kostua txikia delako eta propietate mekaniko nahiko altuak dituztelako, hala nola malgutasuna, leuntasuna eta egonkortasun termikoa eta kimikoa.[163–165]

Ikuspuntu praktikoa batetik, prozesaketa ostean, material konformatuek, egituraren sendotasunari eusteaz gain, egonkor izan behar dute hezetasun, tenperatura edo presio aplikazio-baldintzetan;[162] beraz, aldagai horien aurrean eraldatutako materialean egindako entseguek garrantzi handia hartzen dute aplikazio industrialean behar bezala jarduteko.

Azken urteetan protoien eroankortasunaren alorrean erabiltzeko MOF-en ikerketa nabarmen hazten ari da. Izan ere, jakina da egoera solidoko elektrolitoetan erabili daitezkeela material horiek.[166] MOF-ekiko interesa bereziki dauzkaten propietateengatik da. Gainazal azalera handian, elkargarritasun handiko barrunbe ordenatuak dituzte eta poroetan protoi emaileak zein kanpo molekula sar daitezke eroankortasuna maila molekularrean kontrolatzen lagunduko dutenak.[166]

MOF batean protoien eroankortasuna bi bide motek sor dezakete. "*Garraiatzaile-mekanismoa*" deiturikoan, protoien hedapena ibilgailu gisa jarduten duten ur-molekulei esker gertatzen da, eta "*Grothius mekanismoan*" eroankortasuna ez dago nahitaez uraren garraioaren mende; aitzitik, protoien mugimendua ondoko ur-molekulen artean egindako hidrogeno-loturen bidez gertatzen da. Azken kasu horretan, gutxieneko hezetasun erlatibo bat behar da ur-molekulek hidrogenozko lotura bide bat sor dezaten, protoiak bertatik bideratzeko. Gidatzeko mekanismoaren barruan, MOF-aren izaera oso garrantzitsua da, eta funtsezko zeregina du. Horrela, MOF hidrofilikoei urarekiko afinitate handia erakusten dute eta ur kantitate handia xurgatzeko gai dira, baita hezetasun baxuko baldintzetan ere.[167] Gainera, protoi azidoak edo metalekin koordinatutako ur-molekulak egoteak poroaren barruan hidrogeno-loturak sortzea errazten du, protoien eroanbidea sustatuz.[168]

Esan bezala, protoiak eroateko prozesua zuzenean lotuta dago MOF-ak ura adsorbatzeko duen ahalmenarekin. Ura adsorbatzeko mekanismoen artean, hiru mota daude: lurrin-adsortzioa metalezko klusterrean (kimisortzioa), adsortzioa geruzetan (prozesu hau itzulgarria da eta fisisortzioarekin lotuta dago) eta kondentsazio kapilarra (prozesu hau itzulgarria da).[168]. Kanda *et al.*-ek 1979an[169] argitaratutako protoiak gidatzeko gai den kobreak oinarritutako bi dimentsiotako koordinazio-polimerotik, zenbait adibide argitaratu dira, nahiz eta erronka ur-kantitate handiak, hezetasun erlatiboaren maila estu baten barruan. modu itzulgarrian xurgatzeko gai izango diren MOF-ak diseinatzea izan.[166]

Hori guztia kontuan hartuta, lan honetan **2.6<sub>Tb</sub>** konposatuari ( $\{[Tb_5L_6(OH)_3(DMF)_3] \cdot 5H_2O\}_n$  formula duena) pikor eta mintz forma emateko erabilerrazak diren teknikak proposatu ditugu, eta materialaren jokabidea aztertu dugu temperatura- eta hezetasun-baldintzapean, industria erabilgarri izateko baldintza posibleak simulatzeko. Gainera, hasierako froga gisa, **2.6<sub>Tb</sub>** konposatu luminiszentea PMMA, polimetil metakrilatoa, mintz batean txertatu genuen, matrize mistoko mintzaren propietate fotoluminiszenteak ikertzeko, gutxi gorabehera Dechnik *et al.*-ek egindako lanaren ildoan, zeinak MOF luminiszentearen lehen matrize mistoa deskribatu zuten.[170] Bestalde, **2.6<sub>Tb</sub>** konposatuaren ura adsorbatzeko gaitasuna eta egituraren egonkortasunak eraginda, xehetasunez aztertu zen **2.6<sub>Tb</sub>** protoien eroankortasuna.



## 2.10 Materialak eta metodoak

### 2.10.1 Konposatuaren sintesia

$\{[\text{Tb}_5\text{L}_6(\text{OH})_3(\text{DMF})_3]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ , (2.6<sub>Tb</sub>) konposatuaren monokristalaren sintesi-prozedura

2.7.1 atalean deskribatu dira monokristala lortzeko eta eskalatzeko sintesi-prozedurak.

### 2.10.2 MOF prozesaketa-teknikak

#### 2.10.2.1 Mintzaren prestakuntza eta karakterizazioa

Mintzetan 2.6<sub>Tb</sub> integratzeko, bi matrize polimeriko hautatu dira: polisulfona (PSF) eta polimetilmetakrilatoa (PMMA).

Bi matrizeetan mintzak prestatzeko baldintzak optimizatu dira, MOF-aren eta polimeroaren arteko proportzio desberdinak erabiliz, egonkortasun mekanikoa eta mintzaren estalduraren homogeneotasuna orekatuta dituen material bat lortzeko; izan ere, polimeroarekiko MOF-aren gehiegizko proportzioek egonkortasun mekanikoa murrizten dute eta mintzak hauskorragoak izatea eragiten dute; eta, gainera, proportzio baxuek, materialaren bidez estali gabeko zonak sortzen dituzte. Beraz, garrantzi handikoa da oreka bat propietate onenak dituen material bat lortzeko.

Hori dela eta, hainbat proba egin ondoren, mintzaren baldintza optimoak ezarri ziren 75 mg MOF 400 mg polimerotan. Horrela, prozesatutako materialaren egonkortasun mekanikoa eta homogeneotasuna alderatu ahal izan ziren, bi matrize polimerikoetan proportzio sintetiko bera erabili baitzen. Mintzaren sintesia prozedura honen arabera egin zen:

400 mg PSF pisatu eta 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erabiliz disolbatu zen. Disoluzio dentso horri, 2.6<sub>Tb</sub> konposatuaren 75 mg gehitu zitzaizkion eta 30 minutuz irabiatzen utzi zen. Ondoren, geratzen zen soluzio likatsua beirazko Petri plaka batean jarri zen, eta ingurumen-baldintzetan irabiatu gabe utzi zen, disolbatzailea erabat lurrundu arte. PMMA-ren kasuan, disolbatzaile bolumen bera erabili zen, eta horri, lehenik, 400 mg polimetil metakrilato gehitu zitzaizkion, eta disolbatu ostean, 2.6<sub>Tb</sub> konposatuaren 75 mg

gehitu zitzaizkion, eta suspentsioa 30 minutuz irabiatzen utzi zen. Jarraian, PSF mintzak prestatzeko deskribatu zen prozedura jarraitu zen.

MOF-a mintz polimerikoan sartu izana egiaztatu ahal izan zen hautsezko X izpien difrakzioaren eta SEM/EDS analisiaren bidez. Gainera, inkorporazioa berehala ikus daiteke begi hutsez, PMMA eta PSF puruak gardenak baitira, eta MOF duten mintzak, aldiz, marroi ilunak dira (Ikus A2.46. Irudia). Era berean, gainazalaren SEM/EDS mapeoek eta zeharkako sekzioaren analisisiek **2.6<sub>Tb</sub>** mintz polimeriko osoan uniformeki kokatua zegoela baieztatzea ahalbidetu zuten (A2.20 Irudia).

### 2.10.2.2 Pikorrak prestatu eta karakterizatzea

Xiringa bat baliatu zen estrusio aparatu gisa materiala konprimatu eta pikorrak prestatzeko. Agente aglutinatzaile gisa ura erabili. Prozedurari dagokionez, **2.6<sub>Tb</sub>** konposatuaren 100 mg pisatu ziren eta 100  $\mu$ L ur gehitu zen pasta moldakorra osatzeko. Ondoren, pasta xiringa batera pasa eta konprimatu egin zen. Kanpoko bero-iturri baten laguntzarekin, agente aglutinatzailea kendu eta azken material pikortatua lortu. Erresistentzia hobetzeko asmoz, pikor batzuk polimeroz estali ziren, kasu honetan, polisulfona erabili zen horretarako. Polimeroa estaltzeko, pikorra 2 s-z murgildu zen polimeroaren  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -zko soluzio prestatu batean, 300 mg polisulfona zituena. Diklorometanoa lurrundu ondoren, estaldura lehortu egin zen eta pikorrak azken erresistentzia lortu zuen.

## 2.11 Emaitzak eta eztabaida

### 2.11.1 Egituraren karakterizazioa

Egitura kristalinoaren eztabaida Dy<sup>3+</sup> egitura isostrukturelean oinarrituta egin da 2.7.1 egituraren karakterizazioaren atalean.

### 2.11.2 Pikorren eta mintzen prozesaketa

MOFak gailuetan sartzeko, solteko materialaren forma funtsezkoa da,[162] ildo honetan, prozesaketa teknikak ikertzeko helburuarekin **2.6<sub>Tb</sub>** konposatua pikor eta mintzetan eraldatu da.[171]

**2.6<sub>Tb</sub>** konposatua pikor eta mintz bihurtu ondoren, prozesatutako azken material horien egonkortasuna egiaztatu zen, hezetasun- eta tenperatura-zikloen aurrean. Horretarako, materialak 72 orduz jarri ziren K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> soluzio saturatu bat zuen lehorgailu batean. Soluzio horrek % 98ko hezetasun erlatiboa (HE) simulatzen zuen giroan.[172] Ondoren, materialak PXRD bidez karakterizatu ziren.

#### 3.11.2.1 Hezetasunarekiko egonkortasuna

PXRDren emaitzek (A2.47.Irudia) erakusten dute **2.6<sub>Tb</sub>** konposatua egonkorra dela eta egiturari eusten diola pikor edo mintz bihurtu eta 72 orduz % 98ko hezetasun erlatibopean egon ondoren. Materiala urarekin kontaktu zuzenean jartzen denean beste kristal-fase batean bilakatzen den arren, hezetasunarekiko esposizio luzeak ez du materialaren eraldaketa eragiten eta egonkor mantentzen da. Polimeroaren izaera amorfoa dela eta, **2.6<sub>Tb</sub>** konposatuaren difrakzio nagusiak soilik ikusi daitezke polisulfonan (PSF) material amorfoaren mintzaren difraktogramaren gainetik.

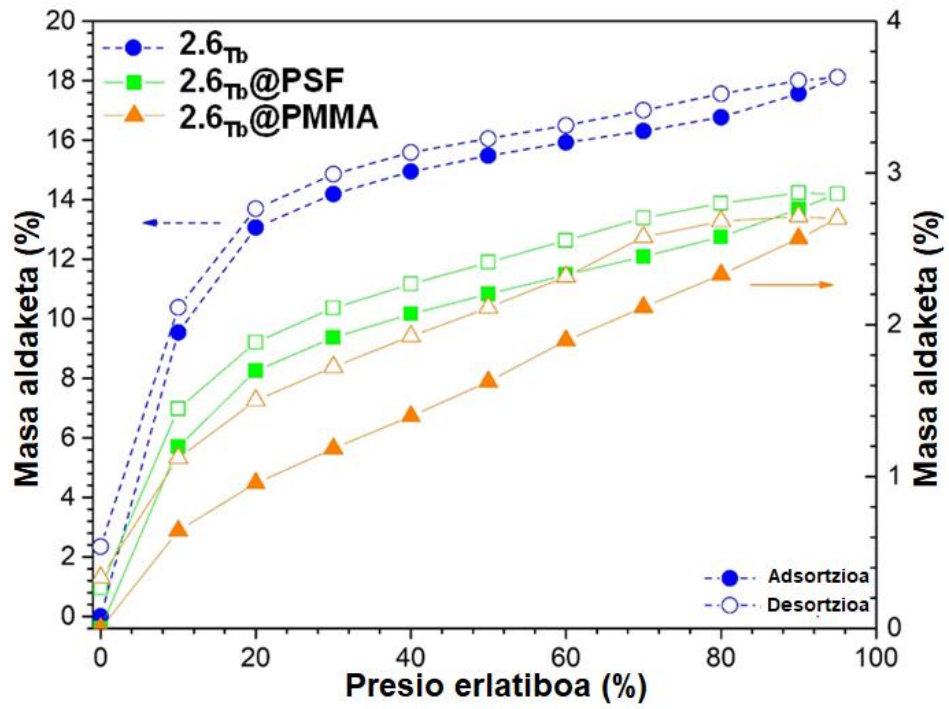
### 2.11.3 Ura adsorbatzek gaitasuna

**2.6<sub>Tb</sub>** konposatuaren eta mintzen ur-lurrun adsortzio grabimetrikoaren neurketa zinetikoak *Dynamic Vapor Sorption* (DVS) sistema erabiliz egin zen, 25 °C-tan eta hezetasun erlatiboaren tarte handi batean (% 0-98 HE) (2.29.Irudia). **2.6<sub>Tb</sub>** konposatuaren I motako isoterma forma du (IUPAC-ek proposatutako sailkapenaren arabera) eta forma hori MOF-ak bezalako material mikroporosoetan nahiko ohikoa da.

Halere, HE-ren % 80tik gorako balioetan II motako isoterma gisa har daiteke. **2.6<sub>Tb</sub>** konposatuaren masaren igoera nahiko esanguratsua dela nabarmendu daiteke (% 18ko igoera dauka  $P/P_0 = \% 95$  presio erlatiboan). Gainera, histeresi txiki bat dago adsortzio eta desortzioaren artean, non presio baxuen eremura zabaltzen den, eta MOF-aren sarearen barnealdean ur molekulak atxikitu direla baieztatzen duen.

**2.6<sub>Tb</sub>@PSF** mintzaren isotermak **2.6<sub>Tb</sub>**-aren antzeko forma erakusten du, eta, aldi berean, oso desberdina da PSF puruan behatutako III motarekin alderatuta.[173] Beraz, mintzean masa globalaren aldaketa funtsean **2.6<sub>Tb</sub>** konposatuak zehazten duela iradokitzen du. Espero bezala, **2.6<sub>Tb</sub>@PSF**-k **2.6<sub>Tb</sub>**-ak baino askoz ur gutxiago adsorbatzen du, eta gehienez ere mintzaren pisua % 2,86 handitzen da  $P/P_0 = \% 95$  denean. PSF mintz hutsak literaturan erakutsi du ura adsorbatzean bere pisuaren halako % 0,8 inguru handitzen duela  $P/P_0 = \% 95$  denean,[173] gutxi gorabehera balioetsi daiteke PSF-ean **2.6<sub>Tb</sub>**-ren pisu portzentajea % 12koa dela, eta hori bat dator jatorrizko konposizioarekin.

**2.6<sub>Tb</sub>@PMMA** mintza **2.6<sub>Tb</sub>@PSF**-arekin alderatuz gero antzeko ur-adsortzioa erakusten du (% 2,70 pisan  $P/P_0 = \%95$  denean) baina hezetasun erlatibo txikitan isotermaren formak erakusten du adsortzioa gertatzeko eskuragarri dauden mikroporoak urriagoak direla. Gertaera hori PMMA-k urarekiko duen afinitate urriaren bitartez azal daiteke (% 0,06 pisu inguru adsorbatzen du  $P/P_0 = \% 95$  denean [174]).



2.29.Irudia. 2.6<sub>Tb</sub> konposatuaren, eta 2.6<sub>Tb</sub>@PSF eta 2.6<sub>Tb</sub>@PMMA mintzen ur-adsortzio (sinbolo hutsak) eta desortzio (sinbolo hutsak) isoterma kurbak.

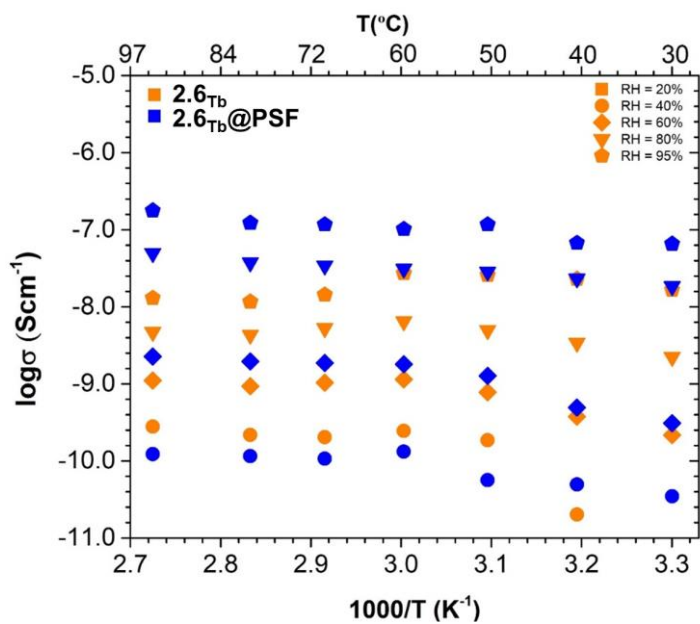
#### 2.11.4 Eroankortasun ionikoa

**2.6<sub>Tb</sub>** konposatuak erakutsi duen uraren xurgapen nahiko handiagatik materialaren protoien eroankortasuna probatzea erabaki genuen. Eroankortasun neurketak **2.6<sub>Tb</sub>** laginarekin prestatutako pikorrean egin ziren eta egindako eroankortasun-neurketak, hezetasun erlatibo (HE) bakoitzeko tenperatura igoerarekin (1. zikloa) eta hoztearen (2. zikloa) irudikatu ziren.

2.30.Irudian **2.6<sub>Tb</sub>** konposatuaren eta **2.6<sub>Tb</sub>@PSF** mintzaren eroankortasun ionikoaren Arrheniusen grafikoak aurkezten dira, tenperatura (40-94 °C) eta hezetasun erlatibo (%20-95) aldakorrean neurtuta. **2.6<sub>Tb</sub>@PMMA** mintzaren eroankortasun ionikoaren emaitzak ez dira 2.30.Irudian erakusten; izan ere, lagin horren erresistentzia elektrikoa 10 MΩ baino handiagoa zen, eta, beraz, ezin zen neurtu.

2.30.Irudian adierazitako datuen arabera, materialen eroankortasun ionikoa tenperaturarekin eta hezetasun erlatiboarekin handitu zen. **2.6<sub>Tb</sub>** konposatuarentzat, tenperatura 60 °C baino handiagoa eta HE ≥ %40 zenean eroankortasuna murriztu egiten zen eta neurtutako eroankortasun ioniko maximoa  $3,2 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$  izan zen 60 °C-tan % 95 HE-an.

DVSaren datuetatik abiatuta, eroankortasun balio handiagoak espero daitezke, eta hori honela azal daiteke: i) eroankortasun ionikoaren neurketen zehar MOFaren egituraren nolabaiteko degradazioa, ii) materialarekin pikorrak prestatzean eskuragarri dagoen gainazal-eremua. PSF mintzari **2.6<sub>Tb</sub>** konposatua gehitzean, konposatuaren eroankortasuna jaitsi egiten da, jatorrizko PSF mintzarekin alderatuta ( $2,50 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ , giro-tenperaturan eta desionizatutako urarekin orekatuta 24 orduz),[175] bestalde, PSF-ak MOF-aren egonkortasuna handitzen duela dirudi, tenperaturarekin eroankortasuna ez baita murrizten.

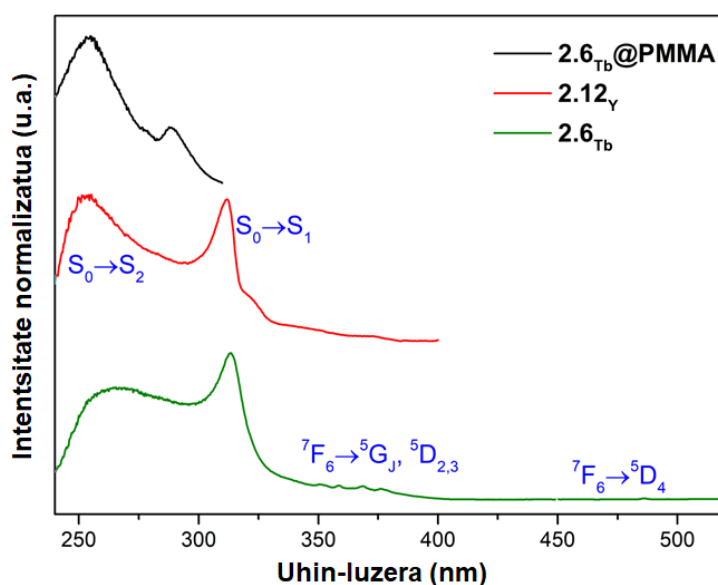


**2.30.Irudia.**  $2.6_{Tb}$  konposatuaren eta  $2.6_{Tb}@PSF$  mintzaren ioi eroankortasunaren Arrhenius grafikak, HE eta temperatura aldakorretan neurtuak.

### 2.11.5 Propietate fotolumineszenteak

Lantanidoetan zentratutako MOFen propietate fotolumineszenteek emisioa UV-VIS NIR espektro tartean dute; horregatik, aplikazio ugari eta oparoak dituzte lantanido-ioien seinale estuetatik eratorriak. Horrela, PMMA n finkatutako  $Tb^{3+}$  MOF-aren propietate fotolumineszenteak aztertzea erabaki genuen,[176] baita dispositiboetan material lumineszenteen inplementaziorako hurbilketan lan egiteko ere. Horretarako, kontu handiz aukeratu genuen PMMA mintz polimeriko gisa,  $Tb$ -MOF eta matrize polimerikoaren berezko emisioen artean elkarrekintzarik egon ez dadin.

**2.6<sub>Tb</sub>@PMMA** konposatuaren eszitazio-espektroa 12 K-ra egin zen, eta bi UV banda handi ditu, 240 nm-tik 310 nm artekoak direnak gutxi gorabehera, eta maximoak 254 eta 288 nm-tan azaltzen dira. Espektro horren patroiak berriki jakinarazi den  $Y^{3+}$  eta  $Tb^{3+}$  oinarritutako MOF isoestrukturalen eszitazio-espektroen antz handia du.[176] Kasu guztietan, estekatzailearen eszitazio-lerroak dira nagusi eszitazioan, estekatzailetik  $Tb^{3+}$ -rako energia-transferentzia eraginkorra erakutsiz.



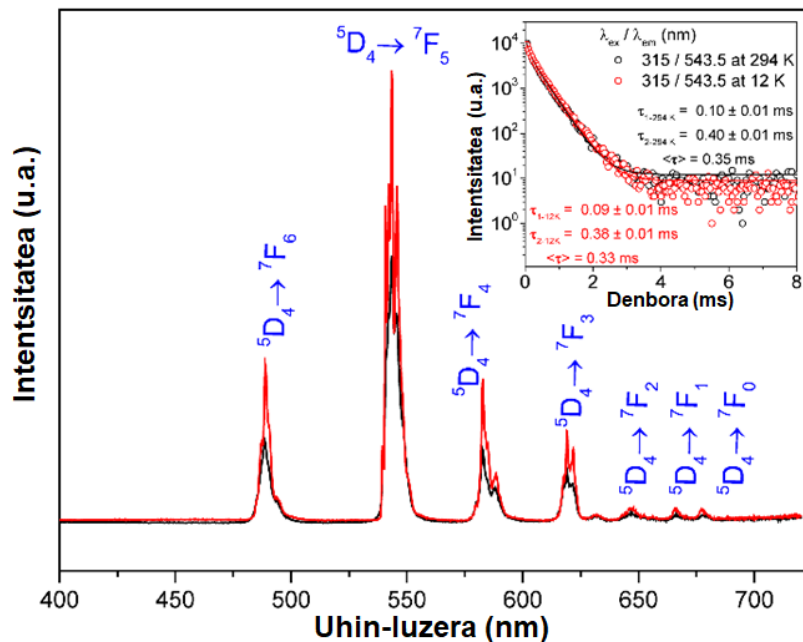
**2.31.Irudia.** 12 K-tan neurtutako eszitazio espektroak, **2.6<sub>Tb</sub>@PMMA** (beltza;  $\lambda_{\text{Esz.}} = 320$  nm), isoestrukturala den **2.12<sub>Y</sub>** (gorria;  $\lambda_{\text{Esz.}} = 410$  nm), eta **2.6<sub>Tb</sub>** purua  $Tb^{3+}$  MOF (berdea;  $\lambda_{\text{Esz.}} = 544$  nm).

Bestalde, mintza 315 nm-tan kitzikatzen denean eszitazioaren MOF-a duen mintz polimerikoaren emisio-espektroak  $Tb^{3+}$ -ri dagozkion emisio-banda bereizgarriak erakusten ditu eta  $Tb^{3+}$ -an  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{0-6}$  trantsizioei dagozkienak eta antena-efektua



dagoela baieztatzen du, izan ere, estekatzailea gai da egoera eszitatuan estekatzailearen egoera hirukotetik  $Tb^{3+}$ -aren maila eszitatuetara energia transferitzeko. Espero zen bezala, temperatura jaistean, erlaxazio ez erradiatiboko bideak arindu egiten dira eta emisioaren intentsitatea handitzen da.

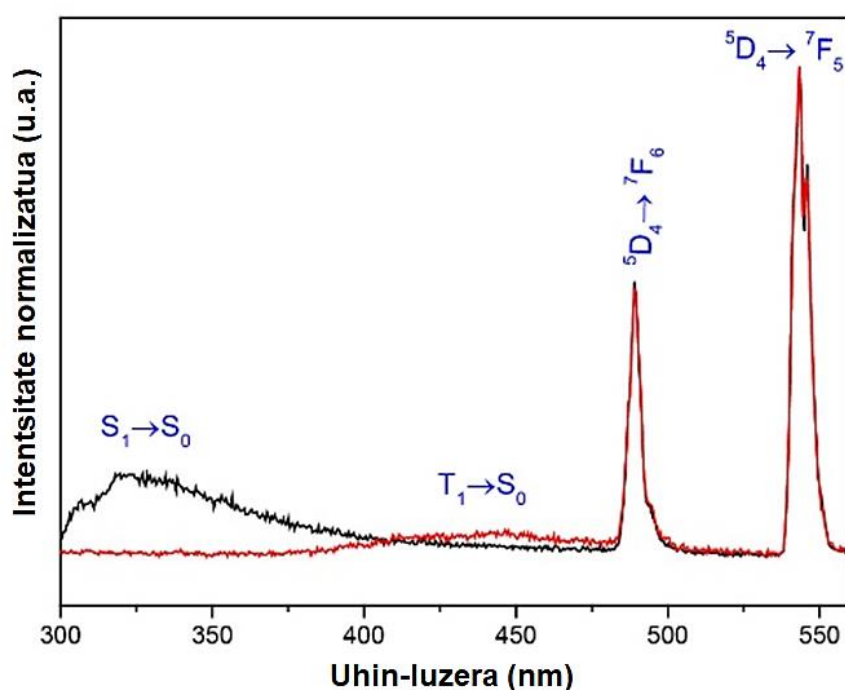
$^5D_4$ -ko degradazio kurbak, eszitzazioa 315 nm-ra eta jarraipena 543,4 nm-ra (2.32.irudia, barruan) finkatuz eta giro-temperaturan (294 K) eta 12 K-etan egin dira. Bi kasuetan, espektroa bigarren mailako funtzio esponentzial baten bidez baino ez da behar bezala doitzen, eta horrek bi batez besteko bizitza-denbora sortzen du,  $\langle \tau_{294 K} \rangle = 0.35$  ms eta  $\langle \tau_{12 K} \rangle = 0.33$  ms. Hori bat dator egituran  $Tb^{3+}$  bi gune desberdin egotearekin.



**2.32.irudia.** 294 K-etan (beltza) eta 12 K-etan (gorria) neurtutako Tb-ren emisio-espektroak, 315 nm-ra dagoen emisioa kontrolatuz. Grafika txikian: 294 K-etan (beltza) eta 12 K-etan (gorria) lortutako  $^5D_4$  Tb-ko indargabetze kurbak,  $Tb^{3+}$  543.5 nm-tan finkatuz. Eszitzazioa 315 nm-koa izan zen neurketa guztietan. Lerro solidoak doikuntzarik onenak dira, bigarren mailako indargabetze esponentzialaren funtzioa erabiliz.  $y = y_0 + A_1 \cdot \exp(-x/\tau_1) + A_2 \cdot \exp(-x/\tau_2)$  ( $r^2 > 0.999$ ).

290 nm-tan kitzikatutako eta 12 K-etan neurtutako denboran ebatzitako emisio espektroek estekatzailearen fluoreszentzia ( $S_1 \rightarrow S_0$  trantsizioa) fosforeszentziatik ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) bereizteko aukera ematen dute. Banda zabalak aldi baterako mendekotasun azkarragoa du  $S_1 \rightarrow S_0$  trantsizioan  $T_1 \rightarrow S_0$  trantsizioarekin alderatuta, lehen banda

0,05 mm-ko atzerapenarekin soilik erabat ezabatzen baita. Estekatzailearen  $T_1 \rightarrow S_0$  emisioaren bandaren galerak adierazten du energiaren transferentzia osoa egin dela eszitatutako egoera hirukotetik  $Tb^{3+}$  maila kitzikatuera. Estekatzailearen fosforeszentzia hirukote egoeraren zero fonoiaren energia 390 nm-tan kokatu daiteke ( $25641 \text{ cm}^{-1}$ ), eta  $Tb^{3+}$ -aren lehen egoera kitzikatutik nahiko hurbil dago ( ${}^5D_4$ , 585 nm /  $20619 \text{ cm}^{-1}$ ). Horrenbestez, emaitza horiek aurretik aipatutakoa berresten dute estekatzailearen hirukote egoera kitzikatua  $Tb^{3+}$ -aren lehen egoera kitzikatutik gertu dagoenez ( ${}^5D_4$ -ri dagokiona 485 nm-tan dago), energiaren transferentzia gertatuko da estekatzailearen hirukote egoetatik  $Tb^{3+}$ -ren lehen egoera kitzikatura eta jarraian  $Tb^{3+}$  erlaxatu egingo da.



**2.33.Irudia.** Denboran ebatzitako emisio-espektoak, 290 nm-ko eszitzazioaren neurtuta  $2.6_{Tb}@PMMA$ . Lerro beltza: 0,01 m-ko hasierako atzerapena eta 0,1 m-ko integrazio-denbora; marra gorria: 0,05 m-ko hasierako atzerapena eta 5 m-ko integrazio-denbora. Denboran ebatzitako emisio-espektoak ez ziren zuzendu espektrofluorometroaren detekzio eta erantzun espektral optikorako. Batez besteko bizi-denbora formula honen arabera kalkulatu zen:  $\langle \tau \rangle = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2)$ .

## 2.12 Ondorioak

Lan honetan, MOF-ak pikorretan eta mintzetan eraldatzeko metodo erraz eta errentagarriak ikertu ditugu. Bi eraldatze-prozesuekin lortutako bukaerako materialean erresistentzia eta egonkortasun-mekanikoa aztertu dugu hezetasun handiko baldintzetan eta zenbait berotze eta hozte zikloren ondotik.

Mintzetan jarritako **2.6<sub>Tb</sub>** materialaren propietate fotoluminiszenteak ikertu dira, ondotik eta emaitzek erakutsi dute terbioan oinarritutako MOF-a mintzean jartzean bere emisio propietateei eusteko gai dela; beraz, prozesamendu-teknika hori gailuetan Ln-MOF luminiszenteak inplementatzeko aukera eraginkor gisa har daiteke. Gainera, prozesatutako materialak (pikorrak eta mintzak) hezetasun eta temperatura handiko baldintzapean probatu dira, eta erresistentzia eta errendimendu nahiko onak erakutsi dituzte. Azkenik, ur-adsortzioko isotermak neurtu dira prozesatutako materialek erakutsi duten egonkortasun eta hezetasun erlatiboarekiko erresistentziak onagatik. Lortutako emaitzek erakutsi dute materialak gaitasuna duela % 18ko masa igoera erakusteko, presio erlatibo altuenean, hau da, % 95ean.

Azkenik, aplikazio posible gisa, protoien eroankortasuna ikertu da. Espero bezala, uraren bidezko duten MOF-en protoi eroankortasuna hezetasunarekin handitu zen gure materialen ere. Zehazki, **2.6<sub>Tb</sub>** konposatuaren eroankortasun ioniko maximoa  $2,7 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$  izan zen 60 °C-tan. Bibliografian karboxilato estekatzaileak dituzten 3D MOF-ek erakusten duten eroankortasun-balioekin alderatuta (literaturan  $1,1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ -etik hurbil daude),[177] gure materialak, **2.6<sub>Tb</sub>**.konposatuak, eroankortasun nahiko xumea erakutsi zuen. Materialak erakutsi duen ura adsorbatzeko gaitasuna ikusita aurreikusi zitekeen eroankortasun hobea edukitzea; halere, lortutako emaitza xumeak materiala prozesatzearen ondorioz eskuragarri dagoen azalera murriztu egiten da.

## 2.13 Erreferentziak

1. Ouahab, L. *Multifunctional Molecular Materials*; Stanford P.; New York, 2012;
2. Pajuelo-Corral, O.; Zabala-Lekuona, A.; San Sebastian, E.; Rodríguez-Diéguez, A.; García, J.A.; Lezama, L.; Colacio, E.; Seco, J.M.; Cepeda, J. Modulating Magnetic and Photoluminescence Properties in 2-Aminonicotinate-Based Bifunctional Coordination Polymers by Merging 3d Metal Ions. *Chem. - A Eur. J.* **2020**, *26*, 13484–13498, doi:10.1002/chem.202002755.
3. Warriar, M.; Bhardwaj, U.; Bukkuru, S. Multifunctional Materials Related content Rays, Waves and Photons: Mirrors-through one darkly-Multi-scale Modeling of Radiation Damage: Large Scale Data Analysis. **2018**, doi:10.1088/2399-7532/aada7b.
4. Li, Y.-W.; Liu, S.-J.; Hu, T.-L.; Bu, X.-H. Doping cobalt into a [Zn<sub>7</sub>] cluster-based MOF to tune magnetic behaviour and induce fluorescence signal mutation. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 11470–11473, doi:10.1039/C4DT00894D.
5. Caskey, S.R.; Matzger, A.J. Selective Metal Substitution for the Preparation of Heterobimetallic Microporous Coordination Polymers. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7942–7944, doi:10.1021/IC8007427.
6. Zhang, L.; Jiang, K.; Li, L.; Xia, Y.P.; Hu, T.L.; Yang, Y.; Cui, Y.; Li, B.; Chen, B.; Qian, G. Efficient separation of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> from C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixtures in an acid-base resistant metal-organic framework. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 4846–4849, doi:10.1039/c8cc02235f.
7. Fischer, M.; Hoffmann, F.; Fröba, M. New Microporous Materials for Acetylene Storage and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Separation: Insights from Molecular Simulations. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 2220–2229, doi:10.1002/CPHC.201000126.
8. Li, P.; He, Y.; Zhao, Y.; Weng, L.; Wang, H.; Krishna, R.; Wu, H.; Zhou, W.; O’Keeffe, M.; Han, Y.; et al. A Rod-Packing Microporous Hydrogen-Bonded Organic Framework for Highly Selective Separation of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> at Room Temperature. *Angew. Chemie* **2015**, *127*, 584–587, doi:10.1002/ANGE.201410077.
9. Cui, X.; Chen, K.; Xing, H.; Yang, Q.; Krishna, R.; Bao, Z.; Wu, H.; Zhou, W.; Dong, X.; Han, Y.; et al. Pore chemistry and size control in hybrid porous materials for acetylene capture from ethylene. *Science (80-. )*. **2016**, *353*, 141–144, doi:10.1126/SCIENCE.AAF2458.
10. Luo, F.; Yan, C.; Dang, L.; Krishna, R.; Zhou, W.; Wu, H.; Dong, X.; Han, Y.; Hu, T.-L.; O’Keeffe, M.; et al. UTSA-74: A MOF-74 Isomer with Two Accessible Binding Sites per Metal Center for Highly Selective Gas Separation. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5678–5684, doi:10.1021/JACS.6B02030.
11. Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M.A. Magnetic bistability in a metal-ion cluster. *Nat.* **1993**, *365*, 141–143, doi:10.1038/365141a0.
12. Mínguez Espallargas, G.; Coronado, E. Magnetic functionalities in MOFs: from the framework to the pore. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 533–557, doi:10.1039/C7CS00653E.
13. Craig, G.A.; Murrie, M. 3d single-ion magnets. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2135–2147.
14. Bar, A.K.; Pichon, C.; Sutter, J.P. Magnetic anisotropy in two- to eight-coordinated transition–metal complexes: Recent developments in molecular magnetism. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *308*, 346–380, doi:10.1016/J.CCR.2015.06.013.

15. Murrie, M. Cobalt(II) single-molecule magnets. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1986–1995, doi:10.1039/B913279C.
16. Villa-Pérez, C.; Oyarzabal, I.; Echeverría, G.A.; Valencia-Urbe, G.C.; Seco, J.M.; Soria, D.B. Single-Ion Magnets Based on Mononuclear Cobalt(II) Complexes with Sulfadiazine. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 4835–4841, doi:10.1002/EJIC.201600777.
17. Peng, Y.; Bodenstein, T.; Fink, K.; Mereacre, V.; Anson, C.E.; Powell, A.K. Magnetic anisotropy of a Co<sup>II</sup> single ion magnet with distorted trigonal prismatic coordination: theory and experiment. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 30135, doi:10.1039/c6cp03157a.
18. Pamei, M.; Puzari, A. Luminescent transition metal–organic frameworks: An emerging sensor for detecting biologically essential metal ions. *Nano-Structures and Nano-Objects* **2019**, *19*, 100364, doi:10.1016/j.nanoso.2019.100364.
19. Majee, P.; Singha, D.K.; Mondal, S.K.; Mahata, P. Effect of charge transfer and structural rigidity on divergent luminescence response of a metal organic framework towards different metal ions: luminescence lifetime decay experiments and DFT calculations. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2019**, *18*, 1110–1121, doi:10.1039/C9PP00024K.
20. Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. Luminescent functional metal-organic frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1126–1162, doi:10.1021/cr200101d.
21. García-Valdivia, A.A.; Pérez-Yáñez, S.; García, J.A.; Fernández, B.; Cepeda, J.; Rodríguez-Diéguez, A. Magnetic and Photoluminescent Sensors Based on Metal-Organic Frameworks Built up from 2-aminoisonicotinate. *Sci. Reports 2020 101* **2020**, *10*, 1–17, doi:10.1038/s41598-020-65687-6.
22. Llunell, M.; Casanova, D.; Cirera, J.; Bofill, J. M.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Pinsky, M.; Avnir, D. Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools. *SHAPE, v1.1b; Barcelona, Spain* **2005**, 1–35.
23. Blatov, V.A.; Shevchenko, A.P.; Proserpio, D.M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package topospro. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 3576–3586, doi:10.1021/cg500498k.
24. Singh Pannu, A.P.; Kapoor, P.; Hundal, G.; Kapoor, R.; Corbella, M.; Aliaga-Alcalde, N.; Singh Hundal, M. Magneto-structural studies of two new cobalt(II)-N, N-diisobutylisonicotinamide compounds: [CoCl<sub>2</sub>]<sub>n</sub> and [Co(L)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][CoLBr<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12560–12569, doi:10.1039/c1dt10991j.
25. Oyarzabal, I.; Ruiz, J.; Mota, A.J.; Rodríguez-Diéguez, A.; Seco, J.M.; Colacio, E. An experimental and theoretical magneto-structural study of polynuclear Ni<sup>II</sup> complexes assembled from a versatile bis(salicylaldehyde)diamine polytopic ligand. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 6825–6838, doi:10.1039/C5DT00356C.
26. Peng, Y.; Bodenstein, T.; Fink, K.; Mereacre, V.; Anson, C.E.; Powell, A.K. Magnetic anisotropy of a Co<sup>II</sup> single ion magnet with distorted trigonal prismatic coordination: theory and experiment. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 30135–30143, doi:10.1039/C6CP03157A.
27. Zhao, X.Q.; Wang, J.; Bao, D.X.; Xiang, S.; Liu, Y.J.; Li, Y.C. The ferromagnetic [Ln<sub>2</sub>Co<sub>6</sub>] heterometallic complexes. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 2196–2203, doi:10.1039/c6dt04375e.
28. Zadrozny, J.M.; Telser, J.; Long, J.R. Slow magnetic relaxation in the tetrahedral cobalt(II) complexes [Co(EPh)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (E=O, S, Se). *Polyhedron* **2013**, *64*, 209–217,

- doi:10.1016/J.POLY.2013.04.008.
29. Cole, K.S.; Cole, R.H. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *J. Chem. Phys.* **2004**, *9*, 341, doi:10.1063/1.1750906.
  30. Zadrozny, J.M.; Long, J.R. Slow Magnetic Relaxation at Zero Field in the Tetrahedral Complex  $[\text{Co}(\text{SPh})_4]^{2-}$ . *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20732–20734, doi:10.1021/JA2100142.
  31. Rechkemmer, Y.; Breitgoff, F.D.; van der Meer, M.; Atanasov, M.; Haki, M.; Orlita, M.; Neugebauer, P.; Neese, F.; Sarkar, B.; van Slageren, J. A four-coordinate cobalt(II) single-ion magnet with coercivity and a very high energy barrier. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 1–8, doi:10.1038/ncomms10467.
  32. Novikov, V. V.; Pavlov, A.A.; Nelyubina, Y. V.; Boulon, M.-E.; Varzatskii, O.A.; Voloshin, Y.Z.; Winpenny, R.E.P. A Trigonal Prismatic Mononuclear Cobalt(II) Complex Showing Single-Molecule Magnet Behavior. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9792–9795, doi:10.1021/JACS.5B05739.
  33. Yao, B.; Deng, Y.-F.; Li, T.; Xiong, J.; Wang, B.-W.; Zheng, Z.; Zhang, Y.-Z. Construction and Magnetic Study of a Trigonal-Prismatic Cobalt(II) Single-Ion Magnet. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 14047–14051, doi:10.1021/acs.inorgchem.8b02692.
  34. García-Valdivia, A.A.; Echenique-Errandonea, E.; Ramírez-Rodríguez, G.B.; Delgado-López, J.M.; Fernández, B.; Rojas, S.; Cepeda, J.; Rodríguez-Diéguez, A. Photoluminescent Coordination Polymers Based on Group 12 Metals and 1H-Indazole-6-Carboxylic Acid. **2021**, doi:10.3390/inorganics9030020.
  35. Cepeda, J.; Rodríguez-Diéguez, A. Tuning the luminescence performance of metal-organic frameworks based on  $d^{10}$ metal ions: From an inherent versatile behaviour to their response to external stimuli. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 8556–8573, doi:10.1039/c6ce01706a.
  36. Barbieri, A.; Accorsi, G.; Armaroli, N. Luminescent complexes beyond the platinum group: The  $d^{10}$  avenue. *Chem. Commun.* **2008**, 2185–2193, doi:10.1039/b716650h.
  37. Echenique-Errandonea, E.; Pérez, J.M.; Rojas, S.; Cepeda, J.; Seco, J.M.; Fernández, I.; Rodríguez-Diéguez, A. A novel yttrium-based metal-organic framework for the efficient solvent-free catalytic synthesis of cyanohydrin silyl ethers. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 11720–11724, doi:10.1039/d1dt01953h.
  38. O’Keeffe, M.; Yaghi, O.M. Deconstructing the Crystal Structures of Metal–Organic Frameworks and Related Materials into Their Underlying Nets. *Chem. Rev.* **2011**, *112*, 675–702, doi:10.1021/CR200205J.
  39. Aniruddha, R.; Sreedhar, I.; Reddy, B.M. MOFs in carbon capture-past, present and future. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2020**, *42*, 101297.
  40. Zhang, Z.; Yao, Z.Z.; Xiang, S.; Chen, B. Perspective of microporous metal-organic frameworks for CO<sub>2</sub> capture and separation. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2868–2899, doi:10.1039/c4ee00143e.
  41. Roy, S.; Chakraborty, A.; Maji, T.K. Lanthanide-organic frameworks for gas storage and as magneto-luminescent materials. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *273–274*, 139–164, doi:10.1016/j.ccr.2014.03.035.
  42. Black, C.A.; Costa, J.S.; Fu, W.T.; Massera, C.; Roubeau, O.; Teat, S.J.; Aromí, G.;

- Gamez, P.; Reedijk, J. 3-D Lanthanide Metal-Organic Frameworks: Structure, Photoluminescence, and Magnetism. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1062–1068, doi:10.1021/IC8017826.
43. Li, B.; Dong, J.-P.; Zhou, Z.; Wang, R.; Wang, L.-Y.; Zang, S.-Q. Robust lanthanide metal-organic frameworks with “all-in-one” multifunction: efficient gas adsorption and separation, tunable light emission and luminescence sensing. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 3429–3439, doi:10.1039/D0TC05707J.
44. Rinehart, J.D.; Long, J.R. Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078–2085, doi:10.1039/c1sc00513h.
45. Bünzli, J.C.G.; Eliseeva, S. V. Intriguing aspects of lanthanide luminescence. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1939–1949, doi:10.1039/c3sc22126a.
46. Haldar, R.; Bhattacharyya, S.; Maji, T.K. Luminescent metal-organic frameworks and their potential applications. *J. Chem. Sci.* **2020**, *132*, 1–25, doi:10.1007/s12039-020-01797-y.
47. Ananias, D.; Almeida Paz, F.A.; Carlos, L.D.; Rocha, J. Near-Infrared Ratiometric Luminescent Thermometer Based on a New Lanthanide Silicate. *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24*, 11926–11935, doi:10.1002/chem.201802219.
48. Trannoy, V.; Carneiro Neto, A.N.; Brites, C.D.S.; Carlos, L.D.; Serier-Brault, H. Engineering of Mixed Eu<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> Metal-Organic Frameworks Luminescent Thermometers with Tunable Sensitivity. *Adv. Opt. Mater.* **2021**, *9*, doi:10.1002/ADOM.202001938.
49. Cui, Y.; Xu, H.; Yue, Y.; Guo, Z.; Yu, J.; Chen, Z.; Gao, J.; Yang, Y.; Qian, G.; Chen, B. A luminescent mixed-lanthanide metal-organic framework thermometer. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3979–3982, doi:10.1021/ja2108036.
50. Liu, X.; Akerboom, S.; Jong, M. de; Mutikainen, I.; Tanase, S.; Meijerink, A.; Bouwman, E. Mixed-Lanthanoid Metal-Organic Framework for Ratiometric Cryogenic Temperature Sensing. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 11323–11329, doi:10.1021/ACS.INORGCHEM.5B01924.
51. Wang, Z.; Ananias, D.; Carné-Sánchez, A.; Brites, C.D.S.; Imaz, I.; MasPOCH, D.; Rocha, J.; Carlos, L.D. Lanthanide-organic framework nanothermometers prepared by spray-drying. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 2824–2830, doi:10.1002/adfm.201500518.
52. Ren, M.; Brites, C.D.S.; Bao, S.-S.; Ferreira, R.A.S.; Zheng, L.-M.; Carlos, L.D. A cryogenic luminescent ratiometric thermometer based on a lanthanide phosphonate dimer. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 8480–8484, doi:10.1039/C5TC01468A.
53. N'Dala-Louika, I.; Ananias, D.; Latouche, C.; Dessapt, R.; Carlos, L.D.; Serier-Brault, H. Ratiometric mixed Eu-Tb metal-organic framework as a new cryogenic luminescent thermometer. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 10933–10937, doi:10.1039/c7tc03223d.
54. Brites, C.D.S.; Lima, P.P.; Silva, N.J.O.; Millán, A.; Amaral, V.S.; Palacio, F.; Carlos, L.D. Thermometry at the nanoscale. *Nanoscale* **2012**, *4*, 4799–4829.
55. Kaczmarek, A.M.; Liu, J.; Laforce, B.; Vincze, L.; Hecke, K. Van; Deun, R. Van Cryogenic luminescent thermometers based on multinuclear Eu<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> mixed lanthanide polyoxometalates. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 5781–5785, doi:10.1039/C7DT01058C.
56. Chen, C.; Lee, Y.R.; Ahn, W.S. CO<sub>2</sub> adsorption over metal-organic frameworks: A mini review. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2016**, *16*, 4291–4301, doi:10.1166/jnn.2016.10971.

57. Saha, S.; Chandra, S.; Garai, B.; Banerjee, R. Carbon dioxide capture by metal organic frameworks. *Indian J. Chem. - Sect. A Inorganic, Phys. Theor. Anal. Chem.* **2012**, *51*, 1223–1230.
58. 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, doi:10.1039/B802426J.
59. Yadav, A.; Kanoo, P. Metal-Organic Frameworks as Platform for Lewis-Acid-Catalyzed Organic Transformations. *Chem. - An Asian J.* **2019**, *14*, 3531–3551, doi:10.1002/asia.201900876.
60. Lee, J.; Farha, O.K.; Roberts, J.; Scheidt, K.A.; Nguyen, S.T.; Hupp, J.T. Metal-organic framework materials as catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450–1459, doi:10.1039/b807080f.
61. Bavykina, A.; Kolobov, N.; Khan, I.S.; Bau, J.A.; Ramirez, A.; Gascon, J. Metal-Organic Frameworks in Heterogeneous Catalysis: Recent Progress, New Trends, and Future Perspectives. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8468–8535, doi:10.1021/ACS.CHEMREV.9B00685.
62. Alzamy, A.; Bakiro, M.; Hussein Ahmed, S.; Alnaqbi, M.A.; Nguyen, H.L. Rare-earth metal-organic frameworks as advanced catalytic platforms for organic synthesis. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *425*, 213543, doi:10.1016/j.ccr.2020.213543.
63. Saraci, F.; Quezada-Novoa, V.; Donnarumma, P.R.; Howarth, A.J. Rare-earth metal-organic frameworks: From structure to applications. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 7949–7977.
64. Seitz, M.; Oliver, A.G.; Raymond, K.N. The lanthanide contraction revisited. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11153–11160, doi:10.1021/ja072750f.
65. Kikukawa, Y.; Suzuki, K.; Sugawa, M.; Hirano, T.; Kamata, K.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. Cyanosilylation of carbonyl compounds with trimethylsilyl cyanide catalyzed by an yttrium-pillared silicotungstate dimer. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 3686–3690, doi:10.1002/anie.201200486.
66. Gregory, R.J.H. Cyanohydrins in Nature and the Laboratory: Biology, Preparations, and Synthetic Applications. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3649–3682, doi:10.1021/cr9902906.
67. Gawronski, J.; Wascinska, N.; Gajewy, J. Recent Progress in Lewis Base Activation and Control of Stereoselectivity in the Additions of Trimethylsilyl Nucleophiles. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5227–5252, doi:10.1021/CR800421C.
68. Evans, D.A.; Carroll, G.L.; Truesdale, L.K. Synthetic Applications of Trimethylsilyl Cyanide. An Efficient Synthesis of  $\beta$ -Aminomethyl Alcohols. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 914–917, doi:10.1021/jo00921a012.
69. Anastas, P. T.; Warner, J.C. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press: New York, 1998;
70. Tiago, G.A.O.; Mahmudov, K.T.; F, M.; Guedes, C.; Ribeiro, A.P.C.; Branco, C.; Zubkov, F.I.; Pombeiro, A.J.L. in Conventional and in Ionic Liquid Media. *Catalysts* **2019**, *9*, 284–300, doi:10.3390/catal9030284.
71. Sarkar, A.; Santra, S.; Kundu, S.K.; Hajra, A.; Zyryanov, G. V.; Chupakhin, O.N.; Charushin, V.N.; Majee, A. A decade update on solvent and catalyst-free neat organic reactions: A step forward towards sustainability. *Green Chem.* **2016**, *18*, 4475–4525,



doi:10.1039/c6gc01279e.

72. Constable, D.J.C.; Curzons, D.; Cunningham, V.L. Metrics to 'green' chemistry — which are the best? *Green Context.* **2002**, 521–527, doi:10.1039/b206169b.
73. M., T.B. The Atom Economy - A search for synthetic efficiency. *Science (80- ).* **1991**, 254, 1471–1477.
74. Dvries, R.F.; De La Peña-Oshea, V.A.; Snejko, N.; Iglesias, M.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, M.Á. Insight into the correlation between net topology and ligand coordination mode in new lanthanide MOFs heterogeneous catalysts: A theoretical and experimental approach. *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 5535–5545, doi:10.1021/cg301096d.
75. Dvries, R.F.; Iglesias, M.; Snejko, N.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, M.A. Lanthanide metal-organic frameworks: Searching for efficient solvent-free catalysts. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 11349–11355, doi:10.1021/ic300816r.
76. Dvries, R.F.; Snejko, N.; Iglesias, M.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, M.A. Ln-MOF pseudo-merohedral twinned crystalline family as solvent-free heterogeneous catalysts. *Cryst. Growth Des.* **2014**, 14, 2516–2521, doi:10.1021/cg5002336.
77. Zhang, Z.; Chen, J.; Bao, Z.; Chang, G.; Xing, H.; Ren, Q. Insight into the catalytic properties and applications of metal-organic frameworks in the cyanosilylation of aldehydes. *RSC Adv.* **2015**, 5, 79355–79360, doi:10.1039/c5ra13102b.
78. Saravanan, P.; Vijaya Ananad, R.; Singh, V.K. HR • H. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3823–3824.
79. De, S.K.; Gibbs, R.A. Vanadyl triflate as an efficient and recyclable catalyst for trimethylsilyl cyanide addition to carbonyl compounds. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2005**, 232, 123–125, doi:10.1016/j.molcata.2005.01.034.
80. Tian, S.K.; Deng, L. A highly enantioselective chiral Lewis base-catalyzed asymmetric cyanation of ketones [2]. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6195–6196, doi:10.1021/ja010690m.
81. Denmark, S.E.; Chung, W. Lewis Base Catalyzed Addition of Trimethylsilyl Cyanide to Aldehydes Table of Contents. *J. Org. Chem.* **2006**, 61801, 4002–4005.
82. Wang, X.; Tian, S.K. Catalytic cyanosilylation of ketones with simple phosphonium salt. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 6010–6013, doi:10.1016/j.tetlet.2007.06.132.
83. Kurono, N.; Yamaguchi, M.; Suzuki, K.; Ohkuma, T. Lithium chloride: An active and simple catalyst for cyanosilylation of aldehydes and ketones. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 6530–6532, doi:10.1021/jo050791t.
84. Suzuki, Y.; Bakar, M.D., A.; Muramatsu, K.; Sato, M. Cyanosilylation of aldehydes catalyzed by N-heterocyclic carbenes. *Tetrahedron* **2006**, 62, 4227–4231, doi:10.1016/j.tet.2006.01.101.
85. Wang, W.; Luo, M.; Yao, W.; Ma, M.; Pullarkat, S.A.; Xu, L.; Leung, P.H. Catalyst-free and Solvent-free Cyanosilylation and Knoevenagel Condensation of Aldehydes. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, 7, 1718–1722, doi:10.1021/acssuschemeng.8b05486.
86. Ferlin, F.; Valentini, F.; Brufani, G.; Lanari, D.; Vaccaro, L. Waste-Minimized Cyanosilylation of Carbonyls Using Fluoride on Polymeric Ionic Tags in Batch and under Continuous Flow Conditions. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, 9, 5740–5749,

- doi:10.1021/ACSSUSCHEMENG.1C01138/SUPPL\_FILE/SC1C01138\_SI\_001.PDF.
87. Fujita, M.; Washizu, S.; Ogura, K.; Kwon, Y.J. Preparation, Clathration Ability, and Catalysis of a Two-Dimensional Square Network Material Composed of Cadmium(II) and 4, 4'-Bipyridine. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151–1152.
  88. Hu, Z.; Zhao, D. Metal–organic frameworks with Lewis acidity: synthesis, characterization, and catalytic applications. *CrystEngComm* **2017**, *19*, 4066–4081, doi:10.1039/C6CE02660E.
  89. Ohmori, O.; Fujita, M. Heterogeneous catalysis of a coordination network: cyanosilylation of imines catalyzed by a Cd(II)-(4,4'-bipyridine) square grid complex. *Chem. Commun.* **2004**, *4*, 1586–1587, doi:10.1039/B406114B.
  90. Henschel, A.; Gedrich, K.; Kraehnert, R.; Kaskel, S. Catalytic properties of MIL-101. *Chem. Commun.* **2008**, 4192–4194, doi:10.1039/b718371b.
  91. Iwanami, K.; Choi, J.C.; Lu, B.; Sakakura, T.; Yasuda, H. Remarkable acceleration of cyanosilylation by the mesoporous Al-MCM-41 catalyst. *Chem. Commun.* **2008**, *0*, 1002–1004, doi:10.1039/b718462j.
  92. S, H.; M, D.; K, T.; JR, L. Size-selective Lewis acid catalysis in a microporous metal-organic framework with exposed Mn<sup>2+</sup> coordination sites. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5854–5855, doi:10.1021/JA800669J.
  93. Dai, X.-P.P.; Hou, Y.-Z.Z.; Guan, J.; Liu, L.-B. Bin; Wang, H.; Zhou, L.-B.B. A Highly Porous Co-MOF for Cyanosilylation Reaction and Inhibition on *P. gingivalis* Growth and *rgp* and *kgp* Expression for Periodontal Treatment. *J. Clust. Sci.* *31*, 1077–1085.
  94. Zhang, F.; Zhang, J.; Zhang, B.; Zheng, L.; Cheng, X.; Wan, Q.; Han, B.; Zhang, J. Improved catalytic performance of Co-MOF-74 by nanostructure construction. *Green Chem.* **2020**, *22*, 5995–6000, doi:10.1039/D0GC02048F.
  95. Schlichte, K.; Kratzke, T.; Kaskel, S. Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 81–88, doi:10.1016/j.micromeso.2003.12.027.
  96. Zhu, H.L.; Zhang, J.; Yao, F.-Y.Y.; Zheng, Y.Q.-Q. Copper(II), zinc(II), and cadmium(II) coordination polymers with 2-methylglutarato and 4,4'-dipyridyldisulfide. *Russ. J. Coord. Chem.* **2014**, *40*, 54–62, doi:10.1134/S1070328414010114.
  97. Pagis, C.; Ferbinteanu, M.; Rothenberg, G.; Tanase, S. Lanthanide-Based Metal Organic Frameworks: Synthetic Strategies and Catalytic Applications. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6063–6072, doi:10.1021/acscatal.6b01935.
  98. Wu, P.; Wang, J.; Li, Y.; He, C.; Xie, Z.; Duan, C. Luminescent Sensing and Catalytic Performances of a Multifunctional Lanthanide-Organic Framework Comprising a Triphenylamine Moiety. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2788–2794, doi:10.1002/adfm.201100115.
  99. An, H.; Wang, L.; Hu, Y.; Fei, F. Temperature-induced racemic compounds and chiral conglomerates based on polyoxometalates and lanthanides: Syntheses, structures and catalytic properties. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 1531–1540, doi:10.1039/c4ce01802h.
  100. Fei, F.; An, H.; Meng, C.; Wang, L.; Wang, H. Lanthanide-supported molybdenum-vanadium oxide clusters: syntheses, structures and catalytic properties. **2015**, 18796–18805, doi:10.1039/c4ra16237d.

101. Wang, X.; Zhang, L.; Yang, J.; Liu, F.; Dai, F.; Wang, R.; Sun, D. Lanthanide metal-organic frameworks containing a novel flexible ligand for luminescence sensing of small organic molecules and selective adsorption. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 12777–12785, doi:10.1039/c5ta00061k.
102. Evans, O.R.; Ngo, H.L.; Lin, W. Chiral porous solids based on lamellar lanthanide phosphonates. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10395–10396, doi:10.1021/ja0163772.
103. Zhu, C.; Xia, Q.; Chen, X.; Liu, Y.; Du, X.; Cui, Y. Chiral metal–Organic framework as a platform for cooperative catalysis in asymmetric cyanosilylation of aldehydes. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7590–7596, doi:10.1021/acscatal.6b02359.
104. Gomez, G.E.; Kaczmarek, A.M.; Van Deun, R.; Brusau, E. V.; Narda, G.E.; Vega, D.; Iglesias, M.; Gutierrez-Puebla, E.; Monge, M.Á. Photoluminescence, Unconventional-Range Temperature Sensing, and Efficient Catalytic Activities of Lanthanide Metal–Organic Frameworks. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 1577–1588, doi:10.1002/ejic.201501402.
105. Gomez, G.E.; Brusau, E. V.; Sacanell, J.; Soler Illia, G.J.A.A.; Narda, G.E. Insight into the Metal Content–Structure–Property Relationship in Lanthanide Metal–Organic Frameworks: Optical Studies, Magnetism, and Catalytic Performance. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 2452–2460, doi:10.1002/ejic.201701474.
106. Batista, P.K.; Alves, D.J.M.; Rodrigues, M.O.; De Sá, G.F.; Junior, S.A.; Vale, J.A. Tuning the catalytic activity of lanthanide-organic framework for the cyanosilylation of aldehydes. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2013**, *379*, 68–71, doi:10.1016/j.molcata.2013.07.016.
107. Wu, X.; Lin, Z.; He, C.; Duan, C. Catalytic performance of lanthanide molecular solids containing well-modified metal-organic octahedra. *New J. Chem.* **2012**, *36*, 161–167, doi:10.1039/c1nj20736a.
108. Vries, R.F.D.; Iglesias, M.; Snejko, N.; Gutie, E.; Monge, M.A. Lanthanide Metal – Organic Frameworks: Searching for Efficient Solvent-Free Catalysts. *Inorg Chem* **2012**, *51*, 11349–11355.
109. Gustafsson, M.; Bartoszewicz, A.; Martiín-Matute, B.; Sun, J.; Grins, J.; Zhao, T.; Li, Z.; Zhu, G.; Zou, X. A family of highly stable lanthanide metal-organic frameworks: Structural evolution and catalytic activity. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3316–3322, doi:10.1021/cm100503q.
110. Karmakar, A.; Rúbio, G.M.D.M.; Paul, A.; Guedes da Silva, M.F.C.; Mahmudov, K.T.; Guseinov, F.I.; Carabineiro, S.A.C.; Pombeiro, A.J.L. Lanthanide metal organic frameworks based on dicarboxyl-functionalized arylhydrazone of barbituric acid: Syntheses, structures, luminescence and catalytic cyanosilylation of aldehydes. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 8649–8657, doi:10.1039/c7dt01056g.
111. He, H.; Ma, H.; Sun, D.; Zhang, L.; Wang, R.; Sun, D. Porous lanthanide-organic frameworks: Control over interpenetration, gas adsorption, and catalyst properties. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 3154–3161, doi:10.1021/cg400531j.
112. Spek, A.L. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* **2009**, *65*, 148–155, doi:10.1107/S090744490804362X.
113. Lin, P.-H.; Sun, W.-B.; Tian, Y.-M.; Yan, P.-F.; Ungur, L.; Chibotaru, L.F.; Murugesu, M. Ytterbium can relax slowly too: a field-induced Yb<sup>2+</sup> single-molecule magnet. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12349–12352, doi:10.1039/C2DT31677C.

114. Liu, T.-Q.; Yan, P.-F.; Luan, F.; Li, Y.-X.; Sun, J.-W.; Chen, C.; Yang, F.; Chen, H.; Zou, X.-Y.; Li, G.-M. Near-IR Luminescence and Field-Induced Single Molecule Magnet of Four Salen-type Ytterbium Complexes. *Inorg. Chem* **2015**, *54*, 221–228, doi:10.1021/ic502194d.
115. Li, X.L.; Li, F.C.; Zhang, X.L.; Liu, Y.F.; Wang, A.L.; Tian, J.F.; Xiao, H.P. Synthesis, crystal structures and magnetic properties of two tetranuclear lanthanide-hydroxo cubane clusters. *Synth. Met.* **2015**, *209*, 220–224, doi:10.1016/J.SYNTHMET.2015.07.035.
116. Langley, S.K.; Wielechowski, D.P.; Vieru, V.; Chilton, N.F.; Moubaraki, B.; Chibotaru, L.F.; Murray, K.S. Modulation of slow magnetic relaxation by tuning magnetic exchange in {Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>} single molecule magnets. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3246–3256, doi:10.1039/c4sc01239a.
117. Chilton, N.F.; Collison, D.; McInnes, E.J.L.; Winpenny, R.E.P.; Soncini, A. An electrostatic model for the determination of magnetic anisotropy in dysprosium complexes. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1–7, doi:10.1038/ncomms3551.
118. Pointillart, F.; Cador, O.; Le Guennic, B.; Ouahab, L. Uncommon lanthanide ions in purely 4f Single Molecule Magnets. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *346*, 150–175, doi:10.1016/J.CCR.2016.12.017.
119. Wang, J.; Zakrzewski, J.J.; Heczko, M.; Zychowicz, M.; Nakagawa, K.; Nakabayashi, K.; Sieklucka, B.; Chorazy, S.; Ohkoshi, S.I. Proton Conductive Luminescent Thermometer Based on Near-Infrared Emissive {YbCo<sub>2</sub>} Molecular Nanomagnets. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 3970–3979, doi:10.1021/JACS.9B13147/SUPPL\_FILE/JA9B13147\_SI\_003.CIF.
120. Gavrikov, A. V.; Efimov, N.N.; Ilyukhin, A.B.; Dobrokhotova, Z. V.; Novotortsev, V.M. Yb<sup>3+</sup> can be much better than Dy<sup>3+</sup>: SMM properties and controllable self-assembly of novel lanthanide 3,5-dinitrobenzoate-acetylacetonate complexes. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 6199–6209, doi:10.1039/c8dt00624e.
121. Guégan, F.; Jung, J.; Le Guennic, B.; Riobé, F.; Maury, O.; Gillon, B.; Jacquot, J.F.; Guyot, Y.; Morell, C.; Luneau, D. Evidencing under-barrier phenomena in a Yb(III) SMM: A joint luminescence/neutron diffraction/SQUID study. *Inorg. Chem. Front.* **2019**, *6*, 3152–3157, doi:10.1039/c9qi00726a.
122. Fondo, M.; Corredoira-Vázquez, J.; García-Deibe, A.M.; Sanmartín-Matalobos, J.; Amoza, M.; Botas, A.M.P.; Ferreira, R.A.S.; Carlos, L.D.; Colacio, E. Field-induced slow magnetic relaxation and luminescence thermometry in a mononuclear ytterbium complex. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 3019–3029, doi:10.1039/D0QI00637H.
123. Gendron, F.; Pietro, S. Di; Galan, L.A.; Riobé, F.; Placide, V.; Guy, L.; Zinna, F.; Di Bari, L.; Bensalah-Ledoux, A.; Guyot, Y.; et al. Luminescence, Chiroptical, Magnetic and Ab-initio Crystal-Field Characterizations of an Enantiopure Helicoidal Yb(III) Complex: The van Vleck Renaissance. *ChemRxiv* **2020**, 1–19.
124. Gonzalez, J.F.; Douib, H.; Guennic, B. Le; Pointillart, F.; Cador, O. Ytterbium-Centered Isotopic Enrichment Leading to a Zero-Field Single-Molecule Magnet. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 540–544, doi:10.1021/ACS.INORGCHEM.0C02652.
125. Wang, M.M.; Wei, X.Q.; Zhu, J.L.; Wang, J.; Wang, M.; Liu, L.Z.; Sun, T.M.; Tang, Y.F. An infrequent luminescent Yb(III)-based single-molecule magnet. *J. Solid State Chem.* **2020**, *283*, 121172, doi:10.1016/J.JSSC.2020.121172.
126. Calahorra, A.J.; Oyarzabal, I.; Fernández, B.; Seco, J.M.; Tian, T.; Fairen-Jimenez, D.;

- Colacio, E.; Rodríguez-Diéguez, A. Rare earth anthracenedicarboxylate metal–organic frameworks: slow relaxation of magnetization of Nd<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> based materials. *Dalton Trans.* **2015**, 45, 591–598, doi:10.1039/C5DT03946K.
127. Su, Q.; Sun, L.; Hemmer, E.; Jang, H.S. *Editorial: Women in Lanthanide-Based Luminescence Research: From Basic Research to Applications*; 2021; Vol. 9; ISBN 9782889667727.
128. Latva, M.; Takalob, H.; Mukkala, V.M.; Matachescu, C.; Rodríguez-Ubis, J.C.; Kankare, J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *J. Lumin.* **1997**, 75, 149–169, doi:10.1016/S0022-2313(97)00113-0.
129. Marin, R.; Millan, N.C.; Kelly, L.; Liu, N.; Rodrigues, E.M.; Murugesu, M.; Hemmer, E. Luminescence thermometry using sprayed films of metal complexes. *J. Mater. Chem. C* **2022**, 10, 1767–1775, doi:10.1039/D1TC05484H.
130. Chamberlain, T.W.; Perrella, R. V.; Oliveira, T.M.; Filho, P.C. de S.; Walton, R.I. A Highly Stable Yttrium Organic Framework as a Host for Optical Thermometry and D<sub>2</sub>O Detection. *Chem. – A Eur. J.* **2022**, 28, e202200410, doi:10.1002/CHEM.202200410.
131. Einkauf, J.D.; Rue, K.L.; Ten Hoeve, H.A.; de Lill, D.T. Enhancing luminescence in lanthanide coordination polymers through dilution of emissive centers. *J. Lumin.* **2018**, 197, 412–417, doi:10.1016/J.JLUMIN.2018.01.045.
132. Brites, C.D.S.; Millán, A.; Carlos, L.D. Lanthanides in Luminescent Thermometry. *Handb. Phys. Chem. Rare Earths* **2016**, 49, 339–427, doi:10.1016/bs.hpcr.2016.03.005.
133. Sarkisov, L.; Harrison, A. Computational structure characterisation tools in application to ordered and disordered porous materials. *Mol. Simul.* **2011**, 37, 1248–1257, doi:10.1080/08927022.2011.592832.
134. Herdes, C.; Sarkisov, L. Computer Simulation of Volatile Organic Compound Adsorption in Atomistic Models of Molecularly Imprinted Polymers. *Langmuir* **2009**, 25, 5352–5359, doi:10.1021/LA804168B.
135. Ghanbari, T.; Abnisa, F.; Wan Daud, W.M.A. A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO<sub>2</sub> adsorption. *Sci. Total Environ.* **2020**, 707, 135090, doi:10.1016/J.SCITOTENV.2019.135090.
136. Ding, M.; Flaig, R.W.; Jiang, H.L.; Yaghi, O.M. Carbon capture and conversion using metal–organic frameworks and MOF-based materials. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48, 2783–2828, doi:10.1039/C8CS00829A.
137. Zhang, G.; Wei, G.; Liu, Z.; Oliver, S.R.J.; Fei, H. A Robust Sulfonate-Based Metal-Organic Framework with Permanent Porosity for Efficient CO<sub>2</sub> Capture and Conversion. *Chem. Mater.* **2016**, 28, 6276–6281, doi:10.1021/ACS.CHEMMATER.6B02511/SUPPL\_FILE/CM6B02511\_SI\_002.CIF.
138. Bae, Y.-S.; Snurr, R.Q. Carbon Dioxide Capture Development and Evaluation of Porous Materials for Carbon Dioxide Separation and Capture., doi:10.1002/anie.201101891.
139. Chowdhury, P.; Bikkina, C.; Gumma, S. Gas adsorption properties of the chromium-based metal organic framework MIL-101. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 6616–6621, doi:10.1021/jp811418r.
140. Manna, K.; Zhang, T.; Lin, W. Postsynthetic metalation of bipyridyl-containing metal-

- organic frameworks for highly efficient catalytic organic transformations. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6566–6569, doi:10.1021/ja5018267.
141. Elhenawy, S.E.M.; Khraisheh, M.; Almomani, F.; Walker, G. Metal-organic frameworks as a platform for CO<sub>2</sub> capture and chemical processes: Adsorption, membrane separation, catalytic-conversion, and electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>. *Catalysts* **2020**, *10*, 1–33, doi:10.3390/catal10111293.
142. Kökçam-Demir, Ü.; Goldman, A.; Esrafilı, L.; Gharib, M.; Morsali, A.; Weingart, O.; Janiak, C. Coordinatively unsaturated metal sites (open metal sites) in metal-organic frameworks: Design and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 2751–2798, doi:10.1039/c9cs00609e.
143. Chavan, S.; Vitillo, J.G.; Groppo, E.; Bonino, F.; Lamberti, C.; Dietzel, P.D.C.; Bordiga, S. CO Adsorption on CPO-27-Ni Coordination Polymer: Spectroscopic Features and Interaction Energy. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3292–3299, doi:10.1021/JP809872W.
144. Navarro, J.A.R.; Barea, E.; Salas, J.M.; Masciocchi, N.; Galli, S.; Sironi, A.; Ania, C.O.; Parra, J.B. Borderline microporous-ultramicroporous palladium(II) coordination polymer networks. Effect of pore functionalisation on gas adsorption properties. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1939–1946, doi:10.1039/b617698d.
145. Vaidhyanathan, R.; Liang, J.; Iremonger, S.S.; Shimizu, G.K.H. A route to functionalised pores in coordination polymers via mixed phosphonate and amino-triazole linkers. *Supramol. Chem.* **2011**, *23*, 278–282, doi:10.1080/10610278.2010.523119.
146. Yang, Y.; Shukla, P.; Wang, S.; Rudolph, V.; Chen, X.M.; Zhu, Z. Significant improvement of surface area and CO<sub>2</sub> adsorption of Cu-BTC via solvent exchange activation. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 17065–17072, doi:10.1039/c3ra42519c.
147. Yang, Z.; Yi, Y.; Zhong, M.; De, S.; Mondal, T.; Koley, D.; Ma, X.; Zhang, D.; Roesky, H.W. Addition Reactions of Me<sub>3</sub>SiCN with Aldehydes Catalyzed by Aluminum Complexes Containing in their Coordination Sphere O, S, and N Ligands. *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 6932–6938, doi:10.1002/chem.201505162.
148. Ding, C.; Zhang, W.; Xu, Z.; Zhang, H.; Zheng, J. A new heterometallic MOF with 1D nano-sized channels for cyanosilylation reaction and prevention effect against arrhythmia by reducing the sympathetic excitability. *J. Exp. Nanosci.* **2020**, *15*, 87–96, doi:10.1080/17458080.2020.1729356.
149. Pérez, J.M.; Rojas, S.; García-García, A.; Montes-Andrés, H.; Martínez, C.R.; Romero-Cano, M.S.; Choquesillo-Lazarte, D.; Abdelkader-Fernández, V.K.; Pérez-Mendoza, M.; Cepeda, J.; et al. Catalytic Performance and Electrophoretic Behavior of an Yttrium–Organic Framework Based on a Tricarboxylic Asymmetric Alkyne. *Inorg. Chem.* **2022**, acs.inorgchem.1c02864, doi:10.1021/ACS.INORGCHEM.1C02864.
150. Cui, X.; Xu, M.C.; Zhang, L.J.; Yao, R.X.; Zhang, X.M. Solvent-free heterogeneous catalysis for cyanosilylation in a dynamic cobalt-MOF. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12711–12716.
151. Gomez, G.E.; Brusau, E. V.; Sacanell, J.; Soler Illia, G.J.A.A.; Narda, G.E. Insight into the Metal Content-Structure-Property Relationship in Lanthanide Metal-Organic Frameworks: Optical Studies, Magnetism, and Catalytic Performance. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 2452–2460, doi:10.1002/ejic.201701474.
152. Liu, X.; Lin, H.; Xiao, Z.; Fan, W.; Huang, A.; Wang, R.; Zhang, L.; Sun, D. Multifunctional lanthanide–organic frameworks for fluorescent sensing, gas separation and catalysis.

- 2016**, *45*, 3743–3749, doi:10.1039/c5dt04339e.
153. Sternberg, Jeffrey Arthur; Adams, J.B. EP0503798A1\_Original\_document\_20210421152633.pdf 1992, 120.
154. O. M. Yaghi, G.L. & H.L. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. *Lett. to Nat.* **1995**, *378*, 703–706.
155. Silva, P.; Vilela, S.M.F.; Tomé, J.P.C.; Almeida Paz, F.A. Multifunctional metal-organic frameworks: From academia to industrial applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6774–6803, doi:10.1039/c5cs00307e.
156. Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. Luminescent Functional Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2011**, *112*, 1126–1162, doi:10.1021/CR200101D.
157. Kirchon, A.; Feng, L.; Drake, H.F.; Joseph, E.A.; Zhou, H.-C. From fundamentals to applications: a toolbox for robust and multifunctional MOF materials. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 8611–8638, doi:10.1039/C8CS00688A.
158. García, H.; Navalon, S. *Metal-Organic Frameworks: Applications in Separations and Catalysis*; ISBN 978-3-527-80910-3.
159. Chen, Z.; Wasson, M.C.; Drout, R.J.; Robison, L.; Idrees, K.B.; Knapp, J.G.; Son, F.A.; Zhang, X.; Hierse, W.; Kühn, C.; et al. The state of the field: From inception to commercialization of metal-organic frameworks. *Faraday Discuss.* **2021**, *225*, 9–69, doi:10.1039/d0fd00103a.
160. Casaban, J.; Zhang, Y.; Pacheco, R.; Coney, C.; Holmes, C.; Sutherland, E.; Hamill, C.; Breen, J.; James, S.L.; Tufano, D.; et al. Towards MOFs' mass market adoption: MOF Technologies' efficient and versatile one-step extrusion of shaped MOFs directly from raw materials. *Faraday Discuss.* **2021**, *231*, 312–325, doi:10.1039/d1fd00025j.
161. Rubio-Martinez, M.; Avci-Camur, C.; Thornton, A.W.; Imaz, I.; MasPOCH, D.; Hill, M.R. New synthetic routes towards MOF production at scale. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3453–3480, doi:10.1039/c7cs00109f.
162. Ren, J.; Langmi, H.W.; North, B.C.; Mathe, M. Review on processing of metal-organic framework (MOF) materials towards system integration for hydrogen storage. *Int. J. Energy Res.* **2015**, *39*, 607–620, doi:10.1002/er.3255.
163. Dechnik, J.; Gascon, J.; Doonan, C.J.; Janiak, C.; Sumbly, C.J. Mixed-Matrix Membranes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 9292–9310, doi:10.1002/anie.201701109.
164. Qiu, S.; Xue, M.; Zhu, G. Metal-organic framework membranes: From synthesis to separation application. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6116–6140, doi:10.1039/c4cs00159a.
165. Feng, T.; Ye, Y.; Liu, X.; Cui, H.; Li, Z.; Zhang, Y.; Liang, B.; Li, H.; Chen, B. A Robust Mixed-Lanthanide PolyMOF Membrane for Ratiometric Temperature Sensing. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, *59*, 21752–21757, doi:10.1002/anie.202009765.
166. Lim, D.W.; Kitagawa, H. Rational strategies for proton-conductive metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 6349–6368, doi:10.1039/d1cs00004g.
167. Kwei, T.K.; Kunins, C.A. Polymer–filler interaction: Vapor sorption studies. *J. Appl. Polym. Sci.* **1964**, *8*, 1483–1490, doi:10.1002/APP.1964.070080337.
168. Canivet, J.; Fateeva, A.; Guo, Y.; Coasne, B.; Farrusseng, D. Water adsorption in MOFs:

- Fundamentals and applications. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 5594–5617.
169. Kanda Seiichi, Yamashita Kenichi, O.K. A Proton Conductive Coordination Polymer. I. [N,N'-Bis(2-hydroxyethyl)dithiooxamido]copper(II). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 52, 3296–3301, doi:10.1246/bcsj.52.3296.
170. Dechnik, J.; Mühlbach, F.; Dietrich, D.; Wehner, T.; Gutmann, M.; Lühmann, T.; Meinel, L.; Janiak, C.; Müller-Buschbaum, K. Luminescent Metal–Organic Framework Mixed-Matrix Membranes from Lanthanide Metal–Organic Frameworks in Polysulfone and Matrimid. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 4408–4415, doi:10.1002/ejic.201600235.
171. Figueira, F.; Mendes, R.F.; Domingues, E.M.; Barbosa, P.; Figueiredo, F.; Paz, F.A.A.; Rocha, J. Easy processing of metal-organic frameworks into pickers and membranes. *Appl. Sci.* **2020**, 10, doi:10.3390/app10030798.
172. F E M O'Brien The Control of Humidity by Saturated Salt Solutions. *J. Sci. Instrum.* **1948**, 25, 73–76.
173. Schult, K.A.; Paul', D.R. Water Sorption and Transport in a Series of Polysulfones., doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19961130)34:16.
174. Thijs, H.M.L.; Becer, C.R.; Guerrero-Sanchez, C.; Fournier, D.; Hoogenboom, R.; Schubert, U.S. Water uptake of hydrophilic polymers determined by a thermal gravimetric analyzer with a controlled humidity chamber. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 4864–4871, doi:10.1039/B711990A.
175. Mangukiya, S.; Prajapati, S.; Kumar, S.; Aswal, V.K.; Murthy, C.N. Polysulfone-based composite membranes with functionalized carbon nanotubes show controlled porosity and enhanced electrical conductivity. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, 133, 43778, doi:10.1002/APP.43778.
176. Echenique-Errandonea, E.; Mendes, R.F.; Figueira, F.; Choquesillo-Lazarte, D.; Beobide, G.; Cepeda, J.; Ananias, D.; Rodríguez-Diéguez, A.; Almeida Paz, F.A.; Seco, J.M. Multifunctional Lanthanide-based Metal-organic Frameworks derived from 3-amino-4-hydroxybenzoate: Single-molecule magnet behaviour, luminescent properties for thermometry and CO<sub>2</sub> adsorptive capacity. *Inorg. Chem.* **2022**, In revision.
177. Vilela, S.M.F.; Devic, T.; Várez, A.; Salles, F.; Horcajada, P. A new proton-conducting Bi-carboxylate framework. *Dalton Trans.* **2019**, 48, 11181–11185, doi:10.1039/c9dt02009h.



---

### **3.Kapitulua**

Kobrean eta 3,4-dihidroxibenzoatoan oinarritutako MOF berri baten bakterioen aurkako jarduera eta adsortzio-ahalmena

---

## Laburpena

Kapitulu honek kobrean eta azido 3,4-dihidroxibenzoiko estekatzailean oinarritutako konposatu metal-organiko (MOF) berri baten sintesia eta karakterizazioa deskribatzen du. Lan honen berritasuna honako alderdi hauetan laburbil daiteke:

- Hasteko, kobrean oinarritutako hiru dimentsioko egitura berri bat sintetizatu eta karakterizatu da  $\{[\text{Cu}_3\text{L}_2(\text{DMF})_2] 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  formula duena.
- Ondoren, egiturak dituen poroak baliatuz gasak adsorbatzeko gaitasuna ikertuko da.
- Bestalde, materialarekin bi prozesaketa-teknika baliatu dira konposatu metal-organikoari forma emateko. Batetik, pilulak prestatu dira; eta bestetik, mintz polimerikoan txertatu da MOFa.
- Azkenik, kontuan hartuta egitura prestatzeko baliatutako estekatzaileak bakterioen aurkako jarduera daukala, kobrezko MOFaren propietate horiek ikertu egin dira eta estekatzaile eta gatz metalikoarenarekin alderatu.

### 3.1 Sarrera

Bakterio-patogenoek eragindako infekzioak osasun publikoari eragiten dioten mundu-mailako mehatxu kezkarrietako bat dira. Arazo horri aurre egiteko, hau da, bakterioek eragindako infekzioak tratatzeko urteetan zehar antibiotikoak erabili dira. Hala ere, patogeno horiek maiz antibiotikoekiko gero eta erresistenteagoak dira eta maiz, tratamendua ez da eraginkorra izaten. Ondorioz, arazo honi aurre egiteko irtenbide berriak garatu behar dira.[1,2]

Egoera horrela, konposatu metal-organikoek badute zeregina alor honetan ere. Izan ere, bibliografian ikertuak izan dira material hauek eta ezaguna da, MOFen bakterioen aurkako jardura bi mekanismo nagusiren bidez gerta daitekeela.[2] Mekanismoarik probableenaren arabera, material horiek ioi metalikoen gordailu edo biltegi gisa jokatzen dute; materiala degradatu ahala, ioi horiek askatu daitezke era kontrolatu eta mailakatuan eta horrela bakterien aurkako jardueran eragin. Kasu honetan, egituraren biodegradazioaren ondorioz MOFa osatzen duten ioi metalikoen pixkanakako liberazioa gertatuko da eta bakterioa hil edo hazkundera eten egingo da ioi metalikoak eragindako toxikotasunagatik. Onartuta dagoen beste mekanismoaren arabera, bakterioen aurkako jardura bakterioaren gainazalaren eta MOFaren zona aktiboaren arteko interakzioen ondorio izan daiteke. Azken kasu horretan, MOFetan dauden zentro aktiboak lotura kimiko sendoen bidez egonkortzen dira. Horrela, materiala bere egiturari eusteko bezain sendoa bihurtzen da, baina, aldi berean, bakterioen aurkako jardura ez blokeatzeko bezain ahula.[3]

Lan honetan, lehenengo mekanismoaren bidez gertatzen den bakterioen aurkako jardueran jarriko dugu arreta, eta beraz, soilik mekanismo hori ikertuko dugu. Kasu horretan, bakterioen aurkako jardura ez da soilik ioi metalikoak askatzearen ondorio izango, baizik eta MOFa osatzen duten estekatzailleak ere efektu sinergetikoa eragin dezake.

Bakterioen aurkako jardueran MOFaren partikula tamainak garrantzi handia izango du.[4] Nanometroen eskalako tamaina, materialaren azalera nabarmen handitzen da; horrek, ingurunearekin interakzio handiagoa izatea ahalbidetzen du. Gainera, hain tamaina txikiko partikulak zelulen barnera sar daitezke. Toxikotasuna funtsezko beste faktore bat da MOFak bakterioen aurkako agente gisa erabiltzeko. Kontuan hartu behar da MOFek bakterioen aurka jarduteko orduan, estekatzaille organikoak batetik, ioi metalikoek bestetik eta materialak *in vivo* duen toxikotasuna. Izan ere, oso adibide

gutxitan topatu daiteke bibliografian nola eragiten dieten bizidunetan bakterio-zelulei eragindako kalte fisikoarekin MOFek.[2,5]

Antzinatek, zilarra (Ag) bakterioen aurkako agente erabili izan da.[6] Kobrea (Cu) ere hautagai egokia da hainbat aplikazio esparrutan erabili izan da, besteak beste katalisi edo adsortzioan;[7] merkea da, naturan ugaria eta bakterioen infekzioa desagerrarazteko gaitasun ezaguna du.[8–10] Kliniketan asko erabili da, material esterilizatzaile anitz kobrezkoak dira.[1,3] Kobrezko MOFek dagokienez, Cu-BTC (HKUST-1 eta MOF-199 izenez ere ezaguna dena), zabal ikertu da material bakterizida gisa, sintetizatzeke erreza delako eta estekatzailea toxikoa ez delako.[11]

Bestalde, azken urteotan, konposatu metal-organikoentzat hainbat prozesaketa-teknika ikertu dira; material horiek egokitu egin behar baitira aplikazio bat eman aurretik.[2,12] Aplikazioen espektroa oso zabala da, odoljarioak eteteko eta orbaintzean laguntzeko bendaje gisa erabil daitezkeen ehunetatik hasi eta bakterioak gainazalera atxikitzea eta biofilmak sortzea eragozten duten estalduretaraino[12] erabili izan dira. Ildo honetan, Rodríguez eta kolaboratzaileek[3,13] Cu-BTC MOFa zelulosa-zuntzetan txeratu zuten *E. coli* bakterioen aurkako jardura ikertu.[13] Materiala bertan txeratzeko, zelulosa substratua Cu-BTC MOFa prestatzeko errektiboekin kontaktuan jarri zuten eta horrela haren *in situ* sintesiak ahalbidetu zuen materiala zelulosa zuntzetan txeratzeko. Bakterioen aurkako jardura, kasu horretan, MOFaren  $\text{Cu}^{2+}$  ioien edo material pusken pixkanakako degradaziotik zetorren; izan ere, askatutako atal horiek bakterio-bilkinari eragin zioten.[14]

MOFak egokitzeko erabili daitezkeen tekniken artean pikorrak, monolitoak prestatzea edo mintzetan txeratzeko nabarmendu daitezke. Konposatu metal-organikoak produktu arin, disolbaezin eta ez trinkoak izaten dira; horregatik, erraz atera daitezke hegan eta kutsatu. Horrenbestez, MOFak industrian txeratzeko nahitaezkoa da lehenik materialari forma ematea. 2. Kapituluan aipatu bezala, prozesaketa-teknikaren hautaketa materialaren testuraren arabera egin behar da. Oro har, forma eman ondotik, materialak erresistentzia mekanikoa hobetu behar du eta aukeratutako teknika erraza eta errentagarria izan behar da.[15,16]

MOFak aplikazio zehatz batentzat egokitzea oraindik ere abiapuntuko egoeran egon arren ahaleginak egiten ari dira MOFak benetako aplikazioetan erabili ahal izateko.[17] Hala, materiala egokitzeaz gain industria-mailan jasan beharko dituen tenperatura, hezetasun edo presio altutan probatzea garrantzitsua da. Bide horretan,

Figueira eta kolaboratzaileek[18] argitaratutako lan batean, MOFak pikor eta mintz polimerikoetan txertatzeko prozesaketa-teknika bakun eta merkea aurkeztu zuten; eta prozesatutako materialaren egonkortasuna aztertu tenperatura eta hezetasun handiko egoeran. Horretarako, lehendik aipatutako Cu-BTC MOFa eta MOF-74 konposatu metal-organikoa aukeratu zituzten. Bi material horiek CO<sub>2</sub>a bezalako gas kutsagarriak adsorbatzeko duten gaitasuna ezaguna izanik, inguruneko ur-molekulek sare porotsuan harrapatu nahi diren gasekin izan dezaketen lehiaren aztertzeke asmoz aukeratu zituzten.[19]

Kapitulu honetan, kobreak eta azido 3,4-dihidroxibenzoiko estekatzailean oinarritutako 3D MOF berri bat prestatuko dugu, [Cu<sub>3</sub>L<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>]-3H<sub>2</sub>O formula duena, non H<sub>3</sub>L estekatzaile organikoari dagokion. Aurrerantzean, **3.1<sub>Cu</sub>** deituko da materiala. Alde batetik, Cu<sup>2+</sup> ioiek zein estekatzaileak berak daukaten bakterioen aurkako jarduera[20] ezaguna kontuan hartuta **3.1<sub>Cu</sub>** eta 3,4-dihidroxibenzoiko estekatzailearen bakterioen aurkako jarduera aztertuko da. Gainera, Figueira eta kolaboratzaileek[18] landutako MOFak prozesatzeko teknikekin jarraituz, **3.1<sub>Cu</sub>** konposatuarekin pikorrak prestatuko dira eta mintz polimerikoetan txertatuko dira. Gerora, eraldatutako materialak baldintza termiko eta hezetasun maila handiko egoeratan jarriko dira egonkortasuna mantentzen den ikertzeko. Azkenik, **3.1<sub>Cu</sub>**ren egiturak dituen barrunbeetan CO<sub>2</sub> gasa adsorbatzen saiatuko gara. Horretarako, Yang eta lankideek[19] proposatutako strategiaren baliatuko dugu; non Cu-BTC MOFaren azaleara eta CO<sub>2</sub> adsortzioa nola handitzen zen ikertu zuten disolbatzaile aldaketa prozedura egin ondoren.

## 3.2 Materialak eta metodoak

### 3.2.1 Konposatuaren sintesia

**$\{[\text{Cu}_3\text{L}_2(\text{DMF})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  monokristalaren sintesirako prozedura orokorra.** Azido 3,4-dihidroxibenzoiko ( $\text{H}_3\text{L}$ ) estekatzaille organikoaren 0,010 g (0,065 mmol) disolbatu ziren DMFren 0,5 mLtan. Beste ontzi batean, 0,010 g (0,0434 mmol)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  disolbatu ziren 0,5 mL ur destilatutan. Estekatzaillea eta metala disolbatu ondoren, 0,5 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gehitu zitzaizkion estekatzaille-disoluzioari, eta 0,5 mL DMF metal-disoluzioari. Metal disoluzioa tantaka gehitu zitzaion estekatzaillearenari irabiatzen zen bitartean. Sortutako disoluzioa, turkesa berdexka kolorekoa, tapadun ontzi batera isuri (6 mL) eta berogailuan sartu zen 6 orduz 95 °Ctan zinta formako eta kolore marroi iluneko kristalak lortzeko. X izpien bidez lortutako egiturak, analisia elementalak (EA) eta TGAK  $\{[\text{CuL}_2(\text{DMF})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  formula orokorra berretsi zuten.

**Materiala eskala handiagoan lortzeko prozedura orokorra:** 0,2 g (1,2 mmol) azido 3,4-dihidroxibenzoiko eta 0,2 g (0,868 mmol)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  pisatu eta 6 mLtan disolbatu ziren, zehazki, 3 mL DMF/3 mL  $\text{H}_2\text{O}$  disolbatzaile nahastean. Turkesa/berdexka koloreko disoluzioa mikrouhin-labea jarri zen 95 °Ctan eta ordubetez berotu zen. 85 mg Cu-MOF produktu lortu ziren (~ % 75eko errendimendua). Konposatuaren purutasuna PXRD bidez berretsi zen (Ikusi A3.2. Irudia).

### 3.2.2 Bakterioen aurkako probak

*Staphylococcus Aureus* (*S. aureus*) bakterioen aurkako jarduera inhibitzailea ikertu zen. *S. aureus*en andui patogenoa (CECT 976, *S. aureus*) Colección Española de Cultivos Tipo (CECT) zentroak hornitu zizkigun eta soja saldan (TSB No2, Sigma-Aldrich) hazi genuen 30°Ctan hornitzailearen gomendatzen zuen moduan.

Kobre nitratoaren, azido 3,4-dihidroxibenzoiko estekatzaillearen eta **3.1<sub>cu</sub>** konposatuaren *S. aureus* bakteriaren aurkako jarduera inhibitzailea ikertu zen agar-disko difusio metodoarekin.

Jarraian deskribatu bezala egin zen: Gau batez hazitako *S. aureus* kultibo baten 0,1 mL, TSA zuen Petri plaka batean hedatu zen (% 3 v/v TSB eta % 1,5 TSB. agar m/v zutenak). Ondoren, lagin bakoitzarekin prestatutako pikorra eta kontrol gisa erabilitakoa bakterio patogenoarekin inkubatutako agar plakan jartzen da eta 30°Ctan inkubatu zen,

Hura baitzen patogenoa hazteko tenperatura egokiena. 24 orduz inkubatu ondoren inhibizio eremua neurtu eta emaitzak alderatu ziren. Laginen 100 mg-ko pikorrak prestatzeko, 75 mg kaltzio fosfato eta zegokion konposatuaren 25 mg nahasi ziren (kobreak nitratua, estekatzailea edo  $3.1_{Cu}$  konposatua erabili ziren, hurrenez hurren), ondoren, prentsa hidrauliko batekin konpresio mekanikoa eragin zen. Kontrol negatiboaren lagina 100 mg kaltzio fosfatoz osatuta zegoen. Hiru aldiz errepikatu ziren inhibizio esperimentuak eta inhibizio-eremua ImageJ[21] softwarearekin neurtu zen (azalerari lehenik pikorraren azalera kendu zitzaion). Tauletan bildutako datuak lortutako emaitzen batezbesteko dira eta dagokion desbideratze estandarrekin (SD) eman dira.

### 3.2.3 MOFen prozesatzea: pikor eta mintz polimerikoetan txertatzea

#### 3.2.3.1 Pikorrak prestatu eta karakterizatzea

Estrusio-sistema bakun bati esker,  $3.1_{Cu}$  konprimatu egin zen eta pikorrak prestatu ziren. Materialari kohesioa emateko ura erabili da aglutinatzaile gisa.  $3.1_{Cu}$  konposatuaren 100 mg pisatu ziren eta 100  $\mu$ L ur gehitu ziren pasta moldagarria lortzeko. Ondoren, pasta hori xiringa batera pasa eta berotu eta konprimatu egin zen gehiegizko aglutinatzailea kentzeko. Pikorraren erresistentzia areagotzeko helburuarekin, zenbait pikorri estaldura polimerikoa gehitu horretarako, 300 mg polisulfona (PSF) zuen diklorometano disoluzio batean murgildu zen pikorra 2 segundoz. Disolbatzailea lurrundu ondoren film garden batez estalita geratu zen  $3.1_{Cu}$  materialaren pikorra.

#### 3.2.3.2 MOFak mintzetan txeratzeta eta karakterizatzea

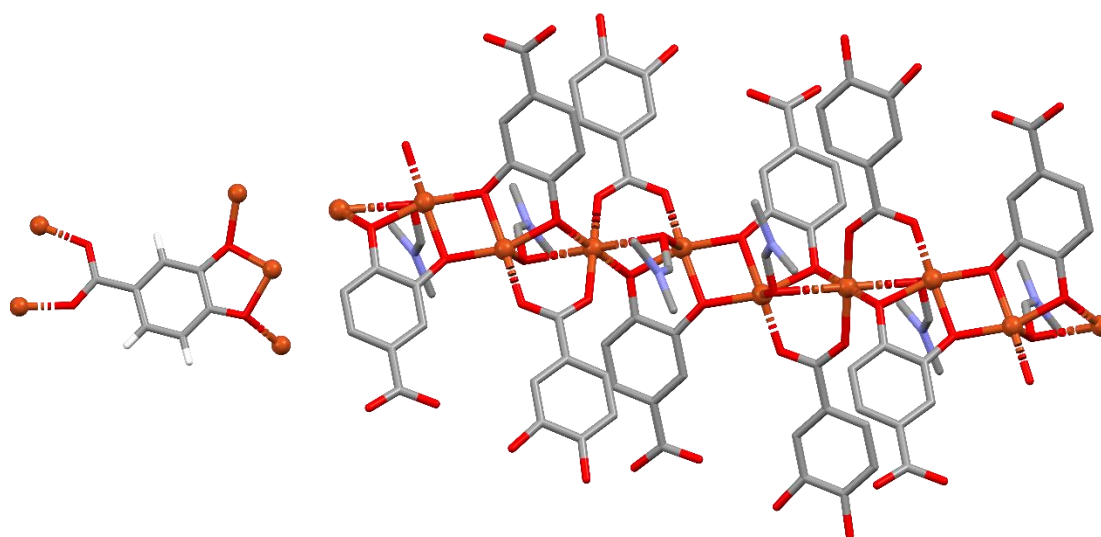
$3.1_{Cu}$  konposatua mintz polimeriko batean ere txertatu da. Material horren egituratzea honako prozedura honen arabera egin zen: 400 mg polisulfona (PSF) eta 5 mL diklorometanotan disolbatu ziren. Disoluzio likatsu horri,  $3.1_{Cu}$  konposatuaren 100 mg gehitu zitzaizkion eta 30 minutuz irabiatu zen. Ondoren, disoluzio likatsu hori beirazko Petri plaka batean isuri eta lehortzen utzi zen disolbatzailea erabat lurrundu arte. Horrela,  $3.1_{Cu}@PSF$  mintza prestatu zen. MOFen mintzak prestatzeko deskribatu berri diren baldintzak zenbait saiakerarekin lortutako ondorio izan dira. Hainbat MOF-polimero proportzio probatu dira eta deskribatutako erlazioan lortu da estaldura eta egonkortasun mekaniko orekatuena.

### 3.3 Emaitzak eta eztabaida

#### 3.3.1 Egituraren karakterizazioa

$\{[\text{Cu}_3\text{L}_2(\text{DMF})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  MOFean egindako X-izpi bidezko azterketak, non  $\text{L} = 3,4$ -dihidroxibenzoatoa den, konposatuak  $\text{C}2/c$  talde espazial monoklinikoan kristalizatzen duen hiru dimentsioko (3D) egitura dela erakusten du.  $3.1_{\text{Cu}}$  sistemaren gelaxka-unitatea kristalografikoki independenteak diren bi  $\text{Cu}^{2+}$  ioik, 3,4-dihidroxibenzoatoak eta DMF disolbatzaile-molekula batek osatzen dute.

$\text{Cu}1_{\text{ak}}$  eta  $\text{Cu}2_{\text{ak}}$  okupazio osoa eta erdia dute, hurrenez hurren; horrek hiru karga positibo eragiten ditu, erabat desprotonatutako 3,4-dihidroxibenzoatoak orekatzen dituenak. Estekatzaile organikoa, 3,4-dihidroxibenzoatoa, zentro metalikora koordinatzen da, bai karboxilato taldetik baita fenoxido taldeetatik ere.  $\text{Cu}1$  atomoak ingurune pentakoordinatua du, hiru estekatzaile eta disolbatzaile-molekula bati lotuta baitago. Zehazki,  $[\text{CuO}_5]$  ingurua eratzen dute estekatzaile bateko bi talde fenoxidoren koordinazioak (oxigeno batek ondoan dauden bi  $\text{Cu}1$  zentroen arteko zubia sortzen du, eta beste batek  $\text{Cu}1$  eta  $\text{Cu}2$  zentroen artean), beste estekatzaile molekula bati dagokion fenoxido talde batek (horrek ere bi  $\text{Cu}1$  metal konektatzen ditu), zubia sortzen duen beste estekatzaile baten karboxilato taldeko oxigeno atomo batek eta, azkenik, DMF molekula batek ( $\text{Cu}1$  eta  $\text{Cu}2$  zentroen arteko zubia sortzen duena).



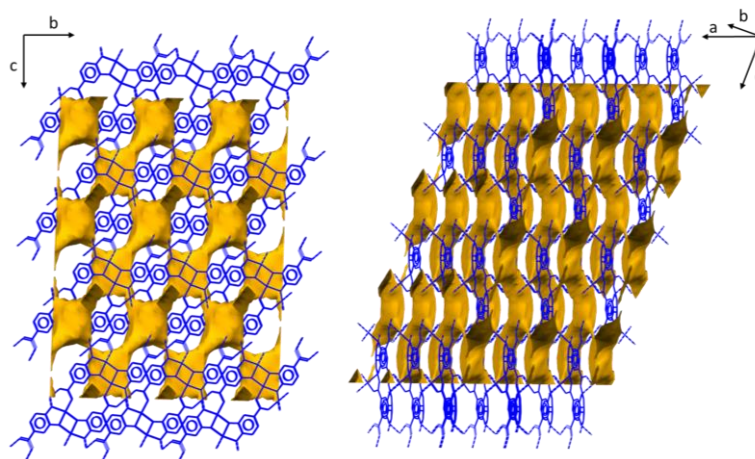
**3.1.Irudia.**  $3.1_{\text{Cu}}$  konposatuan azido 3,4-dihidroxibenzoiko estekatzaileak metala lotzen duen modua irudikatzen duen kristal egituraren irudia.



Cu<sub>2</sub>ak, aldiz, ingurune hexakordinatua du, eta lau estekatzaille eta bi disolbatzaile-molekulei lotuta dago. [CuO<sub>6</sub>]-ren ingurunea horrela dago osatua: ondoko bi estekatzaille molekulen fenoxido-taldeei dagozkien bi oxigeno-atomo (berriz ere Cu1 eta Cu2 zentroen arteko zubi gisa jarduten dutenak), bi estekatzaille desberdinei dagozkien bi karboxilato oxigeno-atomo eta bi DMF molekulen bi oxigeno-atomok osatzen dute koordinazio-ingurunea (azken kasu horretan, Cu1-en kasuan bezala, disolbatzaile molekulak Cu1 eta Cu2 arteko zubiak sortzen dituzte).

Shape softwarearekin[22] egindako neurketek erakutsi zuten Cu1en eta Cu2n ingurunea hobekien deskribatzen zuten poliedroa piramide karratura (SPY-5) eta oktaedroa (OC-6) zirela, hurrenez hurren. Ikusi A3.4 eta A3.5 Taulak informazio zehatzagoa nahi izanez gero. Bigarren mailako eraikuntza-unitateak (SBUak) elkarren artean lotzen diren moduari dagokionez, 'ABBABBA' modelo gisa sinplifikatu daiteke sistema. Egitura *b* ardatzean hedatuz gero, A Cu2 eta B Cu1 gisa hartu daitezke (ikusi A3.8 irudia). Metala eta estekatzailleak eratzen duten sareak aurretik deskribatu gabeko topologia du eta  $(4^2 \cdot 8^2 \cdot 10^2)(4^3)_2(4^4 \cdot 6^3 \cdot 8^3)_2$  puntu-ikurraz sinplifikatu daiteke.[23]

Egitura *c* ardatzean hedatuz gero barrunbe estuak ikusi daitezke. Poro horiek desordenatutako ur-molekulak okupatzen dute; gainera koordinatutako disolbatzaile-molekulak poroaren kanporanzko kokapena dute, eta haren barrunbe osoa hartzen dute; TG analisien arabera, hiru ur molekula daude kristal egituraren barruan (Ikusi A3.4. Irudia).



**3.2. Irudia.** *a* ardatzean zehar egindako paketatzearen ikuspegia (ezkerrean) eta perspektiban ikusia disolbatzailearentzat iristeko moduko hutsuneak diren poroak erakutsiz (eskuinean).

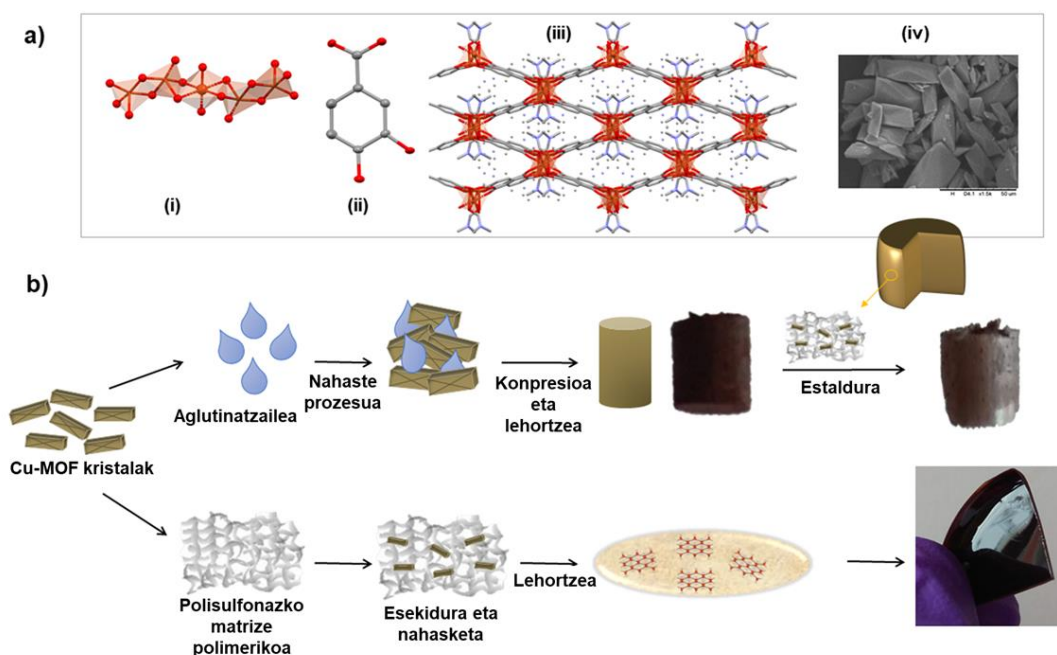
Materiala karakterizatu ondoren, **3.1<sub>Cu</sub>** konposatua prozesatu da, eta eraldatutako materialen egonkortasuna aztertu zen hezetan eta tenperatura altutan. Bestalde, **3.1<sub>Cu</sub>** konposatuak gasak adsorbatzeko duen gaitasuna ikertu da, baita urak, adsorbatoarekin eduki dezakeen lehia ere. Adsortzio neurketak egiteko beharrezkoa da desgasifikazio prozesua errazteko eta materiala tenperatura baxuan aktibatu ahal izateko, disolbatzailea trukatzeko prozedura jarraitu da.

Azkenik, **3.1<sub>Cu</sub>** konposatuak eta hura osatzen duten aitzindariak bakterioen hazkundera inhibitze gaitasuna aztertu da agar disko-difusio metodoarekin.

### 3.3.2 Pikor eta mintzetan txertatzea

Figueira eta kolaboratzaileek proposatutako planteamenduari jarraituz,[18]  $3.1_{Cu}$  konposatua pikor eta mintz polimerikoan txertatu zen. Horretarako, 3.2.3 atalean (MOFak prozesatzea) deskribatutako prozedura jarraitu zen.[18]

$3.1_{Cu}$  konposatua pikor eta mintz polimerikoan txertatu ondoren, eraldatutako materialaren egonkortasuna aztertu zen industrian jasan beharreko muturreko baldintzapean. Horretarako, lehenik eta behin,  $3.1_{Cu}$ ekin egindako pikorrak eta mintzak 72 orduz % 98ko hezetasun erlatiboan jarri ziren (horretarako  $K_2SO_4$ -zko disoluzio asean prestatu zen hezetasun hori simulatzeko) eta ondoren,[25] materialaren egonkortasuna aztertu zen. Jarraian, pikorrak tenperatura-zikloen aurrean zeukatuen egonkortasuna ikertu zen. Kasu horietan guztietan, eraldatutako materialaren egonkortasuna aztertzeko hauts bidezko X-izpien difrakzioa erabili zen.

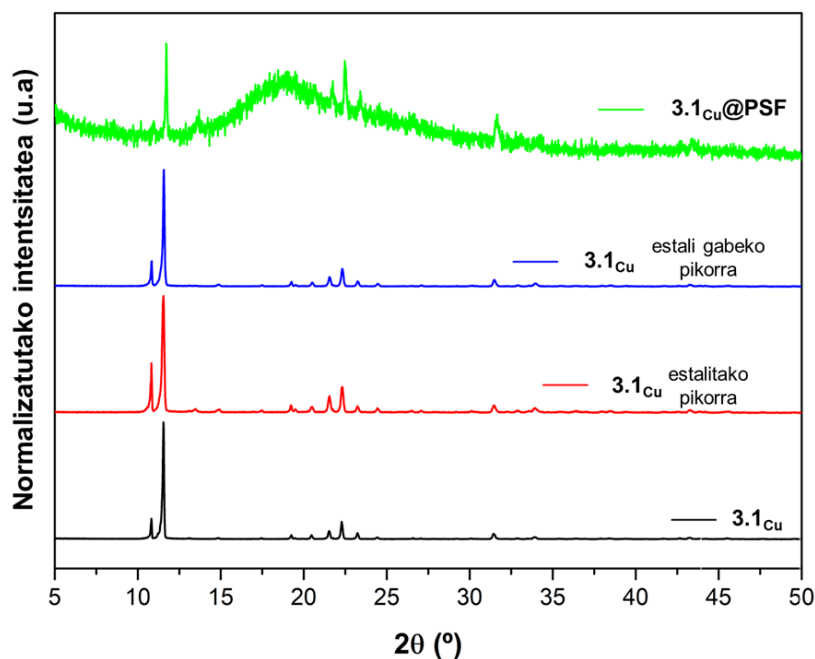


**3.3.Irudia. a)**  $3.1_{Cu}$  konposatuaren kristal egitura eta SEM irudiak. **b)** Pikorrak eta mintzak prestatzeko prozedura. eta mintzaren prestaketaren irudikapena.

#### 3.3.2.1 Hezetasunarekiko egonkortasuna

$3.1_{Cu}$  materialean egindako X-izpi difrakzio analisiak erakutsi zuten bai MOF puruak eta baita material eraldatuek ere (pikorrek zein mintzek) egonkor mantentzen zirela hezetasun-erlatibo handiko (% 98) egoeran 72 orduz egon ondoren.

Zehazki, **3.1<sub>Cu</sub>@PSF**-ren kasuan, PSF matrize polimerikoaren izaera amorfoak eragiten du **3.1<sub>Cu</sub>** konposatuari dagozkion difrakzio nagusiak soilik nabarmentzea oinarri-lerroaren gainetik, jasotako PXRD datuak 3.4irudian ikusi daitezke.

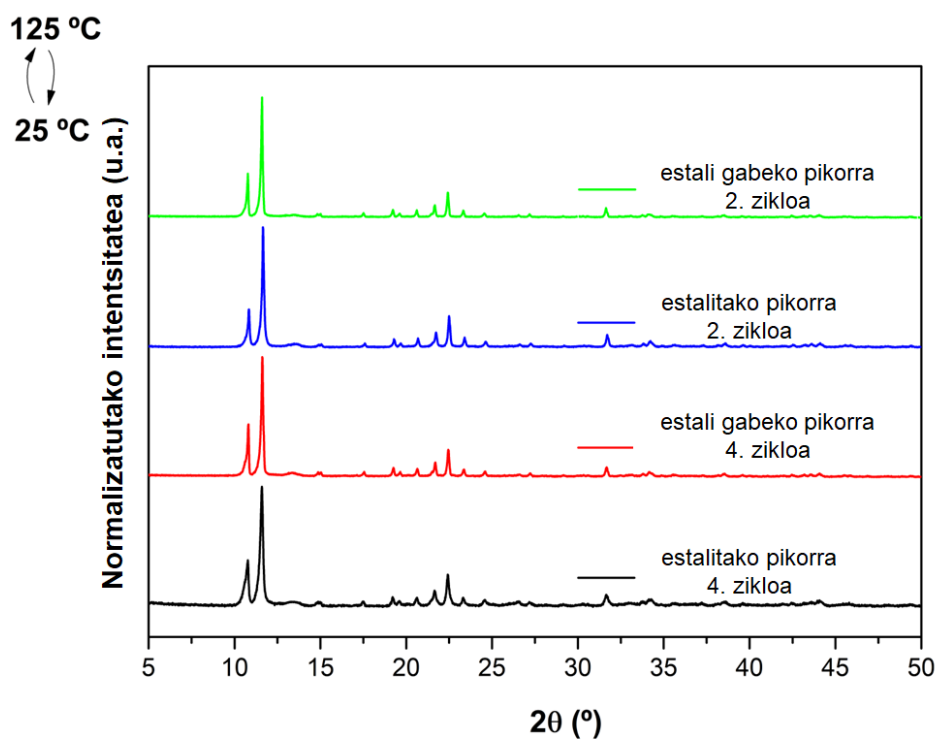
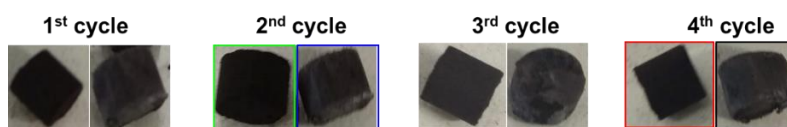


**3.4.Irudia.** Prestatutako materialen X izpi bidezko difraktogramak hezetasun proben ondoren.

### 3.3.2.1 Tenperaturarekiko egonkortasuna

Hezetasun-probak egin ondoren, pikorrek tenperaturarekiko zeukaten erresistentzia ikertu zen. Berotzeko eta hozteko lau ziklo egin ziren (125 °Ctik giro tenperaturara) eta ondoren PXRD bidez aztertu ziren materialak. Ziklo bakoitzaren ondoren ateratako argazkiek pikorraren osotasunaren ideia bat ematen zuten. PXRD analisisa bigarren eta laugarren zikloen ondoren egin zen, mintz polimerikoz estalitako eta estali gabeko pikorretan.

Oro har, **3.1<sub>Cu</sub>** konposatuaren estali eta estali gabeko pikorrek erresistentzia egokia zeukaten hezetasunarekiko zein ondorengo tenperatura-zikloekiko. Hala ere, aipatu beharra dago polimeroz estalitako pikorrek hobe mantentzen zutela osotasuna polimeroak emandako erresistentzia zela eta (ikusi 3.5.Irudia).

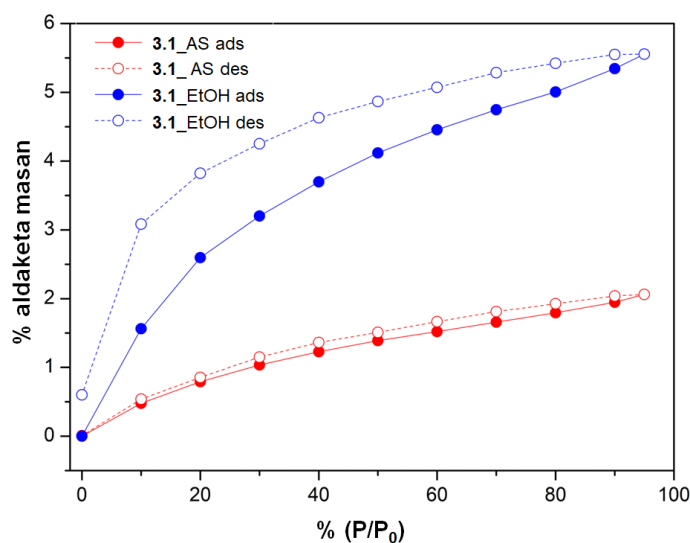


**3.5.Irudia.** Prestatutako pikorren irudiak temperatura ziklo bakoitzaren ondoren (ezkerrean estali gabekoa, eskuinean estalia) eta dagokion X izpi bidezko difraktograma bigarren eta laugarren temperatura zikloaren ondotik neurtua.

### 3.3.3 Adsorbatzeko gaitasuna

#### 3.3.3.1 Uraren adsortzioa

**3.1<sub>Cu</sub>** konposatuak hezetasun handiko inguruan daukan egonkortasuna ikusta, materialak ura adsorbatzeko gaitasuna izango zuen ikertzea erabaki genuen. Horretarako, 25°Ctan ur-lurrunaren adsortzio isotermak neurtu genituen **3.1<sub>Cu</sub>** materialarentzat eta zenbait hezetasun erlatibopean (% 2-98). Lortutako emaitzak 3.6.Irudian laburbiltzen dira.



**3.6.Irudia.** **3.1<sub>Cu</sub>** konposatuaren ur-adsortzio isotermak (ads, adsortzioari dagokio eta des, desortzioari), sintetizatu ondoren (AS) eta EtOHrekin 16 orduz disolbatzailea trukatu ondoren (EtOH).

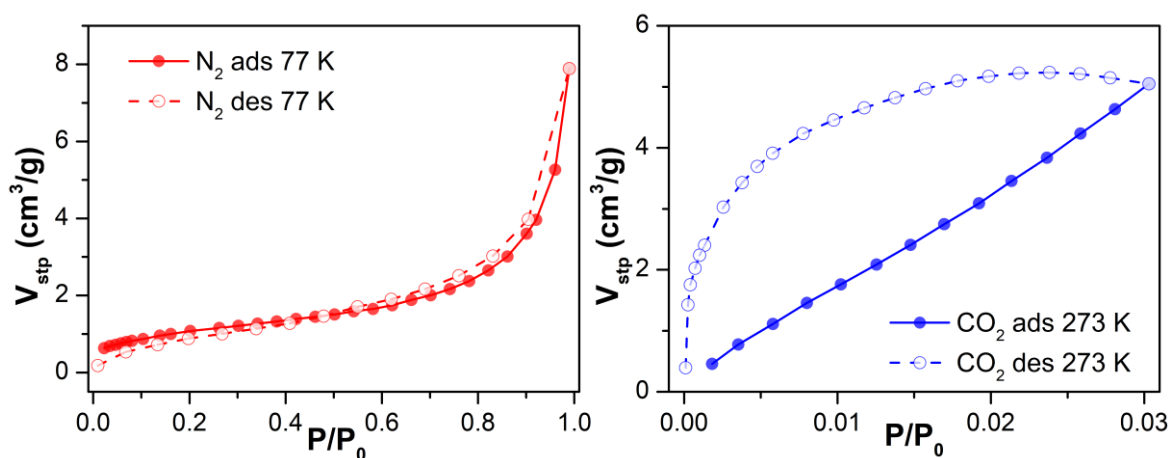
Adsortzio isotermak erakusten duen bezala, **3.1<sub>Cu</sub>** oso masa-aldaketa txikia pariatzen du (zehazki % 1,5ekoa); gertaera hori MOFaren gainazalean geruza bakarreko adsortzioa gertatzen delako izan daiteke. Jarraian, adsorbatzeko gaitasuna hobetzeko helburuarekin, disolbatzailea trukatzeko saiatu ginen. Horretarako, DMF molekula koordinatuak hegazkorragoa zen disolbatzaile molekulekin ordezkatzeko zen gure helburua. Gainera, disolbatzailea hegazkorragoa izateaz gain garrantzitsua da bolumen txikiagokoa izatea; horrela, poroaren barrunbean hartuko duen bolumena txikituko baita eta leku gehiago geratuko da adsorbatuko den molekularentzat. Horiek horrela, ura, metanola eta etanola aukeratu genituen ordezkatzeko disolbatzaile gisa. 16 orduz irabiatzen jarri genuen produktua disolbatzaile horietako bakoitzean eta X-izpi difrakzio bidez egiaztatu kristal-egitura egonkor mantentze zela. Uraren kasuan beste kristal-

egitura bat sortzen zela ondorioztatu genuen (A3.3 irudian ikus daitekeen bezala). Beraz, disolbatzailea trukatzeko prozedura etanolarekin egitea erabaki genuen.

Zehazki,  $3.1_{Cu}$  konposatuaren 100 mg hartu genituen eta 4 mL etanoletan jarri irabiazioarekin 16 orduz. TG eta PXRD analisisien bidez, materiala egonkor mantentzen zela ondorioztatu genuen (A3.5. irudia); horrenbestez, neurri batean DMF molekula koordinatuak EtOH-rekin ordezkatu zirela ondorioztatu genuen. Jarraian uraren adsortzio isoterma errepikatu genuen. Abiapuntuko emaitzekin alderatua  $3.1_{Cu}$  disolbatzailea elkar-trukatutako materialen, masa-aldaketa hirukoiztu zela ikusi genuen. Zehazki, % 6koa izan zen aldaketa. Jarraitutako prozedura egokia izan zen arren  $3.1_{Cu}$  konposatuak ur-xurgapen eskasa erakutsi zuen, baita disolbatzaileak trukatzeko prozeduraren ondotik ere. Gertaera hori MOFaren izaera hidrofobikoaren ondorio izan daiteke.

### 3.3.3.2 $N_2$ eta $CO_2$ adsortzio isotermak

Ura adsorbatzeko gaitasuna ikertu ondoren materialak gasak pilatzeko gaitasuna ikertu genuen. Horretarako,  $N_2$  eta  $CO_2$  adsortzio-isotermak neurtu genituen  $3.1_{Cu}$  materialenarekin 77 K eta 273 K-tan, hurrenez hurren. Lehenik eta behin, desgasifikatu genuen lagina 6 orduz 170 °C-tan. Lortutako emaitzek erakutsi zuten materialak 3.7. Irudia), 7,5  $cm^3/g$  (0,4 mmol/g)  $N_2$  eta 5  $cm^3/g$  (0,2 mmol/g)  $CO_2$  adsorbatzeko gaitasuna zuela Brunauer-Emmett-Teller (BET) gainazal-eremuaren ekuazioaren arabera.

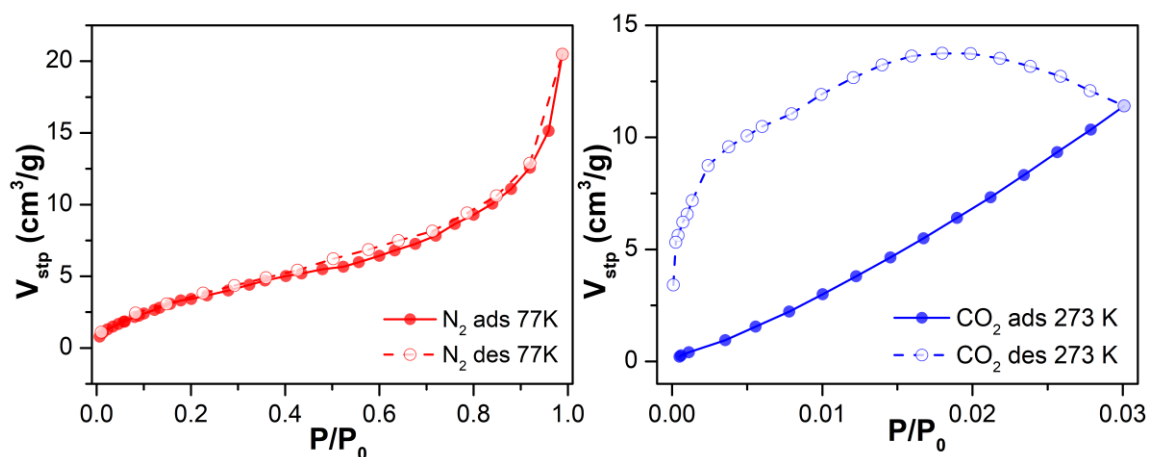


**3.7. Irudia.**  $3.1_{Cu}$  konposatuaren  $N_2$  (eskerrean) eta  $CO_2$  (eskuinean) adsortzio- eta desortzio-isotermak 77 K eta 273 K-tan, 6 orduz 170 °C-tan desgasifikatu ondoren.

**3.1<sub>cu</sub>** konposatu metal-organikoak ikertutako gasak adsorbatzeko gaitasun urria du. Egoera hobetzeko asmoz, ur-lurrun adsortzioaren azterketetan egin genuen bezala disolbatzailea trukatzeko prozedura aurrera eramatea erabaki genuen. Egoera hala, **3.1<sub>cu</sub>** konposatua etanolean irabiatu genuen 16 orduz eta adsortzio esperimentuak errepikatu genituen.

Neurketa errepikatzeko, berriro ere lagina desgasifikatu eta baldintza beretan neurtu genituen adsortzio-isotermak. 3.8 irudian ikusi daitekeen bezala **3.1<sub>cu</sub>**k antzeko gaitasuna du N<sub>2</sub> gasa biltegitzeko; hau da, adsorbatoa ez da materialaren mikroporositateira iristen. Aldiz, materialaren mesoporoetara iristeko gaitasuna hobetzen dela ondorioztatu daiteke disolbatzailea trukatu ondoren. Hala, 20 cm<sup>3</sup>/g-ko (0,9 mmol/g) adsorbatzen ditu, eta BET azalera hirukoizten da, 5 m<sup>2</sup>/g-tik 15 m<sup>2</sup>/g-ra.

CO<sub>2</sub> gasaren kasuan aldiz, materialaren mikroporoetan nabarmen handitzen da biltegitzeko gaitasuna (0,54 mmol/g edo 13 cm<sup>3</sup>/g adsorbatzera iristen da), eta Dubining kalkuluen arabera 0,15 cm<sup>3</sup>/g-tik 0,5 cm<sup>3</sup>/g-ra igotzen da azalera.



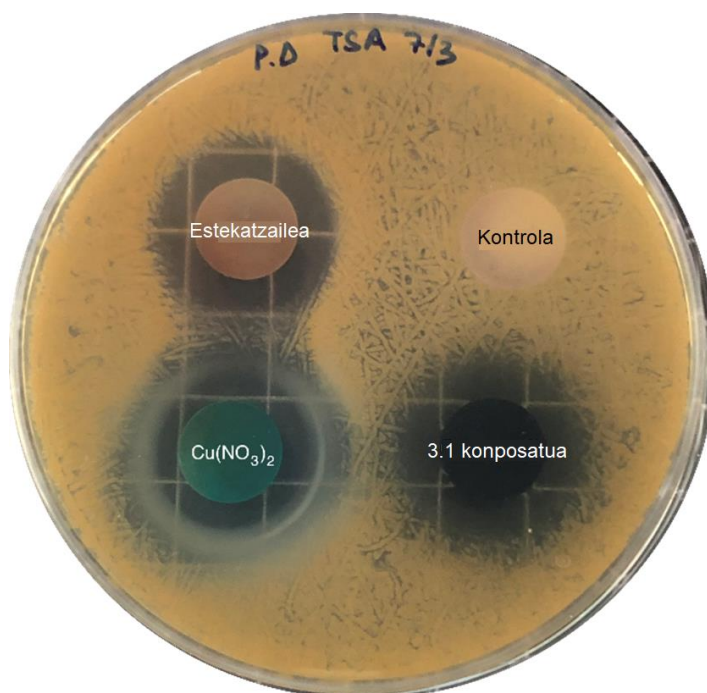
**3.8 Irudia.** N<sub>2</sub> eta CO<sub>2</sub> adsortzio eta desortzioko isotermak 77 K-ra eta 273 K-ra neurtuak **3.1<sub>cu</sub>** konposatuarentzat. Aurretik materiala desgasifikatu egin zen 6 orduz 170 °C-tan berotu ondoren. Neurketa horiek EtOHrekin disolbatzailea trukatu ondoren errepikatu ziren.



### 3.3.4 Bakterioen aurkako jarduera

Prestatutako materialak bakterioen aurka zuen jarduera ikertzeko, Gram positiboan den *S. aureus* bakterioa patogena aukeratu zen. Izan ere, gaixotasun liniko ugari eragiten ditu patogeno horrek. Hala, **3.1<sub>Cu</sub>** konposatuaren eta haren aitzindari diren,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  eta azido 3,4-dihidroxibenzoikoaren, inhibizio-jarduera aztertu zen.[26] Horretarako, agar disko-difusio metodoa baliatu zen. TSA agar ingurunean 24 orduz inkubatu ondoren materialen inhibizio-eremua alderatu zen. Lortutako emaitzak 3.8.Irudiak erakusten ditu.

3



**3.8.Irudia.** Kobre(II) nitratoaren, azido 3,4-dihidroxibenzoiko estekatzailerean eta **3.1<sub>Cu</sub>** konposatuaren *S. aureus*-en aurkako jarduera inhibitzailea erakusten duten difusio-disko metodoaren emaitzak. Kontrol negatiboko laginak, jarduera inhibitzaile ez duenak, kaltzio fosfatoa zuen, eta gainerako laginetan euskarri gisa ere erabili zen (25 mg lagin eta 75 mg kaltzio fosfatoa).

Emaitzek erakutsi zuten, kobre(II) nitratoak, azido 3,4-dihidroxibenzoikoak eta **3.1<sub>Cu</sub>** konposatuak *S. aureus*en hazkundearen inhibizioa gaitasuna zutela. Espero zitekeen bezala, kaltzio fosfatoz osatutako kontrol-laginak ez zuen eragotzi bakterio patogena haztea. 3.1.Taulan, 24 orduko inkubazioaren ondoren lagin solido bakoitzaren inguruan sortutako inhibizio-eremuren inguruko zehaztapenak datoz.

**3.1.Taula.** *S. aureusen* bakterioen kontra probatutako konposatuen inhibizio-eremua (cm<sup>2</sup>). Balioak batez besteko ± desbideratze estandar gisa agertzen dira (SD, n = 3). Kobre-masa eta bakun bakoitzaren estekatzaila ere ematen dira.

Konposatua	Inhibitutako eremua (cm <sup>2</sup> )	Kobre masa (mg)	Estekatzaila masa (mg)
Azido	3,6 ± 0.3	-	25
3,4-dihidroxidobenzoikoa	4,2 ± 1.7	6,8	-
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,1 ± 0.8	6,9	10,7
<b>3.1<sub>Cu</sub></b>			

Kobre gatzak eta **3.1<sub>Cu</sub>** konposatuak, (Cu<sup>2+</sup> antzeko masa dute, ikusi 3.1 taula), antzeko inhibizio-azalera erakutsi zuten. Hala, hazkunde patogenoaren hazkundera MOFaren degradatze prozesuaren bidez inhibitu daiteke. Prozesu horretan, Cu<sup>2+</sup> ioiak edo MOF puskak askatu eta agarrean zehar hedatzen diren heinean bakteria haztea ekidin dezakete. Estekatzailak ere bazeukan inhibitzeko gaitasuna, hortaz, hura askatzeak ere eragin dezake patogenoaren hazkuntza partzialki inhibitzea. Lortu genituen emaitzen arabera, Cu<sup>2+</sup>-aren eta estekatzailaren inhibizio-jarduera ia ez da aldatzen MOFa sortu ondoren.

Egoera honetara helduta, interesgarria izango litzateke bakterioen aurkako jarduera ebaluatzea MOFa degradatzen den heinean. Horretarako, zenbat Cu<sup>2+</sup> eta zenbat estekatzaila askatzen den 24 ordutan zehaztu beharko litzateke. Emaitza horiek baieztatuko lukete inhibizioa Cu<sup>2+</sup> ioietatik datorren, 3,4-dihidroxibenzoikotik edo bien elkar-ekintzatik.

### 3.4 Ondorioak

Laburbilduz, kobreak oinarritutako konposatu metal-organiko berri bat sintetizatu dugu eta prozesatzeko metodo sinple eta merkeen bidez egituratu. Gainera, eraldatutako materialen egonkortasuna determinatu dugu tenperatura eta zenbait hezetasun baldintzatan industrian aurki daitezkeen baldintza posibleak simulatzeko asmoz. Bi kasuetan, pikor zein mintzek, egonkortasun mekaniko ona eta degradazio eza aurkeztu dute. Gainera, hiru dimentsioko MOFaren egitura mikroporotsuak **3.1<sub>Cu</sub>**-ren xurgapen-ahalmena aztertzeo aukera eman zigun, lehenik ura adsorbatzeo eta ondotik gasak adsorbatzeo gaitasuna ikertu genuen. tratamendurik egin gabe CO<sub>2</sub>-ren adsortzio ia arbuigarria erakutsiz. Hala ere, Disolbatzailea trukatzeko prozedura jarraitu behar izan genuen materialak aurretik zuen gasa adsorbatzeo gaitasuna arbuigarria zela ikusita. Hala, DMF molekula koordinatuak etanolarekin ordezkatu ziren, materiala egonkor mantentzeaz gain aktibatzea errazteko prozedura egokia zela ondorioztatu genuen. Errepikatutako adsortzio-isotermek 0,54 mmol CO<sub>2</sub>/MOFg pilatzeko gaitasuna zuela erakutsi zuten. Azkenik, Cu<sup>2+</sup> ioiak eta azido 3,4-dihidroxibenzoiko estekatzailleak bakterioen aurkako jardutek duten ahalmena ezaguna izanik, **3.1<sub>Cu</sub>** konposatuaren eta hura prestatzeo errektiboek *S. aureus* bakterio-patogenoa inhibitzeo gaitasuna ikertu genuen. Horretarako agar disko-difusio metodoa erabili genuen. Emaitez erakutsi zuten Cu<sup>2+</sup> ioiak eta azido 3,4-dihidroxibenzoikoak eta MOFak antzeo gaitasuna dutela.

Emaizta horiek kontuan hartuta, etorkizuneko lan gisa hainbat helburu ezarri daitezke: Alde batetik, MIC indizea edo inhibitzeo kontzentrazio minioa kalkulatu beharko litzateke eta, ondoren, MBC indizea bakterioak hiltzeo kontzentrazio minimoa. Gainera, interesgarria izango litzateke MOFaren degradazio-prozesua aztertzea; 24 orduz askatzen den Cu<sup>2+</sup> eta estekatzaille-kantitatea zehaztu beharko litzakete jakiteko inhibizioa Cu<sup>2+</sup> ioiek, azido 3,4-dihidroxibenzoiko estekatzailleek edo bien arteko elkarrekintzak eragiten duen jakiteko. Bestalde, interesgarria izango litzateke ere metalaren eta estekatzaillearen artean dagoen efektua zein den (efektu antagonista edo indiferentzia) ematen den. Azkenik, mekanismoan ikertzea interesgarria litzateke bakterioen aurkako saiakuntzak beste bakterio Gram positibo eta negatibo batzuetara zabaltzeo.

---

## 3.5 Bibliografia

1. Zhang, S.; Ye, J.; Liu, Z.; Lu, H.; Shi, S.; Qi, Y.; Ning, G. Superior antibacterial activity of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@copper(II) metal-organic framework core-shell magnetic microspheres. *Dalton Trans.* **2020**, 49, 13044–13051, doi:10.1039/d0dt02417a.
2. Wyszogrodzka, G.; Marszałek, B.; Gil, B.; Doroczyński, P. Metal-organic frameworks: mechanisms of antibacterial action and potential applications. *Drug Discov. Today* **2016**, 21, 1009–1018, doi:10.1016/J.DRUDIS.2016.04.009.
3. Jo, J.H.; Kim, H.-C.; Huh, S.; Kim, Y.; Lee, D.N. Antibacterial activities of Cu-MOFs containing glutarates and bipyridyl ligands. *Dalton Trans.* **2019**, 48, 8084–8093, doi:10.1039/C9DT00791A.
4. Seil, J.T.; Webster, T.J. Antimicrobial applications of nanotechnology: Methods and literature. *Int. J. Nanomedicine* **2012**, 7, 2767–2781, doi:10.2147/IJN.S24805.
5. Tamames-Tabar, C.; Cunha, D.; Imbuluzqueta, E.; Ragon, F.; Serre, C.; Blanco-Prieto, M.J.; Horcajada, P. Cytotoxicity of nanoscaled metal-organic frameworks. *J. Mater. Chem. B* **2013**, 2, 262–271, doi:10.1039/C3TB20832J.
6. Chernousova, S.; Epple, M. Silver as Antibacterial Agent: Ion, Nanoparticle, and Metal. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, 52, 1636–1653, doi:10.1002/ANIE.201205923.
7. Seco, J.M.; Fairen-Jimenez, D.; Calahorra, A.J.; Méndez-Liñán, L.; Pérez-Mendoza, M.; Casati, N.; Colacio, E.; Rodríguez-Diéguez, A. Modular structure of a robust microporous MOF based on Cu<sub>2</sub> paddle-wheels with high CO<sub>2</sub> selectivity. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 11329–11331, doi:10.1039/C3CC44193H.
8. Casey, A.L.; Adams, D.; Karpanen, T.J.; Lambert, P.A.; Cookson, B.D.; Nightingale, P.; Miruszenko, L.; Shillam, R.; Christian, P.; Elliott, T.S.J. Role of copper in reducing hospital environment contamination. *J. Hosp. Infect.* **2010**, 74, 72–77, doi:10.1016/J.JHIN.2009.08.018.
9. Santo, C.E.; Quaranta, D.; Grass, G. Antimicrobial metallic copper surfaces kill *Staphylococcus haemolyticus* via membrane damage. *Microbiologyopen* **2012**, 1, 46–52, doi:10.1002/MBO3.2.
10. Díaz-García, D.; Ardiles, P.R.; Prashar, S.; Rodríguez-Diéguez, A.; Páez, P.L.; Gómez-Ruiz, S. Preparation and Study of the Antibacterial Applications and Oxidative Stress Induction of Copper Maleamate-Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticles. *Pharm. 2019, Vol. 11, Page 30* **2019**, 11, 30, doi:10.3390/PHARMACEUTICS11010030.
11. Chiericatti, C.; Basilico, J.C.; Zapata Basilico, M.L.; Zamaro, J.M. Novel application of HKUST-1 metal-organic framework as antifungal: Biological tests and physicochemical characterizations. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 162, 60–63, doi:10.1016/J.MICROMESO.2012.06.012.
12. Abbasi, A.R.; Akhbari, K.; Morsali, A. Dense coating of surface mounted CuBTC Metal-Organic Framework nanostructures on silk fibers, prepared by layer-by-layer method under ultrasound irradiation with antibacterial activity. *Ultrason. Sonochem.* **2012**, 19, 846–852, doi:10.1016/J.ULTSONCH.2011.11.016.
13. Rodríguez, H.S.; Hinestroza, J.P.; Ochoa-Puentes, C.; Sierra, C.A.; Soto, C.Y. Antibacterial activity against *Escherichia coli* of Cu-BTC (MOF-199) metal-organic framework immobilized onto cellulosic fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131,

doi:10.1002/app.40815.

14. Wang, C.; Qian, X.; An, X. In situ green preparation and antibacterial activity of copper-based metal–organic frameworks/cellulose fibers (HKUST-1/CF) composite. *Cellul.* **2015**, *22*, 3789–3797, doi:10.1007/S10570-015-0754-4.
15. Ren, J.; Langmi, H.W.; North, B.C.; Mathe, M. Review on processing of metal-organic framework (MOF) materials towards system integration for hydrogen storage. *Int. J. Energy Res.* **2015**, *39*, 607–620.
16. Yuan, J.; Li, J.; Che, S.; Li, G.; Liu, X.; Sun, X.; Zou, L.; Zhang, L.; Liu, Y. Two unique copper cluster-based metal–organic frameworks with high performance for CO<sub>2</sub> adsorption and separation. *Inorg. Chem. Front.* **2019**, *6*, 556–561, doi:10.1039/C8QI01315B.
17. Rubio-Martinez, M.; Avci-Camur, C.; Thornton, A.W.; Imaz, I.; Maspoch, D.; Hill, M.R. New synthetic routes towards MOF production at scale. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3453–3480, doi:10.1039/c7cs00109f.
18. Figueira, F.; Mendes, R.F.; Domingues, E.M.; Barbosa, P.; Figueiredo, F.; Paz, F.A.A.; Rocha, J. Easy processing of metal-organic frameworks into pellets and membranes. *Appl. Sci.* **2020**, *10*, doi:10.3390/app10030798.
19. Ghanbari, T.; Abnisa, F.; Wan Daud, W.M.A. A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO<sub>2</sub> adsorption. *Sci. Total Environ.* **2020**, *707*, 135090, doi:10.1016/J.SCITOTENV.2019.135090.
20. Nofrizal; Putra, D.P.; Arbain, D. Antioxidant and antibacterial constituents from two Sumatran ferns, *Trichomanes javanicum* and *Oleandra pistillaris*. *Nat. Prod. Commun.* **2017**, *12*, 1263–1264, doi:10.1177/1934578x1701200829.
21. ImageJ Software.
22. Llunell, M.; Casanova, D.; Cirera, J.; Bofill, J. M.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Pinsky, M.; Avnir, D. Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools. *SHAPE, v1.1b; Barcelona, Spain* **2005**, 1–35.
23. Blatov, V.A.; Shevchenko, A.P.; Proserpio, D.M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package topospro. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 3576–3586, doi:10.1021/cg500498k.
24. Spek, A.L. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* **2009**, *65*, 148–155, doi:10.1107/S090744490804362X.
25. F E M O'Brien The Control of Humidity by Saturated Salt Solutions. *J. Sci. Instrum.* **1948**, *25*, 73–76.
26. Lowy, F.D. Staphylococcus aureus infections. *N. Engl. J. Med.* **1998**, *339*, 520–532, doi:10.1056/NEJM199808203390806.