

Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Facultad de Química/Kimika Fakultatea

Kimikako Gradua

GRADU AMAIERAKO LANA

Lantano(III) ioiez eta fluoruroz funtzionalizatutako bisbenzoato estekatzailuez osatutako 3D koordinazio-polimero lumineszenteen sintesi eta karakterizazioa

Egilea: Aitor Guembe Garcia

Zuzendaria: Javier Cepeda Ruiz

Donostia, 2024ko uztaia

AURKIBIDEA

LABURDURAK.....	1
1. LABURPENA.....	2
ABSTRACT	3
GARAPEN IRAUNKORRERAKO HELBURUEN (GIH) IDENTIFIKAZIOA ETA GOGOETA.....	4
2. SARRERA	5
2.1. KOORDINAZIO KIMIKA ETA MOFAK.....	5
2.2. LANTANIDOEN KIMIKA	6
2.3. LUMINESZENTZIA	8
2.4. PROPIETATE LUMINESZENTEEN ERABILERA DETEKZIOAN.....	11
2.5. LAN HONETARAKO AUKERATUTAKO SISTEMA.....	13
2.6. HELBURUAK	14
3. ESPERIMENTALA	15
3.2 TEKNIKA ESPERIMENTALAK	16
3.2.1. <i>Analisi elementala</i>	16
3.2.2. <i>Infragorri espektroskopia</i>	16
3.2.3. <i>Analisi termikoa</i>	17
3.2.4. <i>X-izpien bidezko difrakzioa polikristaletan</i>	17
3.2.5. <i>UM neurketak</i>	17
3.2.6. <i>Lumineszentzia neurketak</i>	17
4. EMAITZAK ETA EZTABAIDA	18
4.1. KONPOSATUEN EGITURAREN DETERMINAZIOA	18
4.1.1. <i>Analisi elementala</i>	18
4.1.2. <i>Infragorri espektroskopia</i>	19
4.1.3. <i>Analisi termikoa</i>	21
4.2. ANALISI KRISTALOGRAFIKOA.....	23
4.3. KRISTAL EGITURAREN DESKRIBAPENA.....	24
4.4 UM NEURKETAK	26
4.5. PROPIETATE LUMINESZENTEAK.....	29
4.5.1. <i>Neurketak egoera solidoan</i>	29
4.5.2. <i>Neurketak disolbatzaileetan</i>	31



4.5.3. <i>Medikamentuen neurketak</i>	38
5. ONDORIOAK	43
CONCLUSIONS	45
7. BIBLIOGRAFIA.....	46
6. ERANSKINAK.....	50

LABURDURAK

Laburdura	Esanahia
Ln	Lantanido
CF₃benz	Azido 4,4 -(hexafluoroisopropilideno)bis(bentzoiko)
MOF	Sare metal-organikoa
AE	Analisi elementala
FT-IR	Fourier Transform Infragorri espektroskopia
TGA	Termograbimetria
PXRD	X-izpien bidezko difrakzioa hauts polikristalinotan
PXRD (TDX)	Tenperatura aldakorreko X-izpien bidezko difrakzioa hauts polikristalinotan
S	Singlete
T	Triplete
DMF	N,N-dimetilformamida
UM	Ultramorea

1. LABURPENA

Lan honen helburua azido 4,4-(hexafluoroisopropilideno)bis(bentzoiko) molekula ligando modura erabiliz eta ioi lantanido tribalenteekin nahastuz koordinazio-polimero berriak sintetizatzea eta karakterizatzea da.

Konposatuak sintetizatu eta gero, beraien karakterizazioa egin da, teknika desberdinak erabiliz: analisi elementala (AE), infragorri espektroskopia (FT-IR), analisi termikoa (TGA) eta X-izpien bidezko difrakzioa hautsean (PXRD). Hortaz gain, propietate lumineszenteak ikertu dira.

Samarioz, europioz, terbioz eta disprosioz osatutako koordinazio-polimeroek, MOF motako egitura fluoreszenteak sortu dituzte, kolore desberdinetan emititzen dutenak beraien ioi lantanidoetan oinarritutako igorpen-bandei esker. Propietate interesgarri hauen ikerketan sakontzeko asmoz, konposatuei proba ezberdinak egin zaizkie, hala nola, disolbatzaile eta medikamentu desberdinen presentzian lumineszentzia neurtu, hauen eragina ikusteko.

ABSTRACT

The main goal of the present work consists in the synthesis and characterization of new coordination-polymers using 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)bis(benzoic acid) as a ligand and mixing them with trivalent lanthanide ions.

Once synthesized, the compounds have been characterized through a variety of techniques: elemental analysis (AE), infrared spectroscopy (FT-IR), thermal analysis (TGA) and powder X-ray diffraction (PXRD). In addition, luminescent properties have been investigated.

Coordination-polymers consisting of samarium, europium, terbium and dysprosium have produced fluorescent MOF type structures that emit in different colours thanks to emission bands based on their ions. In order to get deeper insights into these interesting properties various tests have been carried out, such as the measurement of luminescent properties in the presence of different solvents and medicines to see their effect.

GARAPEN IRAUNKORRERAKO HELBURUEN (GIH) IDENTIFIKAZIOA ETA GOGOETA

2015. urtean Nazio Batuen Erakundeak (NBE) 2030 Agenda onartu zuen. Agenda honek 17 helburu ditu, Garapen Iraunkorrerako Helburuak edo GIH bezala ezagutzen direnak. Helburu hauek pertsonen eta planetarentzat, bake unibertsala eta oparotasuna bilatzen dute. Aipatutako GIH-ek helburu desberdinak hartzen dituzte barne, hala nola, pobrezia eta gosearen amaiera, genero berdintasuna, kalitatezko hezkuntza, klimaren aldeko ekintza eta bakea. Denontzat hobea eta jasangarriagoa den etorkizun bat ziurtatuz.

Honako GrAL-a koordinazio-polimero porotsu (MOF motatako egiturako konposatuak) eta lumineszente berrien sintesi eta karakterizazioan oinarritzen da, bereziki efizientzia handiko igorpen lumineszentea erakusten duten konposatuak lortuz. Seinale hori kutsatzaile emergenteen interakzioen eraginez aldatu egiten da, eta sentore modura erabili daiteke. Zehazki, antibiotiko modura erabiltzen diren molekulak, gaur egun daukaten erabilera zabalarengatik, ibai edota itsasoetako uretan agertu egiten dira beraien funtzioa bete ondoren, eta hauen berritasuna dela eta ondo detektatu gabe egon daitezke. Hori dela eta, molekula antibiotikoen MOF motako konposatuekin elkarrekintzak sortu eta beraien lumineszentzian eragina dutenean, MOFaren seinale lumineszentea antibiotikoen aztarna neurtzeko erabili daiteke. Hau guztia kontutan hartuta, proiektu hau 6. GIH-arekin, "Uraren erabilgarritasuna eta kudeaketa iraunkorra nahiz guztiontzako saneamendua bermatzea" helburuarekin estuki erlazionatuta dagoela esan dezakegu. Konkretuki, "uraren kalitatea hobetzea...tratatu gabeko hondakin-urak erdira murriztuz" eta "urarekin erlazionatutako ekosistemak babestea" helburuarekin lotuta dago. Zentzu honetan, proiektuan garatu diren material lumineszente berriek, egun detektatzeko zailak diren molekula antibiotikoak somatzeko ahalmena erakutsiz gero, kontsumorako erabiltzen den uraren kalitatea hobetzea lortu dezakete. Era berean, uraren kalitatearen hobekuntzarekin jarraituz, GrAL-aren helburu nagusia 3. GIH-rekin ("produktu kimiko arriskutsuek airean, uretan eta lurzoruan eragindako kutsadurak eragindako heriotzen eta gaixotasunen kopurua nabarmenki murriztea") eta 15. GIH-rekin ("ur gezako barne-ekosistemen kontserbazioa, berrezarpena eta erabilera iraunkorra zaintzea") bat etortzen dela ere esan dezakegu.

2. SARRERA

2.1. KOORDINAZIO KIMIKA ETA MOFAK

Koordinazio-konposatu bat koordinazio entitatea duen edozein konposatu da. Koordinazio entitatea ionikoa edo neutroa den molekula da, atomo zentral batez eta hainbat estekatzailez osatuta dagoena.¹

Atomo zentrala metala edo metaloidea izaten da, edo horien ioia kasu askotan. Estekatzaileari dagokionez, aukera anitzak daude ere bai, atomo edo ioi monoatomiko bat bezain txikia, edota polimero kate bat bezain handia izan baitaiteke.² Beraien funtsezko ezaugarria elektroi-pare ez-lotzaile baten edo gehiagoren presentzia duen/duten atomo emaileak edukitzea da, izan ere, atomo horietatik erdiko atomora koordinazio-loturaren bidez elkartu behar dira. Hori dela eta, askotan estekatzaileek molekularen posizio eskuragarrietan heteroatomoak (N, O, S, P...) eduki ohi dituzte.³

Koordinazio-lotura sortzean, estekatzailearen atomo emaileek dituzten elektroiak atomo zentralarekin partekatzen dira, lotura kobalentearen eta ionikoaren tarteko egoera anitzak sortuz.⁴

Koordinazio-polimeroak metal ioiak edo metal-klusterrak estekatzaile polihorzdunekin koordinatzean sortzen dira, bertan loturak dimentsio batean, bitan edo hirutan (gutxienez) zehar hedatzen direlarik metal-ligando motibo infinituak (kateak edo sareak) sortuz. Talde honen barruan azken 20 urteotan interes handia eragin duten koordinazio-polimero porotsuen (ingeleraz metal-organic framework, MOF) taldea bereiz daiteke. Beste era batera esanda, MOFak, ioi metalikoz edo metal-klusterrez eta ligando organikoz osatutako koordinazio-polimeroak dira, beraien kristal egiturak hutsuneak dauzkaten, porositate potentziala duten konposatu solidoak direlarik.⁵ Hutsune hauek, orokorrean, disolbatzaile molekulek betetzen dituzte, sintesian bertan harrapatuta geratzen direlako. Dena den, konposatua benetako MOF-a dela aitortzeko, prozesu ezberdinen bidez molekula horiek kanporatu behar dira MOF-aren aktibazioa ezagutzen deneko etapan, barne-egitura porotsua lortzeko.

MOFak ligando organikoz, gehienetan, eta metal ioi edo kluster ez-organikoz osatuta daudenez, lortzen diren kristalak material organiko eta ez-organikoen abantailak batzen dituzten material hibridoak dira.⁶ Bereziki, material hauek hain interesgarriak egiten dituztenak beraien propietate fisiko eta kimikoak dira. Alde batetik, bere porositateari begira, azalera espezifikoko handiak ($10.000 \text{ m}^2/\text{g}$ -rainokoak) aurkeztu ditzakete bere baitan, poro tamaina aldagarriekin (estekatzaileen tamaina eta estekatzaile-metal loturen ondorioz ezartzen direneko metalen arteko distantzietan oinarrituta) eta funtzionalizagarritasun kimiko handiarekin (estekatzaileetan metalei lotzen ez diren beste hainbat talde funtzional geratzen direlako eta horiek proetan sartu daitezkeen molekula ostalari anitzekin elkarrekintzak osatu ditzaketelako). Bestetik, MOF-ek ere, koordinazio-polimeroek bezala, beraien egitura metal ioi ordenatuak edukitzeagatik, egonkortasun termiko handia eta propietate lumineszente, magnetiko, eroaleak, aurkeztu dezakete, besteak beste.⁷ Propietate hauengatik guztiengatik, edo beraien arteko konbinaketagatik, material hauek arlo desberdinetako aplikazio askotarako funtzionamendu interesgarria bete dezakete gasen metatzea eta banaketan, katalisian, farmakoen garraioan, edota molekula-iman, gailu argitsu, termometro lumineszente eta detektore molekular adimendu gisa aritzeko, besteak beste.⁸

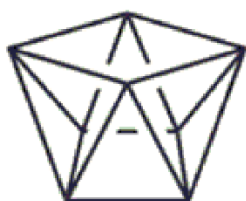
Koordinazio-konposatuak sortzeko, gehien bat, trantsizio metalak erabili izan ohi dira, bereziki lehenengo trantsizio seriekoak, hauen koordinazio geometriak ondo definituta daudelako. Zentzu honetan, estekatzaileen talde funtzionalei eta koordinatzeko modu ohikoei erreparatuz, sintesia kristal egitura zehatz batetara (bai bere dimentsionalitatea, porositatea, edota koordinazio-ingurumenari begira) bideratzeko nolabaiteko aurre-diseinua gauzatu daiteke. Dena den, nahiz eta koordinazio geometria aldakorragoak erakutsi, koordinazio-zenbaki handiagoak izateagatik, lantanidoen (Ln(III)) erabilera azken urteetan asko hedatu egin da, beraien balentzia-geruzako $4f$ konfigurazio elektronikoan oinarritutako propietate lumineszente eta magnetiko bereziengatik.⁹⁻¹¹

2.2. LANTANIDOEN KIMIKA

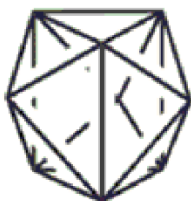
Lantanidoak taula periodikoan lantanoaren atzetik kokatuta dauden 14 elementuak dira, beraien zenbaki atomikoak (Z) 58-71 tartekoak direlarik. Lantanidoen balentzia-geruzako orbitalak, $4f$, $6s$ eta $5d$ orbitalak baino egonkorragoak dira, elementu hauek jasaten duten kontrakzioaren ondorioz. Beraz, ioiak eratzean, kanpoko

6s eta 5d orbitaletako elektroiak galtzen dituzte, III oxidazio-egoera egonkorrena emanez, nahiz eta zenbait elementuk beste oxidazio-egoerak ere aurkezten dituen, hala nola, zerioak IV edo samario, iterbio eta europioak II.

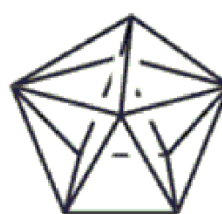
Koordinazioari dagokionez, lantanidoek 6 koordinazio-lotura baino gehiago sor ditzakete. Izan ere, 6-12 koordinazio-zenbakiak aurkezten badituzte ere, 8-9 dira arruntenak. Honen ondorioz, sare kristalinoan koordinazio-poliedro ezohikoak sortzen dituzte eta nahiko desberdinak izan daitezke koordinazio-esferan aldaketa txikien aurrean (1. Irudia).^{12,13}



Antiprisma karratua
KZ 8, D_{4d}



Prisma trigonal trikapatua
KZ 9, D_{3h}



Antiprisma karratu monokapatua
KZ 9, C_{4v}

1. Irudia: Lantanidoek aurkezten dituzten ohiko koordinazio poliedroak.¹⁴

Horrelako koordinazio-poliedro handi eta aldakorrek, lantanidoen konposatuak sortzeko orduan ez dute, behin estekatzaileekin koordinazioa emanda, sortu daitezkeen konbinazio posible guztien artetik benetan osatuko den kristal egituraren topologia edo sare-mota auresatea uzten. Lantanidoak Lewis azido gogorrak dira eta, ondorioz, Pearsonen printzipioa jarraituz base gogorrak (N, O eta F esterako) dituzten ligandoekin lotzeko joera dute, eta horregatik lantanidoak oxofilikoak direla esaten da.¹² Izan ere, lantanidoek estekatzaile oxigenodunekin (hau da, oxigenoak atomo emaille dauzkaten estekatzaileekin) lantanido-oxigeno loturen bidez osatutako segida infinituak eratu ohi dituzte, egituran ematen den metal-ligando konektibitatea modu ugarietan ahalbidetuz eta, hortaz, egitura kristalinoen dibertsitatea handituz. Hori guztia dela eta, elementu hauekin egitura porotsuak sortzea posiblea den arren, egitura horiek sortzeko diseinuan beharrezkoa den kontrola nolabait galtzen da eta ez dira egitura porotsuak hain erraz lortzen. Horrek ez du esan nahi koordinazio-loturak ondo ezarrita dauden kasuetan, eta sare kristalino egonkorrak suertatzen direnean, lantanidoetan koordinatutako disolbatzaile molekulak kendu ezin daitezkeenik. Egia esanda, badaude adibideak zeinetan koordinazio-disolbatzaile molekulak kendu ondoren egitura kristalinoa mantentzen den, koordinazio-zentro asegabean oinarritutako metal ioiak sortuz eta poroetatik

eskuragarri geratuz, bi faktore hauek konposatuen gas adsortzio-propietateetan eta propietate katalitikoetan eragin handia izan dezaketelarik.¹⁵

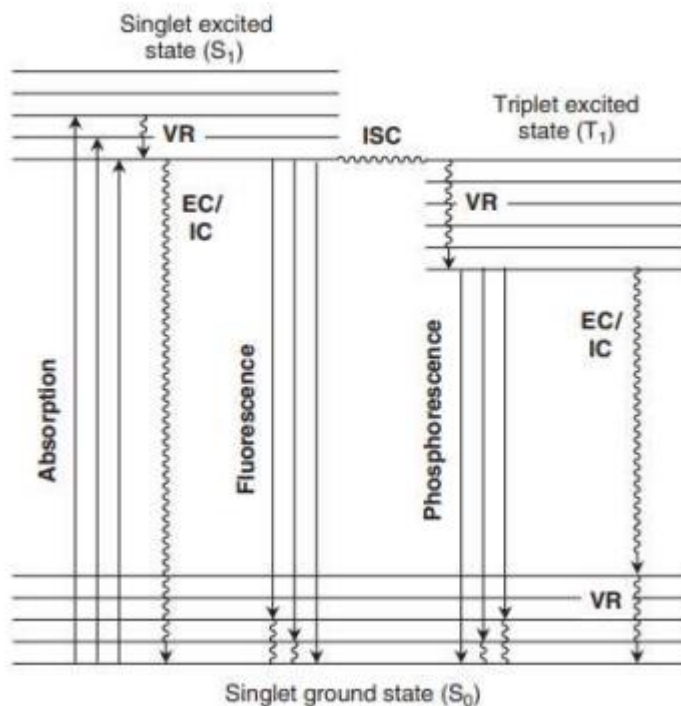
2.3. LUMINESZENTZIA

Lantanidoz osatutako koordinazio-konposatuen intereseko arloetako bat hauen propietate lumineszenteen neurketa da. Material lumineszenteak asko ikertzen dira, eta hainbat aplikazioetarako erabiltzen dira, gailu argitsuak, optikoak edo sentsoreak osatzeko esaterako.¹⁶

Material batek energia xurgatu eta gero argia emititzeko ahalmenari lumineszentzia deritzo. Energia xurgapenaren ondorioz, konplexuaren elektroia bat oinarrizko egoeratik energia handiagoko estatu batetara igarotzen da, eta gehiegizko energia hori argi eran igortzen dute elektroiak oinarrizko egoerara bueltatu ondoren. Fenomeno honen barruan bi mekanismo desberdintzen dira, fluoreszentzia eta fosforeszentzia (2. Irudia). Bi mekanismoen arteko diferentzia elektroia-transferentzian parte hartzen duten estatuen spin-aniztasunean datza. Erlaxazioa spin-aniztasun bereko estatuen artean ematen denean (singlete-singlete) fluoreszentzia ematen da, argi-igorpen prozesuaren batz besteko denbora-bizitza nanosegunduen ingurukoa izanik. Fosforeszentzian, berriz, erlaxazioa spin-aniztasun desberdineko estatuen artean ematen da (triplete-singlete), hori dela eta prozesua luzatzen delarik eta mikrosegunduetatik hainbat segundura arte iraun dezake.¹⁷ Erlaxazio denboran ematen direneko bi prozesuen arteko desberdintasunak trantsizioetan parte hartzen duten estatuen naturak mugatzen du. Zehazki, elektroia oinarrizko singlete (S_0) egoeran dago, eta energia absorbatzean singlete egoera kitzikatura (S_1) pasatzen da. Behin egoera kitzikatuan dagoela, oinarrizko egoerara zuzenean bueltatzen bada argia igorriko ($S_0 \leftarrow S_1$), prozesu hori lege espektroskopikoengatik baimenduta dagoenez, oso azkar ematen da.

Fosforeszentzian, aldiz, behin elektroiak energia handiagoko orbitaletara igaro ondoren eta sistema singlete estatu kitzikatu batean egonda, estatu horretatik triplete-estatu kitzikatu batetara erlaxatzen da. Prozesu hau ez dute lege espektroskopikoek baimentzen, baina akoplamendu bibrakorren bidez ematen den sistemen arteko elkargurutzaketak ahalbidetzen du. Estatu kitzikatu horretatik (T_1), elektroiak ezin du oinarrizko egoerara erraz bueltatu prozesua ere debekatuta dagoelako, eta horregatik,

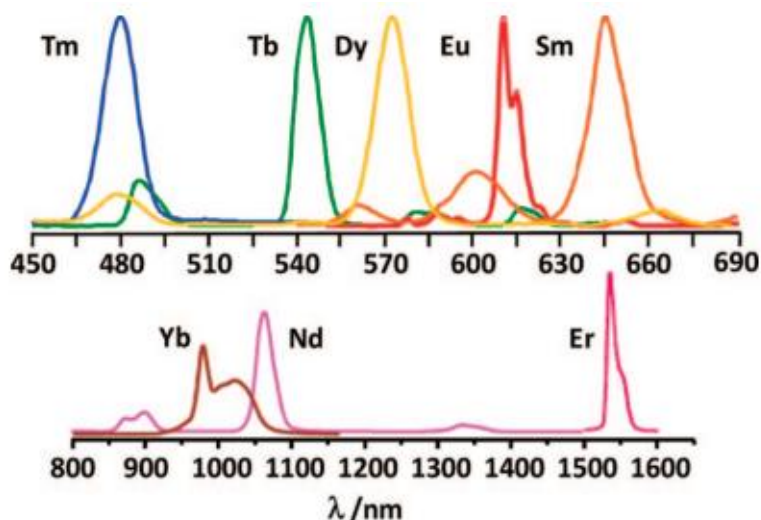
$S_0 \leftarrow T_1$ trantsizioa emateko probabilitatea txikia den arren, gertatu egiten da baina denbora luzeagoa behar du gauzatzeko.¹⁸



2. Irudia: Jablonskiren diagrama (VR, bibrazio bidezko erlaxazioa; ISC, sistemen arteko elkargurutzaketa; EC, kanpo-konbertsioa; IC, barne-konbertsioa).¹⁹

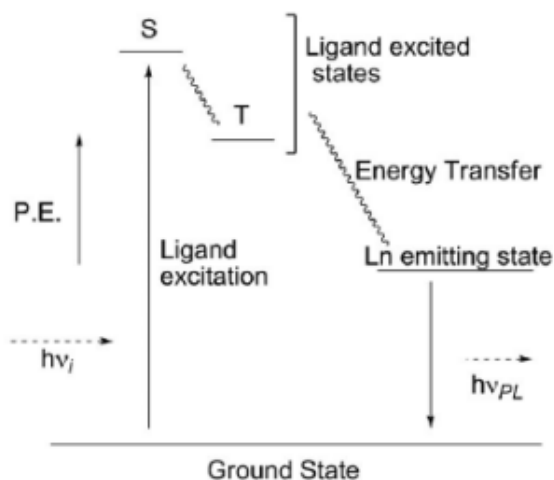
Ioi metalikoen artean, lantanidoek erabilera zabala jasan dute koordinazio konposatuen lumineszentzian. Ln(III) ioi guztiek, La(III) eta Lu(III) izan ezik, eremu UM-IR-an lumineszentzia azaltzen dute f-f trantsizioen ondorioz.²⁰ Estekatzailearen eremuaren eragina ioi lantanidoen espin-orbita efektuagatik sortutako estatuetan erlatiboki txikia da, horien energia gutxi aldatzen delarik eremu desberdinetarako. Beraz, lantanidoen emisio bandak ia energia berean agertzen dira konplexu guztietan.

3. Irudian ikus daitekenez, tulioak, terbioak, disprobioak, europioak eta samarioak eremu ikuskorrean emititzen dute, iterbioak, neodimioak eta erbioak eremu infragorrian emititzen duten bitartean. Hain zuzen ere, hau da ioi lantanido(III)-en abantaila nagusietako bat, ematen duten kolorearen purutasuna.^{21,22} Honek lumineszentziaren kolorea aldatzea ahalbidetzen du lantanido ezberdinen nahasteak erabiliz, txuri purua lortzea ahalbidetuz, material lumineszenteetan ezohikoa den kolorea.²³



3. Irudia: tris β -diketonato konplexuen lantanidoen emisio espeketroak.²⁴

Lantanidoetan oinarritutako absortzioek oso intentsitate txikiko banda estuak erakusten dituzte, f orbitalen arteko trantsizioak Laporteren hautapen arauak debekatzen dituztelako. Hala ere, problema hori koordinazio-konposatueta konpondu daiteke, estekatzailearen presentziak argia absorbatzeko gaitasun handiagoa izan dezakeelako eta lantanido ioiari transferitzeko prozesua gertatu daitekeelako. Fenomeno honi "antena efektua" (4. Irudia) deritza, zeinetan ligandoan oinarritutako estatu triplete kitzikatuek lantanido ioiaren estatu kitzikatuera energia transferitzen dion. Transferentziaren arrakasta ligando modura jotzen duen molekularen ezaugarri kimikoengatik baldintzatuta dagoen arren, jakina da efektua ondo gauzatzeko bi konponenteen (ioi lantanido eta ligandoaren) estatu kitzikatuen energia-maila parekoa izan behar duela, era horretan ioi lantanidoaren sensibilizazioa gertatzen delarik eta lantanidoak argi-igorpen eraginkorragoa eta distiratsuagoa (fotoi kopuru handiagoa igortzen duelako) emanez.²⁵



4. Irudia: Antena efektua lantanidoen lumineszentzia prozesuan.²⁶

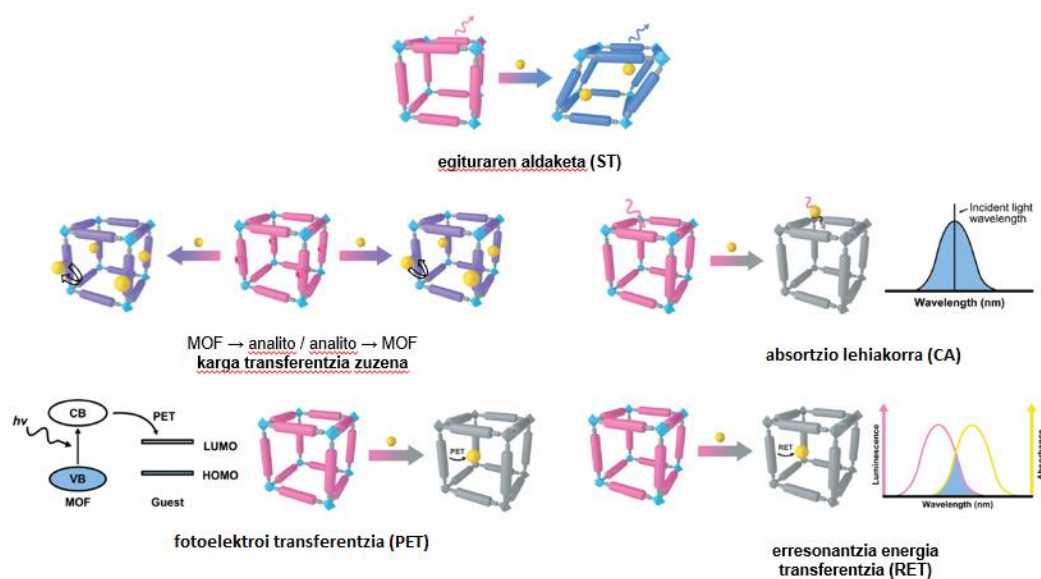
2.4. PROPIETATE LUMINESZENTEEN ERABILERA DETEKZIOAN

Biomolekulen eta ez-ohiko molekula kutsatzaileen detekzio efektiboa gauzatu dezaketen gailuen eskaerak azken urteotan jasan duen handipen itzelaren ondorioz, material ezberdinak, hala nola, konplexu metalikoak, oxido metalikoak eta polimeroak, garatu egin dira molekula askoren sentsibilizazio-plataforma modura. Material desberdinen artean MOF-ak nabarmendu daitezke aurkezten duten egitura eta propietateen aldakortasun eta diseinagarritasunagatik.⁶

MOF-ak metal ioi/klusterren eta ligando organikoen koordinazioz sortzen dira. Bi osagai hauetarako dauden aukera eta konbinaketa anitzei esker, MOF-ek beste edozein egitura porotsuk baino egitura-dibertsitate handiagoa eskaintzen dute. Hortaz gain, diseinu arrazionalaren bidez hauen egiturak alda daitezke aplikazio espezifikoak bete ditzaten, lehenago komentatu den bezala diseinu hau ioi lantanidoetarako oso mugatua bada ere.⁶ Esaterako, azalera espezifiko handia duten MOF-ek analitoen adsortzioa eta metaketa ahalbidetzen dute, detekzio limitea txikituz; eta poroen tamaina eta kanalen uniformetasuna kontrolatuz barne espaziora espezie konkretuak bakarrik sartzea lor daiteke, selektibitatea handituz.^{27,28}

Biodetekziorako plataformen diseinua nagusiki analitoaren propietate fisiko-kimikoetan oinarritzen da, hala nola, tamaina/geometria eta horiekin lotutako molekulen funtzionalitatea. Ikertzen diren material eta analito kopurua kontutan hartuta, detekzio mekanismoak oso anitzak eta konplexuak izan daitezke, baina MOF-en ikerketetan oinarrituta 5 mekanismo arrunt desberdinu dira: fotoelektroi transferentzia (PET, ingelesezko siglengatik), erresonantzia energia transferentzia (RET), absortzio lehiakorra (CA), egituraren aldaketa (ST) eta karga transferentzia zuzena. 5. Irudiak mekanismo arruntenak azaltzen ditu.²⁹ Hasteko, PET mekanismoa estatu kitzikatuko karga transferentzia batean oinarritzen da, zeinetan kitzikatutako karga-emaileak fotoelektroi bat transferitzen dion oinarrizko egoeran dagoen hartzaile bati. Ondo gauzatzeko, emailearen LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) orbitalaren energia hartzailearen LUMO orbitalaren energia baino handiagoa izan behar du, baina bien arteko energia-tarte handirik egon gabe. Mekanismo hau antibiotikoen eta pestiziden detekzioan askotan identifikatu da.^{30,31} Bestetik, RET-ean emaile kitzikatua oinarrizko egoerara itzultzen da eta aldi berean hartzailea (analitoa) egoera kitzikatura pasatzen da, ondorioz emailearen emisioa gutxituz.³² Beste era batera esanda, mekanismo hau MOF-aren igorpen bandak analitoaren absortzio

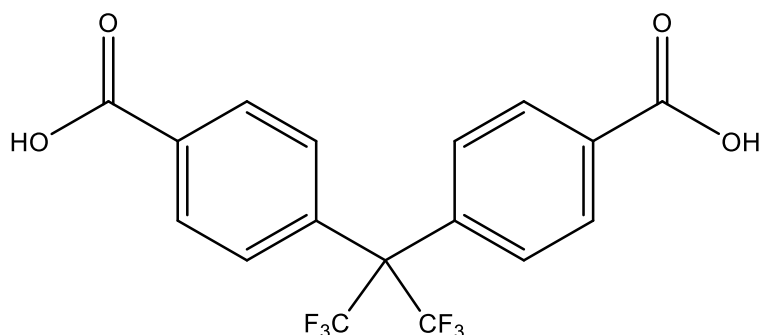
bandekin gainezartzen direnean gertatzen da, nolabait MOF-ak igorri dezakeen erradiazioa analitoak xurgatzen baitu. Hirugarren eszenatoki batean, banden gainezarpina analitoaren absortzio eta MOF-aren kitzikapenaren artekoa denean, absortzio lehiakorra gertatzen dela esan ohi da. Analitoak MOF-aren kitzikapenean xurgatu beharreko argia xurgatzen badu, energia horren argi gutxiago geratzen da MOF-arentzat eskuragarri, egoera kitzikatuan populazio maila txikituz, eta ondorioz, MOF-aren lumineszentzia gutxituz. Mekanismo hau proposatu ohi da Fe^{3+} ioien detekzioan³³ eta zenbait konposatu organiko hegazkorren (VOC), hala nola azetona, detekzioan ere bai.³⁴ Beste kasu batzuetan, analitoak MOF-aren egituraren aldaketa (ST) eragin dezake, MOF-aren lumineszentzian eragina izan dezakeena. MOF-en kristalinitatea dela eta, X-izpien difrakzio bidez aldaketa hauek egiaztatu daitezke, egituraren aldaketak nolakoak diren ondorioztatzeko. Amaitzeko, analitoaren eta MOF-aren arteko elkarrekintza gertatzen denean, bi espezieen arteko karga transferentzia zuzenak eman daitezke, bai MOF \rightarrow analito karga transferentzia gauzatzuz eta emisioa gutxituz, edo analito \rightarrow MOF karga transferentzia emanez, emisioa handitu egiten delarik.



5. Irudia: detekzio mekanismo arruntenak azaltzen dituen diagrama eskematikoa (6. erreferentziatik moldatuta).

2.5. LAN HONETARAKO AUKERATUTAKO SISTEMA

Aurreko ataletan garatutako ideiak kontutan hartuz, lan honetarako azido hexafluoroisopropilen-4,4'-bentzenodikarboxilikoa (6. Irudia) aukeratu egin da lantanido ioiekin batera estekatzaille modura jokatzeke eta MOF naturako konposatuak sortzeko asmoz. Estekatzaille honek lantanido ioiekin elkarrekintza sendoak sortu ditzake, bere bi talde karboxilikoak, behin desprotonaturik, Pearson-en printzipioaren arabera gogorra daukatelako, eta ondorioz ioi lantanidoekiko espezifikotasun handia erakusten dutelako.¹² Bestetik, molekula honek fluoruro funtzionalak dituen talde koordinatzaileetatik aldentuta, poroetan sartu daitezkeen molekula ostalariekin elkarrekintzak sortzeko joera daukate.³⁵



6. Irudia: azido 4,4'-(hexafluoroisopropilideno)bis(bentzoiko)-aren egitura.

Molekula honek hidrofobizitate handia erakusten du eraztun aromatikoari eta C (sp³) fluoratuei esker, honen ondorioz, bere propietateak uretan aldaketa handirik gabe mantendu ditzakeelarik. Hori dela eta, estekatzaille honekin egindako materialak ez ditu propietate lumineszenteak galtzen uraren presentzian. Antena efektua, lumineszentiarentzat funtsezkoa dena, eraztun aromatikoaren bidez lortzen da. Propietate hauek ligando hau oso aproposa egiten dute lantanidoetan oinarritutako MOF-en sintesirako.³⁶

Estekatzaille hau konposatu ezberdinen sintesian erabili da, batez ere lehenengo trantsizio serieko metalekin. Esaterako, lanaren hasieran CSD datu-basean egindako bilaketa batean, egitura kristalinoa ebatzita eta ligando honetaz osatutako 32 konposatuen egituren artean 28 trantsizio serieko metalez osatuta daude. Hortaz gain, lantanidoetan oinarritutako MOF-ak egiteko ere erabili izan da. Esaterako, lantanidoekin egindako MOF-en 2 egitura kristalino ebatzi dira orain arte, ITQMOF-2 eta Ce-RPF-4 kodeen bidez izendatuta daudenak. Azken egitura hau, RPF-4 familiako konposatuek aurkezten dutena, oso interesgarria da, aldi berean propietate porotsu eta lumineszenteak erakusten ohi dituztelako.³⁷ Ondorioz, konposatu horiek oinarritzat

hartuz, lan honetan sintetizatzea, ondo karakterizatzea eta beraien propietateak sakonago analizatzea nahi izan da, bide batez konposatu horien propietateetaz baliatuz molekula toxiko batzuen detekzioa ikertzeko.

2.6. HELBURUAK

Lan honek bi helburu nagusi ditu :

Alde batetik, koordinazio-polimeroen sintesia, lantenido desberdinen nitrato gatzak eta azido hexafluoroisopropilen-4,4'-bentzenodikarboxilikoa erabiliz, eta hauen karakterizazioa egitea izan da lan honen helburu nagusia. Konposatuen karakterizazio kimikorako, analisi elemental, infragorri espektroskopia (FT-IR), analisi termikoa (TGA), X izpien bidezko difrakzioa hautsean (PXRD) eta tenperatura aldakorreko PXRD (TDX) erabili dira. Neurketa hauen guztien emaitzetan oinarrituta, batetik konposatuen purutasuna eta kristalinitatea konfirmatzea eta, bestetik, iraunkortasun termikoa eta porositatea aurkezteko ahalmena aztertzea bilatzen da.

Beste alde batetik, lortutako konposatuen propietate lumineszenteak ikertzea da lan honen beste helburu espezifiko bat. Gainera, konposatuek igorpen lumineszente onak aurkeztuko balute, beraien lumineszentzian gertatu daitezkeen aldaketak beste hainbat molekula desberdinen aurrean gertatzen ote diren aztertzea litzateke azken helburu espezifikoa. Era honetan, igorpen lumineszente nahiko adierazgarriak ematea bilatzen da, dagokion molekularen presentzia aldaketa horiekin lotzeko asmoz eta, ondorioz, molekula horren sentzore lumineszente gisa jokatu dezakeen konposatua sortu dela baieztatzeko. Portaera honek, gainera, zentzu handiagoa izan dezake aztertzen diren molekulak izaera kimiko antzekoa edo propietate antzekoak dituztenean, edota funtzio kimiko berdina betetzen dutenean, nolabait familia berekoak direla esan daitekeenean, izan ere molekula batekiko espezifikotasuna garatu daitekeelako. Zehazki, lan honetan funtzio antibiotikoa duten familia bereko hainbat farmako aztertzea eta farmako konkretu batekiko sentsibilitate lumineszentea ote dagoen bilatuko da.

3. EXPERIMENTALA

3.1. KOORDIANZIO-KONPOSATUEN SINTESIA

$\{[Ln_2(CF_3benz)_3] \cdot X \text{ disolb.}\}$ konposatuen sintesia egiteko dagokion lantanido nitrato hexahidratatu gatzeta eta H_2-CF_3benz ligandoaren azidoak 2:3 estekiometriarekin erreakzionarazi dira, disolbatzaile ezberdinak erabiliz.

$\{[Ln_2(CF_3benz)_3] \cdot XH_2O/YDMF\}_n$ [$Ln = Eu$ (1-Eu), Tb (1-Tb), Dy (1-Dy)] **konposatuen sintesia.** 1. konposatuak lortzeko CF_3benz ligandoaren 0.9 mmol (0.3530 g) hondo zirkularreko beirazko ontzi batean pisatu dira eta 6 mL N,N-dimetilformamidatan (DMF) disolbatu dira, horretarako nahasketa minutu batez sonikatuz eta agitazio magnetikoaren bidez irabiatuz. Bestalde, dagokion nitrato metalaren 0.6 mmol beirazko beste ontzi batean pisatu dira [europio nitrato ($Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O = 0.2676$ g), terbio nitrato ($Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O = 0.2718$ g) eta disprosio nitrato ($Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O = 0.1826$ g)] eta 4 mL ur distilatuan disolbatu dira. Azkeneko disoluzio hau tantaka gehitu zaio ligandoaren disoluzioari irabiaketa mantenduz, gehitu ahala hauspeakin txuria sortu da. Gero, nahastea tefloizko ontzi batera pasa da eta ontzia karkasa metaliko baten barruan sartu eta hermetikoki itxi da. Amaitzeko, ontzia estufa batean sartu da bi egunez $150^\circ C$ bero mantentzeko eta ondoren pixkanaka ($20^\circ C/h$ -ko gradientearekin) hoztu da. Ontziak irekitzean orratz formako kristalak topatu egin dira disoluzioan, iragazi ondoren urarekin garbitu eta jaso egin direnak. Etekinak % = 77.1 (1-Eu), 70.5 (1-Tb), 74.2 (1-Dy).

$\{[Ln_2(CF_3benz)_3] \cdot XMeOH/YDMF\}_n$ [$Ln = Eu$ (2-Eu), Tb (2-Tb), Dy (2-Dy)] **konposatuen sintesia.** 1. konposatuen sintesian aipatutako prozedura eta kantitate berak erabili dira, baina prozedura honetan gatz metalikoa disolbatzeko metanola uraren ordez hautatuz. Ontzietan aurreko produktuen antzeko orratz formako kristalak topatu egin dira, europio, terbio eta disprosio nitratoak erabiltzean. Etekinak % = 77.7 (2-Eu), 31.2 (2-Tb), 38.0 (2-Dy).

$\{[Ln_2(CF_3benz)_3] \cdot 4DMF\}_n$ [$Ln = Eu$ (3-Eu), Tb (3-Tb), Dy (3-Dy)] **konposatuen sintesia.** 1. konposatuen sintesian erabilitako prozedura eta kantitate berak erabili dira, baina DMF soilik disolbatzaile gisa erabiliz lantanido nitratoak eta ligandoa disolbatzeko. Sintesi hauetan lortutako orratz formako kristalak egitura kristalinoaren

ebazpenerako erabili dira. Sintesi prozedura honetan europioa, terbioa eta disprobioa erabili dira. Etekinak % = 80.1 (**3-Eu**), 59.0 (**3-Tb**), 68.9 (**3-Dy**).

$\{[Ln_2(CF_3benz)_3] \cdot 6H_2O\}_n$ [Ln = Nd (4-Nd**), Sm (**4-Sm**), Eu (**4-Eu**), Gd (**4-Gd**), Tb (**4-Tb**), Dy (**4-Dy**)] konposatuen sintesia.** 4. konposatuen sintesia egiteko, aurreko sintesietan erabili den prozedura antzekoa jarraitu da, baina ura disolbatzaile modura erabiliz. Ligandoaren disoluzioa prestatzeko trietilamina gehitu behar izan da pH ~10 izan arte. Disoluzio horri, tantaka eta irabiatzen zen bitartean, dagokion lantanidoaren disoluzioak gehitu egin dira. Kasu honetan, aurreko lantanidoez gain, neodimio nitrato ($Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) = 0.1753 g), samario nitrato ($Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) = 0.1778 g) eta gadolinio nitrato ($Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) = 0.1805 g) ere erabili dira metal iturri modura. Etekinak % = 43.9 (**4-Nd**), 32.7 (**4-Sm**), 53.1 (**4-Eu**), 57.2 (**4-Gd**), 75.0 (**4-Tb**), 80.2 (**4-Dy**).

3.2 TEKNIKA ESPERIMENTALAK

Lortutako konposatuen karakterizazioa burutzeko erabilitako teknikak hurrengoak izan dira:

3.2.1. *Analisi elementala*

Teknika honen bidez, lortutako konposatuen karbono, hidrogeno eta nitrogeno elementuen ehunekoak determinatu dira. Erabilitako mikroanalizadorea Granadako unibertsitateko Centro de Instrumentación Científica-ko Fisorbs-Carlo Erba (EA 1108 modelo) izan da.

3.2.2. *Infragorri espektroskopia*

Infragorri espektroak Nicolet FT-IR 6700 espektrometro batean egin ziren. Lortutako laginak birrindu ziren eta KBr-arekin nahastu, eta pastilla bat lortu presiopean kristalizatuz. 400-4000 cm^{-1} tartean neurtu zen.

3.2.3. *Analisi termikoa*

Analisi termograbimetrikoa (TG eta ATD) Mettler Toledo TGA 2 termobalantza batean egin da. Neurketak aire sintetikoko (%79 N₂/%21 O₂) atmosferan egin dira, 30 cm³/min-ko fluxuarekin eta 25-800 °C-ko temperatura tartean, 5 °C/min-ko beroketa abiadurarekin.

3.2.4. *X-izpien bidezko difrakzioa polikristaletan*

Neurketak Philips X`PERT difraktometro batean egin ziren, kobrearen erradiazioa ($\lambda=1.5418$) erabiliz. Aztertutako tartea $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$ izan zen, 0.02°-ko handipen progresiboarekin eta 2.5 segundoko lorpen denborarekin 25 °C-tara.

Difraktogramen konparaketa FULLPROF programa erabiliz egin da.³⁸

3.2.5. *UM neurketak*

Konposatuen UM espektroak Shimadzu UV-2600 espektrofotometroa erabiliz neurtu ziren, laginak egoera solidoan egonik, eta farmakoen kasuan 0.01 mM kontzentrazioko 1:1 H₂O/MeOH disoluzioetan.

3.2.6. *Lumineszentzia neurketak*

Konposatuen kitzikapen eta emisio espektroak Varian Cary-Eclipse espektrofluorimetroa erabiliz neurtu ziren, laginak hauts moduan egonik, eta disolbatzaile desberdinetan dispersatuz giro tenperaturan. Dispersio egokiak lortzeko, esekidurak tapadun bote txikietan sartu egin ziren eta 15 minutuz sonikatu egin ziren lumineszentzia neurketak egin baino lehen.

4. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

4.1. KONPOSATUEN EGITURAREN DETERMINAZIOA

4.1.1. Analisi elementala

Laginen purutasuna zehazteko analisi elementala egin da. 1. Taulak $\{[\text{Ln}_2(\text{BisCF}_3\text{benz})_3]\cdot 3\text{DMF}\}_n$ konposatuaren datuak adierazten ditu, eta 2. Taulak $\{[\text{Ln}_2(\text{CF}_3\text{benz})_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ konposatuaren datuak adierazten ditu.

1. Taula: $\{[\text{Ln}_2(\text{CF}_3\text{benz})_3]\cdot 3\text{DMF}\}_n$ konposatuaren analisi elementalaren datuak.

Konposatu a	Formula empirikoa	Pisu molekularr a (g/mol)	Analisi elementala		
			%C esp/teo	%H esp/teo	%N esp/teo
3-Eu	$\text{C}_{60}\text{H}_{33}\text{Eu}_2\text{F}_{18}\text{N}_3\text{O}_{15}$	1681.82	42.66/42.54	2.49/2.68	2.53/2.48
3-Tb	$\text{C}_{60}\text{H}_{33}\text{F}_{18}\text{N}_3\text{O}_{15}\text{Tb}_2$	1695.74	42.48/42.20	2.62/2.66	2.35/2.46
3-Dy	$\text{C}_{60}\text{H}_{33}\text{Dy}_2\text{F}_{18}\text{N}_3\text{O}_{15}$	1702.89	41.91/42.02	2.34/2.64	2.38/2.45

2. Taula: $\{[\text{Ln}_2(\text{CF}_3\text{benz})_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ konposatuaren analisi elementalaren datuak.

Konposatua	Formula empirikoa	Pisu molekularra (g/mol)	Analisi elementala	
			%C esp/teo	%H esp/teo
4-Sm	$\text{C}_{51}\text{H}_{24}\text{F}_{18}\text{O}_{18}\text{Sm}_2$	1567.42	39.05/38.78	2.49/2.30
4-Eu	$\text{C}_{51}\text{H}_{24}\text{Eu}_2\text{F}_{18}\text{O}_{18}$	1570.63	39.25/38.70	2.51/2.29
4-Gd	$\text{C}_{51}\text{H}_{24}\text{F}_{18}\text{Gd}_2\text{O}_{18}$	1581.20	38.38/38.45	2.43/2.28
4-Tb	$\text{C}_{51}\text{H}_{24}\text{F}_{18}\text{O}_{18}\text{Tb}_2$	1584.55	38.10/38.37	2.39/2.27
4-Dy	$\text{C}_{51}\text{H}_{24}\text{Dy}_2\text{F}_{18}\text{O}_{18}$	1591.7	38.35/38.19	2.02/2.26

1. eta 2. Taulatan ikus daitekeen bezala, datu teorikoak bat datoz esperimentalki lortutako datuekin. Beraz, konposatuak puruak direla ondoriozta daiteke.

4.1.2. Infragorri espektroskopia

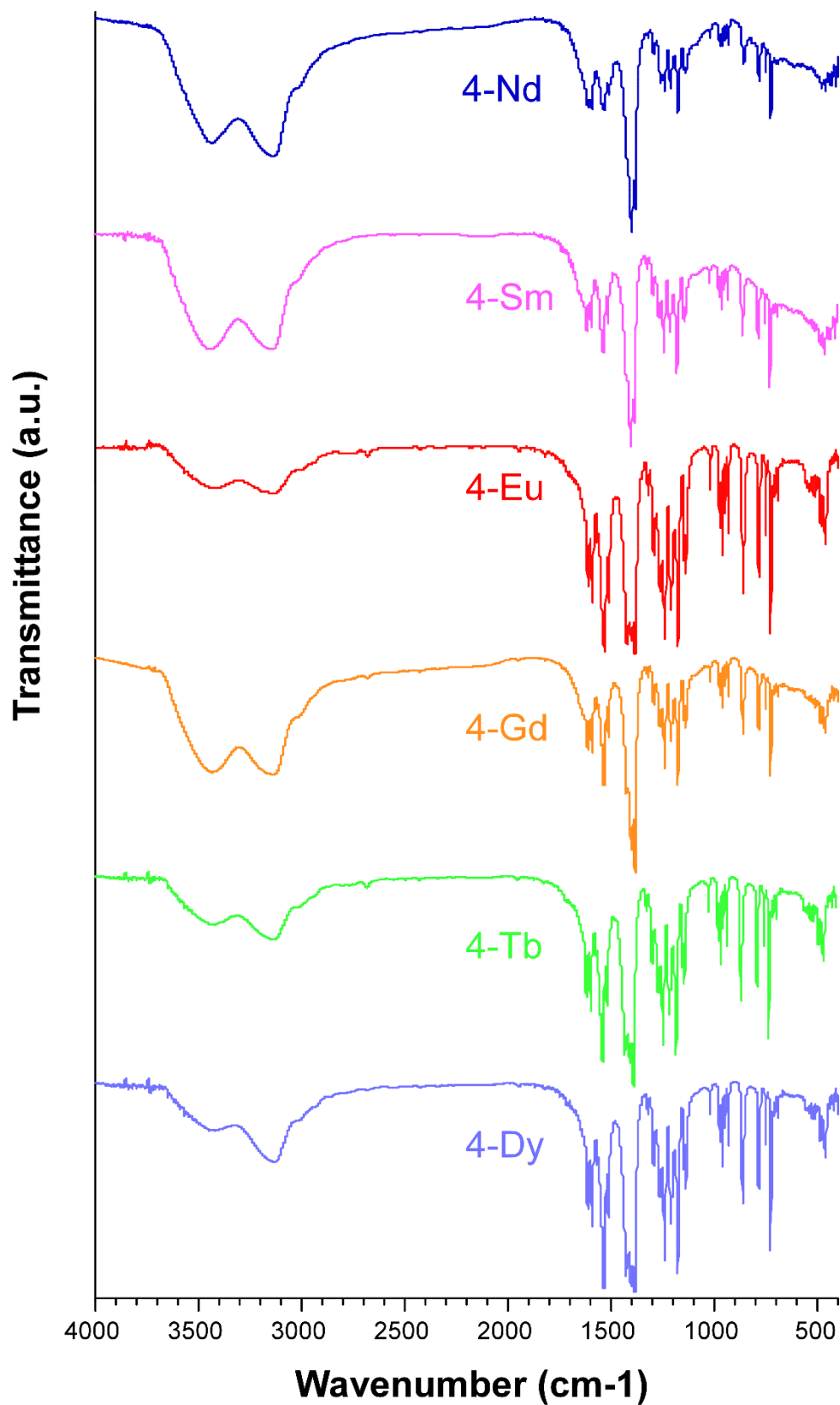
Konposatuen karakterizazioarekin hasteko, espektroskopia infragorria erabili da, sintesi-prozeduretatik lortutako hautsek hasiera batetik ligandoaren molekula daukatela eta metalei koordinatuta dagoen ikustea ahalbidetzen baitu. 6 konposatuekin lortutako espektroek egitura oso antzekoa erakusten dute (7. Irudia), beraien izaera isoestruturala dela eta.

Espektrorik guztietan agertzen den lehenengo banda $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ tartekoa da. Seinale hau, kristalizazio uren O-H bibrazio tentsioei dagozkie. Hurrengo banda, $3200\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ tartekoa eraztunaren C-H tentsioei dagozkie. Energia txikiagoetara mugituz, ikusten diren hurrengo seinaleak $1650\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ zonaldean daude, bi seinale ertain izanik, COO^- taldearenak. Ondoren, 1590 , 1530 eta 1440 cm^{-1} -ko seinaleak eraztunaren C=C tentsio simetriko eta antisimetrikoekin lotu daitezke. Azken bi seinale aipagarriak 1400 cm^{-1} -en eta 840 cm^{-1} -en agertzen direnak dira, karboxilatoaren tentsio simetrikoari eta eraztunaren planoz kanpoko deformazioari dagozkienak, hurrenez hurren. 3. Taulan banda nagusiak eta hauen esleipena azaltzen dira.

3. Taula: konposatuen IR banda nagusiak.

Uhin-zenbakia (cm^{-1})	Esleipena
3500-3300	t (OH)
3200-3000	t (C-H)
1650	t (C=O) _{as}
1610	t (COO ⁻)
1590	t (C=C) _{si}
1530	t (C=C) _{as}
1440	t (C=C) _{as}
1400	t (C=O) _{si}
840	dpk eraztuna

Kodeak: t: tentsioa; as: antisimetrikoa; si: simetrikoa; dpk: deformazioa planoz kanpo.



7. Irudia: Konposatuen IR espektroak.

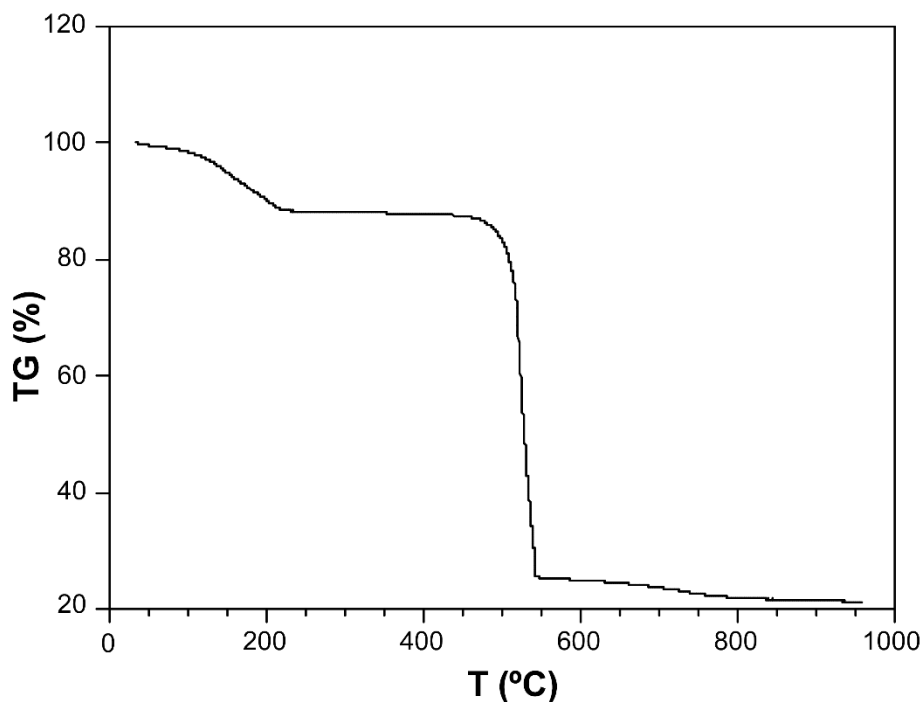
4.1.3. Analisi termikoa

3-Eu eta 4-Eu konposatuen analisi termograbitmetrikoa burutu zen hasiera batean, konposatuen egonkortasun termikoa ikusteko. 4. eta 5. Taulek analisisian lortutako emaitzak laburtzen dituzte.

4. Taula: 3-Eu konposatuaren analisi termikoaren datuak.

Etapak	T _h	T _b	ΣΔm(%)	Δm(%) _{teor}	Δm(%) _{teor}
1	90	230	12.8	13.0 (-3DMF)	13.0 (-3DMF)
2	480	550	78.1	79.9	66.9

Prozesu bakoitzaren kodea: T_h: hasierako tenperatura; T_b: bukaerako tenperatura; m: galdutako masa esperimental; m_{teor}: galdutako masa teorikoa.



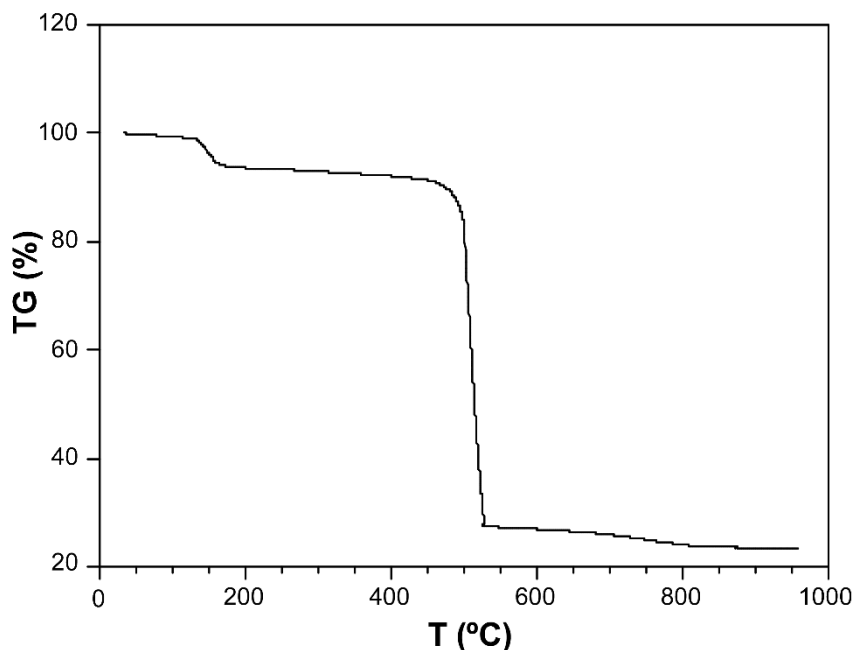
8. Irudia: 3-Eu konposatuaren TG kurba.

Kurban ikus daitekeenez (8. Irudia), konposatua giro-tenperaturatik gora berotzean masa galera bat jasaten du, 3 DMF molekulen galerari atxiki daitekeena. 480 °C-etatik gora berotzean beste masa galera handiago bat ikusten da, materia organikoaren deskonposizioari dagokiona. Amaieran, Eu₂O₃ geratzen da kaltzinazioaren osteko produktu modura.

5. Taula: 4-Eu konposatuaren analisi termikoaren datuak.

Etapak	T _h	T _b	ΣΔm(%)	ΣΔm(%) _{teor}	Δm(%) _{teor}
1	105	175	6.6	6.9 (-6H ₂ O)	6.9 (-6H ₂ O)
2	480	550	72.5	70.7	63.8

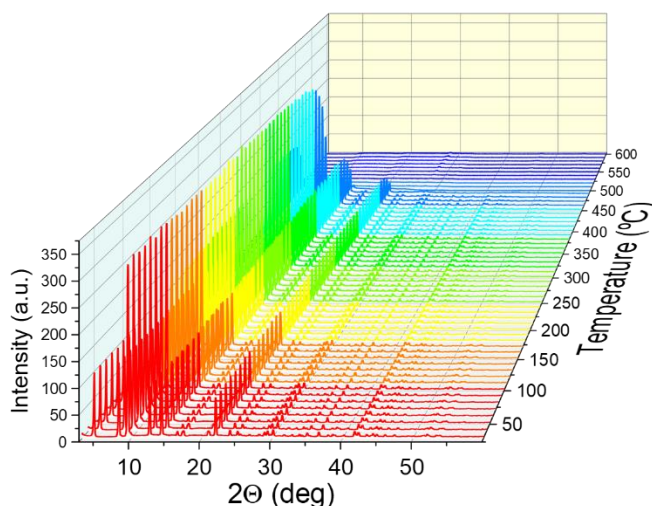
Prozesu bakoitzaren kodea: T_h: hasierako temperatura; T_b: bukaerako temperatura; m: galdutako masa esperimentalak; m_{teor}: galdutako masa teorikoa.



9. Irudia: 4-Eu konposatuaren TG kurba.

TG kurban ikus daitekeenez (9. Irudia), konposatua giro-temperaturatik gora berotzean masa galera txikiago bat aurkezten du aurreko konposatuarekin konparatuta, 6 H₂O molekulen galerarekin lotu daitekeena. Hortaz gain, 480 °C-etatik gora berotzean materia organikoaren deskonposaketa prozesua ematen da, Eu₂O₃ emanaz amaierako produktu modura.

Lortutako datuak kontutan hartuta, oso aipagarria da konposatu honek adierazten duen egonkortasun termikoa. Izan ere, egitura kristalinoa mantentzeko gai da 500 °C-tik gertu, temperatura aldakorreko X-izpi difraktogramek (10. Irudia) ziurtatzen duten bezala.



10. Irudia: 4-Dy konposatuaren X-izpien bidezko difraktograma tenperatura desberdinetan.

4.2. ANALISI KRISTALOGRAFIKOA

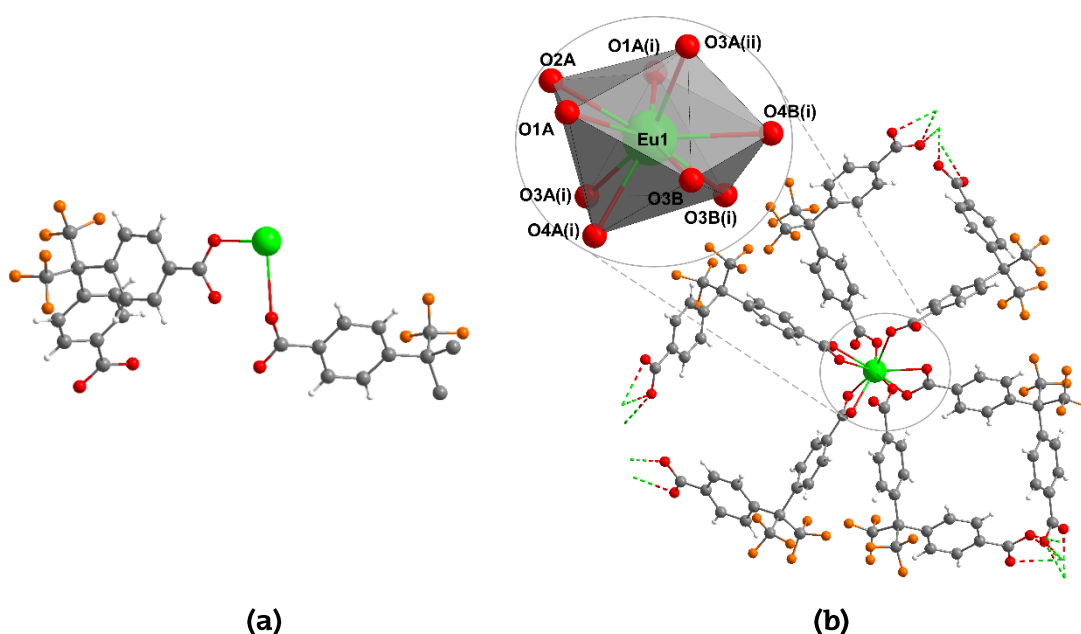
3-Ln konposatuen egitura ebazteko X-izpien bidezko difrakzioa burutu da orratz moduko 4-Eu konposatuaren kalitate medioko kristal-bakarretan. 6. Taulak 4-Eu konposatuaren datu kristalografikoak eta egitura kristalinoaren difrakzio datuen gaineko errefinamenduaren parametro nagusi eta adostasun-balioak biltzen ditu, egiturarekin erlazionatutako datu nagusiak beste konposatuei aplikagarriak direlarik, isoestrukturalak baitira.

6. Taula: 3-Eu konposatuaren datu kristalografikoak.

Parametroa	3-Eu
Formula enpirikoa	$\text{Eu}_2(\text{C}_{17}\text{H}_8\text{F}_6\text{O}_4)_3$
M (g/mol)	1474.62
Sistema kristalinoa	Ortorronbikoa
Talde espaziala	<i>Pnan</i>
a (Å)	7.5168(3)
b (Å)	36.9942(13)
c (Å)	21.3670(8)
Bolumena (Å ³)	5941.7(4)
Z	4
D _x (g/cm ³)	1.562
λ (Å)	0.71073

4.3. KRISTAL EGITURAREN DESKRIBAPENA

Sei konposatuak isoestrukturalak dira eta *Pnan* talde espazialean kristalizatzen direla ikusi da, 3D-ko egiturak osatuz. Konposatuaren unitate asimetrikoa zentro metaliko batez eta 1.5 ligandoz osatuta dago, hau da, formula molekularren erdia. Konposatuak (11 (a). Irudia) egitura neutroa mantentzen du. Izan ere, hurrengo irudian aurkezten den unitate asimetrikoan ikusi daitekeen moduan, ligando dianionikoaren kargak lantanido tribalentearekin konpentsatzen dira.



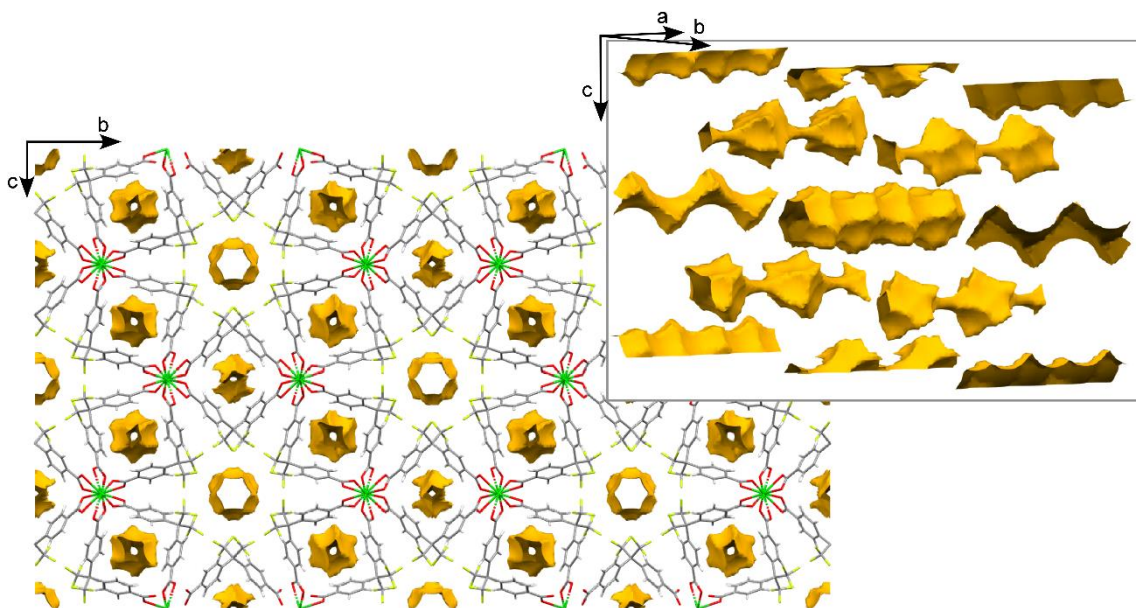
11. Irudia: (a) konposatuaren unitate asimetrikoa eta (b) Eu1 atomoaren inguruko fragmentoa horretara koordinatuta dauden ligandoak erakutsiz. Kapturak koordinazio-esferaren poliedroa eta erabilitako atomoen izendapena erakusten du.

Ioi metalikoa nonakoordinatuta dago, 6 ligando desberdinetako oxigeno atomoen bidez (7. Taula eta 11 (b). Irudia). Estekatzaileak (kristalografikoki bereizgarriak diren bi estekatzaileek modu berdina erakusten dute) 4 ioi lantanidorekin koordinatzen dira, $\mu_4\text{-}\kappa^2\text{O}, \text{O}':\kappa^2\text{O}'', \text{O}''':\kappa\text{O}:\kappa\text{O}''$ moduaren bidez. Koordinazio-modu honetan, bi karboxilato taldeek koordinazio-modu berak aurkezten dituzte, bakoitzak bi ioiri lotuz. Ondoz-ondoko ligando gehiago ere pilatzen direnez ioietatik gertu, Eu-karboxilato kate infinituak eratzen dira egituran, zeintzuk [100] norabidean hedatzen diren.

7. Taula: 3-Eu konposatuaren koordinazio esferako lotura-distantziak (Å).

Atomoak	Distantzia	Atomoak	Distantzia
Eu1-O1A	3.205(2)	Eu1-O3A(ii)	2.826(2)
Eu1-O2A	2.426(2)	Eu1-O1B	2.210(2)
Eu1-O1A(i)	1.889(2)	Eu1-O2B	2.527(2)
Eu1-O3A(i)	2.155(2)	Eu1-O1B(i)	2.953(2)
Eu1-O4A(i)	2.455(2)		

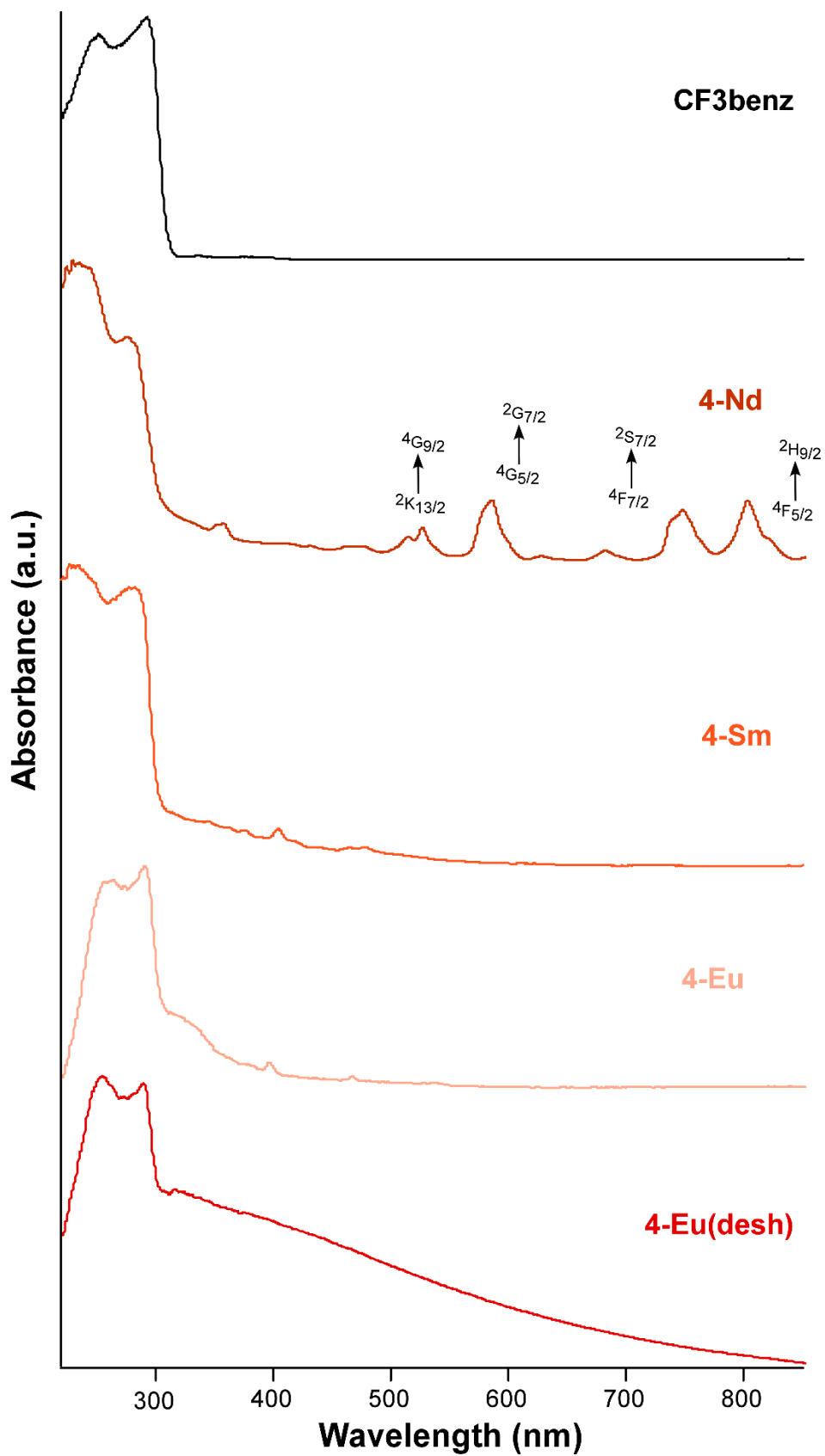
Ligandoen izaera dikarboxilikoa dela eta, horiek kateen arteko loturak ere osatzen dituzte, eraztun aromatikoek osatzen duten konektoreetatik zehar, era honetan Eu-karboxilato kateak haien artean konektatuz hiru-dimentsiozko egitura kristalinoan. Aipagarria da ligandoaren luzera eta forma angularragatik kateen arteko distantzia luzeak inposatzen direla, gutxi-gora behera 9 Å-ko distantziara aldentuz. Era horretan, *a* ardatzarekiko paraleloak diren kanalak sortzen dira. Hiru motatako kanalak osatzen dira egituran hauek inguratzen dituzten molekulen arabera: i) hexagono formako zilindro erregularrak, CF₃ taldeetaz inguratutik daudenak, ii) zig-zag izaera ondulatua duteneko kanalak, bi CF₃benz ligandoen arteko hutsunean hedatzen direnak, eta iii) aurrekoaren antzeko hutsuneetan sortzen diren kanalak, zeinetan poro handien arteko estatusunak ageri diren (12. Irudia). Aipagarria da zabalera maximoko zonetan hutsuneak hiru motatako kanaletan antzekoa dela, eta 5,2-5,5 Å-eko diametroa estimatu daitekeela. Bestalde, kanal hexagonalek forma erregularragoa daukate besteekin konparatuta, egitura osoan zehar hutsuneen zabalera antzekoa izanik. Honek hutsune mota hau askoz irisgarriagoa egiten du, adsorbatu nahi den substantziarentzat, besteetan aurkitzen diren estatusunak molekula gehienetarako txikiegiak direlako. Gainera, ligandoaren geometria dela eta, fluor atomoak kanal hexagonalei begira daude. Beraz, tunel hexagonalen hormak CF taldez osatuta dago, tefloiaren antzekoak diren kanal hidrofobikoak sortuz.³⁵



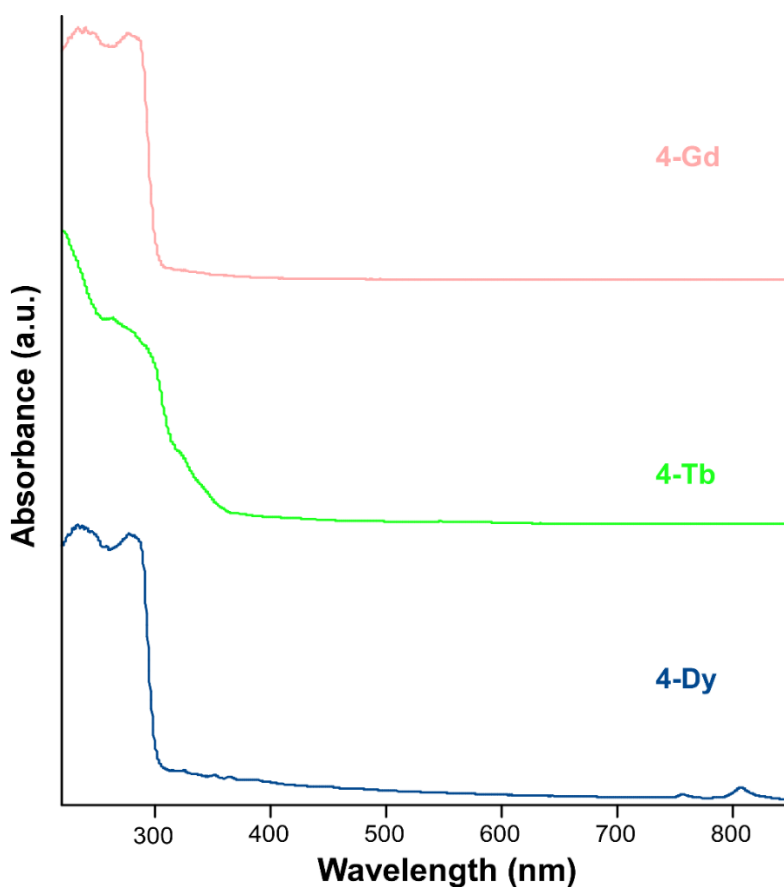
12. Irudia: egituraren hutsuneen errepresentazioa.

4.4 UM NEURKETAK

Sintetizatutako konposatuen UM espektroak egin dira, konposatuen eta farmakoen absortzio maximoko bandak ikusteko. Espektroak behatuz (13. Irudia), ligandoaren banda konposatuetan zehar nahiko konstantea dela ikusten da. Lantanidoekin erlazionatutako seinaleei buruz, aipagarria da neodimioaren f-f trantsizioak oso argi ikusten direla, beste konposatu gehienetan oso intentsitate txikiko bandak ikusten diren bitartean.

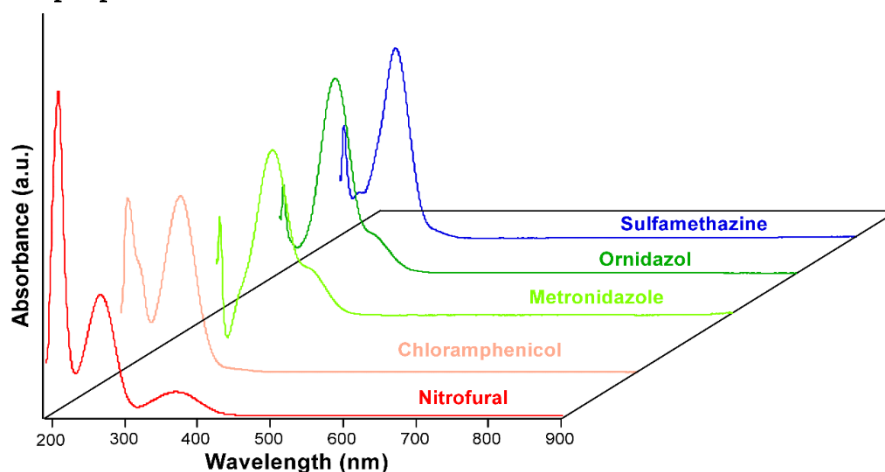


13. Irudia: CF₃benz ligandoaren eta 4-Ln konposatuen UM espektrak.
 (Soilik 4-Nd konposatuaren f-f trantsizioak asignatu dira, intentsitate bereizgarria duten bakarrak direlako)



13. irudia (jarraipena): CF₃benz ligandoaren eta 4-Ln konposatuen UM espektroak.

Farmakoen espektroei dagokienez (14. Irudia), molekula guztiek bi absorzio banda erakusten dituzte 205-350 nm tartean, baina aipagarria da nitrofuralak 315-420 nm tartean azaltzen duen azkenengo absorzio banda zabala. Izan ere, medikamentuekin detekzio probak egiteko orduan, nitrofuralak azaltzen duen azkenengo banda hori dela eta, absorzio lehiakor efektua emateko potentziala du, konposatuen propietate lumineszenteak itzaliz.



14. Irudia: Medikamentuen UM espektroak (eskanan eginda).

4.5. PROPIETATE LUMINESZENTEAK

4.5.1. Neurketak egoera solidoan

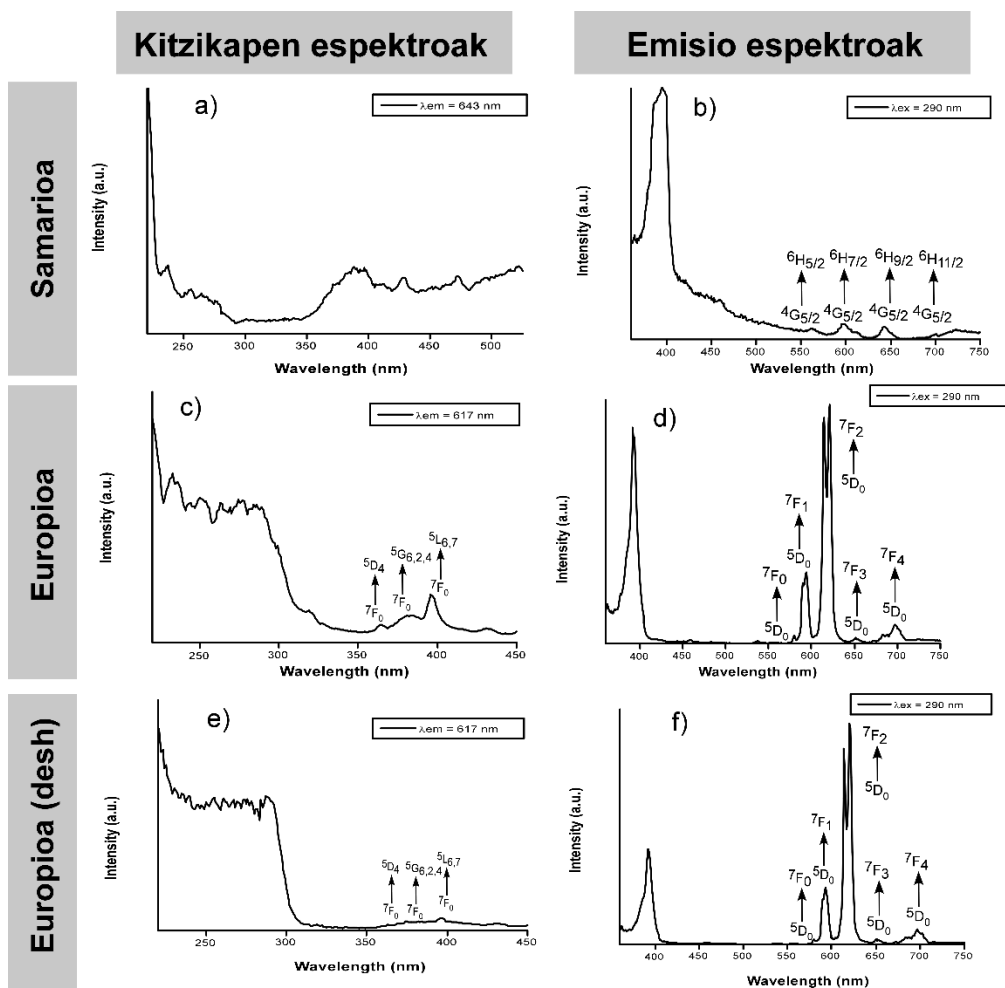
Lan honetan aurkeztutako konposatu guztiek propietate lumineszenteak erakusten dituzte, bereziki samario, europio, terbio eta disprobioan oinarritutako konposatuak, ioi horien f konfigurazio elektronikoa dela eta. Metal berdinez osatutako konposatu guztien propietate lumineszenteak, hau da, **1-4** konposatuak, oso antzekoak dira, izan ere, disolbatzaileak baino ez dira aldatzen, eta horrek egituraren aldaketa xumeak ekarri ditzakeen arren (poro tamaina moldatu egituraren poroetan molekula modura agertzen baitira), kitzikapen eta emisio espektroetan ez dute bereziki afektatzen. Hori dela eta, memoria honetan soilik **4-Sm**, **4-Eu**, **4-Dy** eta **4-Tb** konposatuen propietate lumineszenteak azaltzen dira. Bakoitzari kitzikapen- eta emisio-espektroak egin zaizkie (15. eta 16. Irudiak). Europiozko konposatuaren kasuan, neurketak bi aldiz egin dira, lehenengoa sintesitik zuzenean jasotako laginean, bigarren neurketa lagin anhidroan (labean 200 °C-etan 3 orduz utzi eta gero) neurtu da, konposatuaren egitura kristalinoa aktibatuta (poroak hutsik) edukitzeko asmoz.

4 konposatuak ultramore argiarekin ($\lambda_{ex} = 290$ nm) kitzikatu dira, UM espektroetan ageri diren absortzio bandetan oinarrituta, eta 15. irudiko bigarren zutabeko espektroak lortu dira.

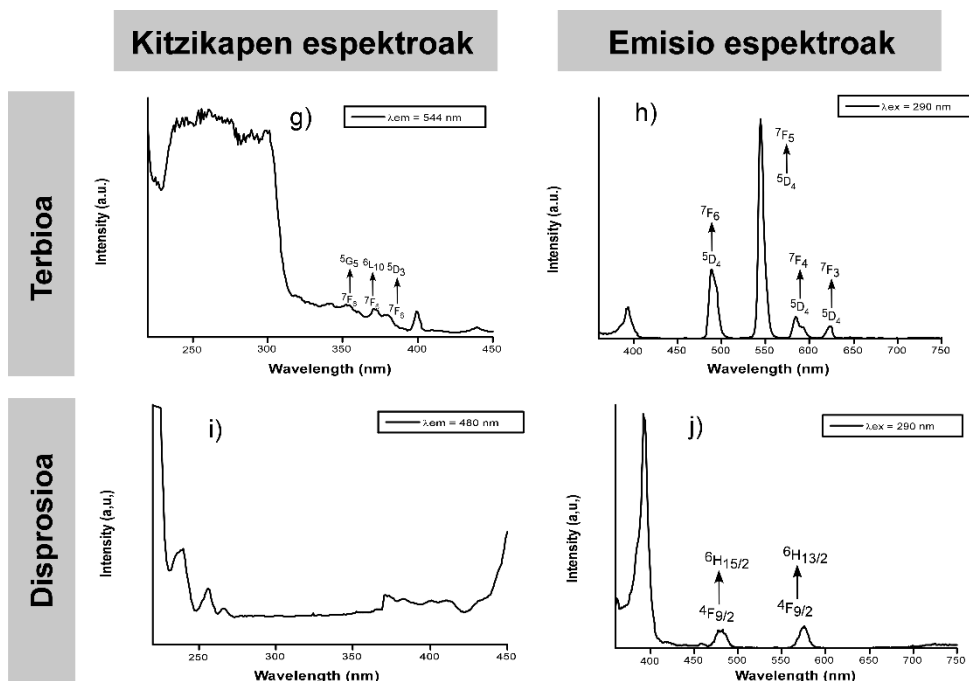
Emisio espektro guztiek lehenengo banda bat aurkezten dute 400 nm inguruan maximoa duena. Banda hau CF₃benz ligandoaren eraztun aromatikoetan ematen diren $\pi-\pi^*$ trantsizio elektronikoen emaitza da. Banda honetaz gain, espektroek beste banda batzuk ere aurkezten dituzte, lantanidoen f-f trantsizio intraionikoei dagozkienak. Banda hauek espektroetan daude asignatuta. Ikusten den modura, lantanido guztiek dagozkien konposatuetan aurkezten dituzten f-f trantsizioei esleitutako bandak karakteristikoak direla esan daiteke, izan ere bibliografiako konposatu gehienetan ageri diren uhin-luzera berdinetan agertzen baitira. Laginaren deshidratazioari dagokionez, azpimarratu beharra dago tratamendu termikoak ez duela aldaketa nabaririk eragiten laginaren igorpenean, ez baitira aldaketa aipagarriak igartzen banden posizio eta forman.

Kitzikapen espektroei dagokienez (15. Irudia), bakoitza lantanidoari dagokion emisio maximoko uhin-luzeran egin dira, uhin-luzerak 480-643 nm tartean egonik. Espektro hauetan bi seinale mota hautematen dira, 220 nm-tik 300 nm ingurura arte doazenak, ligandoari dagokionak, eta bestalde, 300 nm-tik aurrera agertzen direnak, lantanidoen f-f trantsizioei dagozkienak.

Bukatzeko, aipagarria da konposatu hauek aurkeztutako errendimendu kuantikoa. Material batek propietate lumineszenteak izan arren, honen emisore gaitasuna mugatuta dago barne energia prozesuen ondorioz. Hori dela eta, emisore gaitasuna etekin kuantikoaren (ϕ) bidez definitzen da, emititutako eta absorbatutako fotoien portzentaje bezala ematen dena. **4-Eu** eta **4-Tb** konposatuen errendimendua neurtu da 310 nm-ko argia erabiliz solidoak kitzikatzeko, eta lortutako emaitzak %26 eta %76 izan dira, hurrenez hurren. Bereziki aipagarria da terbiozko konposatuak emandako etekina, orokorrean MOF izaerako konposatuekin aldentuta, konposatuaren lumineszentzia oso efizientea dela esan baitaiteke.³⁹



15. Irudia: **4-Sm** eta **4-Eu** konposatuen kitzikapen eta emisio espektroak.



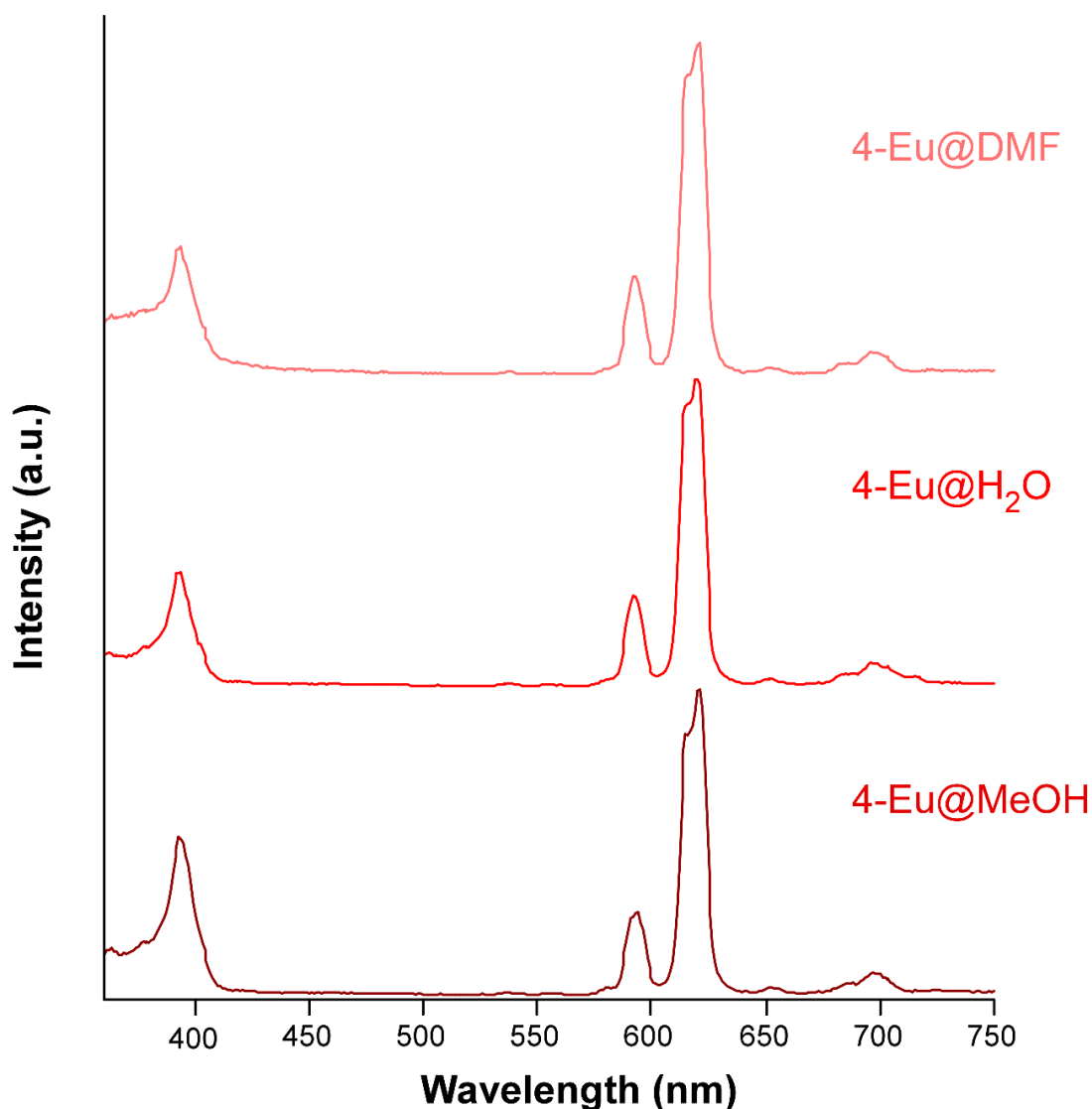
15. Irudia (jarraipena): 4-Tb eta 4-Dy konposatuen kitzikapen eta emisio espektoak.

4.5.2. Neurketak disolbatzaileetan

Sintetizatutako solidoen sentore potentziala aztertzeko, hobeto emititzen duten bi konposatuak aukeratu dira, **4-Eu**, tratatu gabekoa eta deshidratatua, eta **4-Tb**, eta disolbatzaile arrunt ezberdinetan suspenditu dira, hauetan aurkezten duten quenching-a ikusteko. Ikerketan konposatuak hiru disolbatzaile komunetan suspenditu dira, metanola, DMF-a eta ura, baina gero ikerketa batez ere **4-Eu(desh)** konposatura bideratu da. Izan ere, labean deshidratatu eta gero, egiturako poroak hutsik egon beharko lirateke, disolbatzaileen sarrera ahalbidetuz MOF-ean, eta ondorioz, disolbatzaile molekulen eta MOF-aren arteko elkarrekintzak gertatzeari atea irekiz. Terbioaren konposatuaren kasuan aipatutako hiru disolbatzaileez gain, azetona eta 2-propanola erabili dira, eta europio deshidratatuan, bost horietaz gain, diklorometanoa, DMSO, azido formikoa eta THF-a erabili ziren.

Neurketak egiteko, konposatuen 3 mg pisatu dira eta 10 mL disolbatzaileetan suspenditu, ultrasoinua erabiliz, 15 minutu ondoren dispertsio nahiko egonkorra lortuz. Neurketak egoera solidoko espektrofluorimetro beran egin dira, 360-750 nm tarteko espektoa neurtuz (ikus 16-18. Irudiak).

Konposatuak disolbatzaile desberdinetan aurkezten duten portaera kuantifikatzeko emisio espektroaren banda adierazgarri batzuen (ligandoaren fluoreszentiari esleitutako banda eta lantanidoaren f-f trantsizioei dagokien bandarik intentsoena) intentsitatea integratu egin da, era honetan seinalearen maximoen aldagarritasunagatik sortutako erroreak txikitzeko asmoz. Bestetik, disolbatzaileek eragiten duten seinalearen jaitsiera neurtzeko quenching portzentajea (QP) erabili da, zeinek konposatuak disolbatzaile jakin batean igorritako intentsitatearen aldaketa erreferentziazko disolbatzaile batekiko (H_2O kasu honetan) erlatiboki neurtzen duen. **4-Eu** konposatuaren kasuan, Eu(III)-an oinarritutako seinalea 603-640 nm tartean hautatu egin da, **4-Tb**-aren kasuan Tb(III)-ren seinalea 530-565 nm tartean hautatu den bitartean.



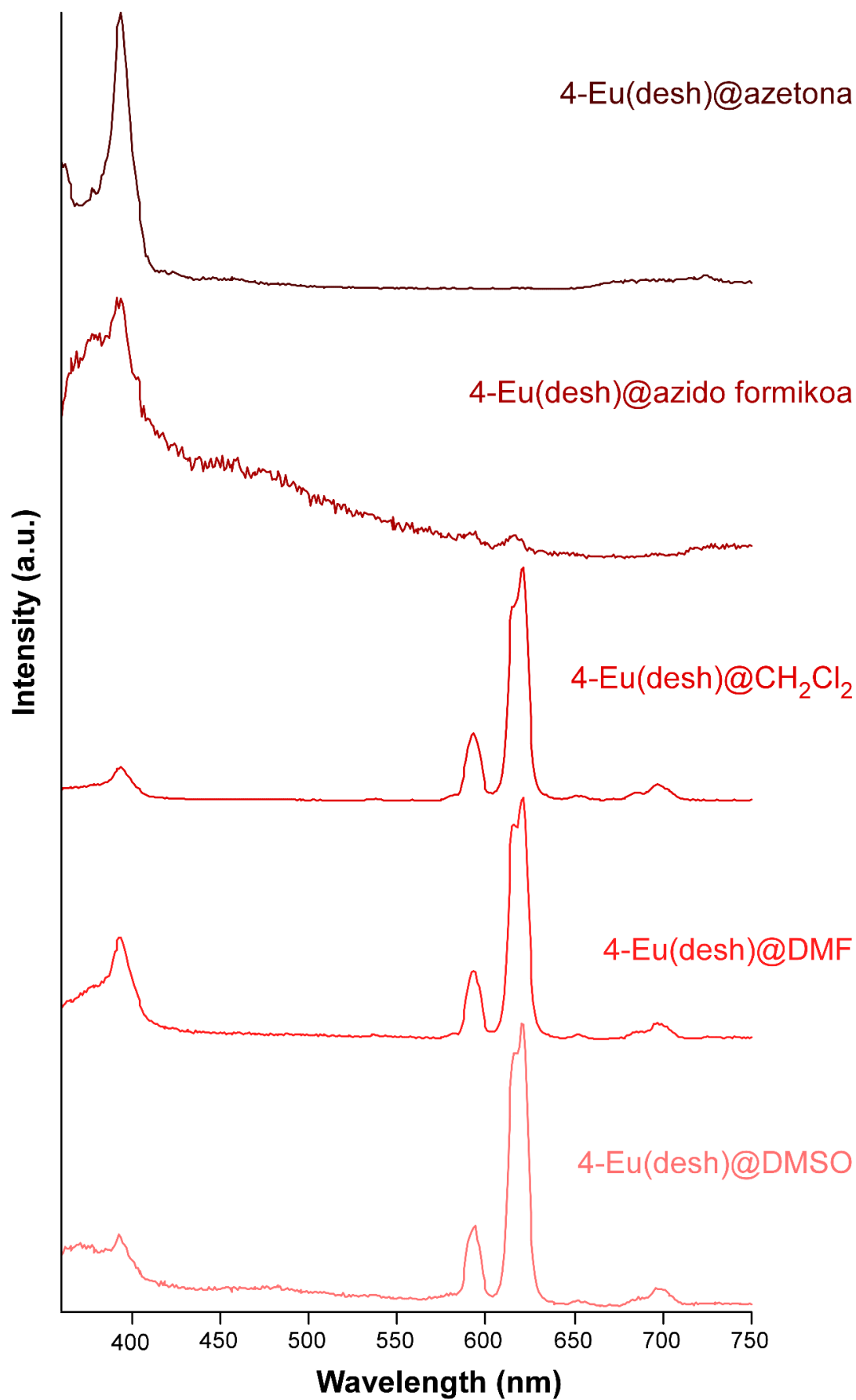
16. Irudia: 4-Eu konposatuaren espektroak disolbatzaile desberdinetan.

8. Taula: 4-Eu konposatuaren QP-a disolbatzaile desberdinetan.

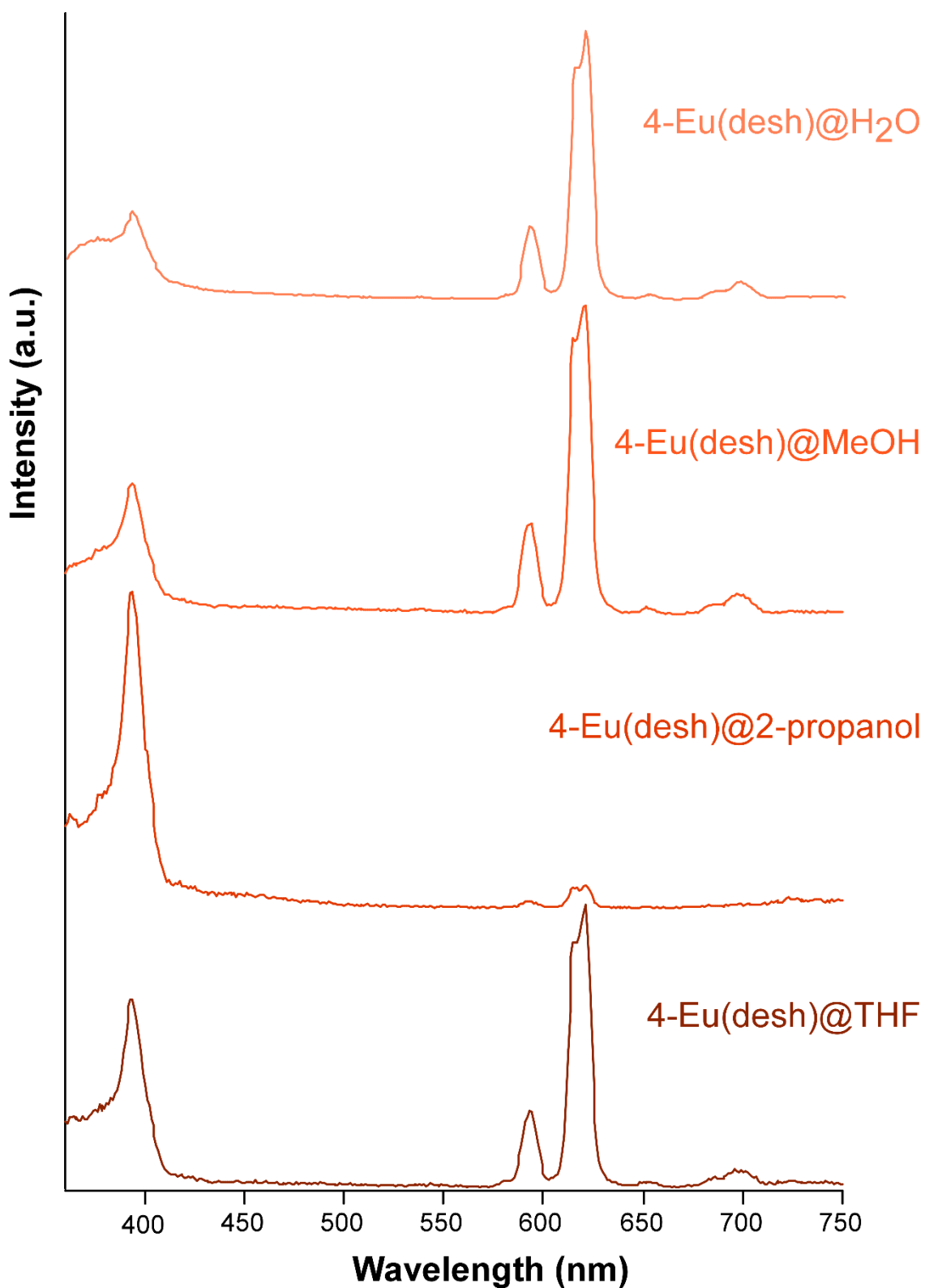
Disolbatzailea	QP (%)
DMF	64.21
H ₂ O	100.00
MeOH	62.57

8. Taulako datuek adierazten duten bezala, **4-Eu** konposatuak antzeko QP azaltzen du DMF eta MeOH-ean, %63 ingurukoa, uraren seinalearekin konparatuta, bereziki aipagarria ez den balioa benetako detekzio lumineszente batean oinarritzeko.

Lehenago komentatu egin den modura, **4-Eu(desh)**-rekin ikertu beharreko disolbatzaile kopurua gehiago zabaldu egin zen, disolbatzailearen batek efektu nabariagoa eman zezaken aztertzeko asmoz. Hori dela eta, konposatu honen dispersioak beste hainbat disolbatzaileetan ere prestatu ziren: azido formiko, diklorometano (CH₂Cl₂), dimetilsulfoxido (DMSO), 2-propanol eta tetrahidrofurano (THF, ikusi 14. Irudia). Aipatu beharra dago azido formikoaren kasua baztertu beharreko emaitza bat suposatzen duela, konposatuaren lagina guztiz disolbatzen duelako eta ondorioz MOF egitura guztiz suntsitzen duelako. 14. Irudian ikusten den modura, disolbatzaile batzuetan Eu-an oinarritutako seinaleen intentsitatea asko jaisten da, eta aldi berean, ligandoan oinarritutako seinalea intentsoago bilakatzen da. Honelako portaerak disolbatzaile molekula batzuk, konposatuarekin interakzionatzen dutenean, bere barneko ligando→metal transferentzien (sarreran aipatutako antena efektuaren) erritmoetan eragina dutela antzematen da, nolabait, ligandoak xurgatutako energia ioi lantanidoari ezin dionean transferitu, azken honen fluoreszentiaren intentsitatea okertu egiten delako lehenengoarena hobetu egiten den bitartean. Zehazki, efektu hau oso areagotuta ikusten da 2-propanol eta azetona disolbatzaileetan, zeinetan azken honen QP bereziki deigarria den, uretan ikusitako seinalearen %0.15 baino ez delako behatzen (9. Taula).



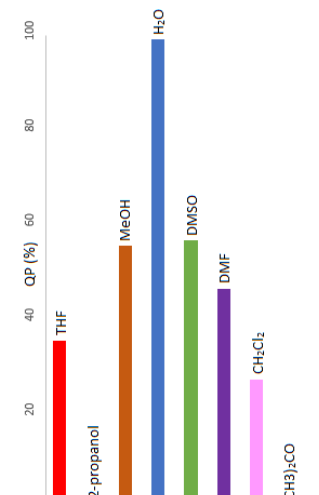
17. Irudia: 4-Eu(desh) konposatuaren espektroak disolbatzaile desberdinetan.



17. irudia(jarraipena): 4-Eu(desh) konposatuaren espektroak disolbatzaile desberdinetan.

9. Taula: 4-Eu(desh) konposatuaren QP-a disolbatzaile desberdinetan.

Disolbatzailea	QP (%)	QP-ren irudikapena
(CH ₃) ₂ CO	0.15	
Azido formikoa	-	
CH ₂ Cl ₂	28.19	
DMF	47.30	
DMSO	57.44	
H ₂ O	100.00	
MeOH	56.13	
2-propanol	1.87	
THF	36.38	

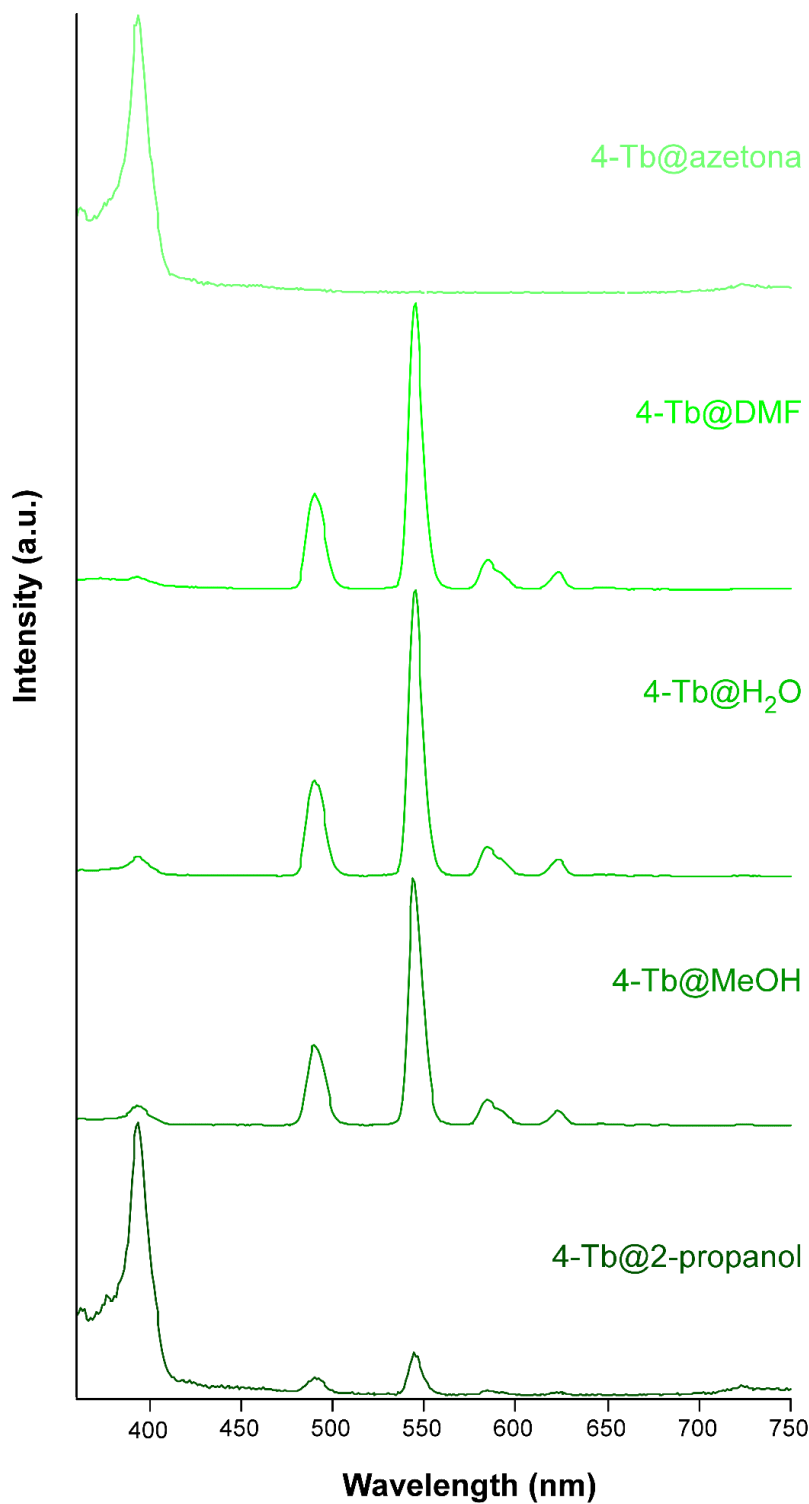


Bi kasu horietan Eu(III)-n oinarritutako lumineszentiaren desagertzea hain bortitza denez, disolbatzaile horiek konposatuaren egitura deuseztatu dezaketenaren susmoa baztertzeko (azido formikoarekin gertatzen zena ikusita), dispartzioetatik iragazitako lagin solidoak jaso eta berriz aztertu egin dira. PXRD datuek adierazten duten modura, lagin hauek egitura kristalinoa eta purutasuna mantentzen dute, igorpen lumineszentea egituraren aldaketarekin zerikusirik ez duela konfirmatuz. Portaera hau ikusita, **4-Tb** konposatuaren azterketarekin jarraitu egin da. 10. Taulako datuei eta terbizio konposatuarekin lortutako espektroak (18. Irudia) behatuz, aurreko kasuan ikusitako joera nolabait erreproduzitzen dela ikusi daiteke, kasu honetan MeOH-ean Tb(III) ioian oinarritutako seinalearen intentsitatea igotzen bada ere. Esaterako, DMF-ak eta metanolak eragiten duten efektua ez da oso aipagarria, baina 2-propanolean eta bereziki azetonan erakutsitakoa oso deigarria da. Konkretuki, %1.27-ko eta %0.06-ko QP ematen dute 2-propanolak eta azetonak, hurrenez hurren. Hau da, bi disolbatzaile hauen presentzian terbioaren emisioa ia guztiz desagertu da.

10. Taula: 4-Tb konposatuaren QP-a disolbatzaile desberdinetan.

Disolbatzailea	QP (%)
Azetona	0.06
DMF	87.36
H ₂ O	100.00
MeOH	109.11 ^[a]
2-propanol	1.27

[a] Disolbatzaile honen kasuan, Tb(III) ioian oinarritutako seinalea H₂O-erako pixka bat bat igotzen da, baina igoera xumea da, neurketen errorearen barruan dagoena. Intentsitatea irabazten duenez eta "quenching" izendatzea kontrajarria den arren, eskala hau mantentzea erabaki egin da, zenbakiak konparatzeko asmoz.



18. Irudia: 4-Tb konposatuaren espektroak disolbatzaile desberdinetan.

Konposatuek disolbatzaile desberdinetan aurkezten duten quenching-a azaltzeko disolbatzaileen polaritatea eta absortzio-espektroak hartu behar dira kontutan, bi faktore hauek baitira quenching-a gehien determinatzen dutenak. Polaritateari begiratuz, urak (10.2), DMSO-ak (7.2), eta DMF-ak (6.4) daukate polaritate

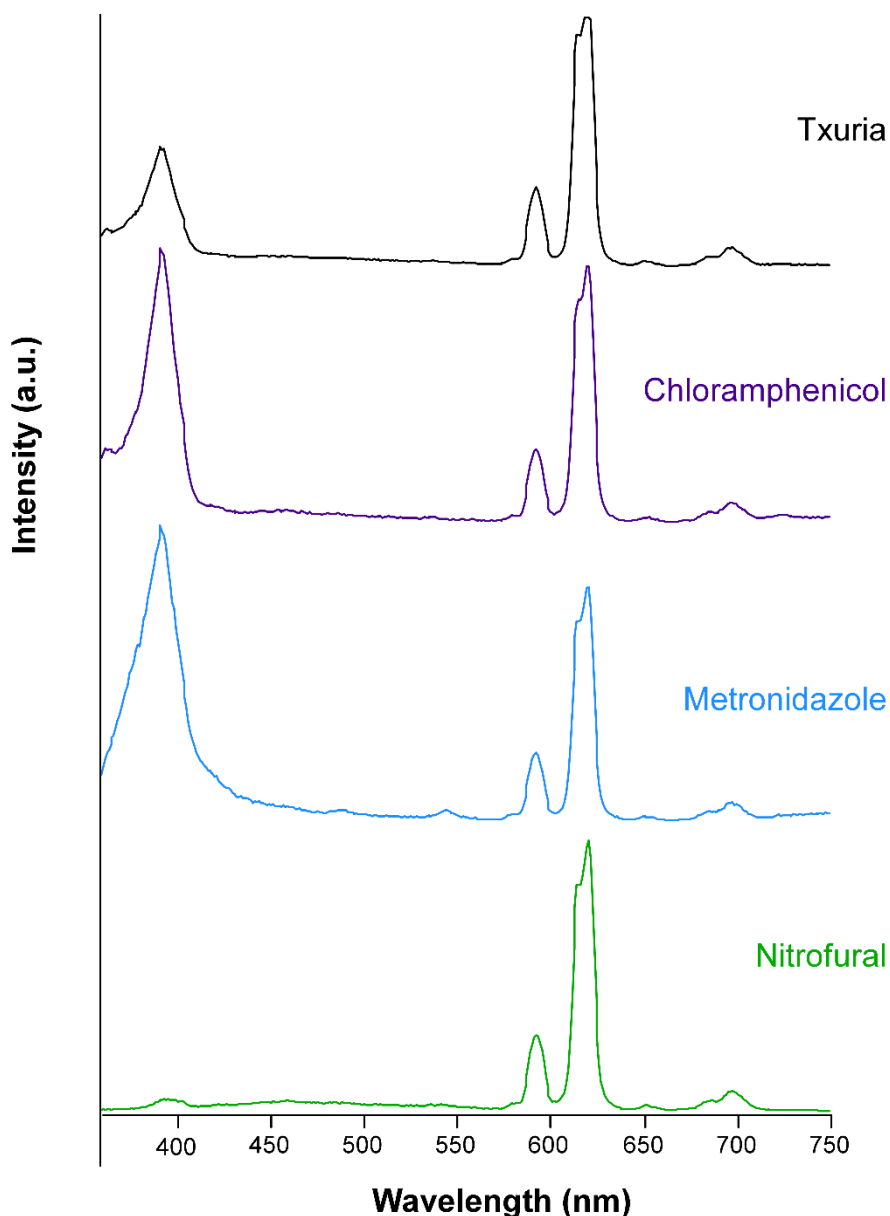
handiena, azetonaz (5.1), MeOH-az (5.1), THF-z (4.0), 2-propanolaz (3.9) eta CH_2Cl_2 -az (3.1) jarraituta. Azetona eta 2-propanola, quenching handiena eman duten konposatuak, ez dira bereziki apolarrak. Horregatik, disolbatzaileen absortzio-espeketroak begiratu behar dira, efektu hau azaltzeko. Azetonak, esaterako, 290 nm inguruan absortzio banda oso sendo bat du, zetonearen $\text{C}=\text{O}$ loturaren $\pi \rightarrow \pi^*$ trantsizioarekin bat datorrena. Banda honek konposatuaren absortzioarekin modu zuzenean lehiatzen du, eta ondorioz, azken honen emisioa txikitzen da. Beste disolbatzaileek ez dute banda sendorik 280-300 nm eremuan, europiozko eta terbiozko konposatuekin quenching-a emateko duten potentziala mugatuz. 2-propanolak sortzen duen quenching-a azaltzeko, honen alkoholaren banda hartu behar da kontutan. Izan ere, O-H loturaren tentsio bibraketa $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ inguruan aurkezten du, eta europioaren eta terbioaren emisio banden energia diferentzia balioak (18500 cm^{-1} inguru) horren multiploak dira. Ondorioz, ioia fotoi bat askatuz erlaxatu beharrean, energia transferentzia ematen da propanolaren alkohol taldeei hauen bibratio frekuentzia handituz, eta lantanidoen propietate lumineszenteak deuseztatuz. Aipagarria da MeOH-ak, ez duela efektu hau aurkezten, nahiz eta alkohol talde bat izan. Diferentzia hau azaltzeko polartasunaz gain, metanola polarragoa denez 2-propanola baino, lumineszentzia efektua areagotzen du, molekulen geometria erabili daiteke. Ziur aski, 2-propanola hobeto kokatzen da egituraren hutsuneetan, eta horregatik ematen du quenching hobe, baina portaera hau beste efektuen baten menpe egon legoke.

4.5.3. Medikamentuen neurketak

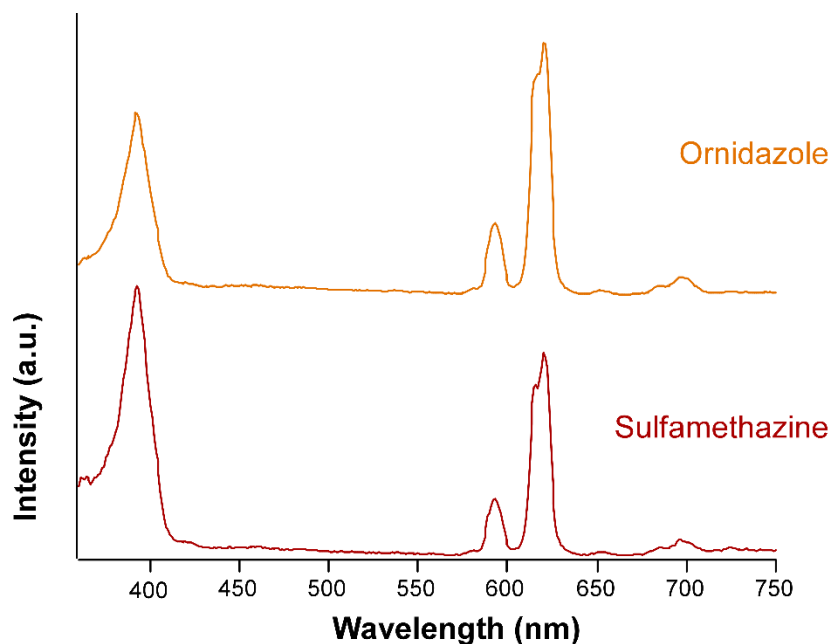
Konposatuen propietate lumineszenteak ikertzen jarraitzeko **4-Eu(desh)** eta **4-Tb** konposatuak aukeratu ziren, eta medikamentu desberdinak zituzten disoluzioetan suspenditu ziren. Neurketa hauen bidez konposatuek medikamentu desberdinekiko aurkezten duten quenching-a kuantizatu ahal izan da. Erabilitako medikamentuak chloramphenicol, metronidazole, nitrofuraz, ornidazole eta sulfamethazine izan dira. Molekula guzti horiek eragin antibiotikoa duten farmakoak dira, gizaki edo animaliek garatzen dituzten gaixotasun askoren kontra egiteko tratamenduetan farmakoak baitira, eta beraien erabilera zabalagatik hondakin-uretan oso hedatuak izan dira, ibai eta itsasoetako uretan kontzentrazio txikitzen agertu arte.⁴⁰

Neurketak egiteko 0.05 mM medikamentu duen 1:1 metanol-ura nahaste baten 10 mL-tan suspenditu egin dira konposatuen 5 mg. Metanolaren erabilera beharrezkoa suertatu da medikamentuen disolbagarritasuna handitzeko eta aipatutako kontzentrazio horretako disoluzioak prestatu ahal izateko. Aurreko ataleko emaitzak

ikusita, metanol-ura nahastea horrelako emisioaren aldaketaren inguruko detekziorako egokia dela esan daiteke, konposatuen lumineszentzian bi disolbatzaileek antzeko portaera aurkezten baitute. Edozein kasutan, emaitzak behar bezala konparatzeko asmoz, 5 mg konposatu 10 mL metanol-ura nahastean dispersatuta dauzkan txuria neurtu egin da, neurketa guztietarako lehenago aipatutako espektrofluorimetroa erabili egin delarik. Igorpen fluoreszentearen espektroak 360-750 nm tartean neurtu dira (19. eta 20. Irudiak **4-Eu(desh)** eta **4-Tb** konposatuarentzako, hurrenez hurren).



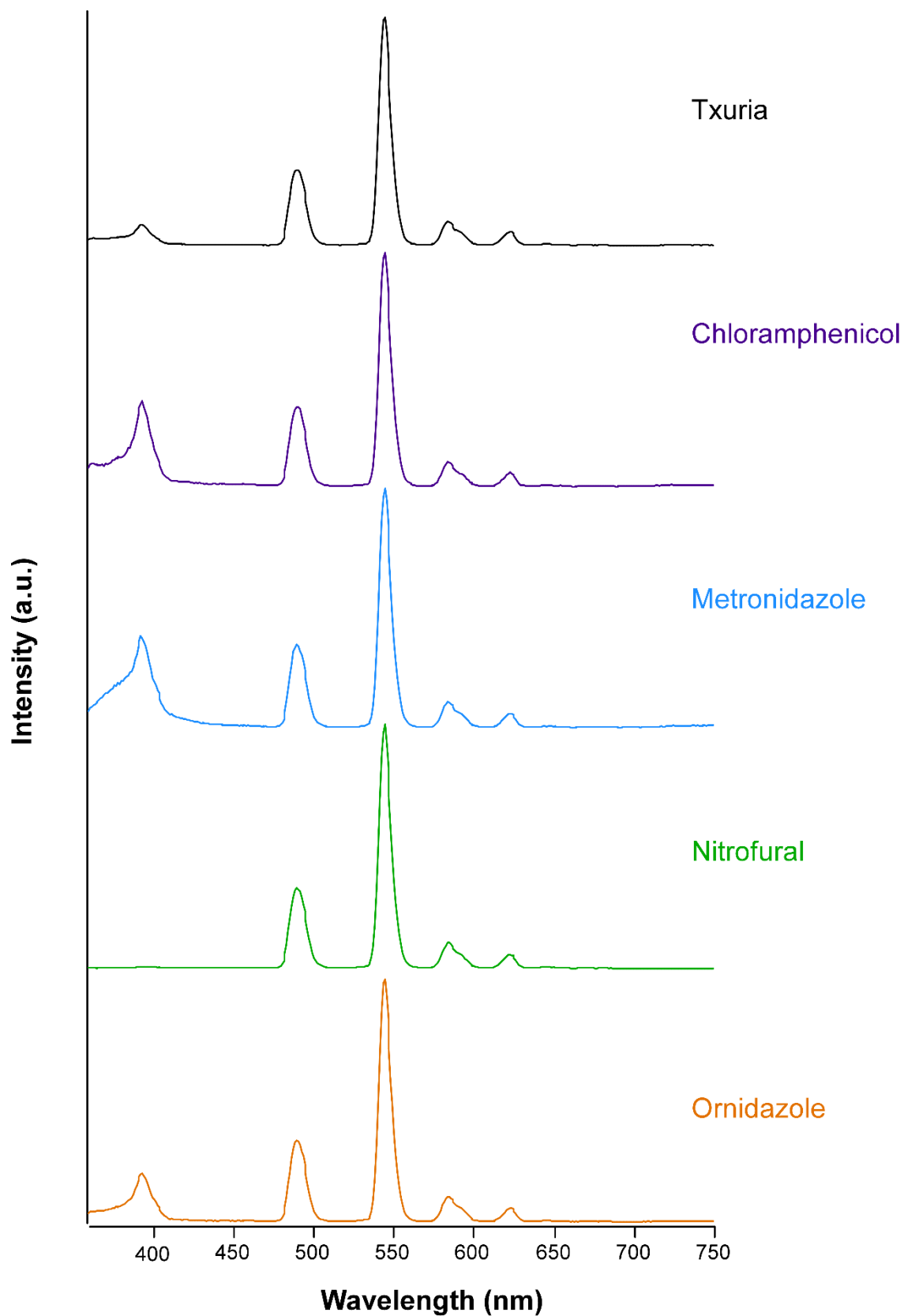
19. irudia: **4-Eu(desh)** konposatuarekin egindako neurketak



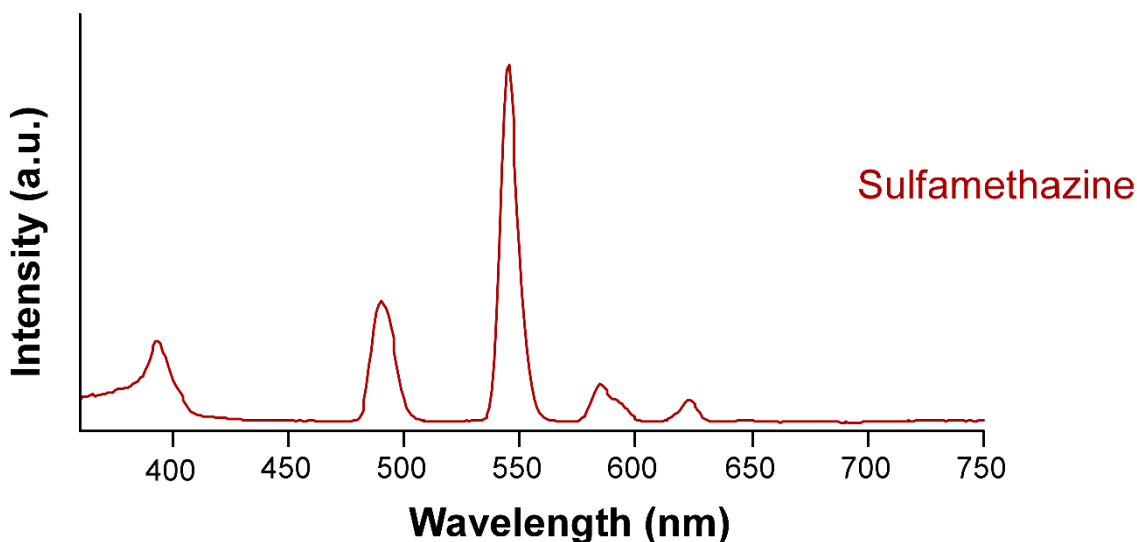
19. irudia (jarraipena): 4-Eu(desh) konposatuarekin egindako neurketak

Espektroei erreparatuz, antzematen da konposatuak portaera desberdinak izan dituela medikamentuekin. Esaterako, nitrofuralaren kasuan, 400 nm inguruan maximoa duen seinalea, ligandoan oinarritutakoa, ia guztiz desagertu da, eta sulfamethazineren kasuan, aldiz, seinale honen tamaina erlatiboa asko handitu den bitartean. Medikamentuek MOF-arekin duten elkarrekintzan bi seinaleen intentsitatean (ligandoan eta ioi lantanidoan oinarritutakoak) era desberdinetan eragina dutenez, bien arteko analisi erlatibo bat, analisi-mailan ratiometriko modura ezagutzen dena, gauzatu egin da. Disolbatzaileen kasuan bezala, seinalearen intentsitatean erroreak gutxitu nahian, bi seinaleen (banden) azalera integratu egin dira eta zenbaki horien arteko erlatibotasuna aztertu egin da. Horretarako, espektro guztietan seinale horien zabalera ondo errespetatzen dituzten tartekak hautatu egin dira: ligandoaren seinalea 360-425 nm bitartekoa da, eta europioaren kasuan 603-640 nm bitartekoa aukeratu da.

Lortutako emaitzak hurrengoak izan dira: txuria (1.34), chloramphenicol (2.32), metronidazole (4.21), nitrofuraz (0.27), ornidazole (1.74), sulfamethazine (2.99). Aipagarria da metronidazolek eragindako efektua, ligandoaren seinalea 3 aldiz handiagoa bihurtuz erlatiboki txuriarekin konparatuta, baina batez ere, nitrofuralak eragindakoa. Izan ere, medikamentu honen presentzian ligandoaren seinalea ia guztiz desagertzen da, konposatuak medikamentu honekiko duen sentsibilitate handia nabarmenduz.



20. irudia: 4-Tb konposatuarekin egindako neurketak.



20. irudia (jarraipena): 4-Tb konposatuarekin egindako neurketak.

4-Tb konposatuarekin, 4-Eu konposatuarekin gertatzen den bezala, begi-bistaz antzeman daiteke medikamentuek eragin desberdinak izan dituztela MOF-aren lumineszentszian. Europioaren kasuan egin den bezala, efektu hau kuantifikatzeko ligandoaren seinalearen (360-425 nm) azalera terbioaren seinaleetako baten azalarekiko (530-565 nm bitartekoa) adierazi da. Aukeratutako seinalea ${}^7F_5 \leftarrow {}^5D_4$ trantsizio elektronikoari dagokion banda intentsoena izan da.

Lortutako emaitzak hurrengoak izan dira: txuria (0.30), chloramphenicol (0.94), metronidazole (1.51), nitrofuraz (0.03), ornidazole (0.48), sulfamethazine (0.63). Interakzio interesgarriena solidoak nitrofurazarekin izandakoa da, aurreko kasuan gertatzen zen bezala, ligandoaren seinalea ia guztiz desagertarazten baitu. Beste kasu aipagarria metronidazolearena izan da, honetan ligandoaren erlatibotasuna 5 bider handiagoa baita txuriarekin konparatuz.

Bi konposatuek antzeko jokaera izan dute medikamentuen presentzian. Nitrofurazarekiko sentsibilitate oso handia aurkeztu dute, ligandoaren seinalea praktikoki guztiz desagertuz. Beste medikamentuekin, bestalde, ligandoaren bandaren erlatibotasuna handitu egin da bi MOF-en kasuan. Europioaren kasuan ligandoaren seinalearen erlatibotasuna handitu egin da, nitrofuraz < ornidazole < chloramphenicol < sulfamethazine < metronidazole ordena jarraituz. Terbioaren kasuan, aldiz, aurrekoaren ordena orokorra jarraitzen den arren, sulfamethazine eta chloramphenicol farmakoen arteko ordena elkartrukatu egiten da (nitrofuraz < ornidazole < sulfamethazine < chloramphenicol < metronidazole ordenaren arabera). Konposatuek nitrofurazarekiko aurkezten duten sentsibilitatea UM espektroen bidez

azaltzen da, nitrofuralak intentsitate nabariko absortzio banda zabala dauka 315-420 nm inguruan, europioak eta terbioak absorbatzen duten eremu berean. Ondorioz, absortzio lehiakorra ematen da, medikamentuak UM argia xurgatzen du, ioi metalikoentzat eskuragarri dagoen energia argia gutxituz, egoera kitzikatuan populazio maila txikituz, eta konposatuen lumineszentzia gutxituz.

5. ONDORIOAK

1. Lan honetan CF_3 benz ligandoa eta lantanidoak erabiliz, sei koordinazio-polimero desberdin sintetizatu eta karakterizatu dira. Gainera, sintesi-metodoa disolbatzailearen eta tenperaturaren arabera aldaketak eginez optimizatu egin da, ingurumena errespetatu eta etekina handiagotu egiten dueneko prozedura erabiliz.
2. X-izpien difrakzioaren bidez sei konposatuak isoestrukturalak direla ikusi da. Fenomeno berdinean oinarritutako beste teknika bat erabiliz, konposatuaren kristal-bakarrean oinarrituta, egitura kristalinoa ebatzi da, eta koordinazio-loturen bidez hiru dimentsiotan zabaltzen dela aurkitu da. Hortaz gain, beste teknikak erabili dira konposatuen karakterizaziorako. Esaterako, analisi elementala, infragorri espektroskopia eta analisi termikoa, produktuaren purutasuna eta kristalinitatea ziurtatuz.
3. Termograbitometriak konposatuaren egonkortasun termikoa ikertzea ahalbidetu du. Egitura kristalinoa oso egonkortasun termiko handia (ia 500 °C-takoa) erakusten duela ikusi egin da eta disolbatzaile molekularak (DMF eta H_2O) egituratik termikoki (lurrunduz) kentzean egitura kristalinoa mantentzen dela ere ziurtatu egin da.
4. Konposatuen neurketa lumineszenteak egin dira, eta ikusi da 4 konposatuk propietate lumineszente egokiak aurkezten dituztela, bereziki Eu(III)-n eta Tb(III)-n oinarritutako konposatuek oso etekin kuantiko handiak erakusten baitituzte.
5. Propietate hauetan sakontzeko asmoz, eta koordinazio-polimero hauen erabilera kutsatzaileen sentzore modura aztertzeko substantzia desberdinen presentzian aurkezten duten portaera ikertu da, disolbatzaile eta farmako antibiotikoak esaterako. Bereziki, disolbatzaile organiko arruntekin eta antibiotiko bezala erabiltzen diren molekulekin emaitza interesgarriak lortu

dira bi kasuetan. Alde batetik, konposatuek lumineszentzia erabat galtzen dute azetonaren aurrean eta neurri handi batean nitrofural izeneko farmakoaren aurrean, beste molekulekiko oso alde nabaria erakutsiz, eta bi konposatu hauekiko sentsiblea den sentsore bat garatzea ahalbidetuz.

CONCLUSIONS

1. Six different coordination-polymers have been synthesized and characterized using CF_3benz ligand and lanthanides. In addition, the synthesis method has been optimized by changes in the solvent and temperature using a more environmentally-friendly procedure that also increases the reaction yield.
2. Using X-ray diffraction, it has been observed that the six compounds are isostructural. Using another technique based on the same phenomenon, based on a single-crystal, the crystal structure has been solved, showing that it consists of a 3D framework. Additionally, other techniques have been used for the characterization of the compounds, such as elemental analysis, infrared spectroscopy, and thermal analysis, all of which allows us to conclude the products are pure and crystalline.
3. Thermogravimetry has allowed to characterize the thermal stability of the compound. It has been observed that the crystal structure shows very high thermal stability (almost $500\text{ }^\circ\text{C}$) and that the crystalline structure is maintained, even after thermally removing (evaporating) solvent molecules (DMF and H_2O) from the structure.
4. Luminescent measurements of compounds have been made, and it has been observed that 4 compounds present adequate luminescent properties, finding that particularly those compounds based on Eu(III) and Tb(III) present high emission quantum yields.
5. To get deeper insights into these properties, and to study the potential use of these coordination-polymers as sensors of pollutants, their behaviour in different substances, such as solvents and antibiotic drugs, has been investigated. Specifically, common organic solvents and molecules used as antibiotics have been inspected, having obtained interesting results in both cases. On the one hand, compounds completely lose their luminescence in presence of acetone, and to a large extent in the presence of nitrofurazone, showing a significant difference compared to other molecules, all of which may allow for the development of a sensor of these two molecules.

7. BIBLIOGRAFIA

- (1) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X. M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. Coordination Polymers, Metal–Organic Frameworks and the Need for Terminology Guidelines. *CrystEngComm* **2012**, *14* (9), 3001–3004. <https://doi.org/10.1039/C2CE06488J>.
- (2) 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 and Applied Chemistry* **2013**, *85* (8), 1715–1724. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-11-20>.
- (3) Li, N.; Feng, R.; Zhu, J.; Chang, Z.; Bu, X. H. Conformation Versatility of Ligands in Coordination Polymers: From Structural Diversity to Properties and Applications. *Coord Chem Rev* **2018**, *375*, 558–586. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2018.05.016>.
- (4) Lawrance, G. A. Introduction to Coordination Chemistry. *Introduction to Coordination Chemistry* **2009**, 1–290. <https://doi.org/10.1002/9780470687123>.
- (5) Batten, S. R.; Chen, B.; Vittal, J. J. Coordination Polymers/MOFs: Structures, Properties and Applications. *Chempluschem* **2016**, *81* (8), 669–670. <https://doi.org/10.1002/CPLU.201600326>.
- (6) Zhao, Y.; Zeng, H.; Zhu, X. W.; Lu, W.; Li, D. Metal–Organic Frameworks as Photoluminescent Biosensing Platforms: Mechanisms and Applications. *Chem Soc Rev* **2021**, *50* (7), 4484–4513. <https://doi.org/10.1039/D0CS00955E>.
- (7) Manousi, N.; Zachariadis, G. A.; Deliyanni, E. A.; Samanidou, V. F. Applications of Metal–Organic Frameworks in Food Sample Preparation. *Molecules* **2018**, *23* (11). <https://doi.org/10.3390/MOLECULES23112896>.
- (8) Wu, T.; Gao, X. J.; Ge, F.; Zheng, H. G. Metal–Organic Frameworks (MOFs) as Fluorescence Sensors: Principles, Development and Prospects. *CrystEngComm* **2022**, *46*. <https://doi.org/10.1039/D2CE01159J>.
- (9) Mínguez Espallargas, G.; Coronado, E. Magnetic Functionalities in MOFs: From the Framework to the Pore. *Chem Soc Rev* **2018**, *47* (2), 533–557. <https://doi.org/10.1039/C7CS00653E>.
- (10) Cui, Y.; Chen, B.; Qian, G. Lanthanide Metal–Organic Frameworks for Luminescent Sensing and Light-Emitting Applications. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier August 15, 2014, pp 76–86. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.10.023>.
- (11) Rocha, J.; Carlos, L. D.; Paz, F. A. A.; Ananias, D. Luminescent Multifunctional Lanthanides-Based Metal–Organic Frameworks. *Chem Soc Rev* **2011**, *40* (2), 926–940. <https://doi.org/10.1039/C0CS00130A>.
- (12) Cotton, S. A. 1946-. Lanthanide and Actinide Chemistry. *Wiley* **2006**.
- (13) Galán Fernández, L. Síntesis de Sistemas Poliheterocíclicos Basados En Anillos de Piridina, Pirazol e Indazol, Luminiscencia de Sus Complejos Con Lantánidos y Su Aplicación En El Marcaje de Oligonucléotidos Para La Detección de Bacterias Responsables de Sepsis. **2015**.

- (14) de Bettencourt-Dias, A. *Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials*; 2014.
- (15) Pagis, C.; Ferbinteanu, M.; Rothenberg, G.; Tanase, S. Lanthanide-Based Metal Organic Frameworks: Synthetic Strategies and Catalytic Applications. *ACS Catal* **2016**, *6* (9), 6063–6072. <https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.6B01935>.
- (16) Kuppler, R. J.; Timmons, D. J.; Fang, Q. R.; Li, J. R.; Makal, T. A.; Young, M. D.; Yuan, D.; Zhao, D.; Zhuang, W.; Zhou, H. C. Potential Applications of Metal-Organic Frameworks. *Coord Chem Rev* **2009**, *253* (23–24), 3042–3066. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2009.05.019>.
- (17) Zamora, F.; Salomé, A.; Gil, D. *SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS POLÍMEROS DE COORDINACIÓN BASADOS EN COBRE Y LIGANDOS ORGANOAZUFRADOS CON PROPIEDADES MULTIFUNCIONALES*; Madrid, 2012.
- (18) Pajuelo Corral, O.; Seco Botana, J. M.; Cepeda Ruiz, J. Koordinazio Polimero Luminiszentek: Gailu Argitsuen Etorkizuna. *EKAIA Euskal Herriko Unibertsitateko Zientzia eta Teknologia Aldizkaria* **2020**, No. 37, 159–174. <https://doi.org/10.1387/EKAIA.20840>.
- (19) Kolev, S. D.; McKelvie, I. D. Advances in Flow Injection Analysis and Related Techniques. **2008**, 777.
- (20) Subudhi, S.; Rath, D.; Parida, K. M. A Mechanistic Approach towards the Photocatalytic Organic Transformations over Functionalised Metal Organic Frameworks: A Review. *Catal Sci Technol* **2018**, *8* (3), 679–696. <https://doi.org/10.1039/C7CY02094E>.
- (21) Gamonal Ruiz-Crespo, A. Síntesis de Sistemas Poliazaheterocíclicos y Sus Complejos Luminiscentes de Lantanidos En Marcaje de Oligonucleótidos, Como Sondas Luminiscentes y Para La Preparación de Materiales Metal Orgánicos (MOFs). **2015**.
- (22) Andres, J.; Chauvin, A. S. Colorimetry of Luminescent Lanthanide Complexes. *Molecules* **2020**, Vol. 25, Page 4022 **2020**, *25* (17), 4022.
- (23) Kitagawa, Y.; Naito, A.; Fushimi, K.; Hasegawa, Y. Bright Sky-Blue Fluorescence with High Color Purity: Assembly of Luminescent Diphenyl-Anthracene Lutetium-Based Coordination Polymer. *RSC Adv* **2021**, *11* (12), 6604–6606. <https://doi.org/10.1039/D0RA10795F>.
- (24) Bünzli, J. C. G.; Comby, S.; Chauvin, A. S.; Vandevyver, C. D. B. New Opportunities for Lanthanide Luminescence. *Journal of Rare Earths* **2007**, *25* (3), 257–274. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60420-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60420-7).
- (25) 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* (2), 149–169. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00113-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00113-0).
- (26) Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T. Luminescent Metal–Organic Frameworks. *Chem Soc Rev* **2009**, *38* (5), 1330–1352. <https://doi.org/10.1039/B802352M>.
- (27) Rieger, M.; Wittek, M.; Scherer, P.; Löbbecke, S.; Müller-Buschbaum, K. Preconcentration of Nitroalkanes with Archetype Metal–Organic Frameworks (MOFs) as

Concept for a Sensitive Sensing of Explosives in the Gas Phase. *Adv Funct Mater* **2018**, *28* (2). <https://doi.org/10.1002/ADFM.201704250>.

(28) Ji, S.; Chen, Y.; Zhao, S.; Chen, W.; Shi, L.; Wang, Y.; Dong, J.; Li, Z.; Li, F.; Chen, C.; Peng, Q.; Li, J.; Wang, D.; Li, Y. Atomically Dispersed Ruthenium Species Inside Metal–Organic Frameworks: Combining the High Activity of Atomic Sites and the Molecular Sieving Effect of MOFs. *Angewandte Chemie - International Edition* **2019**, *58* (13), 4271–4275. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201814182>.

(29) Zhao, Y.; Zeng, H.; Zhu, X. W.; Lu, W.; Li, D. Metal–Organic Frameworks as Photoluminescent Biosensing Platforms: Mechanisms and Applications. *Chem Soc Rev* **2021**, *50* (7), 4484–4513. <https://doi.org/10.1039/D0CS00955E>.

(30) Wang, B.; Lv, X. L.; Feng, D.; Xie, L. H.; Zhang, J.; Li, M.; Xie, Y.; Li, J. R.; Zhou, H. C. Highly Stable Zr(IV)-Based Metal–Organic Frameworks for the Detection and Removal of Antibiotics and Organic Explosives in Water. *J Am Chem Soc* **2016**, *138* (19), 6204–6216. https://doi.org/10.1021/JACS.6B01663/SUPPL_FILE/JA6B01663_SI_003.CIF.

(31) Tao, C. L.; Chen, B.; Liu, X. G.; Zhou, L. J.; Zhu, X. L.; Cao, J.; Gu, Z. G.; Zhao, Z.; Shen, L.; Tang, B. Z. A Highly Luminescent Entangled Metal–Organic Framework Based on Pyridine-Substituted Tetraphenylethene for Efficient Pesticide Detection. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (72), 9975–9978. <https://doi.org/10.1039/C7CC05031C>.

(32) Sun, X.; Wang, Y.; Lei, Y. Fluorescence Based Explosive Detection: From Mechanisms to Sensory Materials. *Chem Soc Rev* **2015**, *44* (22), 8019–8061. <https://doi.org/10.1039/C5CS00496A>.

(33) Xu, H.; Gao, J.; Qian, X.; Wang, J.; He, H.; Cui, Y.; Yang, Y.; Wang, Z.; Qian, G. Metal–Organic Framework Nanosheets for Fast-Response and Highly Sensitive Luminescent Sensing of Fe³⁺. *J Mater Chem A* **2016**, *4* (28), 10900–10905. <https://doi.org/10.1039/C6TA03065C>.

(34) Huang, Y. L.; Qiu, P. L.; Bai, J. P.; Luo, D.; Lu, W.; Li, D. Exclusive Recognition of Acetone in a Luminescent BioMOF through Multiple Hydrogen-Bonding Interactions. *Inorg Chem* **2019**, *58* (12), 7667–7671. https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.9B00873/SUPPL_FILE/IC9B00873_SI_001.PDF.

(35) Gándara, F.; De Andrés, A.; Gómez-Lor, B.; Gutiérrez-Puebla, E.; Iglesias, M.; Monge, M. A.; Proserpio, D. M.; Snejko, N. A Rare-Earth MOF Series: Fascinating Structure, Efficient Light Emitters, and Promising Catalysts. *Cryst Growth Des* **2008**, *8* (2), 378–380. <https://doi.org/10.1021/cg700796m>.

(36) Harbuzaru, B. V.; Corma, A.; Rey, F.; Atienzar, P.; Jordá, J. L.; García, H.; Ananias, D.; Carlos, L. D.; Rocha, J. Metal–Organic Nanoporous Structures with Anisotropic Photoluminescence and Magnetic Properties and Their Use as Sensors. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (6), 1080–1083. <https://doi.org/10.1002/ANIE.200704702>.

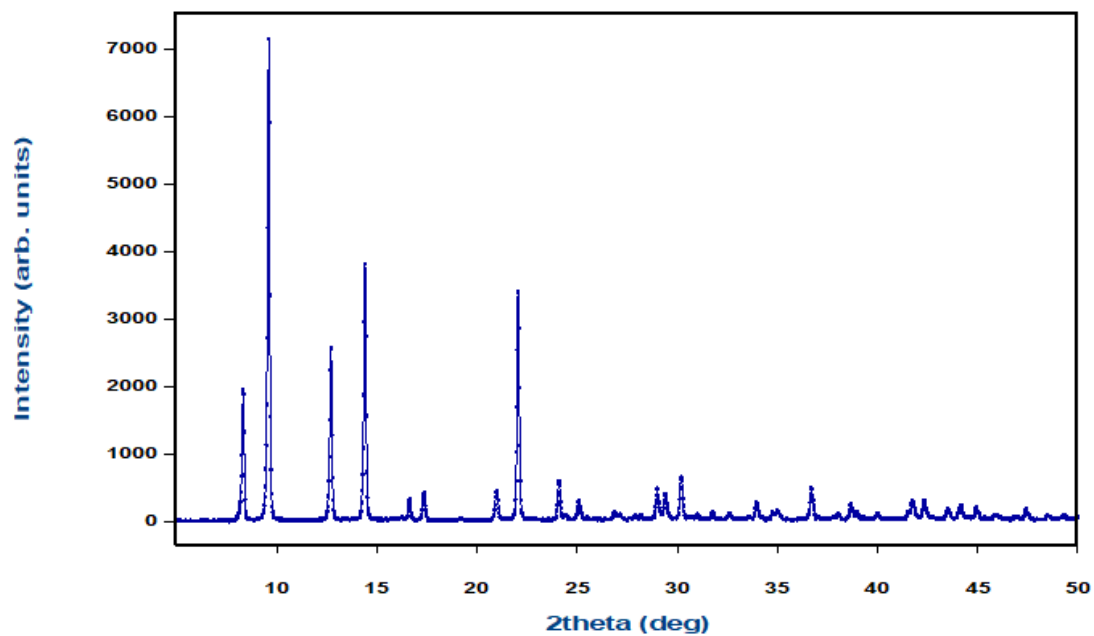
(37) Gándara, F.; De Andrés, A.; Gómez-Lor, B.; Gutiérrez-Puebla, E.; Iglesias, M.; Monge, M. A.; Proserpio, D. M.; Snejko, N. A Rare-Earth MOF Series: Fascinating Structure, Efficient Light Emitters, and Promising Catalysts. *Cryst Growth Des* **2008**, *8* (2), 378–380. https://doi.org/10.1021/CG700796M/SUPPL_FILE/CG700796M-FILE003.CIF.

(38) J. Rodríguez-Carvajal. FULLPROF 2000,Version 2.5d,. *FULLPROF 2000,version 2.5d, Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), Centre d'Études de Saclay, Gif sur Yvette Cedex, France,*. 2000.

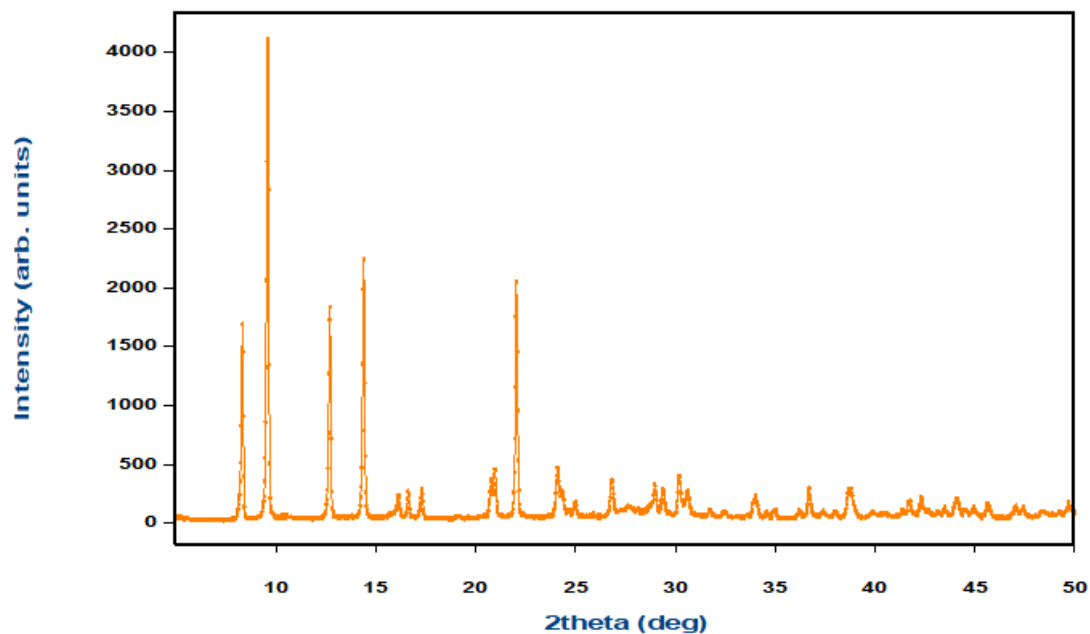
(39) Bünzli, J. C. G. On the Design of Highly Luminescent Lanthanide Complexes. *Coord Chem Rev* **2015**, 293–294, 19–47. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.013>.

(40) Wilkinson, J. L.; Boxall, A. B. A.; Kolpin, D. W.; Leung, K. M. Y.; Lai, R. W. S.; Galban-Malag, C.; Adell, A. D.; Mondon, J.; Metian, M.; Marchant, R. A.; Bouzas-Monroy, A.; Cuni-Sanchez, A.; Coors, A.; Carriquiriborde, P.; Rojo, M.; Gordon, C.; Cara, M.; Moermond, M.; Luarte, T.; Petrosyan, V.; Perikhanyan, Y.; Mahon, C. S.; McGurk, C. J.; Hofmann, T.; Kormoker, T.; Iniguez, V.; Guzman-Otazo, J.; Tavares, J. L.; de Figueiredo, F. G.; Razzolini, M. T. P.; Dougnon, V.; Gbaguidi, G.; Traore, O.; Blais, J. M.; Kimpe, L. E.; Wong, M.; Wong, D.; Ntchantcho, R.; Pizarro, J.; Ying, G. G.; Chen, C. E.; Paez, M.; Martinez-Lara, J.; Otamonga, J. P.; Pote, J.; Ifo, S. A.; Wilson, P.; Echeverria-Saenz, S.; Udikovic-Kolic, N.; Milakovic, M.; Fatta-Kassinis, D.; Ioannou-Ttofa, L.; Belusova, V.; Vymazal, J.; Cardenas-Bustamante, M.; Kassa, B. A.; Garric, J.; Chaumot, A.; Gibba, P.; Kunchulia, I.; Seidensticker, S.; Lyberatos, G.; Halldorsson, H. P.; Melling, M.; Shashidhar, T.; Lamba, M.; Nastiti, A.; Supriatin, A.; Pourang, N.; Abedini, A.; Abdullah, O.; Gharbia, S. S.; Pilla, F.; Chefetz, B.; Topaz, T.; Yao, K. M.; Aubakirova, B.; Beisenova, R.; Olaka, L.; Mulu, J. K.; Chatanga, P.; Ntuli, V.; Blama, N. T.; Sherif, S.; Aris, A. Z.; Looi, L. J.; Niang, M.; Traore, S. T.; Oldenkamp, R.; Ogunbanwo, O.; Ashfaq, M.; Iqbal, M.; Abdeen, Z.; O'Dea, A.; Morales-Saldaña, J. M.; Custodio, M.; de la Cruz, H.; Navarrete, I.; Carvalho, F.; Gogra, A. B.; Koroma, B. M.; Cerkvénik-Flajs, V.; Gombac, M.; Thwala, M.; Choi, K.; Kang, H.; Celestino Ladu, J. L.; Rico, A.; Amerasinghe, P.; Sobek, A.; Horlitz, G.; Zenker, A. K.; King, A. C.; Jiang, J. J.; Kariuki, R.; Tumbo, M.; Tezel, U.; Onay, T. T.; Lejju, J. B.; Vystavna, Y.; Vergeles, Y.; Heinzen, H.; Perez-Parada, A.; Sims, D. B.; Figy, M.; Good, D.; Teta, C. Pharmaceutical Pollution of the World's Rivers. *Proc Natl Acad Sci U S A* **2022**, 119 (8), e2113947119. https://doi.org/10.1073/PNAS.2113947119/SUPPL_FILE/PNAS.2113947119.SD12.XLSX.

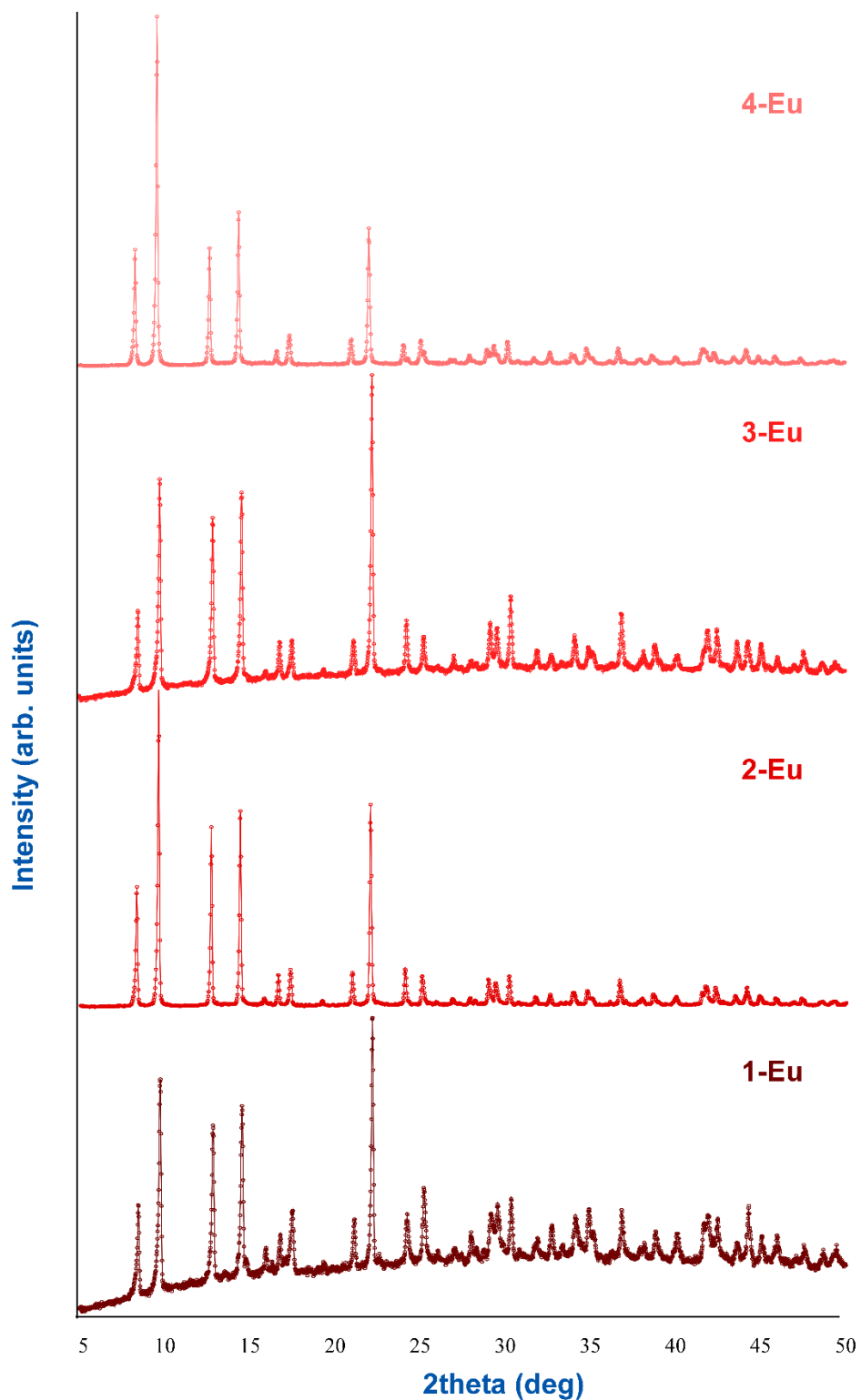
6. ERANSKINAK



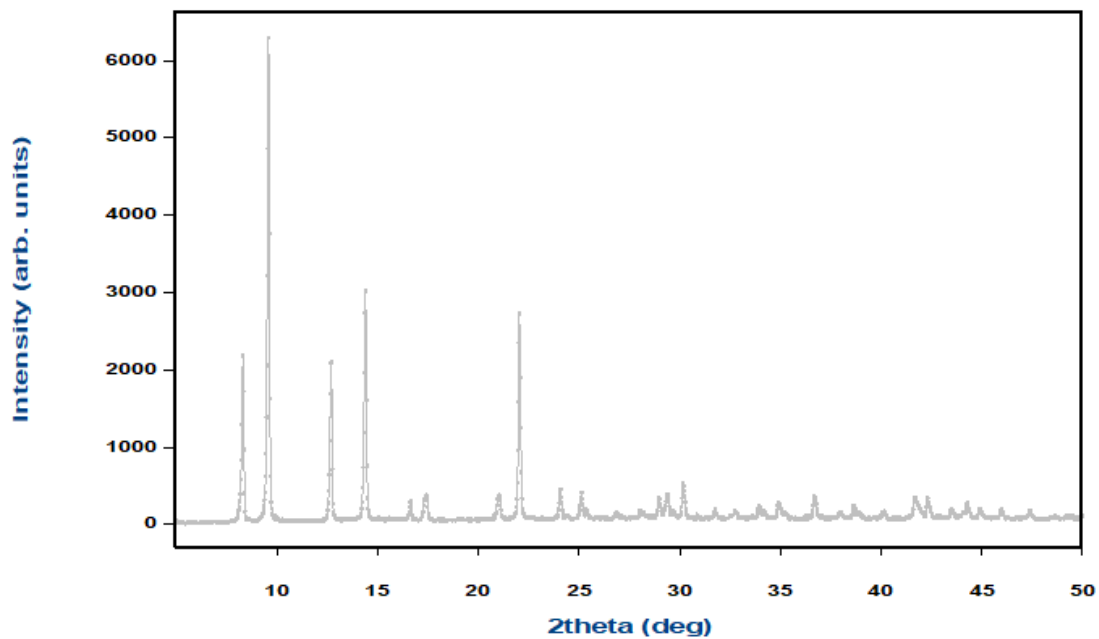
E1. Irudia: 4-Nd konposatuaren X-izpien bidezko difraktograma.



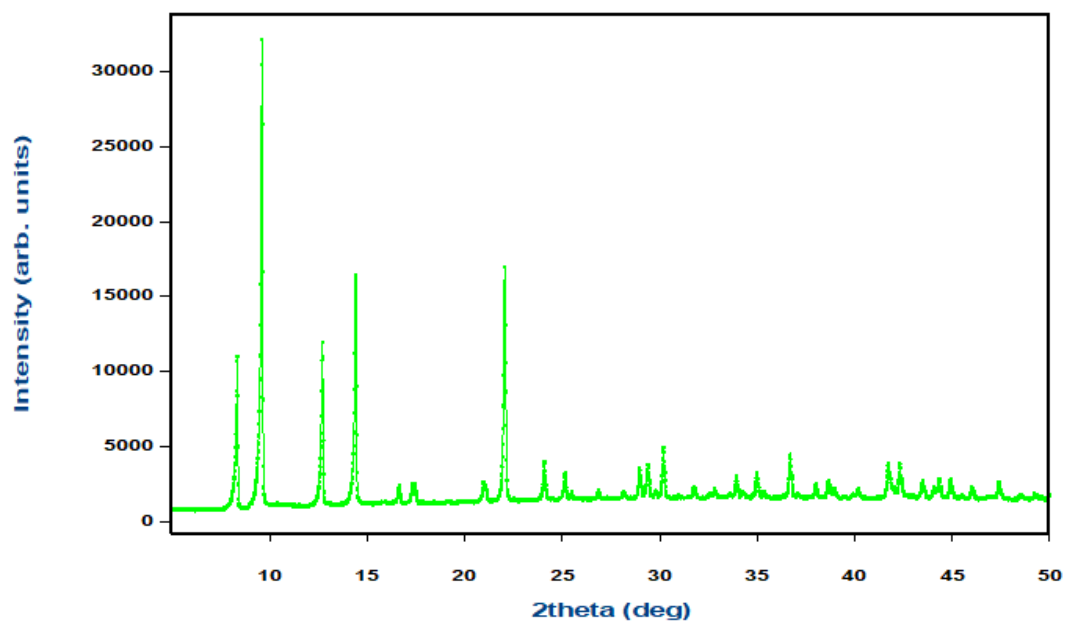
E2. Irudia: 4-Sm konposatuaren X-izpien bidezko difraktograma.



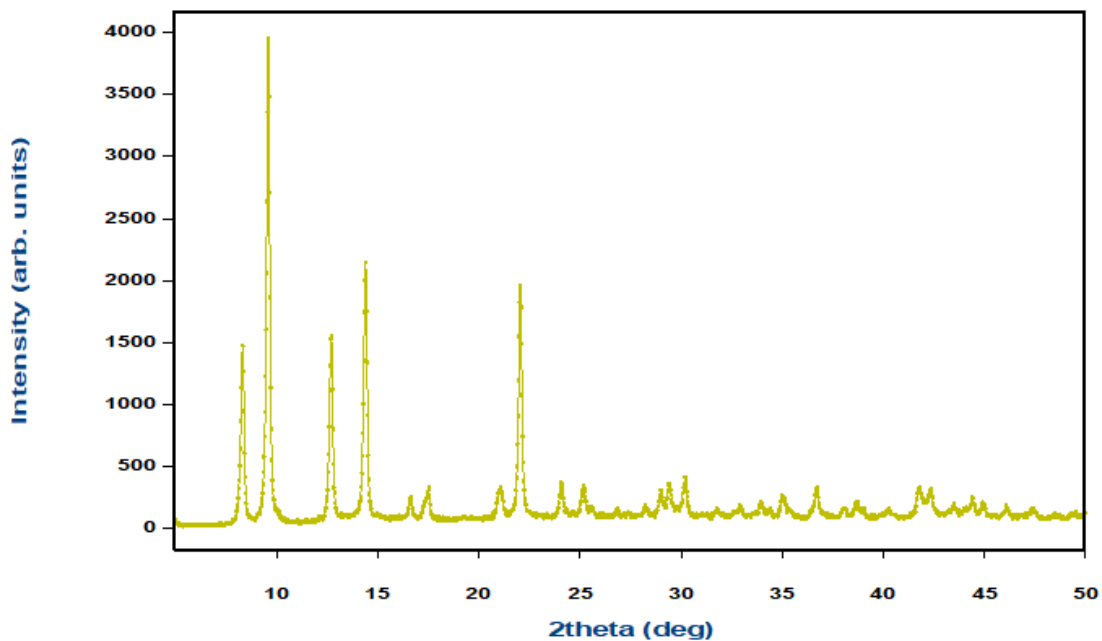
E3. Irudia: 1-4-Eu konposatuen X-izpien bidezko difraktograma.



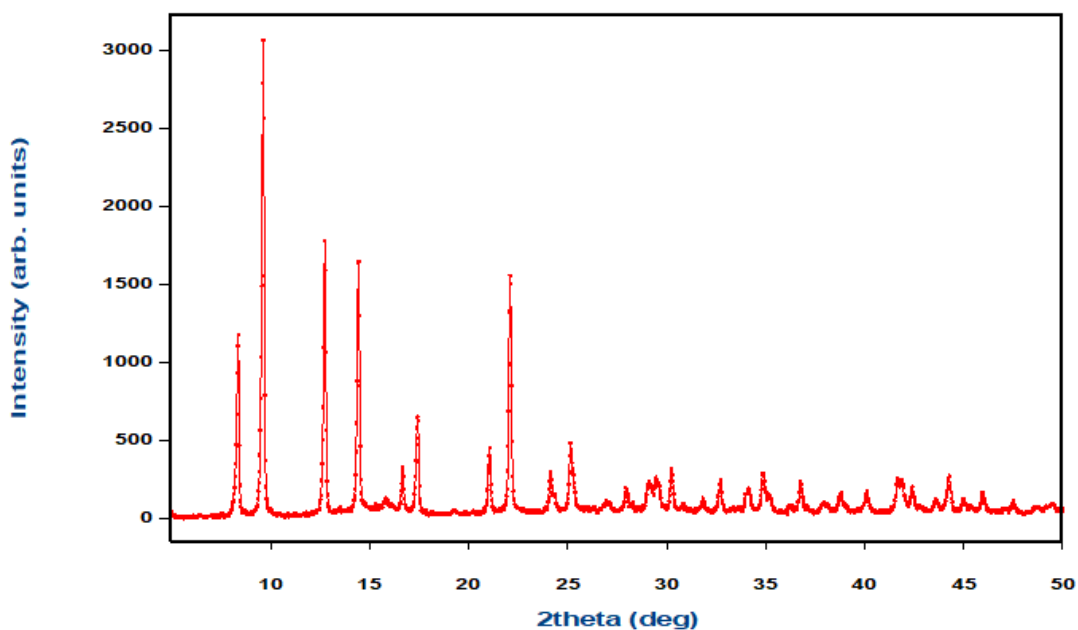
E4. Irudia: 4-Gd konposatuaren X-izpien bidezko difraktograma.



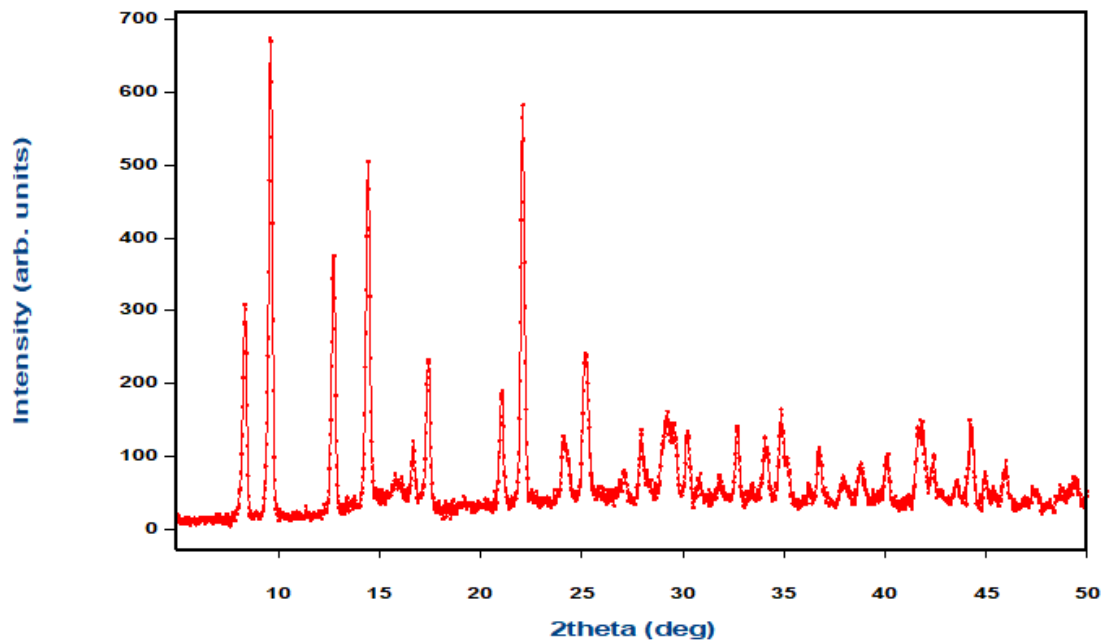
E5. Irudia: 4-Tb konposatuaren X-izpien bidezko difraktograma.



E6. Irudia: 4-Dy konposatuaren X-izpien bidezko difraktograma.



E7. Irudia: 4-Eu konposatuaren X-izpien bidezko difraktograma azetonatan 24 orduz egon eta gero.



E8. Irudia: 4-Eu konposatuaren X-izpien bidezko difraktograma 2-propanoletan 24 orduz egon eta gero.