

Materiales microporosos basados en tierras raras con potencial aplicación en dispositivos electrónicos

Tesis de Maestría en Química



Lic. Fernando Igoa Saldaña

Tutores: Dra. Julia Torres y Dr. Leopoldo Suescun

A mamá (y no a mi madre)...

“So, we are almost like kids in a candy shop, trying to figure out which framework we can make for a particular application”

Omar Yaghi

Agradecimientos

En el transcurso de los años que comprendieron el trabajo aquí presentado, he recibido la colaboración y ayuda en numerosas formas de numerosas personas. Me gustaría agradecer particularmente:

A mis tutores Leopoldo Suescun y Julia Torres por haber codirigido mi trabajo con entusiasmo envidiable, orientándome y fortaleciendo mi formación. Especialmente le agradezco a Leopoldo, a quién le debo la mayor parte de mi formación en el área de cristalografía, las horas que desinteresadamente me ha dedicado para poder completar todas las medidas necesarias, procesar e interpretar datos, le agradezco sobre todo el rol que ha tomado como orientador académico y en ya no pocas ocasiones, personal, al transmitirme parte de su experiencia y sabiduría, de la cual siempre ansío aprender. A Julia le debo agradecer primeramente su eterna paciencia con mis tiempos eternamente dilatados. Tengo que agradecerle también su vivo entusiasmo por la ciencia, lo que siempre facilitó la motivación en el grupo. Le agradezco que los ámbitos de discusión siempre hayan sido propicios y estimulantes hacia la generación de ideas propias, las cuales siempre tuvieron lugar para desarrollarse. Sobre todo, le agradezco que no se le caigan los anillos de las manos para cinchar, remar, pilotear ni luchar porque a pesar de las limitaciones del contexto, prevalezca la ciencia.

A mi compañero y amigo Martin Esteves, quien ha colaborado desinteresadamente en la discusión e interpretación de resultados.

A mi profesora y compañera Carolina de los Santos, quien supo brindarme apoyo en momentos de incertidumbre.

Al Prof. Mariano Romero, por haberme bienvenido en el Laboratorio de Física como pasante y haberme transmitido conocimientos valiosos para el transcurso de este trabajo.

Al Prof. Ricardo Faccio, quien realizó los cálculos computacionales.

Al Prof. Jorge Castiglioni quien realizó las medidas de termogravimetría.

Al Prof. Álvaro Mombrú y al Centro de Análisis por Difracción de Rayos X en general por el préstamo del difractor de rayos X de polvos.

A la Prof. Mariela Pistón del Grupo de Análisis de Elementos Traza y Desarrollo de Estrategias Simples para Preparación de Muestras (GATPREM), por las medidas de determinación analítica realizadas.

A los integrantes del SeMic – Facultad de Ciencias por los diagramas de microscopía electrónica y estudios de EDS

A los integrantes del DEC, por haberme bienvenido en el laboratorio que trabajé durante dos años y en el cual pude desarrollar mi trabajo de tesis.

Agradezco especialmente el apoyo financiero recibido por parte de la Agencia Nacional de Investigación e Innovación, ANII, por la beca de maestría otorgada.

Índice

| | |
|---|----|
| Resumen | 11 |
| Capítulo I: Introducción | 13 |
| Capítulo II: Marco teórico | 18 |
| II.1: Estructura y difracción de rayos X | 18 |
| II.1.1: El estado cristalino | 18 |
| II.1.1.1: Definición de cristal | 19 |
| II.1.1.2: Operaciones isométricas y simetría | 20 |
| II.1.1.3: Celda unidad y redes periódicas | 20 |
| II.1.2: Caracterización estructural | 22 |
| II.1.2.1: Interacción de los rayos X con la materia | 22 |
| II.1.2.2: Red recíproca y esfera de Ewald | 25 |
| II.1.2.3: Factores de dispersión atómica | 27 |
| II.1.2.4: Factor de estructura | 29 |
| II.1.2.4.1: Factor de escala (K) | 30 |
| II.1.2.4.2: Factor de polarización (P) | 30 |
| II.1.2.4.3: Factor de absorción (T) | 30 |
| II.1.2.4.4: Factor de Lorentz (L) | 30 |
| II.1.2.5: Difracción de rayos X de monocristales | 31 |
| II.1.2.6: Difracción de rayos X de polvos | 33 |
| II.2: Caracterización de propiedades físicas | 35 |
| II.2.1: Fotoluminiscencia | 35 |
| II.2.1.1: Luminiscencia en iones lantánidos y sus compuestos de coordinación | 36 |
| II.2.1.2: Influencia del entorno químico en la luminiscencia de iones Ln | 38 |
| II.2.1.3: Descriptores de la calidad del color emitido | 38 |
| II.2.1.4: Instrumentación para la medida de fotoluminiscencia | 39 |
| II.2.2: Espectroscopía de impedancia electroquímica | 40 |
| II.2.2.1: Impedancia en circuitos eléctricos | 40 |
| II.2.2.2: Los análogos eléctricos a los procesos químicos y físicos | 42 |
| II.2.2.3: Representación e información extraíble de los espectros de impedancia | 43 |
| II.2.2.4: Elementos no ideales | 46 |
| II.2.2.5: Instrumentación para la medida de impedancias | 47 |
| II.3: Resumen | 47 |
| Capítulo III: Métodos y equipamiento | 49 |
| III.1: Síntesis | 49 |
| III.1.1: Reactivos | 49 |
| III.1.2: Síntesis de materiales usados en los Capítulos IV y V | 49 |
| III.1.2.1: Síntesis por vía hidrotermal | 49 |
| III.1.2.2: Síntesis en solución acuosa a presión atmosférica | 50 |
| III.1.3: Síntesis de materiales usados en el Capítulo VI | 51 |
| III.2: Equipamiento y metodología | 51 |
| III.2.1: Espectroscopía infrarroja | 51 |
| III.2.2: Análisis elemental de elementos livianos | 51 |
| III.2.3: Difracción de rayos X de monocristales | 51 |
| III.2.4: Difracción de rayos X de polvo | 52 |
| III.2.5: Espectroscopía de impedancia | 52 |
| III.2.6: Cálculos computacionales | 52 |
| III.2.7: Espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma inducida por microondas | 53 |
| III.2.8: Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de rayos X | 53 |
| III.2.9: Espectrofluorimetría UV-visible | 53 |

| | |
|---|-----|
| Capítulo IV: Preparación y caracterización estructural de $[\text{Ln}_2\text{M}_3(\text{oda})_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$, M = Ni o Co | 55 |
| IV.1: Síntesis | 55 |
| IV.2: Descripción estructural | 57 |
| IV.2.1: Compuestos hexagonales | 57 |
| IV.2.2: Compuestos cúbicos | 58 |
| IV.2.3: Polimorfismo | 60 |
| IV.2.4: Modelo del factor de tolerancia | 62 |
| IV.3: Conclusiones parciales | 66 |
| Capítulo V: Propiedades electroquímicas en $[\text{Ln}_2\text{M}_3(\text{oda})_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = Ni o Co) | 68 |
| V.1: Potencial interés como conductores protónicos | 68 |
| V.1.1: Una mirada a fondo a los canales | 68 |
| V.1.2: Termogravimetría | 69 |
| V.1.3: Cálculos computacionales | 71 |
| V.1.4: Estabilidad térmica y química de los compuestos hexagonales de Ln-Ni | 73 |
| V.2: Caracterizaciones electroquímicas | 75 |
| V.2.1: Arreglo experimental | 75 |
| V.2.2: Medidas de conductividad en polvos policristalinos de Ln-Ni | 76 |
| V.2.3: Medidas de conductividad en monocristales de Pr-Co | 81 |
| V.3: Conclusiones parciales | 83 |
| Capítulo VI: Preparación y propiedades ópticas en $[\text{Ln}_2\text{Zn}_3(\text{oda})_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ | 84 |
| VI.1: Diseño racional del compuesto $[\text{Dy}_{1.60}\text{Eu}_{0.38}\text{Tb}_{0.02}\text{Zn}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$ (I) | 84 |
| VI.2: Síntesis del compuesto $[\text{Dy}_{1.60}\text{Eu}_{0.38}\text{Tb}_{0.02}\text{Zn}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$ (I) | 87 |
| VI.3: Luminiscencia del compuesto $[\text{Dy}_{1.60}\text{Eu}_{0.38}\text{Tb}_{0.02}\text{Zn}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$ (I) | 89 |
| VI.4: Escalado de la síntesis del compuesto $[\text{Dy}_{1.60}\text{Eu}_{0.38}\text{Tb}_{0.02}\text{Zn}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$ (I) | 90 |
| VI.5: Determinación experimental de la relación de iones Ln | 91 |
| VI.5.1: Espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma inducida por microondas | 92 |
| VI.5.2: Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de rayos X | 93 |
| VI.6: Conclusiones parciales | 93 |
| Capítulo VII: Conclusiones generales | 95 |
| Capítulo VIII: Referencias | 97 |
| Anexo I: Tablas cristalográficas | 104 |
| Anexo II: Figuras en mayor tamaño | 112 |
| Anexo III: Publicaciones científicas | 115 |

Resumen

Los polímeros de coordinación metal-orgánicos (MOFs) son un tipo de material poroso sumamente versátil en cuanto al rango de aplicaciones posibles. Los MOFs se forman a partir del ensamblaje entre centros metálicos y ligandos orgánicos en una red tridimensional. Las propiedades del MOF en cuestión dependen del centro metálico, el ligando, el tipo de conexión, la estructura tridimensional, la morfología, entre otros factores. La inmensidad de posibles arreglos ha permitido la utilización de MOFs en diversos campos de aplicación, desde la adsorción y separación de gases, hasta la fotocatálisis. Siendo los MOFs materiales de elevada cristalinidad, la resolución de sus estructuras por métodos de difracción es accesible, lo que permite aspirar a comprender las bases de su funcionamiento en término de arreglos atómicos. Este trabajo tratará de explorar dos aplicaciones en particular y sus relaciones con la estructura atómica para una familia de MOFs: la conducción protónica para potenciales electrolitos de celdas de combustible de baja temperatura y la generación de un material emisor de luz blanca a partir de tres centros lantánidos emisores.

La tesis se centra en el estudio de una familia de MOFs heteropolinucleares de fórmula general $[\text{Ln}_2\text{M}_3(\text{oda})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, formados a partir de un metal lantánido trivalente (Ln^{3+}), un metal de transición divalente (M^{2+}) y el ligando oxidiacetato (oda^{2-}). El ensamblaje entre los tres lleva en general a la formación de una estructura hexagonal neutra o de una red cúbica aniónica con contraiones intercalados en los poros del material. Se estudiaron principalmente las series que estaban prácticamente inexploradas de $\text{M} = \text{Ni}$ y Co , en todo el rango de iones Ln . Se focalizó en los aspectos estructurales de los compuestos, sobre todo en las características geométricas que llevan a la obtención de un polimorfo preferencial en función de los metales M y Ln . Se propuso un modelo en el cual se define un factor de tolerancia en función de los radios iónicos de los metales, con el objetivo de explicar y predecir el tipo de estructura esperada. Se puso a prueba el factor definido frente a un sistema binario en la posición M : $[\text{Yb}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}(\text{oda})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Se caracterizaron por medio de difracción de polvo diferentes muestras con distinto grado de sustitución.

En segunda instancia, se exploró la posibilidad de aplicación de los MOFs sintetizados como medio de conducción de protones. Para ello se evaluó el potencial de los materiales analizando la capacidad de carga de agua en los poros de las estructuras hexagonales, la cual resultó ser elevada y con alto grado de confinamiento. También se efectuaron cálculos computacionales para seleccionar los candidatos más viables. Se determinó que el compuesto hexagonal de $[\text{Tm}_2\text{Ni}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sería el caso más promisorio. Se caracterizaron entonces las propiedades electroquímicas de dicho material, a través de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica. Se obtuvo una conductividad comparable a otros ejemplos recurrentes de la literatura más reciente. Se determinó un tipo de mecanismo vehicular en la conducción de protones, es decir que el transporte de la carga se da en conjunto con un transporte de masa. Se determinó que la interacción química de las moléculas de agua con la pared del poro que las contiene es crucial en la generación de especies cargadas H_3O^+ o H^+ que participan como portadores de carga. Se comprobó a su vez que la conducción se da de forma anisotrópica al estudiar la conductividad en distantes direcciones de un monocristal de $[\text{Pr}_2\text{Co}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, elegido debido al gran tamaño en el que se logró obtener.

En cuanto a la generación de un material emisor de luz blanca, se tomó el sistema ya reportado de MOFs de $[\text{Ln}_2\text{Zn}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, en particular las fases de $\text{Ln} = \text{Eu}$, Tb y Dy , emisores de luz por luminiscencia en el rojo-anaranjado, verde y azul respectivamente. Se diseñó una fase única

conteniendo los tres iones, de forma que la combinación de los tres colores resulte en una emisión en el blanco. Para encontrar la relación estequiométrica adecuada entre los tres iones lantánidos se prepararon pastillas de cada material de fase pura conteniendo un solo ion lantánido, de forma de conocer la densidad del material y por ende de los iones emisores. Se colectaron entonces espectros de emisión a densidad de ion Ln conocida, los que pudieron ser escalados a una misma densidad de iones y luego usados para modelar una fase con los tres iones combinados. Del modelado se predijo que una fase de $[Dy_{1.60}Eu_{0.38}Tb_{0.02}Zn_3(oda)_6(H_2O)_6]$ resultaría en la emisión de luz blanca. La fase fue sintetizada y caracterizada, observándose efectivamente la emisión de luz blanca.

En total, se sintetizaron y caracterizaron en total 27 nuevos compuestos, demostrándose la capacidad de esta familia para su aplicación tanto en conductividad protónica como en la generación de materiales ópticos emisores de luz blanca, abriendo el camino a la utilización de esta familia en estas nuevas aplicaciones.

Capítulo I: Introducción

La investigación en la química de los polímeros metal-orgánicos de coordinación cristalinos (MOFs por su sigla en inglés) ha crecido de forma exponencial desde su primer reporte en 1995 por el grupo de Omar Yaghi.¹ Estos materiales están formados a partir del ensamblado de metales y ligandos en una red polimérica tridimensional, un arreglo que da lugar a la formación de estructuras cristalinas intrínsecamente microporosas. Justamente esa porosidad es la razón de su creciente interés tanto científico como tecnológico e industrial. Los MOFs son los materiales que exhiben las mayores áreas superficiales conocidas y las menores densidades cristalinas -después de sus análogos orgánicos "Covalent Organic Frameworks"-, lo que los dota de un sinfín de posibles aplicaciones.^{2,3}

El gran interés inicial en estos materiales se situó por un lado en su similitud topológica con los aluminosilicatos tipo zeolitas y por otro en su alta calidad cristalina, lo que permite caracterizarlos exhaustivamente a diferencia de la mayor parte de los materiales porosos, cuya obtención es posible únicamente en forma de polvos o gránulos policristalinos. La posibilidad de modificar las arquitecturas obtenidas en base a la modificación de los bloques de construcción o los ligandos conectores ha permitido que el desarrollo de los MOFs se base en el diseño racional de arquitecturas con miras a una cierta aplicación. La versatilidad característica de los materiales tipo MOFs ofrece además la posibilidad de establecer relaciones estructura-propiedad que retroalimentan los diagramas sintéticos en miras a optimizar las propiedades deseadas.⁴

Hoy en día la principal fuerza motriz en el desarrollo de MOFs es la diversidad de aplicaciones posibles. Desde sus inicios, el almacenamiento y separación de gases ha sido el eje central de los usos propuestos para MOFs. Li, Kuppler y Zhou han resumido los ejemplos más destacables en este sentido,⁵ e.g. el caso del MOF $[\text{Cu}(\text{hfipbb})(\text{H}_2\text{hfipbb})_{0.5}]^6$ (H_2hfipbb es 4,4'-(hexafluoroisopropilideno) bis(ácido benzoico)) que logra separar selectivamente un hidrocarburo específico (C_4) frente a otros alcanos y olefinas por diferencia de tamaño y forma, o el complejo $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})]^7$ -siendo pzdc el ligando 2,3-dicarboxi-pirazina y pyz: pirazina-, en base al que se demostró que una mayor interacción entre el huésped y la pared interna de los poros del MOF es responsable de una alta selectividad a C_2H_2 frente a CO_2 . Por otra parte, W. Lin y T. Zhang han reseñado los progresos logrados en la utilización de MOFs en fotocatalisis, donde se destaca el rol de los microporos en procesos como la reducción fotocatalítica de protones y CO_2 , la oxidación de agua o la captación de luz.⁸ El nanoconfinamiento que ofrecen las cavidades de los MOFs también ha sido muy utilizado para mejorar la cinética de ciertas reacciones de interés vía catálisis heterogénea. Específicamente, Dhakshinamoorthy y Garcia discuten en su revisión⁹ los avances en la utilización de MOFs como catalizadores sólidos para la síntesis de heterociclos nitrogenados, tales como pirimidinas, quinolonas, índoles, imidazoles N-sustituídos o amidas heterocíclicas. Finalmente, se han conseguido grandes avances en la utilización de los microporos presentes en los MOFs para la captación de agua atmosférica y posterior desorción de agua potable, siendo la máxima capacidad de carga alcanzada de $1.28 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ en uno de los MOFs de la serie MIL (MIL = Matériel Institute Lavoisier), la red mesoporosa de tereftalato de cromo: Cr-MIL-101.¹⁰

Recientemente se ha comenzado también a hacer uso de las propiedades únicas que exhiben los MOFs en campos de estudio menos tradicionales. Se ha sugerido su incorporación como electrolitos en celdas de combustible de membrana de intercambio protónicas.¹¹ El Nafion® es el electrolito comercialmente empleado con estos fines pero presenta la principal desventaja de deshidratarse a partir de $80 \text{ }^\circ\text{C}$, lo que limita la temperatura funcional de la celda en su conjunto. Se cree que esto

puede ser mejorado con la utilización de polímeros de coordinación porosos, lo que ya quedó demostrado en el material β -PCMOF-2(Tz)_{0.45}, red que se basa en el ensamblaje con floroglucinol como conector y cuya conductividad asciende a $5 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 150 °C.¹² En la misma línea, resulta interesante el caso particular del MOF [Fe(ox)]·2H₂O (ox = oxalato) que presenta una estructura en cadena en la que las moléculas de agua se alinean en base a que ocupan las posiciones axiales de coordinación del hierro(II) en la estructura, generando un arreglo lineal de ellas que da lugar a una conductividad del orden de $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ y con una baja energía de activación (0.37 eV, asociada a un mecanismo tipo Grotthuss de transferencia de protones, es decir mediante transporte de carga sin transporte de masa asociado).¹³

Paralelamente en el área de la optoelectrónica ha surgido la posibilidad de utilizar MOFs como materiales ópticos de interés. Se ha demostrado la capacidad de reemplazar los emisores de luz blanca incandescentes con materiales luminiscentes, donde la rigidez ofrecida por las redes de MOFs resulta de gran potencialidad al permitir aumentar la eficiencia de los procesos radiantes frente a los no radiantes. Esto es ejemplificado en el caso del MOF Ln-btpca (H₃btpca = 1,1',1''-(benzeno-1,3,5-triil)tripiperidins-4-ácido carboxílico)), donde la combinación en una proporción molar homogénea de 10% Eu³⁺, 30% Tb³⁺ y 60% La³⁺ da lugar a una emisión con excelentes coordenadas cromáticas (0.3161, 0.3212) con respecto a las del blanco (1/3, 1/3).¹⁴ Incluso se han llegado a mezclar hasta cuatro lantánidos juntos para modificar los compuestos en forma racional y lograr emisión de luz hacia el blanco, por ejemplo en la red basada en 1,4 bencenodicarboxilato: [La_{1.600}Dy_{0.352}Tb_{0.040}Eu_{0.008}(1,4-bdc)₃(H₂O)₄].¹⁵

Se ha explorado ampliamente la utilización de iones lantánidos como bloques de construcción de redes tridimensionales porosas, mayormente empleando ligandos policarboxílicos.¹⁶⁻²⁰ La serie de 15 elementos lantánidos que se extiende por la totalidad del período 4*f*, presenta una configuración electrónica tal que los subniveles de valencia 6*s* y 5*d* se encuentran completo y ocupado con un electrón respectivamente, mientras que la capa 4*f* se llena progresivamente, por lo que en general los elementos presentan la configuración [Xe]4*f*^{*n*}5*d*¹6*s*² con 0 ≤ *n* ≤ 14, aunque existen excepciones en el llenado del subnivel 5*d* en aquellos casos donde quitando o agregando un electrón del nivel 4*f* se obtiene una capa llena o semillena. El estado de oxidación más comúnmente encontrado en los lantánidos es el +3, aunque existen numerosos casos donde se observan estados de oxidación +4 y +2, especialmente en los elementos Ce y Eu respectivamente. Esto es atribuido a la minimización de la energía de intercambio (o maximización de su valor absoluto) en las configuraciones *f*⁷ en las que el subnivel 4*f* se encuentra semilleno o, en el caso del Ce(IV), a la obtención de la configuración de gas noble: [Xe]4*f*⁰.²¹ Los iones trivalentes Ln³⁺ en los que se centra este trabajo, presentan una configuración [Xe]4*f*^{*n*} y se suelen enlazar con un índice de coordinación (IC) 8 o 9, acorde a sus grandes tamaños. Para IC = 8, se adopta una geometría tipo cubo, antiprisma cúbico o prisma trigonal biapicado, mientras que en IC = 9, se suele presentar una geometría de antiprisma cúbico monoapicado, o en algunos casos de prisma trigonal triapicado.²² Los radios iónicos de estos iones +3 disminuyen ligeramente al aumentar Z (número atómico) como se observa en la Figura 1.1 para los iones en índice de coordinación 9 como ejemplo.²³ Esto se debe al aumento de la carga nuclear efectiva en ese sentido, aunque de forma sumamente paulatina a causa del carácter interno de los orbitales 4*f*.

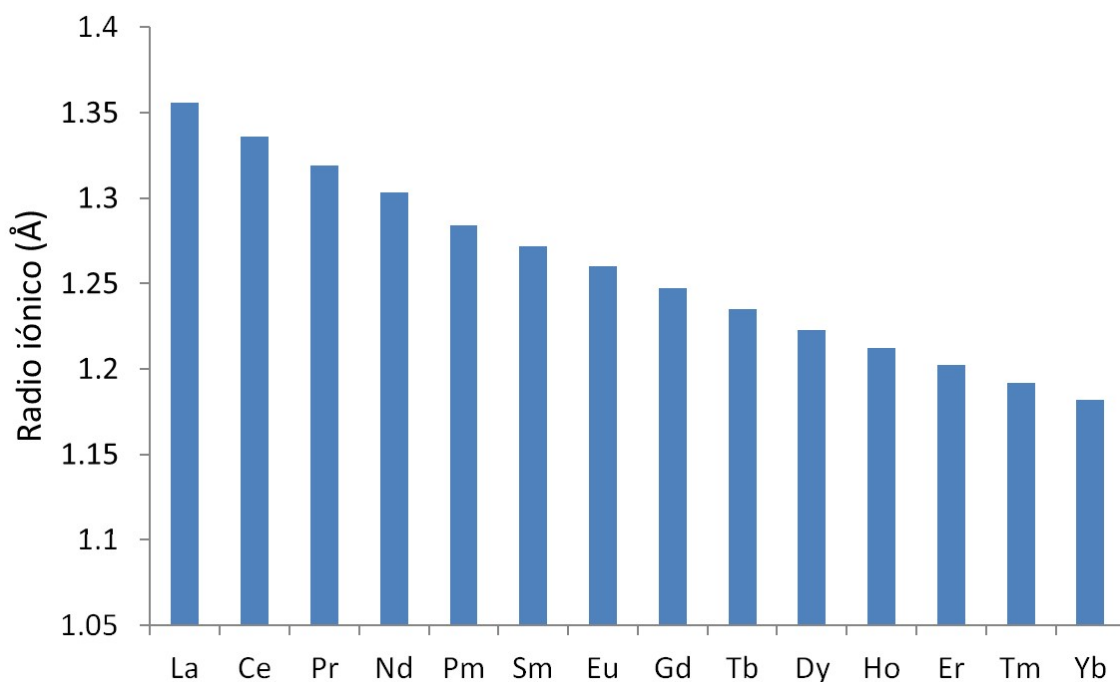


Figura 1.1. Variación del radio iónico a lo largo de la serie $4f$ para los iones en estado de oxidación +3 e índice de coordinación 9.²³

El elevado número de coordinación de los iones Ln facilita el autoensamblaje frente a ligandos adecuados, aunque a su vez dificulta el control sintético debido a la cantidad de grados de libertad. La incorporación adicional de metales de transición d suele brindar aun mayor versatilidad a la síntesis de MOFs con lantánidos. En 1997 se publicó por primera vez un polímero de coordinación heteropolinuclear $3d-4f$ utilizando el ligando oxidiacetato (oda) como conector.²⁴ Este material, $[\text{Gd}_2\text{Cu}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, presenta una estructura hexagonal (P6/mcc) neutra, que deja canales de radio ≈ 1 nm donde se ubican las moléculas de agua lábiles. Dicho sistema rápidamente adquirió interés por parte de la comunidad científica y surgieron un gran número de estructuras análogas de fórmula general $[\text{Ln}_2\text{M}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**Ln-M**), variando la identidad del ion lantánido (Ln) o el metal divalente (M). Curiosamente, en el año 2007 fueron reportados independientemente dos nuevos pseudo-polimorfos de esta serie de MOFs con estructuras cúbicas de grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{c}$, descritos por la fórmula $[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{MnGd}(\text{oda})_3\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ²⁵ y $[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{CoSm}(\text{oda})_3\}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ²⁶ respectivamente. En la Figura 1.2 se ejemplifican las estructuras del polimorfo hexagonal y cúbico con **Gd-Cu** y **Gd-Mn** respectivamente. A la fecha del comienzo de este trabajo de maestría, la bibliografía contaba con 67 estructuras reportadas en esta serie de Ln-MOFs, las cuales se resumen en la Tabla 1.1.^{24,25,34-43,26,44-49,27-33}

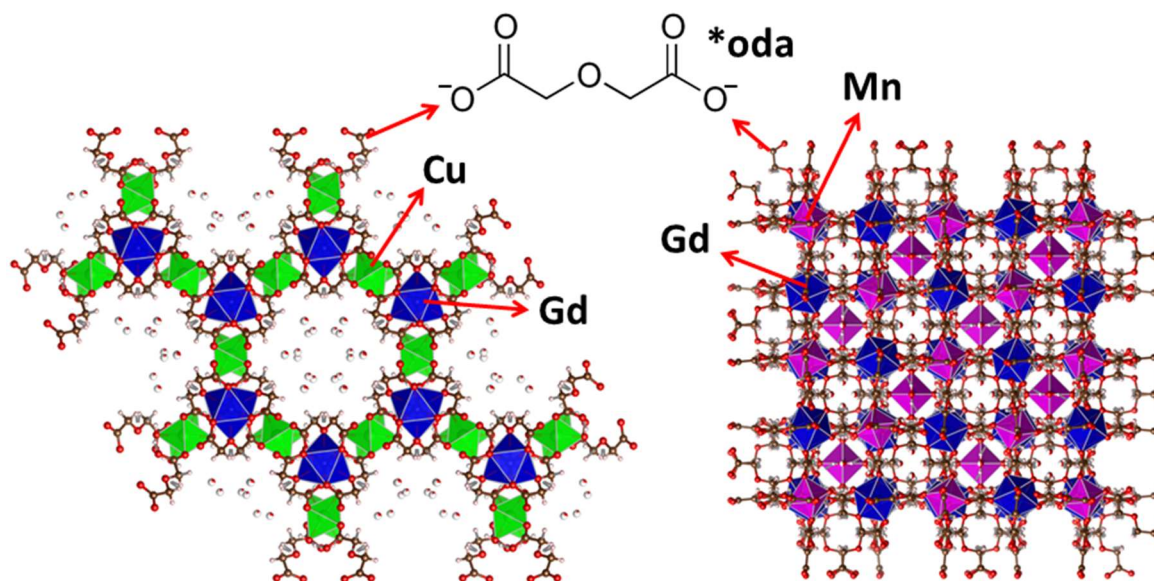


Figura 1.2. Izquierda: estructura hexagonal de **Gd-Cu**.²⁴ Derecha: estructura cúbica de **Gd-Mn**.²⁵

Tabla 1.1. Estructuras reportadas para la familia de MOFs Ln-M-oda al comienzo de este trabajo.

| | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Yb | Tm | Lu | Y |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|---|
| Mg | C | | | C | | C | C | C | | | | | | | |
| Ca | | | | | | C | C | C | C | C | C | C | C | C | |
| Mn | C | C | | | | | C | | | | | | | | |
| Co | H | | | H | C | | C | | C | | C | | | | |
| Ni | | | | | | | H | | | | | | | | |
| Cu | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | | H | |
| Zn | H | H | H | H | H | H | H | H | HC | C | C | C | | | C |
| Cd | | | H | H | H | H | HC | HC | HC | C | C | C | C | C | C |

La variedad de propiedades exhibidas en estos compuestos Ln-M-oda ha sido la causa de su amplio interés científico-tecnológico. A modo ilustrativo, la estructura **Gd-Mn** correspondió al primer compuesto con interacciones ferromagnéticas **Gd-Mn**, hecho que hasta entonces se creía imposible debido a la estabilidad de la capa semillena del Mn^{2+} .⁵⁰ Por otro lado, las estructuras hexagonales han mostrado buena capacidad como adsorbentes de gases o de compuestos orgánicos volátiles de interés ambiental (*volatile organic compounds*, VOCs)^{26,34} y una excepcional actividad catalítica en la oxidación de hidrocarburos en el caso de **Lu-Cu**.⁵¹ Cabe resaltar además que de la serie de **Ln-Zn** estudiada como parte de la Tesis de Licenciatura en Química del aspirante, varios compuestos mostraron propiedades luminiscentes notables, tales como una intensa emisión en el rojo-anaranjado, azul y verde para Ln = Eu, Dy y Tb, respectivamente.⁵² Aun así, resulta evidente que ciertas series de Ln-M-oda han representado un mayor desafío sintético, lo que se refleja especialmente en un menor número de estructuras reportadas para M = Ni(II), Co(II) y Mn(II).

En este trabajo de maestría, se propone explorar la aplicabilidad tecnológica de nuevos MOFs de la familia de Ln-M-oda en dos áreas de interés: conductores protónicos como electrolitos de celdas de combustible de membrana y materiales emisores de luz blanca.

Se buscará expandir la biblioteca estructural de la familia Ln-M-oda, focalizando el trabajo en las combinaciones de iones menos investigadas. Se espera de esta forma obtener una mayor variedad de compuestos hexagonales, cuyos canales ofrecen un nanoconfinamiento a moléculas de agua que

pueden servir como medio conductor para iones H^+ . La dependencia del radio del canal con los iones Ln y M, ofrece una plataforma interesante para estudiar el rol de las características del poro en la conductividad, para poder mejorar así dicha propiedad. A partir de los compuestos obtenidos y teniendo en cuenta la posibilidad de modificar las estructuras en base a los cambios en los iones M y Ln, se estudiarán las propiedades eléctricas en función de variables cristalográficas (metal M, radio de poro, etc.) y físicas (temperatura, humedad).

Para la segunda aplicación, la estrategia se centra en modificaciones a realizar sobre los compuestos que contienen Zn ya que han mostrado características ópticas adecuadas. Se explorará la posibilidad de incorporar simultáneamente varios iones Ln en las matrices de Ln-Zn-oda con el objetivo de modificar racionalmente el color emitido por dicho material. Por ejemplo, se podrán explorar diferentes combinaciones lineales de iones trivalentes Tb, Eu y Dy en base a los antecedentes respecto a la emisión de cada uno de los MOFs Ln-Zn-oda preparados con los Ln por separado.

En ambos casos, los compuestos serán sistemáticamente analizados vía difracción de rayos X, tanto de monocristales como de polvos, para seguir la dependencia de las propiedades con la estructura tridimensional de los compuestos.

Capítulo II: Marco teórico

En el presente capítulo se expondrán los conceptos en los que se sustenta el trabajo de investigación realizado. El capítulo dividido en tres secciones:

- 1: Caracterización estructural mediante difracción de rayos X
- 2: Caracterización de las propiedades físicas estudiadas por medio de espectroscopía de luminiscencia
- 3: Caracterización de las propiedades físicas estudiadas por medio de espectroscopía de impedancia

II.1: Estructura y difracción de rayos X

II.1.1: El estado cristalino

II.1.1.1: Definición de cristal

Las sustancias sólidas se forman cuando las interacciones atractivas entre átomos, iones o moléculas se superponen a la energía cinética de origen térmico, resultando en la pérdida de la libertad traslacional. Entre los sólidos, se pueden distinguir materiales ordenados o desordenados, históricamente asociados con estados cristalinos o amorfos respectivamente. Esta antigua y aceptada idea fue deconstruida luego del descubrimiento de los cristales aperiódicos o cuasicristales por parte del científico israelí Dan Shechtman en 1984.⁵³ A consecuencia de esto, desde 1991, la definición de cristal según la Unión Internacional de Cristalografía dicta que una porción de materia es un cristal si presenta un patrón de difracción de picos esencialmente finos, donde la posición de los llamados picos de Bragg puede ser expresada por la Ecuación 2.1.⁵⁴

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^n h_i \mathbf{a}_i^* \quad (n \geq 3) \quad \text{Ecuación 2.1.}$$

En esta ecuación, \mathbf{a}_i^* y h_i son los vectores base del espacio recíproco (a ser discutido más adelante) y coeficientes enteros respectivamente, mientras que el número n es el mínimo número de coordenadas necesarias para describir la posición de los picos de difracción. Para los cristales tridimensionales convencionales (periódicos), se cumple que $n = 3$, el desarrollo posterior se centrará únicamente en este tipo de cristales.

Cabe resaltar que la Ecuación 2.1 representa en esencia la extensión a un sistema periódico n dimensional de la formulación clásica de difracción propuesta por Max von Laue.⁵⁵ Ésta será tratada en la Sección II.1.2.1.

II.1.1.2: Operaciones isométricas y simetría

En miras de comprender la naturaleza ordenada y periódica de los cristales, es necesario expresar las operaciones matemáticas a partir de las cuales se da la repetición de los motivos estructurales básicos en un cristal.

Dos objetos son congruentes si para cada punto de uno, existe un correspondiente en el otro y si la distancia entre dos puntos de un objeto es igual a la distancia entre los puntos correspondientes del otro. En consecuencia, los ángulos entre dichos puntos correspondientes serán necesariamente

iguales entre ambos objetos (en valor absoluto). Dicha correspondencia se denomina isométrica y puede ser directa u opuesta dependiendo si los ángulos correspondientes poseen el mismo signo o signos opuestos.⁵⁶

En el caso de las congruencias directas, ambos objetos pueden ser superpuestos si se aplican convenientemente movimientos bajo los cuales los objetos se comportan como cuerpos rígidos. Los movimientos pueden ser traslaciones, rotaciones o rototraslaciones, siendo este último una combinación entre la traslación y la rotación. Por otro lado, de tratarse de una congruencia opuesta, entonces se dice que uno de los objetos es enantiomorfo con respecto al otro y para lograr una superposición se deberá recurrir a uno o más de los movimientos de: inversión (con respecto a un punto), reflexión (con respecto a un plano), rotoinversión (producto de rotación e inversión), plano de deslizamiento (producto de reflexión respecto a un plano con una traslación paralela a ese plano).⁵⁶

Si a continuación se extienden las operaciones isométricas descritas para todo el espacio en vez de para objetos finitos, la operación pasará a llamarse una operación de simetría, donde todas las propiedades del espacio deberán permanecer incambiadas luego de aplicar dicha operación. Los elementos de simetría serán entonces aquellos elementos geométricos en torno a los cuales se aplicará la operación y consistirán de puntos, ejes o planos.⁵⁶

II.1.1.3: Celda unidad y redes periódicas

La periodicidad traslacional de los cristales convencionales previamente descrita puede ser estudiada de forma más conveniente si se considera la geometría de la repetición en vez de los motivos estructurales que se repiten. Esto se puede lograr si se simplifica el patrón periódico en un arreglo de puntos llamados nodos, cuyos entornos serán idénticos e indistinguibles. Esta secuencia periódica de puntos se denomina red cristalina.⁵⁶

De elegirse cualquier punto de la red como origen de la misma, la posición de cualquiera de los otros nodos (P) queda definida según la relación expresada en la Ecuación 2.2, donde u , v y w son enteros y los vectores (no coplanares) \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} sirven como vectores base del sistema de coordenadas del cristal. Si se elige con estos fines el paralelepípedo más pequeño que puede formarse mediante 8 nodos, los vectores \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} representan a su vez los ejes de la celda unidad o celda primitiva, correspondiéndose únicamente con un nodo. La celda unidad posee toda la información estructural del cristal y a partir de ella se puede reconstruir la totalidad del espacio del cristal mediante traslaciones. En ocasiones, algunos arreglos de nodos presentan simetría mayor que la celda unitaria Primitiva, esto sugiere la elección de celdas convencionales Centradas que, además de describir todo el espacio únicamente con traslaciones, también tienen la misma simetría que la máxima presente en la red. Este tipo de celda se denominan celdas convencionales o centradas debido a la presencia de nodos adicionales a los de los vértices, en posiciones o “centrados” especiales de estas celdas.⁵⁶

$$\vec{P} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Toda celda cristalográfica queda caracterizada por medio de 6 parámetros de red: la longitud de sus ejes \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} y la magnitud de los ángulos entre los mismos: α , β y γ según se definen en la Figura 2.1. Existen 7 clases de celdas unidades primitivas distintas asociadas a 7 sistemas cristalinos agrupados por la máxima simetría posible en la red, los cuales se listan en la Figura 2.1. Si bien la definición de estos sistemas toma en cuenta las dimensiones y relaciones espaciales entre los ejes de la celda, la

clasificación tiene su base en la simetría de la red. Debido a la periodicidad de los cristales, los elementos de simetría presentes en una celda unidad deben a su vez estar presentes en todo el cristal, lo que fuerza las relaciones de parámetros que se muestran en la Figura 2.1. Si se agregan los posibles centrados de cada sistema cristalino se obtiene el conjunto denominado redes de Bravais, que están incluidos a su vez en la Figura 2.1.⁵⁶

Sistema cristalino Redes de Bravais

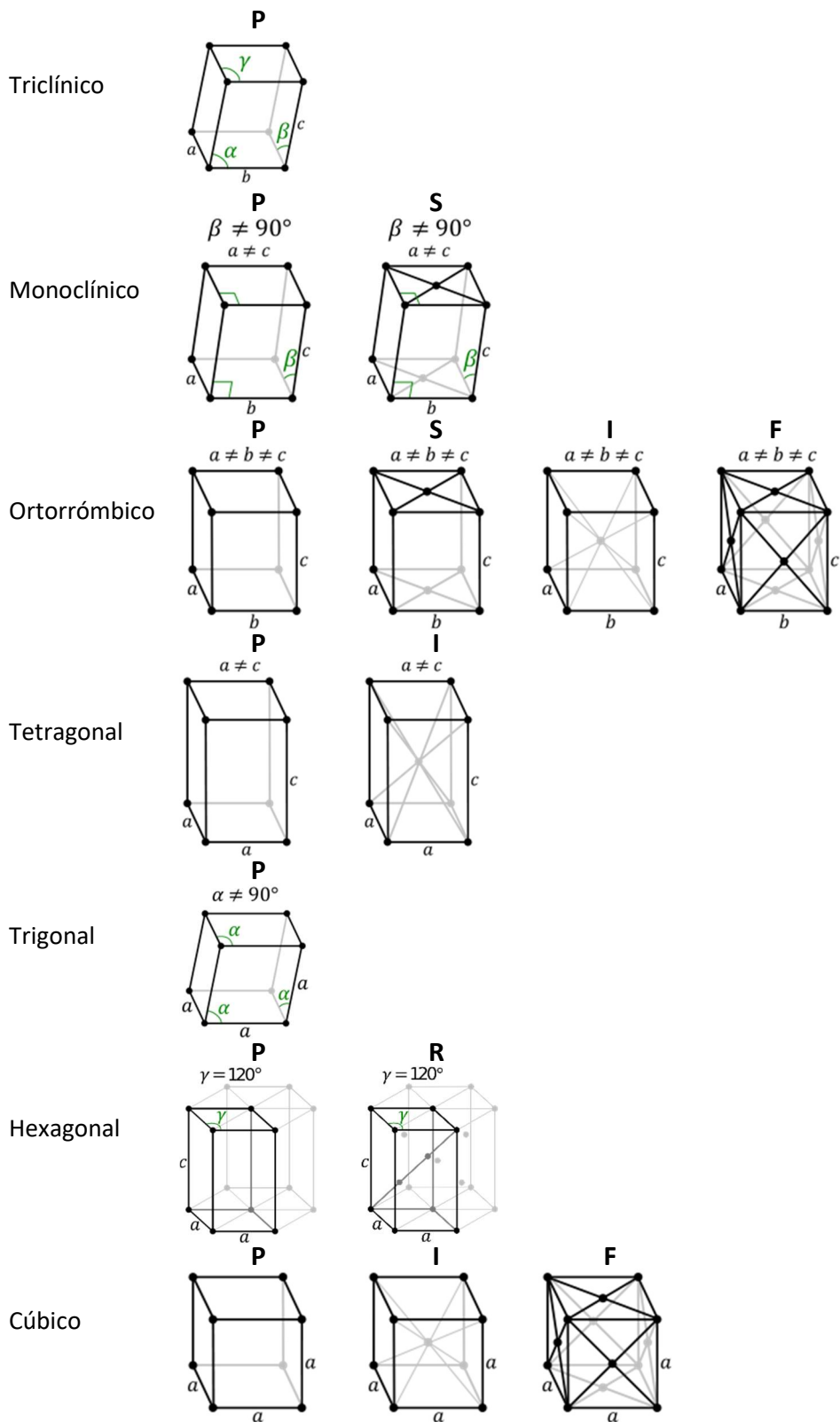


Figura 2.1. Listado de los 7 sistemas cristalinos y sus posibles redes de Bravais. P, C, I y F hacen referencia las redes primitivas, centradas en la cara C, centradas en el cuerpo y centradas en todas las caras respectivamente. Imagen tomada de ref.⁵⁷

II.1.2: Caracterización estructural

Hablar de análisis estructural usualmente implica hablar de difracción de algún tipo de onda por la materia, generalmente rayos X pero también electrones y neutrones, sólo los primeros serán discutidos en este trabajo aunque los fundamentos son los mismos en los tres casos.

Muchas de las propiedades más notables de los rayos X fueron documentadas por W. Röntgen a fines del siglo XIX, siendo célebre la radiografía que consiguió hacer de la mano de su esposa. Sin embargo, con la ausencia de la óptica necesaria, Röntgen no logró registrar ningún efecto de interferencia, reflexión o refracción de rayos X. No fue hasta 1912 que M. von Laue sugirió en base a diálogos con su colega Ewald, el uso de cristales como rendijas naturales frente a los rayos X al notar la coincidencia entre la longitud de onda de los rayos X –previamente determinada en 0.4 \AA por Sommerfeld- y el tamaño atómico estimado en aquel momento, cercano a 1 \AA . Friedrich y Knipping, fueron los encargados de, satisfactoriamente, llevar a cabo el experimento sugerido por von Laue que inauguró la técnica de difracción de rayos X. Solo un año más tarde, W. L. Bragg y W. H. Bragg demostraron la utilidad de este experimento al deducir, de las intensidades observadas en el experimento de difracción, las posiciones atómicas (“resolver las estructuras”) del NaCl, C (diamante), y otros minerales. Desde entonces la técnica ha evolucionado en complejidad y en la actualidad es posible extraer información sumamente precisa y detallada de la estructura atómica de los cristales. Algunos de estos aspectos serán discutidos a continuación.⁵⁶

II.1.2.1: Interacción de los rayos X con la materia

La interacción entre los rayos X y la materia se da esencialmente por dos procesos:

1. Los fotones de rayos X pueden ser absorbidos por los átomos y causar un incremento en su temperatura, o incluso causar la eyección de electrones internos vía efecto fotoeléctrico.
2. Los fotones pueden ser dispersados, ya sea de forma elástica (dispersión de Thomson) o inelástica (dispersión de Compton).

La dispersión de Thomson por parte de electrones libres será la que nos guiará en último término en el fenómeno de difracción. Cabe señalar que los electrones del átomo serán los únicos que producirán un efecto Thomson apreciable, es decir que los núcleos no interactuarán en forma medible con la radiación X, debido a su elevada masa.⁵⁶ El fenómeno descrito por primera vez por J. J. Thomson se basa en la emisión de radiación por parte de una partícula cargada (electrones en este caso) al ser acelerados por parte de un campo eléctrico incidente (fotón de rayos X). Al considerarse solo aceleraciones sin intercambio de energía (elásticas) e instantáneas, la radiación emitida será de la misma frecuencia que la onda incidente y será coherente (tendrá un cambio de fase fijo) y por ello se dice que la onda se dispersa. Por otro lado, las colisiones entre fotones y electrones que sí dan lugar a intercambios de energía son enmarcadas en el efecto Compton. Este último fenómeno es inelástico, es decir que se produce con cambio de energía neto de la onda dispersada, y por lo tanto no involucra una relación de fase entre el haz incidente y el dispersado, por lo que su presencia solo contribuirá al fondo de intensidad detectada.⁵⁶

Si el fenómeno de Thomson ocurre simultáneamente en puntos O y O', separados por una distancia r como se muestra en la Figura 2.2, ambos puntos servirán como reemisores de ondas esféricas, las cuales naturalmente producirán interferencia al sumarse. Sean \hat{S}_0 y \hat{S} versores asociados a la dirección de propagación del haz incidente y el dispersado respectivamente, la diferencia de fase entre ambos haces (δ) en radianes estará dictada por la Ecuación 2.3.⁵⁶

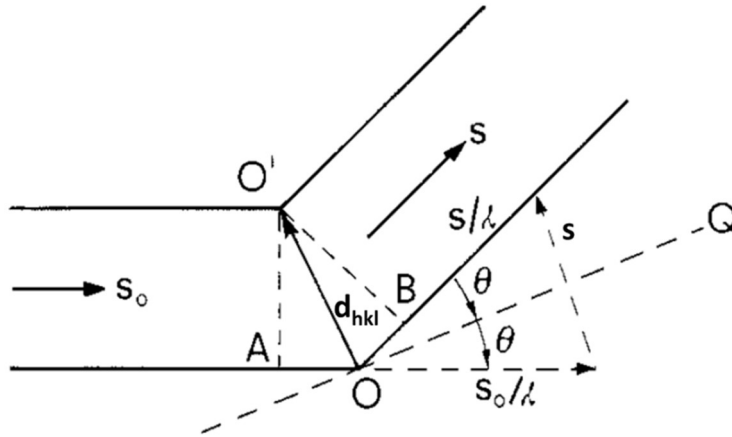


Figura 2.2. Esquema de la dispersión de rayos X por dos puntos (O y O'). \hat{S}_0 y \hat{S} son vectores unitarios, por lo que la distancia AO corresponde a la proyección $-\vec{d}_{hkl} \cdot \hat{S}_0$ y BO a $\vec{d}_{hkl} \cdot \hat{S}$. Imagen tomada de ref.⁵⁶

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (\hat{S} - \hat{S}_0) \cdot \vec{d}_{hkl} = 2\pi \vec{s} \cdot \vec{d}_{hkl} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Donde λ se refiere a la longitud de onda de la radiación en cuestión y \vec{s} es el llamado vector de dispersión: $\vec{s} \equiv \lambda^{-1}(\hat{S} - \hat{S}_0)$. d_{hkl} queda definido en la Figura 2.2 y será explicado a continuación.

Resulta intuitivo de la Ecuación 2.3 que si λ es mucho mayor que d_{hkl} , entonces no habrá diferencia de fase apreciable entre los haces dispersados y por ende no se observará interferencia. Como las menores distancias interatómicas se encuentran entre 1 y 3 Å, no se puede observar interferencia con luz visible pero sí con rayos X.⁵⁶

El módulo de \vec{s} puede ser derivado de la Figura 2.2 como:

$$s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Donde 2θ es el ángulo entre la dirección incidente de rayo X y la dirección de observación.

La interferencia entre las ondas electromagnéticas dispersadas por los puntos O y O' será máxima a aquellos ángulos donde la diferencia de caminos (AO + OB) se corresponda con la longitud de onda incidente λ (o múltiplos de ella) de forma en que la interferencia sea completamente constructiva. A otros ángulos, la interferencia será parcialmente destructiva o en casos totalmente destructiva cuando $AO + OB = \frac{n\lambda}{2}$, siendo n un número entero impar, generando así un espectro de interferencia de máximos y mínimos de amplitud en función de θ .

Cuando más de dos puntos se ven afectados por la misma radiación incidente, la amplitud de la onda dispersada global será el resultado de la interferencia entre múltiples ondas esféricas. La amplitud variará entonces dependiendo de la diferencia de fase entre las múltiples ondas, cada una propagándose en direcciones paralelas pero originadas en distintos puntos. Si consideramos que esta serie de puntos se posicionan en un arreglo unidimensional separados entre sí por la misma distancia d , entonces los ángulos de interferencia completamente constructiva serán los mismos para la interacción entre todas las ondas, por lo que los máximos de dispersión serán más pronunciados en comparación a otros máximos relativos provenientes de distintos grados de interacción parcialmente constructiva. En la Figura 2.3 se muestra la variación en el espectro de dispersión en un arreglo

periódico unidimensional de centros dispersores puntuales a medida que aumenta el número de puntos (N) de 5 a 20.

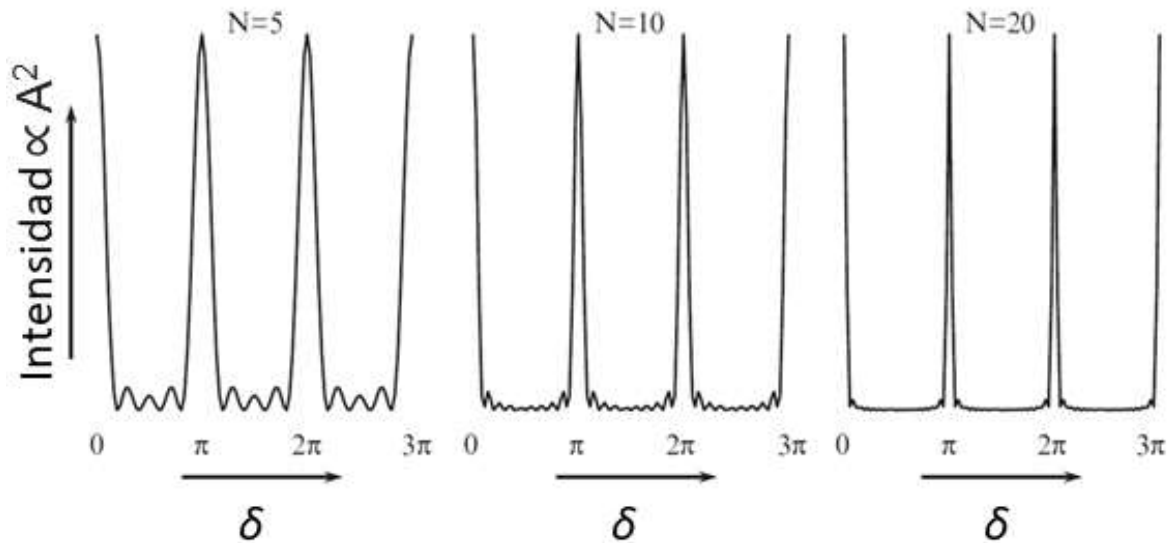


Figura 2.3. Espectro de dispersión teórico de un arreglo unidimensional de dispersores puntuales separados por una misma distancia d . Se muestra el espectro en función del ángulo de desfase δ . Imagen adaptada de ref.⁵⁶

Queda claro que a medida que N tiende a infinito (arreglo periódico), los únicos máximos que sobreviven son los principales, es decir los que se corresponden a desfases de $(\dots, -2\lambda, -\lambda, 0, \lambda, 2\lambda, \dots)$ o en radianes: $(\dots, -2\pi, -\pi, 0, \pi, 2\pi, \dots)$. El caso del arreglo periódico es relevante ya que un cristal convencional contiene, a todos los efectos prácticos, infinitos centros de dispersión periódicos en las tres dimensiones. Las direcciones de difracción quedan íntimamente relacionadas con el espaciamiento entre los centros de dispersión y la longitud de onda incidente.

En este punto, es necesario destacar que la interpretación geométrica del proceso de difracción cuando está involucrado un cristal tridimensional puede asimilarse a un proceso de reflexión. De hecho, si se trazan planos imaginarios normales a d_{hkl} que pasen por O y O' (por ejemplo, OQ en la Figura 2.2), se puede considerar la interferencia como el resultado de la reflexión especular respecto a estos planos. En la Figura 2.4 se esquematiza dicha interpretación del proceso de difracción, considérese el arreglo de planos como periódico. Esto no es en ninguna medida cierto, pero sí ha sido la forma histórica de racionalizar el proceso, por lo cual hasta hoy en día se suelen denominar como "reflexiones" a los picos de intensidad difractada.⁵⁶

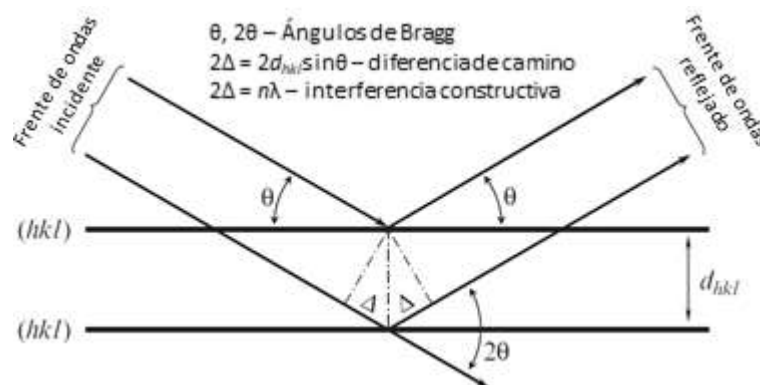


Figura 2.4. Esquema del proceso de difracción entendido como reflexiones en una serie de planos periódicos. Los índices hkl indicados en la Figura son la forma más simple de identificar la dirección en el espacio de cada familia de planos paralelos y espaciados por la misma distancia, se denominan índices de Miller. Imagen adaptada y traducida de ref.⁵⁶

Este punto de vista fue adoptado por W. L. Bragg, inspirado en su estudio de los cristales laminares de mica. Bragg dedujo la Ecuación 2.5 únicamente en términos geométricos de reflexión en la forma de la popular Ley de Bragg:

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad \text{Ecuación 2.5}$$

El puente entre las Ecuaciones 2.4 y 2.5 es la relación inversa entre d_{hkl} y s .

Los índices de Miller —inicialmente creados para describir la orientación de las caras de cristales macroscópicos, actualmente utilizados para describir direcciones en un cristal— ayudan a expresar en forma simple la condición geométrica de la difracción en la descripción clásica de von Laue (Ecuaciones 2.6),⁵⁵ según la cual se producirá difracción si se cumple simultáneamente que el producto escalar entre los vectores de la red real y el vector de dispersión resulten en los números enteros h , k y l para los ejes \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} respectivamente.

$$\begin{aligned} \vec{a} \cdot \vec{s} &= h \\ \vec{b} \cdot \vec{s} &= k \\ \vec{c} \cdot \vec{s} &= l \end{aligned} \quad \text{Ecuaciones 2.6}$$

Queda determinado que tanto la descripción puramente física como la postura más utilitaria y geométrica de Bragg llevan a los mismos resultados. Es así que la posición de los máximos de difracción está únicamente determinada por la relación geométrica entre el haz incidente y la orientación de los vectores de periodicidad de los cristales. Cabe destacar que las ecuaciones de Laue (Ecuaciones 2.6), no son sino otra forma de describir la posición de los máximos de difracción ya presentada en la Ecuación 2.1.

II.1.2.2: Red recíproca y esfera de Ewald

La red recíproca es una construcción matemática propuesta por Ewald que relaciona a un cristal con su patrón de difracción, mediante la transformada de Fourier. Los vectores base a^* , b^* y c^* de esta red recíproca quedan definidos en las Ecuaciones 2.7 en función de sus análogos de la red real.⁵⁸ Se deja explícita la relación inversa de magnitudes que da lugar al nombre “recíproca”: longitud (Å) para el espacio real e inverso de longitud (Å⁻¹) para el espacio recíproco. De la misma manera, se definen los ángulos entre los vectores base de la red recíproca α^* , β^* y γ^* como los ángulos entre los vectores de la base recíproca a^* , b^* y c^* .

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}; \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{b} \cdot \vec{c} \times \vec{a}}; \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{c} \cdot \vec{a} \times \vec{b}} \quad \text{Ecuaciones 2.7}$$

La totalidad de la red puede ser reconstruida mediante combinaciones lineales enteras de los vectores base. Dichos coeficientes enteros son en realidad los índices de Miller (hkl) como se expresa en la Ecuación 2.8 y cada combinación posible define una cantidad d_{hkl}^* , directamente ligada al

espaciamiento interplanar según la Ecuación 2.9. En la Figura 2.5 se muestra un ejemplo de esta construcción para una red proyectada sobre el plano a^*b^* .

$$d_{hkl}^* = ha^* + kb^* + lc^* \quad \text{Ecuación 2.8}$$

$$d_{hkl}^* = \frac{1}{d_{hkl}} \quad \text{Ecuación 2.9}$$

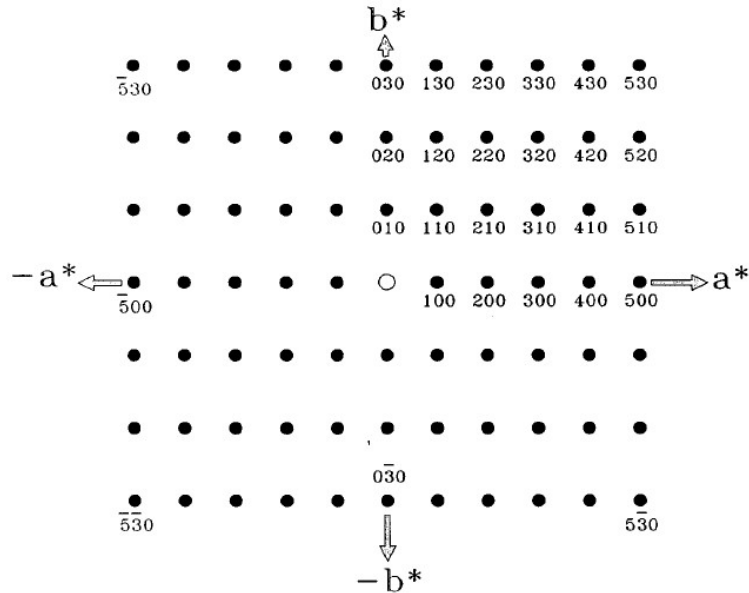


Figura 2.5. Construcción de una red recíproca arbitraria vista a través del eje c^* . Imagen adaptada de ref.⁵⁹

Una de las mayores utilidades de la racionalización del proceso de difracción en términos del espacio recíproco, recae en la construcción geométrica de la llamada esfera de Ewald.⁵⁸ Considérese una esfera de radio $1/\lambda$ centrada en un cristal real como se muestra en la Figura 2.6a. En este esquema, el origen de la red recíproca se situará en un punto sobre la superficie de la esfera, particularmente en el punto de salida de un haz de rayos X, representado de izquierda a derecha en la Figura 2.6a.

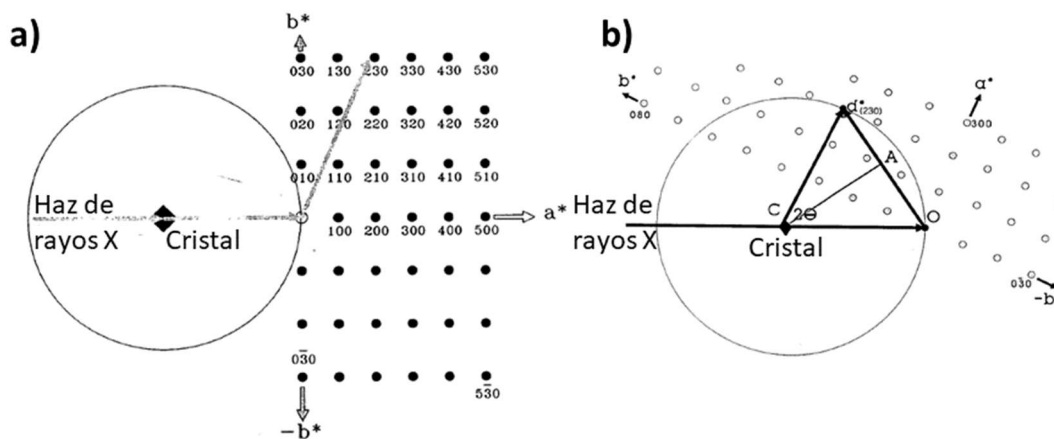


Figura 2.6. a) Representación de la construcción de Ewald para un cristal con su red recíproca asociada. b) Rotación del cristal de tal forma que el nodo (230) de la red recíproca toque la esfera de Ewald. Imagen adaptada y traducida de ref.⁵⁹

Considérese que en determinado momento el cristal se rota de tal forma que el nodo de la red recíproca (230) coincide con la superficie de la esfera de Ewald como se muestra en la Figura 2.6b. Se tiene entonces que:

$$\begin{aligned} CO &= \frac{1}{\lambda} \\ OA &= \frac{d_{230}^*}{2} \\ \sin\theta &= \frac{OA}{CO} = \frac{d_{230}^*/2}{1/\lambda} \end{aligned}$$

Reordenando:

$$\lambda = \frac{2\sin\theta}{d_{230}^*}$$

Utilizando la relación de la Ecuación 2.9 se llega a la Ecuación 2.10:

$$\lambda = 2d_{230}\sin\theta \quad \text{Ecuación 2.10}$$

Es decir que mediante la construcción propuesta se llega a que cada nodo de la red recíproca que toque la superficie de la esfera de Ewald, cumple en ese momento con la ley de Bragg y por ende se encuentra en condición de difracción. Entonces, mediante rotaciones adecuadas del cristal, se permite explorar una gran parte del espacio recíproco al hacer que los nodos atraviesen la esfera de Ewald. De hecho, con una esfera de radio $1/\lambda$ se podrá explorar el espacio recíproco hasta el volumen correspondiente a una esfera centrada en el origen del espacio recíproco (punto O en la Figura 2.4b) de radio $2/\lambda$ mediante todas las rotaciones posibles del cristal, a esta nueva esfera se le conoce como esfera limitante. En último término, la construcción de Ewald simplifica el análisis de geometrías experimentales complejas, mostrando la serie de movimientos que deben ser aplicadas sobre un cristal para producir la difracción en una dirección particular.

II.1.2.3: Factores de dispersión atómica

Hasta ahora se ha discutido únicamente las condiciones de difracción desde distintas descripciones, lo que lleva a la obtención de la posición de los picos de difracción. Por otro lado, la intensidad relativa de los máximos de difracción de rayos X está relacionada con el contenido y disposición de los átomos en la celda unidad. Sean $\psi_1(r)$, ..., $\psi_Z(r)$ las funciones de onda de un átomo con Z electrones, entonces la probabilidad de encontrar un electrón j -ésimo en un volumen dV viene dada por: $\rho_{ej}dV = |\psi_j(r)|^2dV$. Si las funciones $\psi_j(r)$ se pueden considerar independientes una de la otra, entonces se puede expresar la probabilidad de encontrar un electrón cualquiera en una región de volumen dV como $\rho_\alpha(r)dV = \sum \rho_{ej}dV$. La transformada de Fourier de $\rho_\alpha(r)$, es el factor de dispersión atómico, denotado como f_α . Como las funciones de densidad electrónica se encuentran accesibles para prácticamente todos los átomos e iones por medio de cálculos *ab initio* (siempre considerando simetría esférica) también son conocidas a su vez el valor y forma de las curvas de los factores de dispersión atómicos. Dichos factores adoptan el valor del número de electrones del átomo o ión para ángulos $\theta = 0^\circ$ y decaen a mayores valores de $\sin\theta/\lambda$ debido a la similitud del espacio interatómico con la longitud de onda de los rayos X.

Debe tenerse en cuenta a su vez que el factor de dispersión atómica presenta dos componentes claramente diferenciables, la de los electrones del *core* atómico y la de los electrones de valencia, es decir: $f_0 = f_{core} + f_{valencia}$. Debido a que las funciones de onda de los electrones del *core* tienden a presentar una distribución radial más bien acotada y cercana al núcleo, la relación inversa impuesta por la transformada de Fourier resulta en que sus factores de dispersión presenten un peso significativo incluso a elevados ángulos θ o valores de s . Por otro lado, la distribución más difusa de los electrones de valencia lleva a que su contribución a f_0 sea relevante sólo a bajos valores de $\sin\theta/\lambda$. Esto implica en última instancia que tanto los átomos vecinos como los diferentes estados de oxidación para un mismo átomo son difícilmente reconocibles por difracción de rayos X, ya que los electrones del *core* son los que producen la difracción a los ángulos que llevan a las resoluciones atómicas. Dicha diferencia se puede ver ilustrada en la Figura 2.7, tomando el módulo de los factores de dispersión atómica de la serie de iones lantánidos trivalentes. Nótese también que un mismo valor de $\sin\theta/\lambda$ se obtendrá a ángulos menores para mayores longitudes de onda, lo que quiere decir que el uso de radiaciones más energéticas tendrá como resultado un decaimiento menos abrupto del poder de difracción con el ángulo y permitirá sondear ángulos mayores, asociados a mejores resoluciones en el espacio real; este hecho tendrá implicaciones importantes al momento de efectuar los experimentos de difracción.

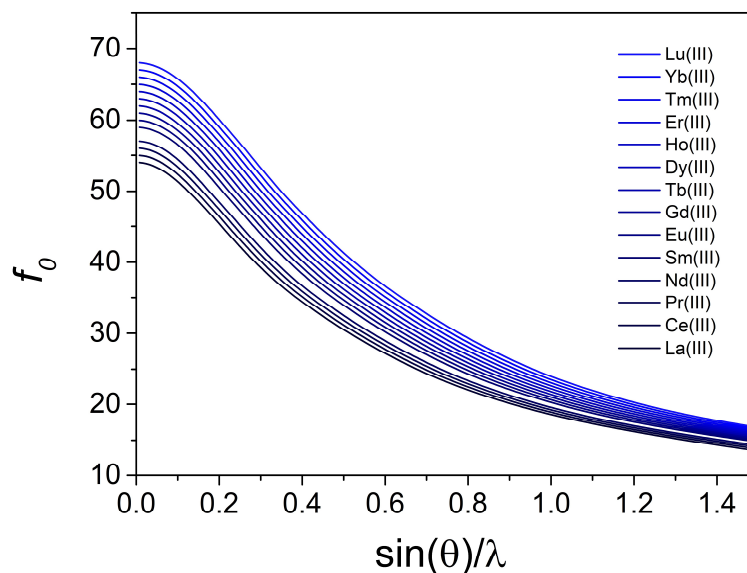


Figura 2.7. Factores de dispersión atómica en función de $\sin\theta/\lambda$ para la serie de iones lantánidos trivalentes.

Debido a que los átomos en una estructura no se encuentran estáticos, sino que vibran en forma permanente en torno a su posición promedio, el factor de dispersión atómica consiste en realidad en una combinación de un término debido propiamente a los electrones del átomo estático (f_0) y otro, llamado factor de Debye-Waller o de temperatura, que representa el efecto de la vibración. El factor de dispersión atómica conjunto se expresa en la Ecuación 2.11, donde U es el valor medio esférico del desplazamiento cuadrático del átomo.⁵⁶

$$f = f_0 e^{\left(-\frac{UQ^2}{2}\right)} \quad \text{Ecuación 2.11}$$

II.1.2.4: Factor de estructura

El siguiente paso será introducir el factor de estructura F_{hkl} , asociado al poder de dispersión de todo el cristal por parte de la familia de planos hkl . Matemáticamente queda definido como la suma compleja de los factores de dispersión atómicos de todos los átomos contenidos en la estructura, según la Ecuación 2.12.

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp(2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_j) \\ = \sum_j f_j \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \quad \text{Ecuación 2.12}$$

Donde f_j representa el poder de dispersión del átomo j -ésimo ubicado en la posición r_j dentro de la celda unidad y \vec{s} siendo el vector de dispersión correspondiente a d_{hkl} . La igualdad de la derecha representa la forma más explícita del factor de estructura, donde se evidencia la relación de éste con la familia de planos en consideración. A su vez, análogamente a lo que ocurría en el caso del factor de dispersión atómico, la transformada de Fourier del factor de estructura tiene como resultado la densidad electrónica de todo el cristal, como se expresa en la Ecuación 2.13. Es decir que, si uno conoce el factor de estructura, conocer su estructura es trivial.

$$F(\mathbf{s}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{-i\vec{s} \cdot \vec{r}} \quad \text{Ecuación 2.13}$$

El factor de estructura es de hecho la magnitud más íntimamente ligada al observable físico que se mide durante un experimento de difracción, es decir, la intensidad de radiación difractada (I_{hkl}). La Ecuación 2.14 expresa la dependencia de la intensidad con el factor de estructura.

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad \text{Ecuación 2.14}$$

Nótese sin embargo, que el factor de estructura es un número complejo, por lo tanto a partir de las intensidades, solo el módulo de F_{hkl} es recuperable, no así su ángulo o fase. Esto constituye el conocido “problema de la fase”, un impedimento físico de efectuar una reconstrucción directa de la estructura cristalina a partir de datos de intensidades de difracción, debido a la pérdida intrínseca de información que se da en la Ecuación 2.14. La reconstrucción de la fase y por ende de la estructura cristalina se realiza normalmente en procesos *ab-initio* basados en propiedades de los módulos de los factores de estructura y su relación con las fases, o de fuerza bruta (ensayo o error) iterativos; no serán discutidos en este trabajo los distintos métodos de resolución estructural.^{60,61}

La Ecuación 2.14 resulta más bien inocente y no da cuentas de las numerosas correcciones que se deben efectuar sobre los datos crudos de intensidad para lograr hacer un pasaje razonable a factores de estructura y por ende a modelos estructurales. A continuación, las correcciones más importantes serán brevemente resumidas.

II.1.2.4.1: Factor de escala (K)

Este se trata de un factor que lleva los factores de estructura experimentales (F_{rel}) a la escala absoluta, es decir a la escala de los factores de estructura calculados (teóricos) en función del poder de dispersión de un electrón en el origen. Depende, entre otras cosas, de la intensidad de los rayos X, el tamaño del cristal, la eficiencia del detector y la absorción en el camino óptico.

II.1.2.4.2: Factor de polarización (P)

Incluso si la radiación incidente no se encuentra polarizada, la radiación dispersada sí se polarizará parcialmente y por lo tanto creará una anisotropía en relación a la dirección en la que se dispersa el haz de fotones, siendo esta máxima en la dirección del haz incidente y mínima en la dirección perpendicular. La dependencia viene expresada según la Ecuación 2.15.

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad \text{Ecuación 2.15}$$

II.1.2.4.3: Factor de transmisión (T)

El factor de transmisión se relaciona con la absorción de rayos X por parte del cristal a medida que éstos lo atraviesan según la conocida ley de Lambert-Beer (Ecuación 2.16). Esta última dicta que la transmitancia, definida como el cociente entre la intensidad transmitida y la incidente, se atenúa exponencialmente a medida que el haz de fotones atraviesa el cristal (x), según un coeficiente de absorción lineal (μ).

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x} \quad \text{Ecuación 2.16}$$

Lógicamente, la forma irregular de los cristales y el recorrido desigual de cada fotón llevan a que el recorrido preciso sea incognoscible. Varios modelos han sido propuestos con el objetivo de estimar la transmitancia a través de los datos experimentales, destacándose el modelo de North *et al.*⁶² La corrección por absorción consta de una de las fuentes más frecuentes de errores experimentales en la determinación de las intensidades integradas, por lo que en general se le debe prestar especial atención para reducirla durante el experimento en la medida de lo posible o corrigiendo durante el tratamiento de datos.

II.1.2.4.4: Factor de Lorentz (L)

Se discutió anteriormente el hecho de que, desde el punto de vista del espacio recíproco, la difracción se da cada vez que un nodo de la red recíproca toca la esfera de Ewald. Lejos de ser figuras geométricas ideales, tanto los nodos tienen un volumen finito como la esfera un cierto espesor, y no se trata de magnitudes despreciables. La corrección de Lorentz toma en cuenta que, dependiendo de la geometría del experimento, ciertos nodos pueden pasar más tiempo en condición de difracción que otros debido a diferencias de solapamiento como se ilustra en la Figura 2.8. Naturalmente, aquellos nodos que sean sondados durante mayor tiempo presentarán una intensidad artificialmente aumentada. El factor de Lorentz corrige dicha diferencia geométrica considerando tanto la posición del nodo como la velocidad a la que atraviesa la esfera de reflexión.

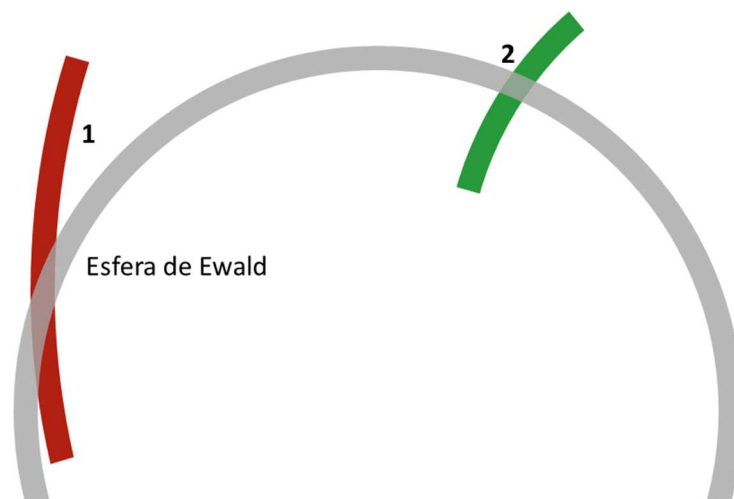


Figura 2.8. Ilustración de la diferencia de solapamiento entre dos trayectorias distintas y la esfera de Ewald. Nótese que la trayectoria más tangencial (1) resulta en una mayor área solapada a 2, por lo que los nodos siguiendo dicha trayectoria se encontrarán en condición de difracción más tiempo que los que siguen la trayectoria 2, el factor de Lorentz corrige este hecho.

Finalmente, considerando todas las correcciones a efectuarse sobre las intensidades medidas, la relación propuesta en 2.16 se transforma a efectos experimentales en la Ecuación 2.17:

$$I_{hkl} = KLPT|F_{hkl}|^2 \quad \text{Ecuación 2.17}$$

II.1.2.5: Difracción de rayos X de monocristales

Las diferentes técnicas experimentales de difracción de rayos X pueden ser pensadas como métodos para visualizar la red recíproca por medio de la introducción de varias distorsiones del arreglo experimental en sí. Particularmente, el uso de los diagramas de difracción para elucidar la estructura contenida en la celda unidad a partir de monocristales (DRX-M), es indiscutiblemente la variante más poderosa de las técnicas de difracción. La misma ofrece la ventaja de prácticamente asegurar la obtención de la estructura absoluta del cristal, con una confianza y precisión inmejorables por ninguna otra técnica; varios autores han realizado comparaciones sistemáticas entre resoluciones estructurales por el método de polvo y el de monocristales, llegando a la conclusión de que las coordenadas atómicas se suelen hallar con un orden de magnitud más precisas en DRX-M, lo que se asocia a la posibilidad de coleccionar en el orden de miles de reflexiones únicas en DRX-M, contra solo unos pocos cientos en polvo.⁶³ Sin embargo, el método de monocristales requiere muestras de gran calidad, lo que representa una de sus mayores desventajas. Se debe contar con monocristales de tamaño adecuado (generalmente superior a los 0,02 mm en cada dirección), consistentes idealmente de un solo dominio cristalino, con un mínimo porcentaje de defectos, entre otras. Si bien el método es poderoso para resolver una estructura, esta puede no ser representativa del total de una muestra, ya que se analiza una ínfima parte de la muestra total del material, que podría estar compuesto por cristales de composición, forma cristalina o calidad diferente, incluso de material amorfo.⁶⁴

Una colección de datos de buena calidad quedará determinada por una serie de cifras de méritos, de las cuales se destacan las más importantes: resolución máxima, completitud, multiplicidad o redundancia, el promedio de intensidad dividido por su desviación estándar asociada (I/σ) y varios factores de similitud entre reflexiones equivalentes (denotados como factores R). La Unión Internacional de Cristalografía requiere que, para moléculas pequeñas, la resolución de los datos sea

de al menos 0.84 \AA (contando las reflexiones observadas, que cumplen con $I > 2\sigma$). La redundancia debe ser normalmente entre 5 y 7 cuando se utilizan detectores de área. Por otro lado, el factor I/σ debe ser lo más alto posible (8-10 para todo el set de datos), mientras que cuanto más bajo los factores de comparación R , mejor (R_{int} menor al 10 % para todo el set de datos por ejemplo).⁶⁵

Los difractómetros más modernos son capaces de facilitar todas las exigencias descritas mediante el uso de fuentes de alto flujo, detectores de área y un arreglo de movimientos del cristal con cuatro grados de libertad que permite una exploración exhaustiva del espacio recíproco. En la Figura 2.9 se muestra un equipo convencional, donde se destacan los cuatro parámetros angulares independientes ϕ , κ , ω y 2θ que permiten delinear una estrategia de medida que permita el mayor muestreo del espacio recíproco.

Las componentes del equipo son relativamente independientes, en primer lugar, el cristal es montado sobre la punta de un goniómetro móvil que permite tres de los cuatro movimientos posibles. La fuente de rayos X consiste en un tubo sellado donde se aplica una elevada diferencia de potencial entre un cátodo y un ánodo. Se circula corriente a través del cátodo, el cual emite electrones por efecto termiónico, éstos se dirigen al ánodo gracias al gradiente de potencial y finalmente, parte de la energía transferida al impactar en el ánodo se traduce en emisiones de rayos X por parte del material del ánodo. El espectro de emisión de rayos X es relativamente monocromático de forma intrínseca, ya que se utilizan las emisiones de los niveles $K\alpha$ del ánodo, de energía sumamente precisa. La energía de emisión es variable únicamente utilizando diferentes materiales para el ánodo, siendo los más comunes de Cu ($\lambda_{em}=1.5418 \text{ \AA}$) y Mo ($\lambda_{em}=0.7107 \text{ \AA}$). El tercer artefacto fundamental es el detector, que consiste en un sistema de carga acoplada (CCD) o en un censo de píxeles activos (CMOS) bidimensional similar al utilizado en las cámaras fotográficas digitales, basados en el uso de un material semiconductor cuyo *gap* se encuentra en el orden de energías de los rayos X y por ende la detección se da por la formación de pares electrón-hueco a medida que el material absorbe rayos X. El detector puede moverse exteriormente en torno al eje vertical en el ángulo 2θ . Otros artefactos notables son el "beamstop" -una pieza de metal que absorbe la radiación incidente que no es difractada por el cristal y que en caso de alcanzarlo, saturaría y dañaría el detector además de aumentar el fondo por dispersión en el aire- y la cámara/microscopio, diseñada para obtener una imagen tridimensional del cristal medido, información que puede ser fundamental para realizar correcciones por absorción.



Figura 2.9. Arreglo experimental de un difractor de rayos X de monocristales convencional, donde se destacan los 4 ángulos variables independientes. Imagen adaptada de ref.⁶⁶.

II.1.2.6: Difracción de rayos X de polvos

Si bien queda claro el poder de la técnica de difracción de monocristales, la falta de robustez en cuanto a los requerimientos de la muestra hace que su área de aplicación sea más bien acotada frente a la variante más extendida: la difracción de polvos. Un polvo policristalino consiste en una muestra formada por una cantidad sumamente grande de cristales muy pequeños (cristalitas) orientadas en distintas direcciones. Al iluminar una muestra de estas características con un haz de rayos X, cada cristallita difractará de acuerdo a su orientación particular, si un número suficiente de ellas se encuentra orientadas al azar. Entonces la superposición de cada patrón de difracción reproduce una secuencia de círculos concéntricos en torno al origen del espacio recíproco. Dichos círculos se conocen como anillos de Debye, y su formación en términos de la construcción de Ewald se ilustra en la Figura 2.10.

La primera consecuencia de este tipo de experimentos es la pérdida de información tridimensional en cuanto al espacio recíproco. De hecho, toda la información extraíble se puede resumir en un gráfico unidimensional de intensidad contra ángulo 2θ . En la Figura 2.11a se muestra un diagrama de difracción de polvos como anillos de Debye, mientras que en 2.11b se muestra el mismo diagrama integrado en un gráfico de una dimensión. La disminución de la cantidad de reflexiones medibles sumado a la frecuente superposición de picos, hace que la resolución estructural a partir de datos de polvo sea sumamente difícil. Sin embargo, la difracción de polvo es de gran utilidad para efectuar análisis de fases, pudiendo analizar muestras en *bulk*, lo que dota a la técnica de un peso estadístico completamente ausente en DRX-M, donde se utiliza un único cristal. Cabe destacar que en este sentido, la técnica puede ser utilizada como análisis cualitativo o incluso se pueden ajustar los datos para obtener parámetros estructurales precisos. En este sentido Hugo Rietveld propuso el método que

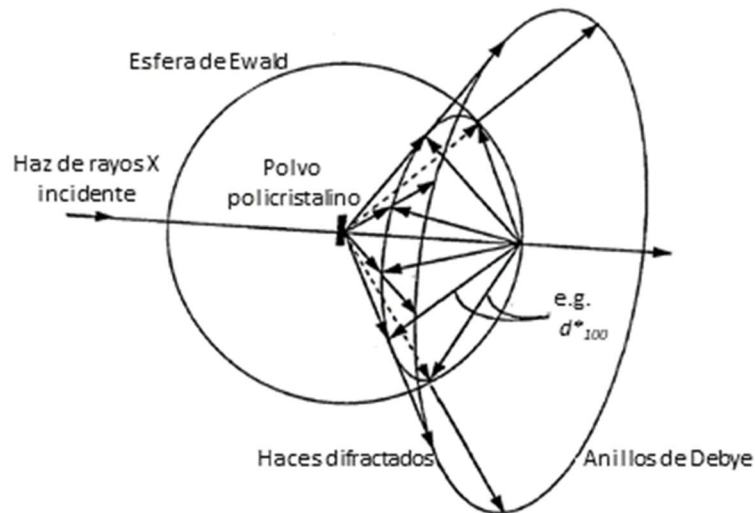


Figura 2.10. Intersección de los vectores d_{100}^* de una muestra policristalina con la esfera de Ewald. Imagen adaptada y traducida de ref.⁵⁶.

hasta el día de hoy es más extendido para refinamiento de modelos estructurales a partir de datos de DRX de polvo, el cual consta básicamente de modelar el diagrama mediante un conjunto de parámetros dependientes tanto de la estructura cristalina de la muestra como de la medida experimental.⁶⁷

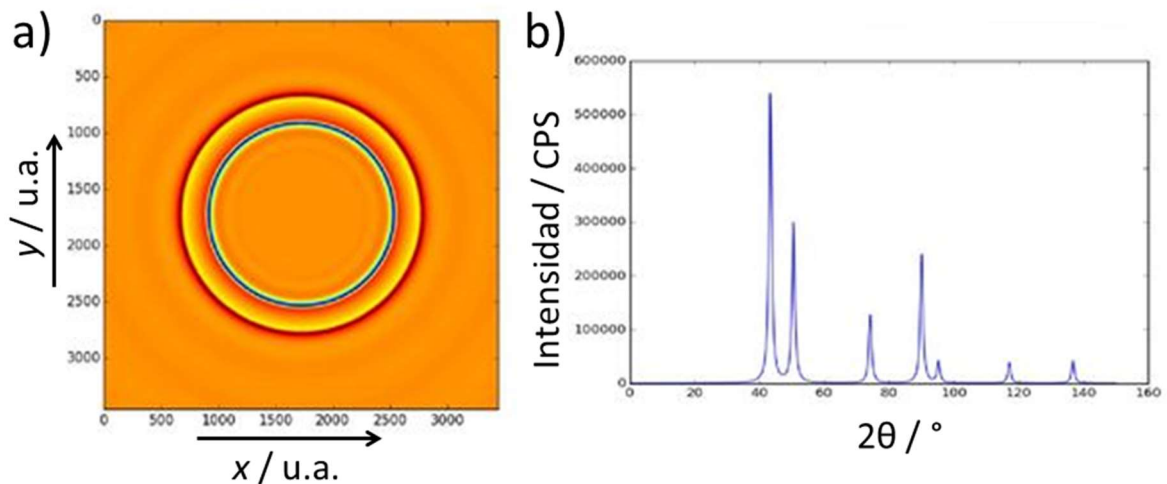


Figura 2.11. a) Diffractograma de polvo colectado en un detector bidimensional. Nótese que la variable 2θ se mide desde el centro hacia el exterior b) Diffractograma en a, integrado radialmente y graficado en función del ángulo 2θ .

Experimentalmente, el proceso de difracción puede limitarse a un plano donde se ubican el haz incidente, la muestra y el haz difractado. Las orientaciones de los haces incidente y difractado están determinadas por el ángulo de Bragg siendo siempre 2θ el ángulo entre el haz difractado y el incidente. La muestra puede colocarse de forma tal que el haz incidente y difractado deban atravesarla (modo de transmisión) o que el haz difractado se forme en una superficie a la que llega el haz incidente (modo de reflexión).

Comúnmente los instrumentos de difracción de rayos X de polvo convencionales que operan con radiación de $\text{CuK}\alpha$, utilizan la geometría de reflexión (llamada de Bragg-Brentano). Las características divergentes del haz incidente requieren la utilización de muestras de gran tamaño (o al menos gran superficie). En esta geometría, en los equipos más modernos, los rayos X emitidos por la fuente

atraviesan una rendija de salida que limita su ángulo de divergencia a un valor seleccionado y llegan a la muestra que se coloca horizontalmente. Los rayos X difractados son emitidos por la muestra en forma convergente hacia una línea donde se coloca la rendija de recepción y el detector en sí. La fuente y el detector rotan coordinadamente manteniendo cada uno un ángulo de θ con la muestra, de forma de detectar los picos de difracción cuando éstos se produzcan. En la Figura 2.12 se esquematiza la geometría descrita.

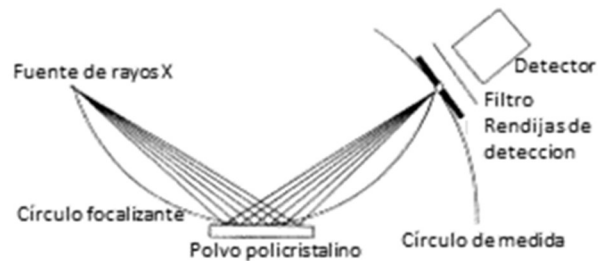


Figura 2.12. Geometría de reflexión Bragg-Brentano para la medida de patrones de difracción de polvo.

Cabe señalar que el fundamento teórico de ambas técnicas es esencialmente el mismo, por lo que la descripción del fenómeno expuesta en las Secciones II.1.2.1—II.1.2.4 es válida en ambos casos. Las técnicas resultan idealmente complementarias, por lo que su uso en conjunto, cuando es posible, es sumamente enriquecedor en cuanto a las posibilidades de análisis estructural.

II.2: Caracterización de propiedades físicas

II.2.1: Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia hace referencia a la emisión de luz por parte de una especie química, tras haber sido excitada por fotones. Dentro de los efectos fotoluminiscentes, se pueden observar tanto aquellos en los cuales la radiación absorbida se re-emite sin cambio de frecuencia (fluorescencia de resonancia), o aquellos en los que la energía emitida es menor a la absorbida, siendo el último el caso más frecuente. Para éste, se define el desplazamiento de Stokes como la diferencia de energías entre la banda de emisión y la de excitación para la especie en cuestión. A su vez, los decaimientos luminiscentes se pueden dar a través de un mecanismo fluorescente o uno fosforescente. El primero hace referencia a decaimientos que no implican un cambio en el espín del electrón al pasar del estado excitado al fundamental, lo que suele traer como consecuencia que los tiempos de vida de los estados excitados sean sumamente cortos ($<10^{-5}$ s). En contraste, se habla de fosforescencia cuando la transición sí implica un cambio del espín, aumentando generalmente los tiempos de vida de los estados excitados al orden de segundos o incluso minutos.

Una especie excitada puede retornar a su estado fundamental mediante una combinación de procesos de diferente naturaleza. Dos de estos tipos de proceso (fluorescencia y fosforescencia), implican la emisión de un fotón de radiación, hecho que se ilustra mediante flechas verticales rectas con punta hacia abajo en la Figura 2.13. Los demás mecanismos de relajación, indicados por flechas onduladas, son procesos no radiantes. El favorecimiento de un mecanismo u otro resulta de un control cinético, es decir que el camino que minimice el tiempo de vida del estado excitado será el más propicio.

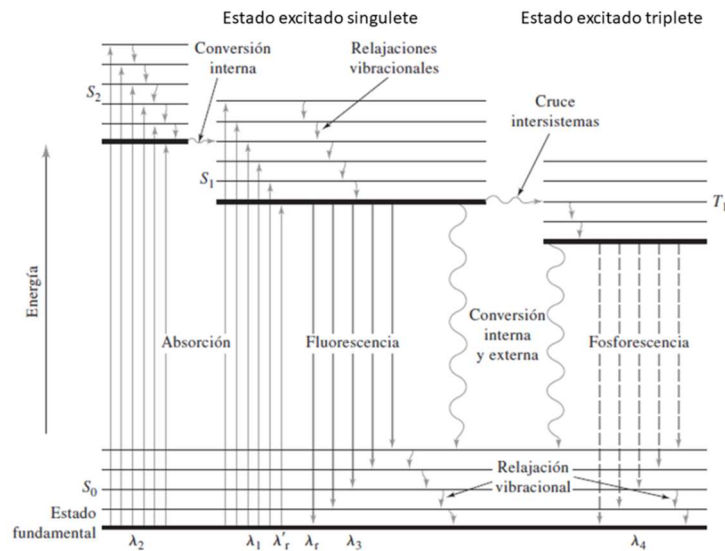


Figura 2.13. Diagrama de Jablonski de energías para una especie genérica. Imagen adaptada de ref.⁶⁸

En el diagrama también quedan evidenciados los procesos necesarios para que las transiciones tengan un carácter fluorescente o fosforescente. Para el primer caso, se debe dar una conversión interna, proceso que no implica un cambio de espín como ya fue señalado anteriormente. Por el contrario, la fosforescencia necesita un proceso de entrecruzamiento de sistemas según: $S_1 \rightarrow T_1$; en este caso, el estado triplete actúa como reservorio de energía ya que el decaimiento radiante está prohibido por espín, aunque se puede dar por acoplamiento espín-órbita, pero en tiempos de órdenes mayores.

II.2.1.1: Luminiscencia en iones lantánidos y sus compuestos de coordinación

Todos los iones Ln^{3+} excepto el La^{3+} y el Lu^{3+} -debido a sus configuraciones $4f^0$ y $4f^{14}$ respectivamente- muestran un comportamiento luminiscente en torno a sus transiciones electrónicas, siendo las emisiones de Eu^{3+} , Gd^{3+} y Tb^{3+} particularmente intensas. Este hecho se debe por un lado al alto número de niveles excitados posibles de los iones lantánidos, lo que aumenta la probabilidad de que se den conversiones internas y entrecruzamientos. Además, el carácter interno de los orbitales $4f$ y su consecuente pobre solapamiento con los orbitales de los ligandos, disminuye el número de caminos posibles para los decaimientos no radiantes.⁶⁸

Cada uno de los n electrones en la configuración $4f^n$ de un ión Ln^{3+} está asociado a una de las siete funciones de onda de los orbitales $4f$, pudiendo tomar valores de espín de $\pm 1/2$. Existen numerosas posibilidades (N) de combinar los n electrones y sus espines en los orbitales $4f$, las que vienen dadas por la Ecuación 2.18.

$$N = \frac{(4l + 2)!}{n! (4l + 2 - n)!} = \frac{14!}{n! (14 - n)!} \quad \text{Ecuación 2.18}$$

En la misma, l es el número cuántico angular, por lo que la igualdad de la derecha se cumple para $l = 3$, es decir para los orbitales $4f$.

Aplicando las conocidas reglas de Hund, es posible hallar los términos y niveles fundamentales de los iones lantánidos. Tomando como base los posibles niveles de energía así generados para los distintos iones lantánidos, en la Tabla 2.1 se pueden encontrar las características electrónicas de todos los iones trivalentes Ln^{3+} .

Tabla 2.1. Propiedades electrónicas de los iones trivalentes Ln^{3+} .

| $\text{Ln}^{3+}: f^n$ | | Multiplicidad | Nº de términos | Nº de niveles | Nivel fundamental | |
|-----------------------|--------------------------|---------------|----------------|---------------|--------------------|---------------------|
| $\text{La}^{3+}: f^0$ | $\text{Lu}^{3+}: f^{14}$ | 1 | 1 | 1 | $^1\text{S}_0$ | $^1\text{S}_0$ |
| $\text{Ce}^{3+}: f^1$ | $\text{Yb}^{3+}: f^{13}$ | 14 | 1 | 2 | $^2\text{F}_{5/2}$ | $^2\text{F}_{7/2}$ |
| $\text{Pr}^{3+}: f^2$ | $\text{Tm}^{3+}: f^{12}$ | 91 | 7 | 13 | $^3\text{H}_4$ | $^3\text{H}_6$ |
| $\text{Nd}^{3+}: f^3$ | $\text{Er}^{3+}: f^{11}$ | 364 | 17 | 41 | $^4\text{I}_{9/2}$ | $^4\text{I}_{15/2}$ |
| $\text{Pm}^{3+}: f^4$ | $\text{Ho}^{3+}: f^{10}$ | 1001 | 47 | 107 | $^5\text{I}_4$ | $^5\text{I}_8$ |
| $\text{Sm}^{3+}: f^5$ | $\text{Dy}^{3+}: f^9$ | 2002 | 73 | 198 | $^6\text{H}_{5/2}$ | $^6\text{H}_{15/2}$ |
| $\text{Eu}^{3+}: f^6$ | $\text{Tb}^{3+}: f^8$ | 3003 | 119 | 295 | $^7\text{F}_0$ | $^7\text{F}_6$ |
| $\text{Gd}^{3+}: f^7$ | | 3432 | 119 | 327 | $^8\text{S}_{7/2}$ | |

El carácter interno de sus orbitales además les confiere propiedades espectroscópicas únicas a los iones lantánidos. Específicamente, lleva a que se generen bandas de emisión características sumamente estrechas y a que la energía de los niveles no se vea dramáticamente alterada por la coordinación, debido al pobre solapamiento de sus orbitales con las funciones de onda de los ligandos. Gracias a ello, el estudio espectral de los iones libres o sus acuocomplejos puede ser tomado como una primera aproximación a las propiedades de luminiscencia de los iones lantánidos.⁶⁹ En la Tabla 2.2 se resumen las principales características de las transiciones de los acuocomplejos de los iones lantánidos.⁷⁰⁻⁷³

Tabla 2.2. Características fotoluminiscentes de los acuocomplejos de los iones Ln^{3+} .

| Ln | Estado excitado ^a | $\tau_{\text{Rad}}(\text{ms})^b$ | Estado final ^c | | Tipo de luminiscencia ^d | $\lambda(\text{nm})^e$ | Color de la emisión |
|----|------------------------------|----------------------------------|---------------------------|--------------|------------------------------------|------------------------|--------------------------|
| Pr | $^1\text{G}_4$ | n.m. | $^3\text{H}_J$ | 4-6 | P | 1300 | NIR |
| | $^1\text{D}_2$ | n.m. | $^3\text{F}_J$ | 2-4 | P | 890- 1060 | NIR |
| | $^3\text{P}_0$ | n.m. | $^3\text{H}_J$ | 4-6 | F | 525-680 | Anaranjado |
| Nd | $^4\text{F}_{3/2}$ | 0.42 | $^4\text{I}_J$ | 9/2- 15-2 | F | 1060 | NIR |
| Sm | $^4\text{G}_{5/2}$ | 6.26 | $^6\text{H}_J$ | 5/2- 15-2 | P | 590 | Anaranjado |
| Eu | $^5\text{D}_0$ | 9.67 | $^7\text{F}_J$ | 0-6 | P | 620 | Rojo |
| Gd | $^6\text{P}_{7/2}$ | 10.9 | $^8\text{S}_{7/2}$ | | P | 312 | UV |
| Tb | $^5\text{D}_4$ | 9.02 | $^7\text{F}_J$ | 6-0 | P | 550 | Verde |
| Dy | $^4\text{F}_{9/2}$ | 1.85 | $^6\text{H}_J$ | 15/2- | P | 570 | Amarrillo- Anaranjado |
| | | | | 5/2 | | | |
| Ho | $^5\text{F}_5$ | n.m. | $^5\text{I}_J$ | 8-4 | F | 970-1450 | NIR |
| | $^5\text{S}_2$ | 0.37 | $^5\text{I}_J$ | 8-4 | F | 540 | Verde |
| Er | $^4\text{S}_{3/2}$ | 0.66 | $^4\text{I}_J$ | 15/2- | F | 1530 | NIR |
| | | | | 9/2 | | | |
| Tm | $^1\text{G}_4$ | n.m. | $^3\text{H}_J$ | 6-4 | P | | |
| Yb | $^2\text{F}_{5/2}$ | 1.2 ^f | $^2\text{F}_{7/2}$ | | F | 980 | NIR |

^a La mayor parte de los estados excitados luminiscentes. ^b Tiempos de decaimiento radiativo. ^c El rango de valores de J se especifica a la derecha. ^d F: fluorescencia, P: fosforescencia. ^e Longitud de onda o rango aproximado de la emisión más intensa. ^f Para el complejo $[\text{Yb}(\text{dtpa})]^{2-}$.

II.2.1.2: Influencia del entorno químico en la luminiscencia de iones Ln

No es suficiente contar con la presencia de iones lantánidos en un material para asegurar la observación del fenómeno de luminiscencia en el mismo. El entorno químico del ion será determinante en la posible disipación del exceso de energía por mecanismos no radiantes. En particular se destaca la coordinación a osciladores O-H (aguas de coordinación, por ejemplo) y la presencia cercana de metales de capa no llena. En el primer caso, la labilidad de los protones permite disipar la energía en forma de calor fácilmente. Por otro lado, la presencia de metales de capa no llena permite nuevos cruces intersistemas que diversifican las posibilidades de relajamiento sin emisión de luz, cuando el metal en cuestión es el mismo ion lantánido, este efecto se conoce como *quenching* por concentración. Dicha diversificación de mecanismos no radiantes de decaimiento es suprimida si el metal es sustituido por un ion de capa llena, ya que los posibles niveles de cruzamiento interno no se encuentran disponibles.^{49,74}

II.2.1.3: Descriptores de la calidad del color emitido

Si la luminiscencia finalmente emitida se sitúa en el rango del visible, esta puede ser aprovechada para aplicaciones que requieran la proyección de determinados colores. La calidad de un color es evaluada en base a tres parámetros: el índice de rendimiento de color (CRI),⁷⁵ la temperatura correlacionada de color (CCT)⁷⁶ y las coordenadas cromáticas de la “Commission Internationale de L’éclairage” (CIE),⁷⁷ El CRI mide la capacidad de reproducir el color de los objetos de manera real, su escala va de 0 a 100 en calidad ascendente. La temperatura CCT es la temperatura de un emisor de cuerpo negro que posee el color más próximo al emisor en cuestión. Por último, el espacio de color CIE es una medida cuantitativa de la relación entre la distribución de intensidades en el espectro electromagnético y el color percibido psicológicamente en la visión humana, gráficamente el mapa se representa en función de dos coordenadas x e y asociadas a la intensidad integrada del espectro de emisión en el rango del visible según las Ecuaciones 2.19—2.23, usando datos de espectros de fotoluminiscencia estándar en acetonitrilo a 298 K. Los valores numéricos de los estándares $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ y $\bar{z}(\lambda)$ se encuentran disponibles en red como tablas de libre acceso.⁷⁸ En la Figura 14 se muestra la representación gráfica de las coordenadas cromáticas.

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad \text{Ecuación 2.19}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad \text{Ecuación 2.20}$$

$$X = \int_{380}^{780} I(\lambda)\bar{x}(\lambda)d\lambda \quad \text{Ecuación 2.21}$$

$$Y = \int_{380}^{780} I(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda \quad \text{Ecuación 2.22}$$

$$Z = \int_{380}^{780} I(\lambda)\bar{z}(\lambda)d\lambda \quad \text{Ecuación 2.23}$$

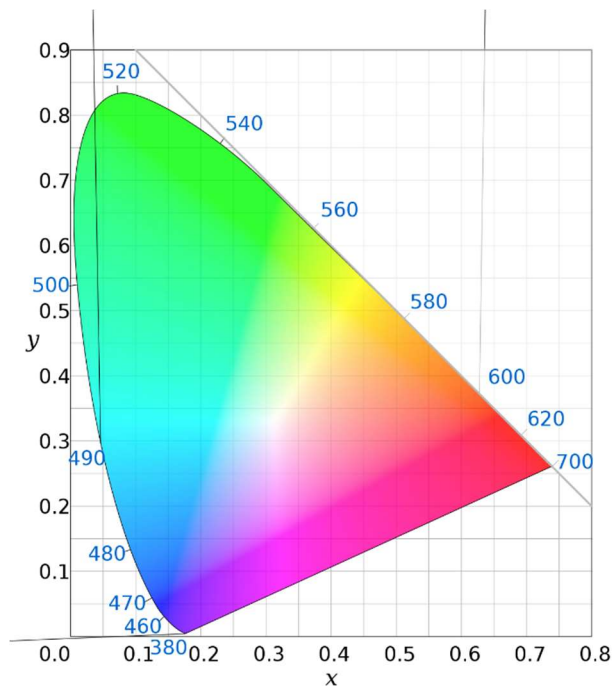


Figura 14. Mapa de coordenadas cromáticas CIE. Lo números en azul denotan la longitud de onda (λ).

II.2.1.4: Instrumentación para la medida de fotoluminiscencia

El equipo utilizado para este propósito se denomina espectrofluorímetro y permite determinar tanto espectros de excitación como de emisión luminiscente. Un espectro de emisión se obtiene al irradiar la muestra con un haz de una longitud de onda particular y medir el espectro de radiación emitida. Por el contrario, se hace referencia a un espectro de excitación cuando se selecciona por medio de monocromadores una longitud de emisión particular, y se mide el espectro de radiaciones absorbidas que generan dicha emisión. La información de ambos perfiles es necesaria y complementaria; desde el espectro de emisión se seleccionan aquellos máximos cuya longitud de onda debe ser monitoreada para medir el espectro de energías que excita cada transición, mientras que el espectro de excitación permite obtener las longitudes de onda a las que es óptimo excitar una muestra para lograr una emisión dada.

En la Figura 2.15 se muestra una configuración característica de los componentes de los espectrofluorímetros. El haz de luz pasa primero a través de un selector de longitud de onda de excitación (filtro o monocromador), que transmite el pasaje de una cierta radiación preseleccionada. La fluorescencia se propaga desde la muestra en todas las direcciones, pero lo más conveniente es observarla en ángulo recto con el haz de excitación. La geometría de ángulo recto reduce al mínimo las contribuciones de la reflexión, dispersión y de la radiación intensa de la fuente. La radiación emitida es detectada por medio de un fototransductor, en donde es transformada en una señal eléctrica para poder ser luego digitalizada.⁶⁸ En el caso que compete a este trabajo, la luminiscencia al estado sólido, la muestra es compactada dentro de un portamuestra oscuro y soportada contra una pieza de cuarzo. La imposibilidad de reproducir perfectamente la cantidad y el grado de compactación lleva a que las medidas al estado sólido se suelen utilizar en términos de sus intensidades relativas, la posibilidad del uso de las intensidades absolutas será discutida en detalle en el Capítulo IV.

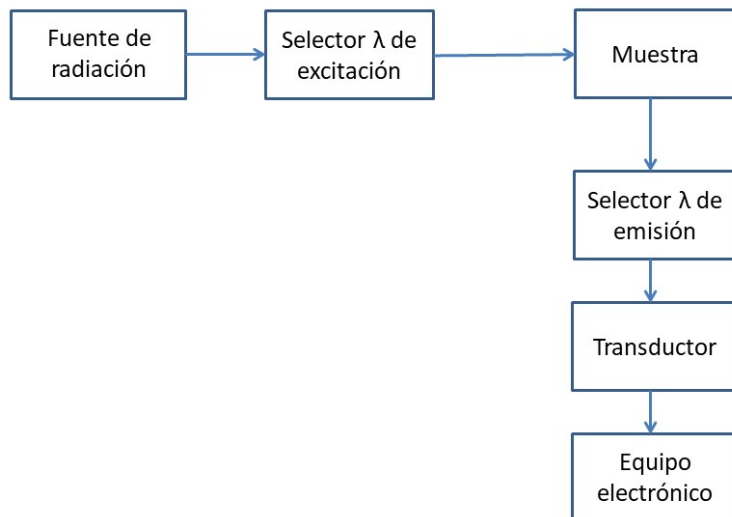


Figura 2.15. Representación esquemática de un espectrofluorímetro.

II.2.2: Espectroscopía de impedancia electroquímica

II.2.2.1: Impedancia en circuitos eléctricos

El concepto de impedancia electroquímica fue introducido por primera vez por Oliver Heaviside en la década del 1880 y más tarde desarrollado en términos de diagramas vectoriales y representaciones en espacios complejos por A. E. Kennelly y C. P. Steinmetz. Los fundamentos de este fenómeno subyacen en conceptos relativamente simples. La resistencia eléctrica R se relaciona con la habilidad de un elemento en un circuito a resistir el pasaje de corriente eléctrica. La ley de Ohm (Ecuación 2.19) define la resistencia en términos de la relación entre el *input* de voltaje V y el *output* de corriente I o viceversa.⁷⁹

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{Ecuación 2.19}$$

Mientras que esta relación es bien conocida, su uso queda restringido a únicamente un tipo de elemento, el resistor ideal. Las resistencias ideales obedecen la ley de Ohm en todo el rango de intensidades y voltajes, bajo cualquier régimen de circulación de corriente –corriente continua DC o alterna AC -. En ese caso, la resistencia característica R [Ω] es independiente de la frecuencia AC y se dice que el voltaje y la intensidad se encuentran en fase entre sí. Una magnitud interesante a definir para resistores ideales es la resistividad ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$], la cual toma en cuenta las dependencias geométricas de la resistencia del elemento, normalizándola con respecto al área transversal de circulación de corriente (A) y a la distancia del camino de circulación (d). Se obtiene así una magnitud que describe únicamente las propiedades del material y es independiente del arreglo geométrico del mismo:⁷⁹

$$\rho = \frac{R \cdot A}{d} \quad \text{Ecuación 2.20}$$

Así como la resistividad refleja la habilidad de resistir el pasaje de corriente de un material, su inverso, la conductividad σ [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$] o [$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$], representa la habilidad de conducir corriente del material entre dos electrodos enfrentados.⁷⁹

Un resistor ideal puede ser reemplazado en un circuito por otro elemento ideal que prohíbe toda circulación de corriente. Este elemento es referido como un capacitor o condensador ideal y trata de dos electrodos conductores enfrentados y separados por un medio aislante o dieléctrico. El condensador cumple la función de almacenar la energía eléctrica en un campo eléctrico generado por la acumulación de cargas en sus electrodos. La magnitud característica que describe a este elemento es la capacidad C medida en Faradios [F], definida como el cociente entre la carga almacenada Q y el voltaje aplicado. A su vez, el valor de la capacidad también es una función de los parámetros geométricos del condensador, al igual que de las propiedades del dieléctrico, como se expresa en la Ecuación 2.21.⁷⁹

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon A}{d} \quad \text{Ecuación 2.21}$$

Aquí, ϵ_0 es la permitividad del vacío (8.85×10^{-14} F.cm⁻¹) y ϵ la permitividad relativa del medio con respecto a la del vacío y por ende una cantidad adimensional. A es el área del electrodo y d la separación entre los mismos.

Un tercer y último elemento ideal a ser definido son los inductores o bobinas. Este elemento consiste en un bobinado, es decir un enrollado de un material conductor y también hace las veces de almacenador de energía, esta vez en un campo magnético, por medio del fenómeno de autoinducción. Este fenómeno se asocia a la variación de flujo magnético producida ante el pasaje de una corriente AC por la bobina, la que se refleja en la introducción de una fuerza electromotriz (FEM) según la Ley de Faraday. El flujo magnético Φ , el número de vueltas (N) del devanado y la intensidad de la corriente eléctrica (I) definen a la inductancia (L [H]), según la Ecuación 2.22, la cual sirve para desarrollar la expresión de la FEM inducida (V_L) según la Ecuación 2.23, donde dI y dt son los diferenciales intensidad y tiempo respectivamente.⁷⁹

$$L = \frac{\Phi N}{I} \quad \text{Ecuación 2.22}$$

$$V_L = L \frac{dI}{dt} \quad \text{Ecuación 2.23}$$

La impedancia es un concepto más general al de resistencia, capacitancia o inductancia puras, ya que toma en cuenta las diferencias de fases entre el *input* de voltaje y el *output* de intensidad. Dicho desfase surge al forzar a pasar una corriente periódica, por ejemplo descripta por la siguiente expresión:

$$I = I_0 \text{sen}(\omega t) \quad \text{Ecuación 2.24}$$

Considerando primeramente la definición de capacidad ($C=Q/V$) y de corriente ($I = \frac{dQ}{dt}$), se puede plantear que $V_C = \frac{\int I dt}{C}$, de donde se obtiene la siguiente relación:

$$V_C = -\frac{1}{\omega C} I_0 \cos(\omega t) \quad \text{Ecuación 2.25}$$

En esta última expresión se evidencia el desfase entre la corriente que atraviesa —la corriente en realidad no circula a través del capacitor, sino que el mismo se carga y descarga periódicamente, aunque a los efectos prácticos se puede tratar como una circulación de corriente— el capacitor y el voltaje entre los bornes del mismo, ya que la primera viene expresada como función seno y el segundo como opuesto de coseno. La corriente adelanta así al voltaje del capacitor en 90° o $\pi/2$ radianes (también se puede decir que V_C atrasa en 90° a la corriente). Nótese que el término $\frac{1}{\omega C}$ tiene dimensiones de resistencia, a esta magnitud se le adjudica el nombre de reactancia capacitiva.

Análogamente, tomando la expresión de la Ecuación 2.22 para el inductor, si se introduce un pasaje de corriente descrito por la Ecuación 2.24, entonces se obtiene que la expresión del potencial para este elemento será:

$$V_L = \omega L I_0 \cos(\omega t) \quad \text{Ecuación 2.26}$$

Nuevamente, se aprecia un desfase, esta vez en sentido contrario al capacitivo y por ende, se puede afirmar que la FEM inducida en la bobina adelanta a la corriente que circula en 90° . Análogamente al caso del capacitor, el término ωL posee unidades de resistencia y es nombrado como reactancia inductiva. Por último, como ya se había mencionado, los resistores puros no desfasan V e I entre sí, es decir que su ángulo de desfase es 0° .

La presencia de tres fenómenos distintos que aportan a una misma magnitud, cada uno conservando un ángulo de desfase característico, recuerda a las propiedades de los números complejos. En éstos, los pares ordenados de la forma $n + mj$ —siendo $j = \sqrt{-1}$ — se representan contra un par de ejes cartesianos separando en un eje la magnitud n (eje real) y en otro m (eje imaginario). Éstos gráficos pueden ser pensados como coordenadas que definen a un vector que une el origen y el punto descrito por (n, m) , que como tal podrá ser alternativamente descrito por medio del ángulo con respecto a la horizontal (φ) y su módulo (ρ).⁸⁰

Justamente, el ángulo de desfase y el módulo de la impedancia son representados y entendidos en su conjunto como una magnitud compleja. El desfase nulo implica un comportamiento puramente real, siendo éste el caso para las resistencias ideales, mientras que tanto los desfases de $\pi/2$ (bobinas) como de $-\pi/2$ radianes (condensadores), realizan un aporte puramente imaginario. La impedancia total \bar{Z} será entonces un número complejo de la forma $\bar{Z} = Z' + Z''j$, siendo Z' la componente real, dada por la impedancia resistiva y Z'' la componente imaginaria definida como la suma entre la reactancia inductiva y capacitiva.⁸⁰

II.2.2.2: Los análogos eléctricos a los procesos químicos y físicos

Uno de los aspectos más atractivos de la espectroscopía de impedancia como herramienta para la investigación de las propiedades eléctricas y electroquímicas de los materiales es la conexión directa que frecuentemente existe entre el comportamiento del sistema real y el de circuitos modelos idealizados, los que consisten de componentes eléctricos discretos. Durante la investigación utilizando espectroscopía de impedancia, típicamente se comparan o ajustan los datos experimentales de

impedancia a un circuito equivalente, el cual es representativo de los procesos que toman parte en el sistema de estudio. Tal conexión directa entre los comportamientos electroquímicos y el funcionamiento idealizado de elementos de circuitos eléctricos no es sorprendente, ya que las leyes fundamentales que conectan carga y potencial y que definen las propiedades de los sistemas lineales son las mismas en ambos casos.⁷⁹

Si bien la impedancia es un concepto válido tanto bajo un régimen *AC* como *DC* de circulación de corriente, la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica utiliza estrictamente corrientes alternas. La corriente alterna presenta la principal ventaja de depender tanto del tiempo como de la frecuencia. Las ondas pueden llegar a ser tan rápidas (orden de los KHz de frecuencia) que la circulación es a todos los efectos, en condiciones de cortocircuito o equilibrio. En la Figura 2.16 se ilustra un modelo de una interfase solución-metal electrificada, donde se tienen diferentes componentes que se asemejan a elementos eléctricos como resistores, capacitores e inductores.⁷⁹

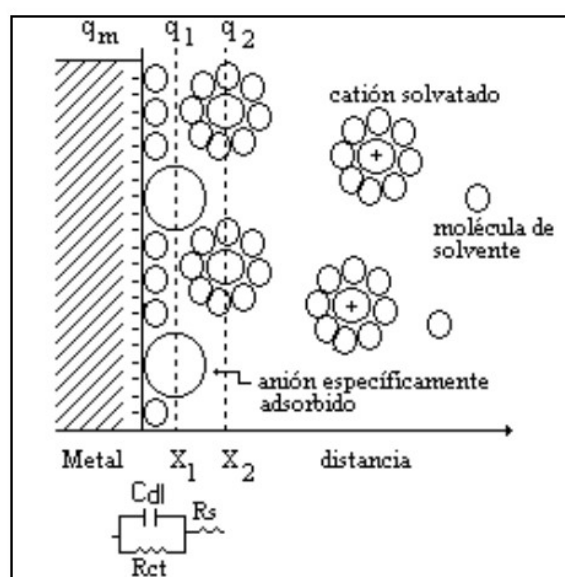


Figura 2.16. Representación de una interfase solución-electrodo electrificada.

En el caso de la Figura 2.17, la zona compacta en la interfase inmediata tiene similitud con un capacitor, por tratarse de un cúmulo de cargas enfrentadas, por lo que se le asocia una capacidad denominada capacidad de doble capa (C_{dl}). El electrolito (zona difusa), encuentra su análogo en una resistencia al paso de corriente (R_s) y la resistencia característica del metal, se representa con la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}). Los procesos de características inductivas son menos frecuentes en los sistemas electroquímicos reales y generalmente se asocian a procesos de absorción o migración, aunque no ha sido tan racionalizada como las resistencias y capacitores.⁸¹ Un último proceso a ser tenido en cuenta son los de características difusivas, es decir los que implican un transporte de masa debido a gradientes de concentración, el elemento que representa dicho fenómeno no es un elemento ideal y será discutido más adelante.

II.2.2.3: Representación e información extraíble de los espectros de impedancia

Experimentalmente, las medidas de impedancia se suelen realizar aplicando un voltaje *AC* de amplitud pequeña (V_A), a una cierta frecuencia f [Hz], teniendo entonces que el voltaje es de la forma:

$$V(t) = V_A \sin(2\pi ft) = V_A \sin(\omega t) \quad \text{Ecuación 2.27}$$

Como ya se discutió previamente, la señal de intensidad generada presentará un desfase ya sea hacia adelante o hacia atrás, dependiendo de las características del sistema. En el caso general, la respuesta $I(t)$ será entonces de la forma:

$$I(t) = I_A \sin(\omega t + \phi) \quad \text{Ecuación 2.28}$$

Siendo ϕ el ángulo de desfase e I_A la amplitud de la onda.

La impedancia sigue una relación análoga a la Ley de Ohm, es decir que es igual al cociente entre el voltaje inicial y la salida de corriente:

$$\bar{Z} = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_A \sin(\omega t)}{I_A \sin(\omega t + \phi)} = |Z| \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad \text{Ecuación 2.29}$$

En la expresión de la Ecuación 2.29 se aprecia el hecho de que la impedancia es una magnitud vectorial compleja, siendo $|Z|$ el módulo de dicho vector y ϕ el ángulo con respecto al eje real. Si se grafica la corriente obtenida en función del voltaje aplicado como variable independiente, se obtiene una figura elíptica conocida como curva de Lissajous. El análisis de las figuras de Lissajous representadas en osciloscopios solía ser el método aceptado para analizar impedancias previo al desarrollo de amplificadores de señal y analizadores de frecuencia.⁷⁹

Si se utiliza la relación de Euler $e^{j\phi} = \cos(\phi) + j\sin(\phi)$, se pueden escribir tanto el voltaje como la intensidad como funciones exponenciales:

$$V(t) = V_A e^{j\omega t} \quad \text{Ecuación 2.30}$$

$$I(t) = I_A e^{j\omega t - j\phi} \quad \text{Ecuación 2.31}$$

Lo que al incorporarse a la expresión de la impedancia de la Ecuación 2.29, resulta en una expresión que deja explícito el valor de la parte real y la imaginaria de la impedancia.

$$|Z| = \frac{V}{I} = Z_A e^{j\phi} = Z_A (\cos\phi + j\sin\phi) = Z' + jZ'' \quad \text{Ecuación 2.32}$$

De esta última ecuación, resulta directo calcular el ángulo de desfase en función de las coordenadas complejas:

$$\tan\phi = \frac{Z''}{Z'} \quad \text{Ecuación 2.33}$$

La forma de los espectros de impedancia depende evidentemente de las características químicas del sistema en estudio. Para el caso de un voltaje sinusoidal aplicado sobre una resistencia pura de valor R , resulta en la medición de una impedancia puramente real y de módulo invariante con la frecuencia.

Por otro lado, si el sistema se comporta como un capacitor únicamente, su impedancia será un número complejo puro de valor $\bar{Z} = -j(\omega C)^{-1}$, resultando en un módulo dependiente de la frecuencia.⁷⁹

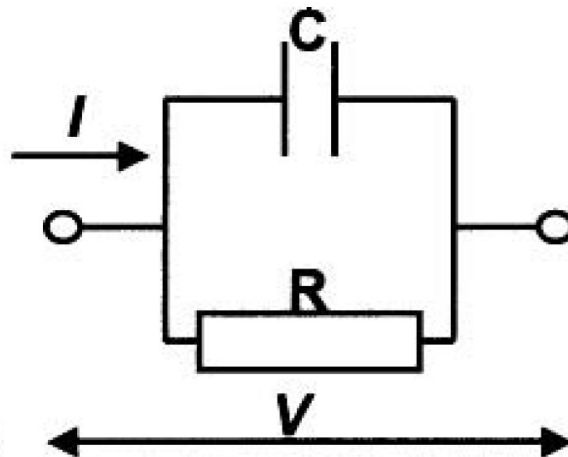


Figura 2.17. Representación de un circuito R||C.

Sin embargo, la mayor parte de los sistemas reales no son representados ni por una resistencia ni por un capacitor puro, sino que por una combinación de ambos. Uno de los arreglos más comunes en este sentido es el circuito R||C (ver Figura 2.17), que combina una resistencia R y un capacitor C en paralelo. De acuerdo a la ley de mallas de Kirchhoff, los potenciales entre los nodos que contienen a estos elementos son iguales, mientras que la corriente total puede ser calculada a partir de la suma de las corrientes que circulan por cada rama individualmente:

$$I(t) = \frac{V(t)}{\bar{Z}} = \frac{V(t)}{R} - \frac{\omega C V(t)}{j} = V(t) \left[\frac{1}{R} - \frac{\omega C}{j} \right] = V(t) \frac{1 + j\omega RC}{R} = V(t) \frac{1 + (\omega RC)^2}{R - j\omega R^2 C} \quad \text{Ecuación 2.34}$$

Por ende, la impedancia de los circuitos R||C queda expresada según la Ecuación 2.34.

$$\bar{Z} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad \text{Ecuación 2.35}$$

siendo el primer término la componente real de la impedancia (Z') y el segundo la imaginaria (Z''). En la Figura 2.18a se muestra la representación gráfica más utilizada para los diagramas de impedancia, los denominados diagramas de Nyquist, donde se representa $-Z''$ vs. Z' y cada punto del diagrama corresponde a una frecuencia distinta, su forma característica es la de un arco. Alternativamente, se puede representar el módulo y la fase contra la frecuencia de medida, a este tipo de representación se le conoce como diagramas de Bode y es ejemplificado para el mismo circuito en la Figura 2.18b.⁷⁹

Existe un parámetro llamado “constante de tiempo”, definido como $\tau = RC$, que es característico del arco en su conjunto en el diagrama de Nyquist. Esta magnitud se relaciona a su vez con una frecuencia característica como $f_c = 1/2\pi\tau$ frecuencia denominada de relajación crítica y coincide con la frecuencia del borde superior del arco, como se señala en la Figura 2.18a. La determinación de f_c es directa del gráfico, por lo que ésta constituye una vía sencilla de determinar la capacitancia del elemento asociado. Por otro lado, el valor de la resistencia también resulta fácil de estimar del gráfico de Nyquist, correspondiendo ésta al corte con el eje real a bajas frecuencias para este caso, aunque

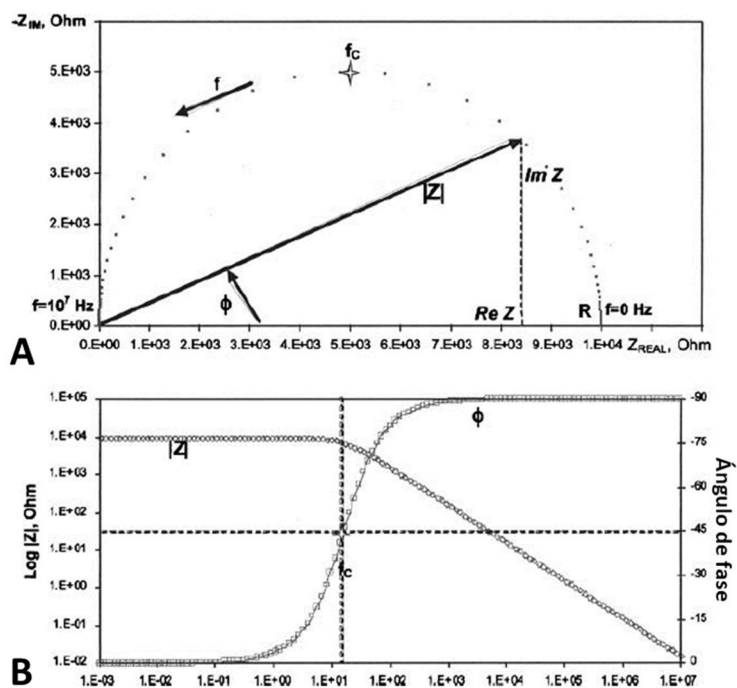


Figura 2.18. a) Diagrama de Nyquist para un circuito $R|C$. b) Diagrama de Bode para el mismo circuito. Imagen adaptada y traducida de ref.⁷⁹

más genéricamente corresponde al ancho del arco. Esta facilidad para extraer los parámetros de impedancia ha sido la causante de la popularidad de los gráficos de Nyquist. Además, de estos gráficos es posible inferir aspectos mecánicos y sobre la cinética que gobierna los fenómenos electroquímicos involucrados. Por ejemplo, si en el gráfico se despliega un único semicírculo, entonces el fenómeno medido presenta una sola etapa limitante, y le corresponde una única energía de activación. La aparición de dos o más arcos ya sea superpuestos o discernibles entre sí, denota la presencia de varios procesos asociados a distintas energías de activación. A su vez, el apartamiento de una forma ideal como arco, *i.e.* la apariencia achatada del semicírculo es un indicativo de que los fenómenos no pueden ser modelados como estrictamente ideales y se necesitarán buscar explicaciones más complejas.⁷⁹

II.2.2.4: Elementos no ideales

La descripción de los sistemas reales es raramente completa mediante el uso de únicamente elementos ideales. Cuando se aplica un potencial a un sistema macroscópico, la corriente total circulante es el resultado de la suma de un gran número de filamentos microscópicos que permiten el pasaje de intensidad. Muchos de estos filamentos microscópicos no son iguales entre sí, en especial si las superficies que conectan con los electrodos no son lo suficientemente lisas. Esto lleva a que la respuesta frente a una excitación de amplitud pequeña se vea sesgada por efectos que dependen de la frecuencia, los cuales pueden ser modelados por medio de elementos distribuidos. Por ejemplo, en varios procesos de características capacitivas, sobre todo cuando se trata de capacitancias de doble capa (C_{DL}), el comportamiento no es ideal debido a la distribución de corrientes y de especies electroactivas. En estos casos, los capacitores se comportan más bien como elementos de fase constante (CPE), cuya utilización ha sido sumamente amplia en el campo de espectroscopía de impedancia.⁷⁹

El término “elemento de fase constante” se adjudica al hecho de que la fase de la porción del circuito representada por este elemento es independiente de la frecuencia. La impedancia de un CPE depende de un coeficiente Q [$\Omega^{-1}s^\alpha$], según:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} = \frac{1}{Q\omega^\alpha} \left[\cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) - j\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right] \quad \text{Ecuación 2.36}$$

Dicha ecuación describe la impedancia de un capacitor puro cuando $Q=C$ y $\alpha=1$. Para el caso de $\alpha=0$, el CPE se transforma en un resistor puro, con $Q=1/R$. Existe un caso particular extra que es el de $\alpha=0.5$, situación bajo la que se describe la impedancia de Warburg para difusiones homogéneas semi-infinitas de la forma $R_W/\sqrt{j\omega}$, donde R_W es la resistencia a la difusión y Q vale $1/R_W$. Dicho elemento describe los fenómenos de transporte de masa debido a gradientes de concentración en la muestra y es reflejado en el diagrama de Nyquist como una recta de pendiente 45° . Los valores de α entre 0.8 y 1 son interpretados como correcciones de capacitores ideales. Las características del CPE son en general extraídas del ajuste de los resultados experimentales contra el circuito modelo por mínimos cuadrados.⁷⁹

II.2.2.5: Instrumentación para la medida de impedancias

Las medidas necesarias para investigar las propiedades AC de celdas electroquímicas se efectúan típicamente mediante un potencióstato. El potencióstato proporciona conexiones a la celda estudiada junto con el sistema de circuitos necesario para aplicar un voltaje controlado o un estímulo de corriente y poder medir el *output* resultante.⁸⁰

El sistema consiste en un dispositivo de tres electrodos y funciona manteniendo el potencial del electrodo de trabajo a un nivel constante con respecto al potencial del electrodo de referencia mediante el ajuste de la corriente en un electrodo auxiliar. La mayoría de los potencióstatos modernos proveen al menos 4 terminales con motivo de realizar medidas a 2 o 4 puntas. La técnica a 2 puntas es preferentemente utilizada para materiales de alta impedancia, donde la resistencia del cableado es despreciable. Por el contrario, si la impedancia del material es comparable a la de los cables, se puede medir la impedancia entre regiones del material exentas de cableado al hacer circular corriente por otras dos puntas más externas a las dos utilizadas para la medida en la configuración de 4 puntas.⁸⁰

II.3: Resumen

Se ha presentado un desarrollo sobre las técnicas principales utilizadas a lo largo de este trabajo de investigación: difracción de rayos X, espectroscopía de luminiscencia y espectroscopía de impedancia. Se ha aspirado a explicar el fenómeno de difracción desde sus fundamentos más básicos ya que es la principal técnica empleada, en sus dos grandes variantes: difracción de monocristales y de polvos. Se han presentado a su vez aspectos experimentales a tener en cuenta sobre estas técnicas que serán de suma importancia en la discusión de resultados. En los siguientes capítulos se presentarán numerosas estructuras nuevas resueltas por la técnica de difracción de monocristal y en casos particulares se discutirán pureza y cambios estructurales en condiciones de operación mediante el uso de la técnica de difracción polvo.

Se presentaron a su vez dos técnicas de caracterización de propiedades físicas altamente explotadas en esta Maestría: espectroscopía de luminiscencia y de impedancia. La primera fue discutida más bien de forma fenomenológica ya que su empleo será principalmente utilitario en el trabajo. La técnica fue

empleada para el desarrollo de un nuevo método de producción de materiales emisores de luz blanca, utilizando el MOF $[\text{Ln}_2\text{Zn}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ como modelo. Por otro lado, se discutió aspectos tanto fundamentales como prácticos en la técnica de medida de impedancias, ya que se discutirán resultados de los materiales estudiados por esta técnica, dentro de los que se encuentran compuestos de la serie $[\text{Ln}_2\text{M}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con $\text{M} = \text{Co}$ o Ni principalmente como muestras en *bulk* pero también como muestras monocristalinas en el caso de $[\text{Pr}_2\text{Co}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Capítulo III: Métodos y equipamiento

En las secciones siguientes se especificarán todos los procedimientos experimentales realizados en este trabajo. Se discutirán los procedimientos de síntesis de materiales según el capítulo en el cual sus resultados serán discutidos. A continuación, se describirán los detalles de los equipamientos y estudios de propiedades físicas realizados sobre las muestras producidas.

III.1: Síntesis

III.1.1: Reactivos

Todos los reactivos utilizados fueron de calidad de síntesis, obtenidos de fuentes comerciales y sin realizar purificaciones posteriores. Los compuestos $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu, Tb, Dy}$), Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$ y Lu), CeO_2 , ZnCl_2 , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{M}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Zn, Ni}$ o Co , $\text{Ac} =$ acetato) obtenidos de Sigma-Aldrich fueron usados como fuente de metales. El ácido 2,2-oxidiacético (H_2oda), comprado de Fluka, se utilizó como ligando. Se empleó isopropanol anhidro (pureza $\geq 99.5\%$) de Merck como único disolvente orgánico.

III.1.2: Síntesis de materiales usados en los Capítulos IV y V

A lo largo de todo el texto, los materiales sintetizados de fórmula general $[\text{Ln}_2\text{M}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se denotarán como **Ln-M**, y en el caso en que dos estructuras hayan sido encontradas para una misma fórmula, se nombrará **Ln-M(C)** a los polimorfos cúbicos y **Ln-M(H)** a los polimorfos hexagonales.

III.1.2.1: Síntesis por vía hidrotermal

Síntesis de los materiales $[\text{Ln}_2\text{Ni}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**Ln-Ni**), con $n = 14$ para $\text{Ln} = \text{La, Pr}$; $n = 13$ para $\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu}$; $n = 12$ para Y, Tb, Dy, Ho, Er ; $n = 11$ para Tm, Yb ; $[\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{LuNi}(\text{oda})_3\}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{LnCo}(\text{oda})_3\}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**Ln-Co**, **Ho-Co(C)** e **Y-Co(C)**) ($\text{Ln} = \text{Eu, Tb, Yb, Tm}$ y Lu) y $[\text{Pr}_2\text{Co}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (**Pr-Co**)

Los reactivos Ln_2O_3 (0.25 mmol) ($\text{Ln} = \text{Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$ o Yb), $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.75 mmol) y H_2oda (1.5 mmol) se mezclaron inicialmente en 15 mL de agua destilada. Se agitó la mezcla por 10 minutos para asegurar la formación de una dispersión homogénea, luego se selló el reactor de teflón en un recipiente de digestión ácida de acero inoxidable y se calentó a 180-190°C por tres días. Pasado este tiempo, se dejó enfriar el reactor y se obtuvo directamente de la mezcla cristales verdes para muestras conteniendo Ni. Rendimiento: 54% para **La-Ni**, 67% para **Pr-Ni**, 66% para **Nd-Ni**, 76% para **Sm-Ni**, 59% para **Eu-Ni**, 68% para **Y-Ni**, 77% para **Tb-Ni**, 76% para **Dy-Ni**, 60% para **Ho-Ni**, 62% para **Er-Ni**, 40% para **Tm-Ni**, 43% para **Yb-Ni** y 22% para **Lu-Ni**. *Anal. Calc.* para $\text{C}_{24}\text{H}_{64}\text{Ln}_2\text{O}_{50}\text{Ni}_3$: C, 17.94; H, 4.02 (**La-Ni**); C, 17.90; H, 4.00 (**Pr-Ni**). *Anal. Calc.* para $\text{C}_{24}\text{H}_{62}\text{Ln}_2\text{O}_{49}\text{Ni}_3$: C, 18.02; H, 3.91 (**Nd-Ni**); C, 17.89; H, 3.88 (**Sm-Ni**); C, 17.85; H, 3.87 (**Eu-Ni**). *Anal. Calc.* para $\text{C}_{24}\text{H}_{60}\text{Ln}_2\text{O}_{48}\text{Ni}_3$: C, 19.61; H, 4.11 (**Y-Ni**); C, 17.90; H, 3.75 (**Tb-Ni**); C, 17.82; H, 3.74 (**Dy-Ni**); C, 17.76; H, 3.73 (**Ho-Ni**); C, 17.71; H, 3.72 (**Er-Ni**). *Anal. Calc.* para $\text{C}_{24}\text{H}_{58}\text{Ln}_2\text{O}_{47}\text{Ni}_3$: C, 19.74; H, 2.76. (**Tm-Ni**); C, 17.78; H, 3.61 (**Yb-Ni**). *Anal. Calc.* para $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{Lu}_2\text{O}_{39}\text{Ni}_3$: C, 20.09; H, 2.95. Por otra parte, para las muestras conteniendo Co, se obtuvo cristales de color rosado mediante el mismo procedimiento. Rendimiento: 79% para **Ho-Co(C)**, 60% para **Y-Co(C)**, 64% para **Eu-Co**, 64% para **Tb-Co**, 66% para **Yb-Co**, 65% para **Tm-Co**, 68% para **Lu-Co** y 53% para **Pr-Co**. *Anal. Calc.* para $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{Ln}_2\text{O}_{39}\text{Co}_3$: C, 19.73; H, 2.90 (**Ho-Co(C)**); C, 22.02; H, 3.23 (**Y-Co(C)**); C, 20.09; H, 2.95 (**Eu-Co**); C, 19.87; H, 2.93 (**Tb-Co**); C, 19.51; H, 2.87 (**Yb-Co**); C, 19.60; H, 2.88 (**Tm-Co**); C, 19.46; H, 2.86 (**Lu-Co**). *Anal. Calc.* para $\text{C}_{24}\text{H}_{62}\text{Pr}_2\text{O}_{49}\text{Co}_3$: C, 18.10; H, 3.92. *Experimental*: C, 17.96; H, 3.77 (**La-Ni**); C, 18.09; H, 3.60 (**Pr-Ni**); C, 18.10; H, 3.42 (**Nd-**

Ni); C, 17.99; H, 3.55 (**Sm-Ni**); C, 18.02; H, 3.59 (**Eu-Ni**); C, 19.53; H, 4.28 (**Y-Ni**); C, 18.03; H, 3.50 (**Tb-Ni**); C, 18.06; H, 3.61 (**Dy-Ni**); C, 17.40; H, 3.47 (**Ho-Ni**); C, 17.93; H, 3.45 (**Er-Ni**); C, 17.86; H, 3.62 (**Tm-Ni**); C, 18.01; H, 3.38 (**Yb-Ni**); C, 19.47; H, 2.86 (**Lu-Ni**); C, 19.81; H, 2.88 (**Ho-Co(C)**); C, 22.12; H, 3.13 (**Y-Co(C)**); C, 20.28; H, 3.14 (**Eu-Co**); C, 20.09; H, 2.93 (**Tb-Co**); C, 19.75; H, 2.84 (**Yb-Co**); C, 19.78; H, 3.02 (**Tm-Co**); C, 19.78; H, 3.02 (**Lu-Co**); C, 17.92; H, 3.88 (**Pr-Co**).

Síntesis de los materiales $[\text{Yb}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**Ln-Ni_xCo_{3-x}**) con $x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ y 2.5 .

Los reactivos Yb_2O_3 (0.25 mmol) $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.125 mmol para **Ln-Ni_{0.5}Co_{2.5}**, 0.250 mmol para **Ln-NiCo₂**, 0.375 mmol para **Ln-Ni_{1.5}Co_{1.5}**, 0.500 mmol para **Ln-Ni₂Co₁** y 0.625 mmol para **Ln-Ni_{2.5}Co_{0.5}**), $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.625 mmol para **Ln-Ni_{0.5}Co_{2.5}**, 0.500 mmol para **Ln-NiCo₂**, 0.375 mmol para **Ln-Ni_{1.5}Co_{1.5}**, 0.250 mmol para **Ln-Ni₂Co₁** y 0.125 mmol para **Ln-Ni_{2.5}Co_{0.5}**) y H_2oda (1.5 mmol) se mezclaron inicialmente en 15 mL de agua destilada. Se agitó la mezcla por 10 minutos para asegurar la formación de una dispersión homogénea, luego se selló el reactor de teflón en un recipiente de digestión ácida de acero inoxidable y se calentó a 180-190°C por tres días. Pasado este tiempo, se dejó enfriar el reactor obteniéndose cristales directamente de la mezcla, de distintos tonos marrón rojizo dependiendo de la proporción de Co y Ni.

Síntesis del material $[\text{Ce}_2\text{Ni}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**Ce-Ni**)

Se llevó a cabo un proceso hidrotermal con motivo de obtener monocristales del compuesto **Ce-Ni**. Los reactivos CeO_2 (0.5 mmol), $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.75 mmol) y H_2oda (1.5 mmol) se mezclaron inicialmente en 15 mL de agua destilada. Se agitó la mezcla por 10 minutos para asegurar la formación de una dispersión homogénea, luego se selló el reactor de teflón en un recipiente de digestión ácida de acero inoxidable y se calentó a 180-190°C por tres días. Pasado este tiempo, se dejó enfriar el reactor y se obtuvo cristales verdes junto con CeO_2 sin reaccionar directamente de la mezcla. No se realizó análisis de elementos livianos en esta muestra debido a la presencia de una cantidad desconocida de CeO_2 .

III.1.2.2: Síntesis en solución acuosa a presión atmosférica

Síntesis del material $[\text{Ce}_2\text{Ni}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**Ce-Ni**)

Se llevó a cabo esta síntesis directa para obtener una muestra pura del compuesto **Ce-Ni**. Los reactivos $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.18 g, 0.75 mmol) y $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.19 g, 0.5 mmol) se disolvieron juntos en 5 mL de agua destilada. El ácido oxidiacético (H_2oda , 0.20 g, 1.5 mmol) se disolvió por otro lado en 5 mL de agua destilada y se ajustó el pH de esta solución a 8.0 con amoníaco concentrado diluido al tercio. Ambas soluciones se mezclaron y se obtuvo una solución verde claro con un pH final de 6.3. Luego de 5 días se obtuvieron pequeños cristales verdes, los cuales se separaron por filtración y se lavaron dos veces con agua destilada. La muestra obtenida por este método de síntesis directa no presentó cristales adecuados para su resolución estructural por difracción de rayos X de monocristales, sin embargo, se confirmó su estructura hexagonal y pureza por medio de difracción de polvo. Rendimiento: 50%. *Anal. Calc.* para $\text{C}_{24}\text{H}_{64}\text{Ce}_2\text{O}_{50}\text{Ni}_3$: C, 17.92; H, 4.05. *Experimental*: C, 17.45; H, 4.14

Síntesis de los materiales $[\text{Ln}_2\text{Co}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**Ln-Co**, **Ho-Co(H)** e **Y-Co(H)**) con $n = 12$ para **Ho-Co(H)** e **Y-Co(H)**; $n = 10$ para $\text{Ln} = \text{Dy}$; $n = 14$ para $\text{Ln} = \text{Ce}$.

Los reactivos $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.75 mmol) y $\text{LnCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Dy}, \text{Ho}$ o Y) (0.5 mmol) se disolvieron juntos en 15 mL de agua destilada. El ácido oxidiacético (H_2oda , 1.5 mmol) se disolvió por otro lado en 5 mL de agua destilada y se ajustó el pH de esta solución a 8.0 con soluciones de NaOH 0.5 M y 0.1 M. Ambas soluciones se mezclaron y se obtuvo una solución de color rosado claro con un pH final de 6.7. A la

solución resultante se le dejó difundir lentamente isopropanol mediante una interfase líquido-vapor. Después de tres semanas se obtuvieron cristales rosados adecuados para difracción de rayos X de monocristales. *Anal. Calc.* para $C_{24}H_{60}Ln_2O_{48}Co_3$: C, 17.76; H, 3.73 (**Ho-Co(H)**); C, 20.34; H, 3.84 (**Y-Co(H)**). *Anal. Calc.* para $C_{24}H_{56}Dy_2O_{46}Co_3$: C, 18.22; H, 3.57. *Anal. Calc.* para $C_{24}H_{64}Ce_2O_{50}Co_3$: C, 17.91; H, 4.01. *Experimental*: C, 17.20; H, 3.55 (**Ho-Co**); C, 20.02; H, 3.63 (**Y-Co(H)**); C, 17.91; H, 3.13 (**Dy-Co**); C, 17.82; H, 3.61 (**Ce-Co**).

III.1.3: Síntesis de materiales usados en el Capítulo VI

Síntesis del material $[Dy_{1.60}Eu_{0.38}Tb_{0.02}Zn_3(oda)_6(H_2O)_6] \cdot 12H_2O$ (**I**) – Vía de síntesis directa con difusión de disolventes (**I-a**)

Los reactivos $DyCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.400 mmol), $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.092 mmol), $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.004 mmol) y $ZnCl_2$ (0.750 mmol) se disolvieron en 4 mL de H_2O , que luego se mezcló con 12 mL de una solución acuosa conteniendo 1.5 mmol de H_2oda a pH = 7.0 - 7.5 ajustado con soluciones de NaOH y HCl 0.5 M y 0.1 M. A la solución resultante (pH = 6.1-6.5) se le dejó difundir lentamente el mismo de volumen de isopropanol mediante una interfase líquido-líquido. Luego de unas semanas, se obtuvo monocristales (rendimiento 24%). *Anal. Calc.* para $C_{24}H_{60}Dy_{1.6}Eu_{0.38}Tb_{0.02}O_{48}Zn_3$: C, 17.65; H, 3.70. *Experimental*: C, 17.56; H, 3.76.

Síntesis del material $[Dy_{1.60}Eu_{0.38}Tb_{0.02}Zn_3(oda)_6(H_2O)_6] \cdot 12H_2O$ (**I**) – Vía hidrotermal con cambio de disolvente (**I-b**)

Los reactivos Dy_2O_3 (0.200 mmol), Eu_2O_3 (0.048 mmol), Tb_2O_3 (0.003 mmol), $Zn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (0.75 mmol) y H_2oda (1.5 mmol) se mezclaron inicialmente en 20 mL de agua destilada. Se agitó la mezcla por 10 minutos para asegurar la formación de una dispersión homogénea, luego se selló el reactor de teflón en un recipiente de digestión ácida de acero inoxidable y se calentó a 180-190°C por tres días. Pasado este tiempo, se dejó enfriar el reactor y se obtuvo una solución límpida. La solución obtenida se mezcló con 25 mL de isopropanol mientras se agitó vigorosamente. Inmediatamente se observó la formación de un sólido blanco, el cual fue centrifugado y luego filtrado (rendimiento 61%). *Anal. Calc.* para $C_{24}H_{60}Dy_{1.6}Eu_{0.38}Tb_{0.02}O_{48}Zn_3$: C, 17.65; H, 3.70. *Experimental*: C, 17.59; H, 3.82.

III.2: Equipamiento y metodología

III.2.1: Espectroscopía infrarroja

Se obtuvieron espectros de infrarrojo mediante dilución en pastillas de KBr aproximadamente al 1%, en un espectrofotómetro IRPrestige-21 marca SHIMADZU.

III.2.2: Análisis elemental de elementos livianos

Se llevó a cabo el análisis elemental de los elementos C e H en un equipo Thermo Scientific Flash 2000.

III.2.3: Difracción de rayos X de monocristales

Se montaron muestras monocristalinas de los compuestos (**I**) $[Dy_{1.60}Eu_{0.38}Tb_{0.02}Zn_3(oda)_6(H_2O)_6] \cdot 12H_2O$ (en especial se empleó una muestra (**I-a**), obtenida mediante síntesis directa y difusión de disolvente), **Ce-Ni**, **Lu-Ni**, **Dy-Co** e **Y-Co(C)** en un difractor Bruker D8 Venture, equipo institucional de la Facultad de Química (UdelaR), operando con un tubo sellado de rayos X de ánodo de Mo operando a 50 kV/30 mA, monocromatizado por un cristal de grafito $\lambda(MoK\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$. El equipo cuenta con un detector de área tipo CCD modelo PHOTON100 CMOS. La determinación de la celda unidad, la colección de datos y el procesamiento de las imágenes obtenidas fue realizado en el software

comercial de Bruker: APEX2. La estructura fue resuelta aplicando el algoritmo “dual space” implementado en SHELXT⁸² y fue refinada por mínimos cuadrados hasta la obtención de un modelo adecuado en SHELXL.⁸³ El análisis geométrico de la estructura se llevó a cabo en el programa Olex2.⁸⁴

El resto de las muestras monocristalinas de **Ln-Ni** (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) y **Ln-Co** (Ln = Ce, Pr, Eu, Tb, Ho(C), Ho(H), Tm, Lu e Y(H) para **Ln-Co**) se analizaron con un difractómetro Rigaku SuperNOVA, operando con una fuente microfocal de rayos-X Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) a temperatura ambiente. Los datos fueron recolectados y tratados por el departamento de Física Fundamental de la Universidad de la Laguna, España. Se empleó el software CrysAlisPro para coleccionar, indexar, escalar y aplicar correcciones numéricas de absorción basadas en una integración Gaussiana de un modelo multifacético del cristal y correcciones empíricas de absorción utilizando armónicos esféricos, implementado en el algoritmo de escalado SCALE3 ABSPACK dentro de CrysAlisPro.⁸⁵ Las estructuras fueron resueltas aplicando el algoritmo de doble espacio implementado en SHELXT.⁸² Las estructuras fueron refinadas por mínimos cuadrados hasta la obtención de un modelo adecuado en SHELXL.⁸³ El análisis geométrico de las estructuras se llevó a cabo en el programa Olex2.⁸⁴

III.2.4: Difracción de rayos X de polvo

Se midieron difractogramas de polvo en un Difractómetro de Polvo Rigaku ULTIMA IV del Centro de Análisis por Difracción de Rayos X “CaDifraX” del DETEMA, Facultad de Química (UdelaR). El equipo opera con un tubo sellado de rayos X de ánodo de Cu a 40 kV/30 mA, cuya emisión es filtrada con un monocromador curvo de Ge en el haz difractado, lo que provee la radiación característica del doblete Cu-K α_{1-2} ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Los experimentos fueron llevados a cabo a temperatura ambiente, bajo geometría tipo θ - θ Bragg-Brentano, con la muestra colocada horizontalmente sobre un soporte de vidrio ubicado en el centro de un goniómetro de 285 mm. La colección de datos se llevó a cabo usando pasos $\Delta 2\theta$ de 0.02° , desde 5° a 60° , a una velocidad de 3 s/paso.

III.2.5: Espectroscopía de impedancia

Se efectuaron medidas de impedancia sobre pastillas compactadas de los materiales **Ln-Ni** correspondientes. Cada pastilla se preparó a partir de *ca.* 500 mg del material en polvo, prensado en un dado de 13 mm de diámetro a una presión de 4 MPa por 2 min. Se pintaron conexiones de plata utilizando una pasta conductora de plata (Sigma-Aldrich) en las caras paralelas de cada pastilla, siguiendo una máscara circular de 9.05 mm de diámetro. También se midió la anisotropía en la conductividad empleando un monocristal en forma de aguja de **Pr-Co**, de 700 μm de largo y 200 μm de espesor. En este caso, el contacto eléctrico se instaló en dos configuraciones: una perpendicular y otra paralela a la dirección hipotética de conducción, el eje cristalográfico \vec{c} . Las medidas se realizaron en un potenciostato/galvanostato Gamry Reference 3000 en el rango de temperaturas 18-70°C y 47-100% de humedad relativa. Los valores de humedad relativa se midieron con un sensor de humedad comercial, con una resolución del 0.1%. Se aplicó un voltaje AC de amplitud 100 mV en el rango de frecuencias 1 Hz – 1 MHz, sin ningún potencial DC extra simultáneo.

III.2.6: Cálculos computacionales

Se realizaron simulaciones computacionales por parte del grupo del Laboratorio de Física, DETEMA, de Facultad de Química, Universidad de la República. Se emplearon métodos *ab initio* basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés).^{86,87} Se efectuaron los cálculos computacionales utilizando el código VASP (Vienna *ab initio* Simulation Package)⁸⁸⁻⁹¹ y aplicando el Método de Onda Aumentada del proyector (PAW por sus siglas en inglés)^{92,93} para contemplar la

interacción electrón-núcleo iónico. El funcional de correlación-intercambio seleccionado corresponde a la parametrización Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^{94,95} de la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA por sus siglas en inglés). Los potenciales PAW-PBE seleccionados para todos los átomos corresponden a las siguientes configuraciones de valencia: Tm ($4f^{13}6s^2$), Ni ($4s^2 3d^8$), O ($2s^2 2p^4$), C ($2s^2 2p^2$) y H ($1s^1$). Debido a la elevada correlación presente en los niveles $3d$ -Ni y $4f$ -Tm, se aplicó un parámetro de Coulomb efectivo (U_{eff}) propuesto por Dudarev *et al.*,⁹⁶ de valores $U_{eff} = 6.0$ and 5.0 eV para Ni y Tm respectivamente. En todos los casos se consideraron cálculos de polarización de espín.

Se iniciaron los cálculos con el modelo inicial extraído de los datos cristalográficos, considerando la celda unidad hexagonal de las siguientes dimensiones: a , $b = 14.17$ Å y $c = 15.97$ Å. Debido al tamaño de la celda unidad, el espacio k se muestreó en un único punto Γ . La energía de corte para la expansión de la onda plana se fijó en 500 eV. La posición de los átomos se optimizó hasta que las fuerzas en todos los átomos fueron menores a 0.01 eV/Å.

Finalmente, se realizaron simulaciones de dinámica molecular *ab initio* (AIMD por sus siglas en inglés) para describir la evolución con el tiempo del sistema a una temperatura por encima de 0 K. Particularmente, se inició con una dinámica microcanónica por un corto período de 1 ps, seguida de un conjunto canónico a $T = 600$ K por 3 ps. Para describir la vibración de los átomos de H correctamente, se fijó el paso en 0.1 fs para todos los cálculos.

III.2.7: Espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma inducida por microondas

Se utilizó este método para cuantificar la cantidad de Eu, Tb y Dy en las muestras del compuesto **(I)**. Este trabajo fue realizado por el Grupo de Análisis de Elementos Traza y Desarrollo de Estrategias Simples para Preparación de Muestras (GATPREM), Química Analítica, DEC, Facultad de Química (UdelaR). Se utilizó un equipo Agilent MPAES 4210. Se prepararon soluciones patrón de los tres lantánidos de interés para realizar las curvas de calibración del equipo. Las muestras se disolvieron en agua y se diluyeron adecuadamente para obtener soluciones de una concentración adecuada al rango de linealidad observado. Debido a la diferente composición presentada por cada ion lantánido, se realizaron tres diluciones diferentes de cada muestra para medir cada uno de los iones lantánidos de forma adecuada. Se emplearon también soluciones patrón para verificar los porcentajes de recuperación analítica. Todas las soluciones (patrones y muestras problema) contenían una concentración de ácido nítrico final igual a 0,03 M.

III.2.8: Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de rayos X

Se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las muestras preparadas del compuesto **(I)**, en especial de la muestra **(I-a)**, para confirmar la distribución homogénea de los cationes sustituidos, en el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5900LV equipado con sonda EDS-Vantage de NORAN Instruments, en el Servicio de Microscopía de la Facultad de Ciencias – UdelaR. Se utilizó la sonda EDS-Vantage de NORAN Instruments adjunta al microscopio electrónico, para analizar la composición superficial por espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX) de varias de las muestras preparadas.

III.2.9: Espectrofluorimetría UV-visible

Los espectros de emisión y excitación fueron obtenidos en un espectrofluorímetro SHIMADZU RF-5301Pc. Los espectros de referencia para las fases puras de **Ln-Zn** (MOFs isoestructurales de fórmula $[\text{Ln}_2\text{Zn}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con Ln = Eu, Tb o Dy; $n = 12$ para Eu o Tb, $n = 16$ para Dy) se efectuaron

sobre pastillas comprimidas de cada material bajo 5 T de presión en un dado circular de 13 mm de diámetro.

Los espectros de **(I)** se obtuvieron a partir de muestras en polvo colocadas sobre un portamuestra de sólidos. En todos los casos se calculó las coordenadas cromáticas CIE x e y a partir de los perfiles de emisión luminiscente siguiendo las Ecuaciones 2.19-2.23.

Capítulo IV: Preparación y caracterización estructural de

$[\text{Ln}_2\text{M}_3(\text{oda})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, M = Ni o Co

El presente capítulo trata en detalle la preparación y caracterización estructural de las muestras de $[\text{Ln}_2\text{M}_3(\text{oda})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, con M = Ni o Co. Se describen las diferencias de resultados entre los métodos de síntesis hidrotermales y la reacción directa en medio acuoso, particularmente para el caso de **Ce-Ni**. Se discuten también en detalle las estructuras de los dos polimorfos principales de la familia de MOFs, haciendo énfasis en los parámetros estructurales que cobran más importancia en cuanto a la estabilidad relativa de ambas fases. Luego se propone un análisis geométrico que parametriza el polimorfismo observado, del que se obtiene un modelo que permite explicar y predecir la preferencia de cada estructura en función de los tamaños iónicos de los átomos implicados.

IV.1: Síntesis

La reacción directa entre los iones Ni^{2+} o Co^{2+} , Ln^{3+} y oda^{2-} en solución acuosa a un pH ligeramente ácido (ca. 5-6) da lugar en la mayor parte de los casos al autoensamblado en la fase hexagonal de $[\text{Ln}_2\text{M}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, como se ha demostrado para otros sistemas Ln-M-oda.^{35,39,49} En el caso particular de los compuestos de **Ln-Ni** y **Ln-Co**, la baja solubilidad de los mismos lleva a la obtención de polvos finos, inadecuados para su resolución estructural por difracción de rayos X de monocristales. Por lo tanto, en este trabajo se explotó la síntesis en condiciones hidrotermales similares a las reportadas por J. Z. Qiu y colaboradores en la preparación de $[\text{Gd}_2\text{Ni}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a partir de Ln_2O_3 , $\text{M}(\text{Ac})_2$ (M = Ni o Co) y H_2oda .³⁶ En el caso particular de los MOFs de **Ln-Co**, la difusión lenta de vapores de isopropanol en una solución diluida conteniendo los reactivos de partida LnCl_3 , CoCl_2 y H_2oda también mostró ser útil en la cristalización adecuada de algunos de los MOFs de esta familia, mientras que condiciones similares sólo llevan a la obtención de polvos finos para los sistemas **Ln-Ni**. Mediante las estrategias de síntesis mencionadas, se obtuvieron cristales de alta calidad para casi todas las fases sintetizadas. La identidad de todas las muestras en *bulk* fue confirmada por medio de análisis elemental, espectroscopía infrarroja y análisis termogravimétrico. Más aún, la pureza cristalina fue confirmada mediante difractogramas de polvo. A modo de ejemplo ver Figura 4.1 para el MOF de **Nd-Ni** donde se muestra el ajuste de los datos experimentales obtenidos por el método de Le Bail, donde todos los picos se explican por la fase hexagonal.⁹⁷

Entre todos los MOFs sintetizados, el caso de **Ce-Ni** significó un desafío sintético particular. Debido a la gran estabilidad del estado de oxidación +4, en la cual el átomo de Ce adquiere una configuración de gas noble, el reactivo de partida común Ce_2O_3 no se encuentra a disposición comercial. Algunos contraiones como el anión cloruro son capaces de estabilizar la configuración de Ce(III) $4f^1$, pero los aniones de elevada carga como el O^{2-} solo permiten la formación de CeO_2 , al menos con un grado de estabilidad suficiente para estar disponible a nivel comercial. Si bien la producción de Ce_2O_3 a partir de CeO_2 se encuentra reportada, esta requiere condiciones inviables para un laboratorio común de síntesis, ya que necesita de temperaturas tan elevadas como 2000°C bajo atmósfera controlada.⁹⁸ Para superar este obstáculo y tomando en cuenta la baja solubilidad en agua de **Ce-Ni**, lo que tiende a desplazar el equilibrio hacia la formación del MOF, se pensó que podría ser viable la reducción *in situ* del ion Ce(IV) hacia el ion Ce(III) en condiciones hidrotermales, favorecida por la formación misma del MOF en cuestión. Se combinó entonces cantidades estequiométricas de CeO_2 , $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ y H_2oda en las mismas condiciones hidrotermales utilizadas para los demás MOFs. Se obtuvo así un sólido formado

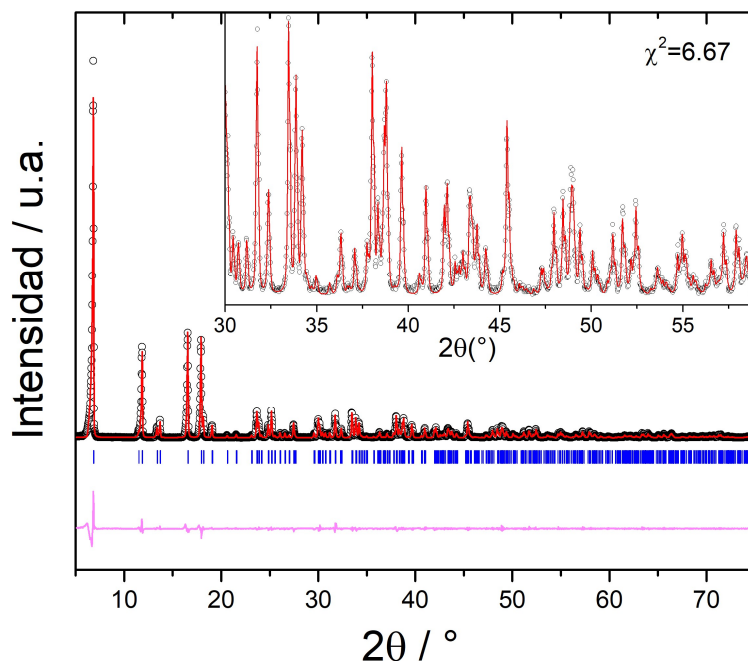


Figura 4.1. Ajuste de Le Bail del difractograma de una muestra de **Nd-Ni**.

por grandes monocristales (los más grandes de toda la familia), junto con pequeñas cantidades de polvo blanco, identificado por difracción de polvo como CeO_2 restante o sin reaccionar, como se puede ver en la Figura 4.2. Si se realiza el proceso hidrotérmal durante 7 días en vez de 3, solo se observan pequeñas cantidades de CeO_2 residual, junto con partículas negras amorfas, probablemente originadas de la descomposición del ligando oda. Aunque el proceso hidrotérmal no logró reproducir la síntesis del MOF de **Ce-Ni** como producto único, sí sirvió para obtener monocristales de buena calidad. Se pueden obtener muestras policristalinas puras de **Ce-Ni** mediante reacción directa en solución acuosa a partir de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, como se demuestra en el difractograma del producto en la Figura 4.2.

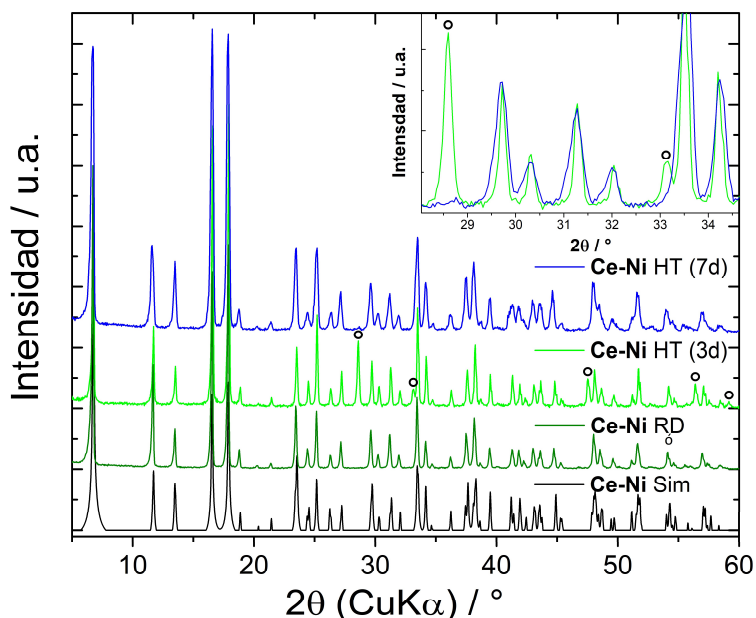


Figura 4.2. Comparación de diferentes condiciones sintéticas para la producción de **Ce-Ni**. **Ce-Ni HT (7d)**: reacción hidrotérmal durante 7 días. **Ce-Ni HT (3d)**: reacción hidrotérmal durante 3 días. **Ce-Ni RD**: reacción directa en solución acuosa. **Ce-Ni Sim**: difractograma simulado a partir de la estructura obtenida por el método de monocristal. Los máximos de difracción correspondientes a Ce_2O_3 se marcan con círculos.

Dentro de la serie de **Ln-Ni** el caso de **Lu-Ni** fue el único que cristalizó en un polimorfo distinto al más conocido de la estructura hexagonal, la fase cúbica de grupo espacial $Fd\bar{3}c$, caracterizado por la fórmula general $[\{Ni(H_2O)_6\}\{NiLu(oda)_3\}_2]\cdot 3H_2O$. El cambio de la fase termodinámicamente más estable de hexagonal a cúbica en función de la disminución del tamaño del ion lantánido a medida que se avanza en la serie ya ha sido reportado en trabajos previos.⁹⁹ La síntesis de los MOFs de **Ln-Co** exhibió mayor diversidad en cuanto a las estructuras obtenidas con respecto a **Ln-Ni**. En particular, el cambio de la fase más estable de hexagonal a cúbica en condiciones hidrotermales para la serie conteniendo Co se da entre los Ln = Nd y Sm, no observándose a partir de ese Ln en ningún caso la obtención de mezclas de fase por esta vía sintética, probablemente debido a los elevados tiempos de reacción a altas temperaturas lo que favorece la formación del producto más estable. Por otra parte, la fase cúbica es desfavorecida en condiciones de presión atmosférica como las que se emplean para la síntesis directa, observándose la prevalencia del polimorfo hexagonal entre Ln = La y Ho, aunque no se lograron obtener cristales de calidad suficiente para ser resueltos en el caso de los polimorfos hexagonales entre los Ln = Sm-Tb. Por ende, el rango de iones Ln para los que se observan ambos polimorfos, se extiende entre Sm y Ho, el más extenso reportado en comparación a los demás metales M, como se aprecia en la Tabla 4.1, donde se resumen las fases reportadas para cada combinación Ln-M del sistema químico y las fases sintetizadas y caracterizadas por difracción de rayos X de monocristales en este trabajo. La información completa sobre los datos cristalográficos obtenidos para las estructuras resueltas se puede hallar en el Anexo I.

Tabla 4.1. Fases reportadas del sistema Ln-M-oda. Se señalan en rosa y verde las fases estudiadas en este trabajo para los sistemas **Ln-Co** y **Ln-Ni** respectivamente.

| | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Y | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|-----------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Mg | C | | | C | | C | C | C | | | | | | | |
| Ca | | | | | | C | C | C | C | | C | C | C | C | C |
| Mn | C | C | | | | | C | | | | | | | | |
| Co | H | H | H | H | C | C | C | C | HC | HC | HC | C | C | C | C |
| Ni | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | C |
| Cu | H* | H* | H | H | H | H | H | H | H | | H | H | | H | H |
| Zn | H | H | H | H | H | H | H | H | HC | C | C | C | | C | |
| Cd | | | H | H | H | H | HC | HC | HC | C | C | C | C | C | C |

*Las estructuras cristalizan en otro polimorfo hexagonal, de grupo espacial $P\bar{6}2c$

IV.2: Descripción estructural

IV.2.1: Compuestos hexagonales

Se obtuvo para la mayor parte de los iones lantánidos una estructura hexagonal, que en el caso de M = Ni comprende a los Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, mientras que para el ion Co, el rango incluye a los iones Ln = Ce, Pr, Dy, Y y Ho. La estructura corresponde al grupo espacial $P6/mcc$ (# 192), donde los iones Ln^{3+} están coordinados a nueve átomos de oxígeno, provenientes de tres ligandos oda^{2-} distintos y formando así los bloques de construcción $[Ln(oda)_3]^{3-}$. La esfera de coordinación del Ln se puede describir como un antiprisma cúbico monoapicado, donde las distancias de enlace Ln-O para los átomos de oxígeno de los carboxilatos son levemente más cortas a aquellas de los oxígenos del grupo éter (por ejemplo, Ln-O = 2.369 Å y 2.433 Å respectivamente en el compuesto **Tm-Ni**). Los dos átomos de oxígeno no coordinados restantes del oda^{2-} se unen al catión M a través de un puente carboxilato μ_2 *syn-anti*, el tipo de enlace se ilustra en la Figura 4.3a. En referencia al mismo ejemplo, los cationes M se coordinan a cuatro puentes carboxilato que definen un plano ecuatorial -

distancia Ni-O: 2.024 Å- y a dos moléculas de agua situadas en posiciones apicales a mayores distancias - Ni-O 2.108 Å-. Se observan geometrías similares para el resto de las estructuras. Por lo tanto, el catión M exhibe una geometría octaédrica ligeramente elongada apicalmente.

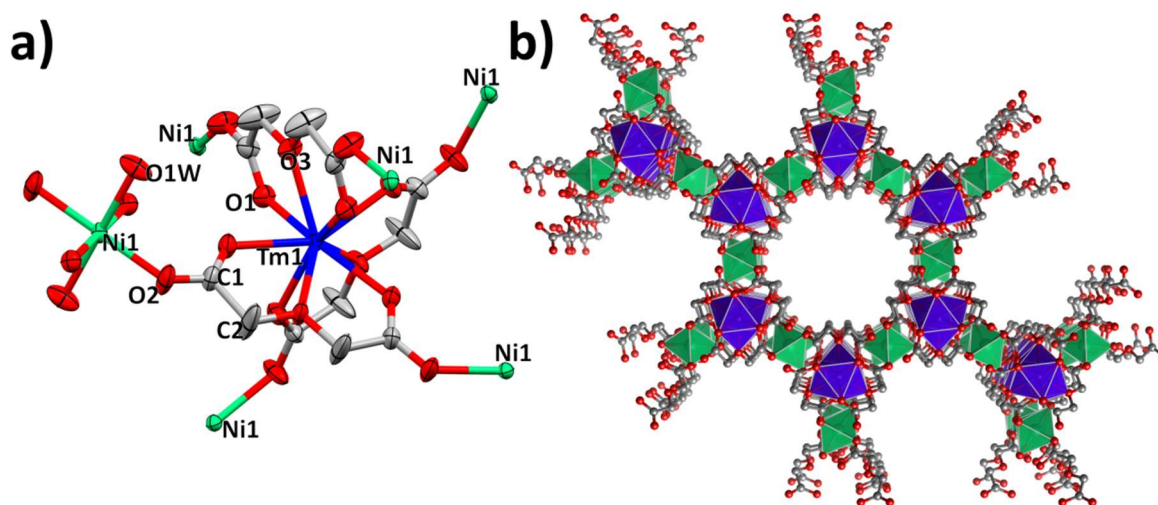


Figura 4.3. Estructura del compuesto hexagonal de **Tm-Ni**. a) Entorno de coordinación de Tm^{3+} . b) Arreglo tridimensional visto a lo largo del eje cristalográfico *c*.

La alternancia de los bloques de construcción $[Ln(oda)_3]^{3-}$ e iones M da lugar a un arreglo tal que deja nanocanales dentro de su estructura orientados en la dirección cristalográfica [001], que sirven de contenedores robustos de moléculas de agua, como se muestra en la Figura 4.3b. Vale la pena mencionar que en todos los casos, se localizó un número de moléculas de agua de cristalización en el mapa de diferencia de densidad electrónica menor al obtenido por otras técnicas, probablemente debido al hecho de que dichas moléculas se unen débilmente a las paredes de los poros y por ende se observan como densidad electrónica difusa. La cantidad precisa de moléculas de agua de cristalización fue determinada por análisis termogravimétrico y se discutirá en detalle en el siguiente capítulo, pero corresponden en todos los casos a entre 11 y 14 moléculas por unidad fórmula. Las moléculas de agua son capaces de formar enlaces de hidrógeno con la pared de los poros, dada la presencia de átomos de oxígeno libres para interactuar. La estructura interna de los poros y las posibles interacciones con las moléculas de agua alojadas será de crucial importancia en las posteriores caracterizaciones electroquímicas, por lo que serán discutidas en el siguiente capítulo junto con su influencia en la conducción protónica del material.

IV.2.2: Compuestos cúbicos

Por otro lado, la estructura cúbica de grupo espacial $Fd\bar{3}c$ (#228) en la que cristaliza el resto de los compuestos sintetizados, se origina a partir del ensamblaje de los bloques de construcción a través de puentes carboxilato del tipo μ_2 *anti-anti*, ilustrado en la Figura 4.4a. En este caso, los reactivos se ensamblan en una red cúbica aniónica, cuya electroneutralidad se mantiene gracias a los cationes $[M(H_2O)_6]^{2+}$ que ocupan la mitad de los poros de la estructura (ver Figura 4.4b). El resto de los poros aloja moléculas de aguas de cristalización. Cabe resaltar en este punto que las moléculas de agua de cristalización del polimorfo cúbico (solo tres por unidad fórmula en contraste con las 11-16 moléculas de las fases hexagonales) presentan notablemente menos desorden estructural frente a la de los polimorfos hexagonales, de hecho, todas las moléculas de agua pueden ser modeladas tanto en su posición como su posible desorden o agitación térmica anisotrópica, cosa que en general no es posible para los compuestos hexagonales. Dicha rigidez se debe no sólo al menor espacio disponible debido a

la estructura más compacta, sino a que también las moléculas de agua participan de interacciones mediante enlaces de hidrógeno con las demás aguas de cristalización y con las de coordinación del hexaacuocación $[M(H_2O)_6]^{2+}$, estando estos últimos en posiciones fijas en la estructura, por ende sirviendo de anclaje a las moléculas de agua de cristalización enlazadas. Dichas interacciones débiles se extienden en las tres dimensiones formando dos sub-estructuras interpenetradas entre sí, como se muestra en la Figura 3.5, lo que contribuye a la estabilidad de los compuestos cúbicos. Las nuevas estructuras de **Ln-M** son a su vez isoestructurales con las previamente reportadas y muestran un cambio de polimorfo preferencial a lo largo de la serie como ocurre en las familias de $M = \text{Cd}$ o Zn .^{26,31,34,44,45,47,49}

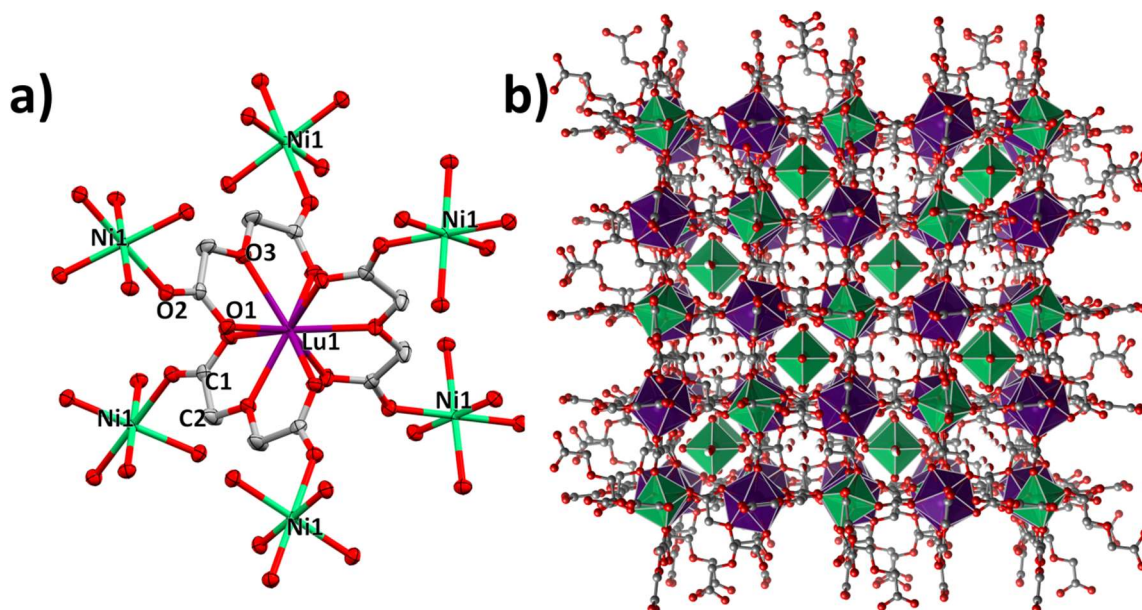


Figura 4.4. Estructura del compuesto cúbico de **Lu-Ni**. a) Entorno de coordinación de Lu^{3+} . b) Arreglo tridimensional.

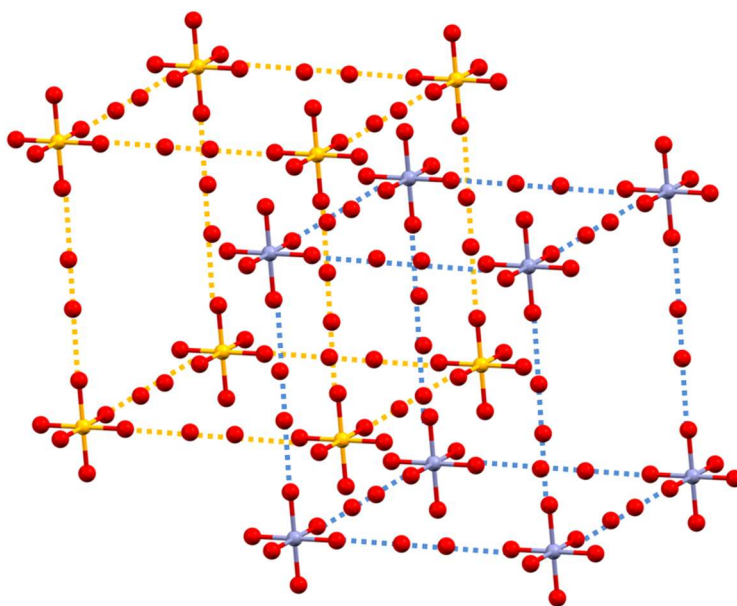


Figura 4.5. Sub-estructuras de enlace de hidrógeno interpenetradas en la estructura cúbica de **Ln-M**.

IV.2.3: Polimorfismo

La formación preferencial de una estructura frente a la otra se puede racionalizar en términos de los factores geométricos que influyen en la estabilidad (o inestabilidad) de cada fase. Por un lado, la interacción dominante en el polimorfo cúbico es la atracción coulombica entre la red aniónica y los acuatones divalentes. La magnitud de la interacción decae con el cuadrado de la distancia entre las cargas en cuestión, por lo que es esperable que toda transformación geométrica que fuerce a las cargas a encontrarse espacialmente más lejanas entre sí, será acompañada por una brusca disminución en la fuerza de interacción y por ende en la estabilidad de toda la estructura. Justamente, el incremento continuo del tamaño del ion Ln^{3+} en la dirección $\text{Lu} \rightarrow \text{La}$ genera a su vez una expansión de la red aniónica, mientras que el acuatón divalente no sufre alteraciones en absoluto, lo que en consecuencia incrementa la distancia entre las cargas y disminuye la estabilidad de la red. Experimentalmente se encuentra que la red cúbica es suficientemente estable para ser sintetizada únicamente para $\text{Ln} = \text{Lu}$ en la serie **Ln-Ni**, mientras que en todo el rango $\text{Lu} \rightarrow \text{Sm}$ la estructura cúbica es accesible para **Ln-Co**.

En cuanto a la estabilidad relativa del polimorfo hexagonal, la red es enteramente neutra, por lo que únicamente los enlaces de coordinación que la componen serán los responsables de su estabilidad. La formación preferencial de la fase hexagonal $[\text{Ln}_2\text{M}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ depende mayormente de la capacidad de los octaedros MO_6 de elongar las posiciones apicales de coordinación (ocupadas por moléculas de aguas) y por ende a su vez de contraer los enlaces ecuatoriales (ocupados por átomos de oxígeno provenientes de ligandos oda), ya que la interconexión de los bloques de construcción $[\text{Ln}(\text{oda})_3]^{3-}$ depende enteramente en los planos ecuatoriales de MO_6 . Cuanto más cortos sean los enlaces de dichos átomos de oxígeno puente, más fuerte serán los enlaces que sustentan toda la estructura. Paralelamente, en la estructura cúbica, las restricciones por simetría no permiten una distorsión tetragonal de los octaedros MO_6 en absoluto, por lo que, si el metal disminuye su energía por esta vía, la estructura cúbica lo impedirá. Estos hechos pueden ser bien ilustrados por los casos extremos de las familias de **Ln-M** con $\text{M} = \text{Cu}$ y Ca . En el primer caso, la fuerte distorsión tetragonal por efecto Jahn-Teller de los iones Cu(II) enfatiza la elongación en el eje z del octaedro (y la consecuente contracción del plano ecuatorial). Por ejemplo, la distancia Cu-O ecuatorial ($d_{\text{Cu-O}_e}$) es 1.954(4) Å, mientras que la longitud de los enlaces Cu-O apicales ($d_{\text{Cu-O}_a}$) es de 2.542(7) Å en $[\text{Nd}_2\text{Cu}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (cociente $R = \frac{d_{\text{Cu-O}_e}}{d_{\text{Cu-O}_a}} = 1.30$).³⁷ Esta marcada anisotropía que genera enlaces ecuatoriales sumamente cortos es observada para todos los MOFs de **Ln-Cu**, y lleva a la obtención en todos los casos de la fase hexagonal, incluso mediante distintos métodos de síntesis.³⁷⁻⁴³ En el otro extremo, la configuración de gas noble de los iones Ca(II) no favorece ninguna distorsión en absoluto, lo que lleva a que se obtenga el compuesto cúbico para toda la serie de **Ln-Ca**.^{29,30} En línea con las observaciones discutidas, los iones Ni(II) y Co(II) representan un caso intermedio. Las configuraciones de valencia $3d^7$ (de bajo espín) y $3d^8$ de los iones Co(II) y Ni(II) respectivamente dejan los niveles t_{2g} llenos, lo que ni favorece la distorsión Jahn-Teller de sus octaedros, ni ocasiona una pérdida de energía en caso de que la geometría en torno al metal fuerce la elongación tetragonal. En concordancia con ello, por ejemplo las distancias Ni-O ecuatoriales y axiales en $[\text{Nd}_2\text{Ni}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ son de 2.033(3) Å y 2.093(4) Å (R de 1.03) respectivamente y 2.460(4) Å y 2.542(6) Å (R de 1.03) en $[\text{Nd}_2\text{Co}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, mostrando un grado de distorsión relativamente bajo. Se observa un comportamiento similar para los iones divalentes de Zn o Cd , los cuales poseen configuraciones electrónicas $3d^{10}$ y $4d^{10}$. Por ende, es de esperar que para los iones Ni(II) , Co(II) , Zn(II)

o Cd(II), se observe una preferencia por uno u otro polimorfo dependiendo de la estabilidad relativa de las redes cúbica y hexagonal, que parece depender del tamaño del ion Ln(III).

Viendo la influencia de los tamaños, tanto del ion Ln(III) como M(II) en la estabilidad preferencial de uno u otro polimorfo, resulta interesante en este punto discutir más en detalle las variaciones en los parámetros de red en función de los distintos iones. En la Figura 4.6a se grafica el volumen de celda para todas las fases reportadas en función del tamaño del ion lantánido. La aparente mayor dependencia en el volumen de celda para los polimorfos cúbicos respecto a los hexagonales es únicamente debido a la presencia de mayor número de unidades fórmula por volumen de celda en el primero. En la Figura 4.6b se normaliza el volumen de celda por unidad fórmula y se observa una dependencia similar con el ion Ln(III) en ambos casos. También se puede apreciar en dicho gráfico que el volumen normalizado de las celdas cúbicas es para todos los M menor que el de las hexagonales. Además para ambos polimorfos, el volumen de la celda incrementa con el radio del ion Ln(III). En el caso del polimorfo cúbico, la relación es directa, considerando que el ion Ln(III) se sitúa en los vértices de la red. Para los polimorfos hexagonales, se observa algo interesante si se descompone la dependencia del volumen en la de cada dirección no equivalente. En la Figura 4.6c se muestra el largo del eje a o b en función del tamaño de Ln(III) y en la Figura 4.6d lo mismo con el eje c . Mientras que las distancias en el plano basal ab sí siguen la tendencia creciente esperada, el eje c se comprime en todos los casos a medida que crece el tamaño del ion Ln(III). La contracción aparentemente contraintuitiva del eje c se explica al comparar los casos extremos de **Yb-Ni** y **La-Ni**, en la Figura 4.6e donde se comparan ambas estructuras en la dirección $[110]$ a la misma escala. Vistas de este ángulo, las estructuras hexagonales se pueden pensar como un apilamiento de capas de octaedros MO_6 , alternadas con capas de poliedros LnO_9 . Si se aumenta el tamaño de dos capas de LnO_9 consecutivas (al aumentar el tamaño de Ln), la capa de MO_6 del medio será comprimida. La compresión a lo largo del eje c se puede medir a través del ángulo formado entre los metales Ni-Ln-Ni de capas sucesivas, marcado θ en la Figura 4.6e. El ángulo θ se contrae de 82.6° a 75.3° , ya que al aumentar el tamaño del ion Ln, éstos ejercen presión sobre las sucesivas capas que se comprimen en consecuencia. La distancia entre capas de metales, marcada como d en la Figura 4.6e, se acorta de 7.655 \AA a 6.952 \AA . Probablemente el acercamiento entre las cargas positivas de Ln^{3+} y M^{2+} en la dirección c a medida que aumenta el tamaño de Ln, contribuya a la desestabilización de la fase hexagonal para iones Ln grandes. Finalmente resta analizar la correlación entre el tamaño del ion M(II) y los parámetros de celda. En la Figura 4.6f se muestra el volumen de celda para ambos polimorfos en función del radio del ion M(II). No se observa correlación para el caso de los polimorfos hexagonales, probablemente debido a que otros factores, notablemente la capacidad de distorsión de los octaedros, tienen un rol primordial frente al mero aumento de tamaño. En el caso de las estructuras cúbicas, donde toda distorsión queda prohibida por simetría, sí se aprecia una correlación lineal entre el volumen de celda y el radio iónico de M. á

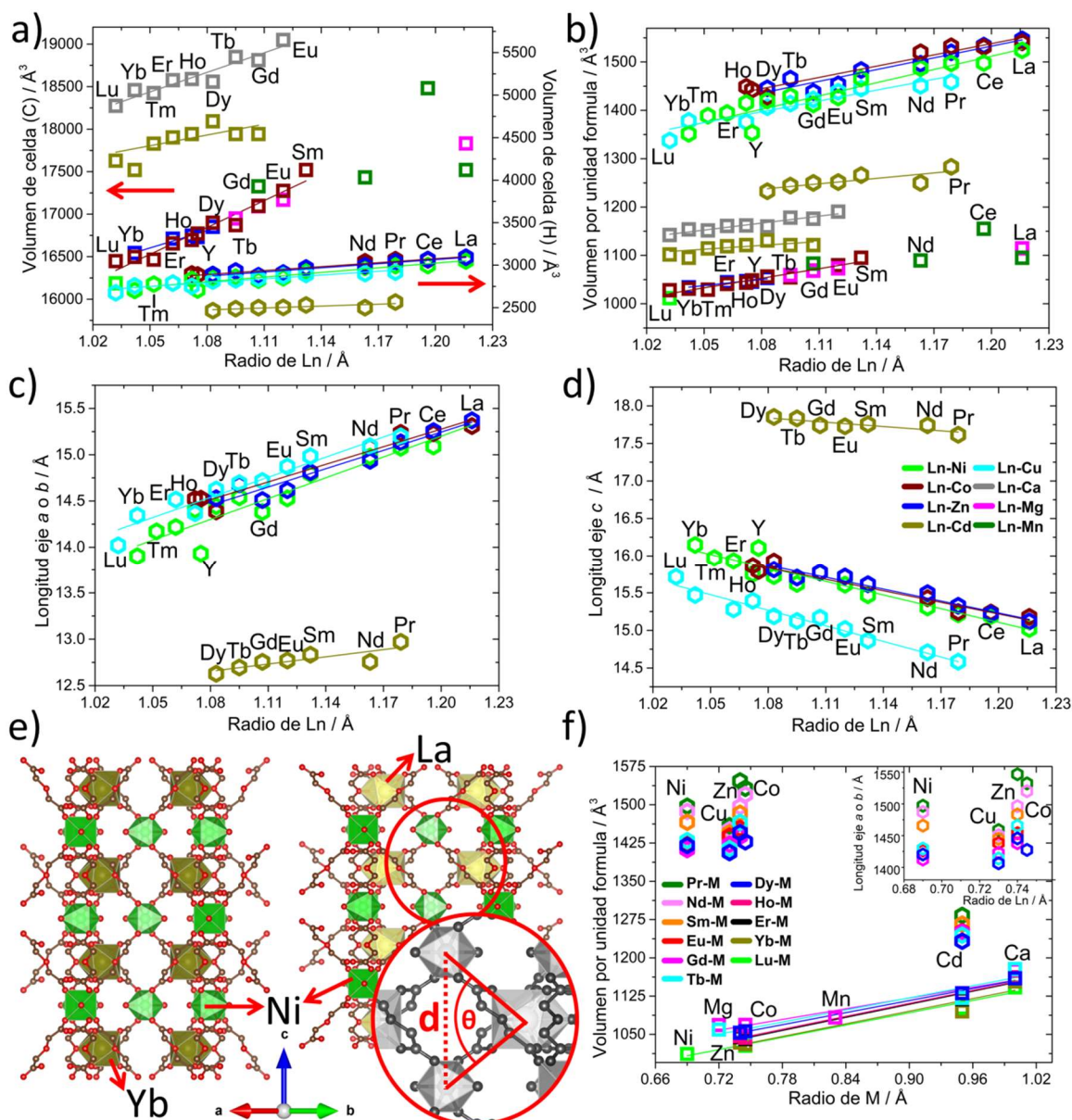


Figura 4.6. Relaciones estructurales en MOFs de la familia Ln-M-oda. Los compuestos cúbicos se señalan con un cuadrado y los hexagonales con un hexágono. a) Dependencia del volumen de celda con el radio del ion Ln. Los valores de volumen correspondiendo a las estructuras cúbicas se leen en el eje vertical izquierdo y los de las hexagonales en el eje vertical derecho. b) Dependencia del volumen de celda por unidad fórmula con el radio del ion Ln. c) Dependencia del largo del eje a o b con el radio del ion Ln en compuestos hexagonales. d) Dependencia del largo del eje c con el radio del ion Ln en compuestos hexagonales. e) Comparación entre las estructuras hexagonales de **Yb-Ni** y **La-Ni** vistas en la dirección [110]. En el inserto se definen los parámetros geométricos θ y d . f) Dependencia del volumen de celda por unidad fórmula con el radio del ion M. Las imágenes de la Figura 4.6 se muestran en tamaños aumentados en el Anexo II para mayor claridad.

IV.2.4: Modelo del factor de tolerancia

Desde un punto de vista de ingeniería de cristales, sería deseable poder definir un parámetro que permita predecir la preferencia entre las formas cúbica y hexagonal en la familia de MOFs Ln-M-oda. En general esta tarea ha mostrado ser más bien difícil para los MOFs debido a la gran variedad de estructuras y topologías posibles. Por consiguiente, solo se encuentran descripciones caso a caso, que carecen de capacidad predictiva.¹⁰⁰⁻¹⁰² Como se discutió anteriormente, para los polimorfos cúbicos de **Ln-M**, la estabilidad está marcada por la intensidad de las interacciones coulómbicas entre los hexaacuocaciones huéspedes y la red aniónica, complementada por la presencia de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua coordinadas y libres. Desde un punto de vista más general, la

densidad de empaquetamiento es lo que determina la estabilidad termodinámica. Dicha dependencia se asemeja a la de las perovskitas ABX_3 (siendo A y B cationes y X un anión). Dependiendo de los tamaños de A, B y X, la estructura cúbica clásica de las perovskitas se podrá formar o no. En 1920, Goldschmidt introdujo el parámetro geométrico α (Ecuación 4.1), denominado factor de tolerancia, para evaluar los desajustes causados por los distintos tamaños de los iones A, B y X.¹⁰³ En la Ecuación 4.1, r_i es el radio iónico de los iones en una perovskita ABX_3 , con $i = A, B$ y X, respectivamente. Las perovskitas pueden tolerar cierto grado de distorsión, generalmente manteniendo valores de α entre 0.8 - 1.0. Por fuera de dichos límites, se formará otro tipo de estructura.

$$\alpha = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

En un trabajo reciente, G. Kieslich y colaboradores extendieron el concepto de Goldschmidt para MOFs densos que presentan la misma fórmula general de las perovskitas y entonces se pueden tratar como análogos.¹⁰⁴ La extensión del modelo propuesto por Kieslich considera que ahora el anión X es en realidad el ligando del MOF. Por lo tanto, en vez de modelar X como una esfera de radio característico r_X , se describe el ligando como un cilindro de altura efectiva $h_{X,eff}$ y radio de base $r_{X,eff}$. Más aún, en el mismo trabajo, como se consideran cationes orgánicos para la posición A, se trata el problema de definir un radio efectivo ($r_{A,eff}$) para especies anisotrópicas. Tomando todo en cuenta, el nuevo factor de tolerancia queda descrito por la Ecuación 4.2:

$$\alpha = \frac{(r_{A,eff} + r_{X,eff})}{\sqrt{2}(r_B + 0.5h_{X,eff})} \quad \text{Ecuación 4.2}$$

Ahora extrapolamos el enfoque a nuestro sistema químico, que difiere de los considerados por Kieslich en el sentido que no mantienen una estequiometría tipo perovskita y que tres tipos de cationes están involucrados, además del ligando. La estequiometría general para los MOFs cúbicos de **Ln-M** es $M^1M_2^2Ln_2(oda)_6$, donde M^1 es el hexaacuocación en los huecos de la estructura y M^2 es el catión formando la red cúbica. Aun así, cuando se considera únicamente la unidad cúbica que contiene los contraiones M^1 (inserto de la Figura 4.7), el arreglo se asemeja al tratado para compuestos híbridos por Kieslich y por ende al de las perovskitas, con la excepción de que ahora dos tipos de cationes se sitúan en los vértices del cubo, entonces la Ecuación 4.2 se transforma en la Ecuación 4.3.

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}(r_{M_2,eff} + r_{L,eff})}{(r_{M_1} + r_{Ln} + h_{L,eff})} \quad \text{Ecuación 4.3}$$

Vale la pena mencionar que en la Ecuación 4.3, el ligando L no fue tomado como la totalidad del anión oxidiacetato, debido a que en su coordinación quelante solo deja al grupo carboxilato como puente entre Ln y M^2 . Como consecuencia, solo se considera el grupo COO^- para el modelo cilíndrico, como se muestra en el inserto de la Figura 4.7. Su radio y altura efectivos fueron determinados según el procedimiento de Kieslich¹⁰⁴ y el radio de la esfera de los hexaacuocaciones se estimó como la suma de las distancias M-OH₂ promedio (obtenidas de la base de datos CCDC)¹⁰⁵ sobre varias estructuras

similares sumado al radio atómico de Shannon del oxígeno.²³ En la Figura 4.7, se grafica el factor de tolerancia para las series de **Ln-M** que presentan ambas fases, en función del radio del ion Ln(III).

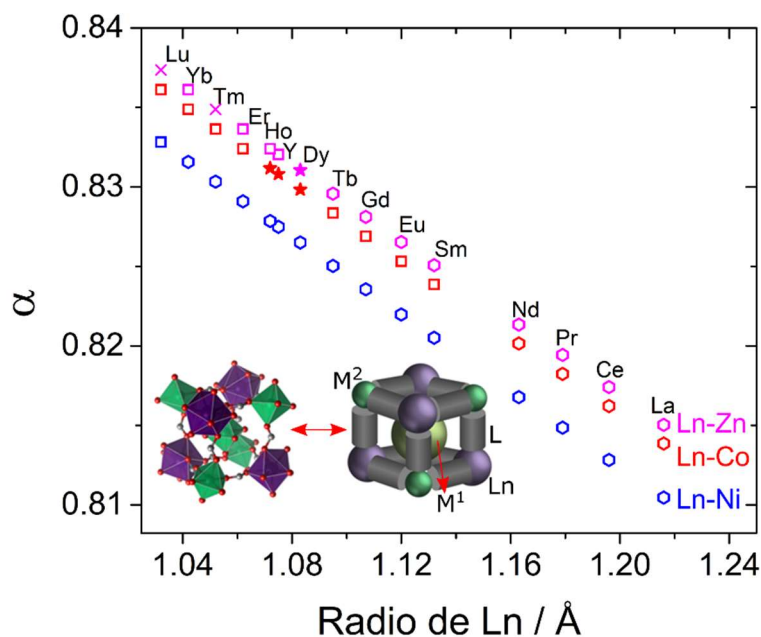


Figura 4.7. Factor de tolerancia (α) según definido en la Ecuación 3.4, en función del radio del ion Ln(III), para las series de MOFs **Ln-M**, con $M = \text{Cd, Zn, Co y Ni}$. Los puntos se señalan con cuadrados si la estructura experimental es cúbica, hexágonos si es hexagonal, estrellas si se observan ambos polimorfos y cruces si el MOF en cuestión no está reportado. Inserto: Modelo de esferas y cilindros considerado para la caja que contiene al hexaacuocación en la estructura cúbica.

La Figura 4.7 revela, según este razonamiento, la razón por la cual el polimorfismo cúbico-hexagonal en las series de MOFs **Ln-M** es siempre un aspecto latente a tener en cuenta durante la preparación. El factor de tolerancia de las tres series estudiadas en nuestro laboratorio que han mostrado polimorfismo ($M = \text{Zn, Co y Ni}$), se encuentra en el rango 0.81-0.84, típico límite inferior para perovskitas y MOFs densos.^{103,104} Por supuesto, no es trivial definir un límite de estabilidad preciso, pues la transición no solo queda determinada por la estabilidad de la fase cúbica, sino también por la de su polimorfo hexagonal, no contemplado en el modelo. Este último es más difícil de ser evaluado en términos geométricos sencillos. Además, algunas familias se ven claramente afectadas por el tipo de enlace impuesto por el ion M^{2+} . Ya se discutieron los casos de la familia de **Ln-Cu** y **Ln-Ca**, donde la fuerte distorsión tetragonal del primero y la estricta isotropía del segundo fuerzan en todos los casos las estructuras hexagonal y cúbica respectivamente. Este tipo de restricciones no pueden ser tomadas en cuenta por el modelo propuesto y se desviarían demasiado de las predicciones, así que quedan por fuera del alcance del mismo y por eso no son consideradas en la Figura 4.7.

Para las series de MOFs donde sí se observa un cambio de la fase preferencial, el modelo falla en predecir un límite claro de cuándo esto ocurre, sin embargo, sirve para dar una explicación aproximada de por qué se observa dicha transición. Una forma de evidenciar la veracidad del modelo empíricamente, es generando para un mismo sistema **Ln-M**, muestras con distinto grado de sustitución de uno u otro ion tal que permitan moverse verticalmente en el diagrama de la Figura 4.7 y obtener una u otra fase según corresponda a la variación de α . Se eligió como caso de estudio el sistema **Yb-M** con distintos grados de sustitución de Ni(II) y Co(II). La idea es que partiendo del sistema **Yb-Co** como referencia, donde únicamente la fase cúbica es observada, la sustitución por un ion con factor de tolerancia menor como el Ni(II), donde únicamente la fase hexagonal es obtenida, forzaría en cierto punto al catión Ni(II) a formar la fase cúbica en una determinada composición $\text{Yb}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}$.

Al sustituir el metal M(II), se tienen dos posibles posiciones para ser sustituidas: la posición del acuatón (M^1) y la posición en la red (M^2). Sustituir en una u otra posición tiene en realidad efectos contrarios en el factor de tolerancia. La dependencia del factor de tolerancia para la sustitución de Ni(II) por Co(II) se grafica en la Figura 4.8 para ambas posibilidades. Se observa en dicha figura que yendo de composiciones ricas en Co a composiciones ricas en Ni — $Ni/(Ni+Co) = 0 \rightarrow Ni/(Ni+Co) = 1$ —, el factor solo aumenta, es decir que favorece la formación de estructuras cúbicas, si se sustituye la posición M^2 . Si por el contrario, la posición M^1 es sustituida preferencialmente, el factor de tolerancia disminuiría hasta llegar a un mínimo cuando se llene dicha posición para luego aumentar hasta llegar a la composición pura de **Yb-Ni**. Si efectivamente se observa la formación de la fase cúbica en composiciones mixtas de **Yb-Ni_xCo_{3-x}**, el modelo del factor de tolerancia podría explicar rápidamente la posición que el catión sustituye en función de la composición en la que se observe la fase cúbica mixta.

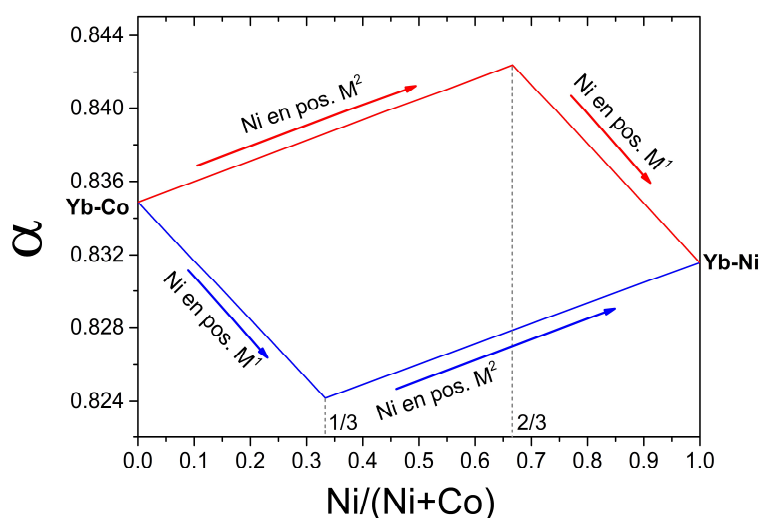


Figura 4.8. Factor de tolerancia en el sistema **Yb-Ni_xCo_{3-x}** en función del contenido de Ni para las posibilidades de sustitución preferencial en M^1 o M^2 .

Experimentalmente se sintetizaron por el mismo método hidrotermal, las fases **Yb-Ni_xCo_{3-x}** de composiciones nominales $Ni/(Ni+Co) = 0.167, 0.333, 0.500, 0.667$ y 0.833 , además del MOF **Yb-Co** ya previamente sintetizado. Las muestras producidas se analizaron posteriormente por SEM-EDX para confirmar la composición, los resultados se resumen en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Composiciones nominales y experimentales según SEM-EDX para cada muestra mixta de **Yb-Ni_xCo_{3-x}**

| Muestra | Ni/(Ni+Co) nominal | Ni/(Ni+Co) experimental |
|---|--------------------|-------------------------|
| Ni_{0.5}Co_{2.5} | 0.17 | 0.18 |
| NiCo₂ | 0.33 | 0.32 |
| Ni_{1.5}Co_{1.5} | 0.50 | 0.46 |
| Ni₂Co | 0.67 | 0.61 |
| Ni_{2.5}Co_{0.5} | 0.83 | 0.68 |

Se observa de la Tabla 4.2 que, si bien las composiciones más ricas en Co se corresponden adecuadamente con lo esperado, ya para la muestra de estequiometría **Yb-Ni_{2.5}Co_{0.5}**, la fase obtenida no logra reproducir la relación Ni a Co puesta en un principio. Esto se puede deber a que al llegar a las composiciones más ricas en Ni, el factor de tolerancia se vuelve lo suficientemente chico para que la formación de la fase hexagonal de **Yb-Ni** se comience a favorecer. Para confirmar esto, se midieron difractogramas de todas las muestras producidas, los resultados se resumen en la Figura 4.9a,

ampliada en la zona de 2θ : 11.3-22.5 en la Figura 4.9b. Para todas las muestras sintetizadas se obtiene como fase mayoritaria la estructura cúbica. Se observa efectivamente para la muestra **Yb-Ni_{2.5}Co_{0.5}**, la presencia de picos correspondientes a la fase hexagonal, marcados con un asterisco. Además, la posición de los picos aumenta sistemáticamente en ángulo para las composiciones más ricas en Ni. Esto quiere decir que la celda disminuye en tamaño a medida que aumenta el contenido de Ni en el MOF, lo que coincide con la tendencia esperada según los tamaños iónicos de Ni y Co. Para las composiciones más ricas en Co, se observa a su vez la presencia de una segunda fase, delatada por la presencia de hombros en cada pico principal (marcada con flechas en la Figura 4.9b), es decir que se trata de una fase isoestructural de parámetro de celda ligeramente mayor. Dicha segunda fase se puede corresponder con la presencia de una segunda composición más rica o bien pura en Co(II), cuya presencia es desfavorecida a medida que se reduce el exceso de Co(II). Solo se obtiene una fase pura para la muestra **Yb-Ni₂Co**, que coincide con ser la que presente un factor de tolerancia más elevado, esto puede indicar que efectivamente los iones se disuelven completamente en una única fase cúbica cuando esta está más favorecida.

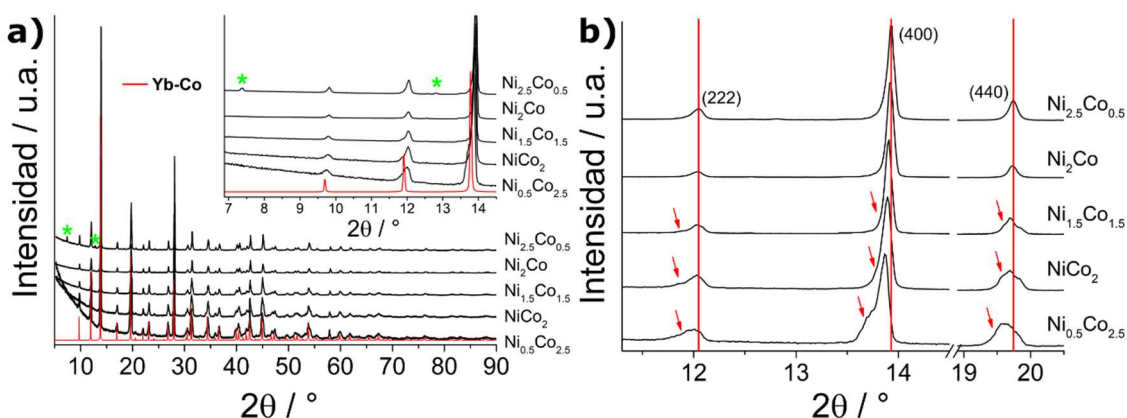


Figura 4.9. Difractogramas de las muestras de **Yb-Ni_xCo_{3-x}**. a) Difractogramas de todas las muestras obtenidas. En rojo se grafica el difractograma modelado de Yb-Co a partir de su estructura obtenida por la técnica de monocristales. Se marcan en verde los picos correspondientes a la fase hexagonal de **Yb-Ni** en la muestra de **Yb-Ni_{2.5}Co_{0.5}**. b) Aumento de los difractogramas de a) en la zona 2θ de 11.3-20.5. Se marcan con flechas rojas los hombros en las muestras ricas en Co, correspondientes a una segunda fase cúbica aún más rica o pura en Co. Las líneas verticales sirven de ayuda para evidenciar el corrimiento de los máximos de difracción a mayores ángulos a medida que se incrementa el contenido de Ni.

Lo más interesante a destacar es que la fase cúbica se forma con la presencia de Ni incluso para la menor sustitución de Co(II) ensayada de **Yb-Ni_{2.5}Co_{0.5}**. Como se precisó anteriormente, la fase cúbica solo se ve favorecida en esa composición si el ion Co(II) se sitúa en la posición de la red, para aumentar así el factor de tolerancia. De hecho, la composición que se intentó imponer fue de $Ni/(Ni+Co) = 0.833$, pero se observa un valor de 0.680, muy cercano a la relación en la cual se completa totalmente la posición de M en la red (0.667). Esto puede indicar que la sustitución se logra únicamente en la posición de la red y no así en el lugar del acuatión. A futuro se estudiará por otros métodos el entorno del ion Co y Ni en las muestras sustituidas para intentar determinar la posición en la que se sitúa cada uno preferentemente, lo que en último término informará sobre la veracidad del modelo de factor de tolerancia propuesto.

IV.3: Conclusiones parciales

Se sintetizaron y caracterizaron estructuralmente 26 MOFs nuevos de fórmula general $[Ln_2M_3(oda)_6(H_2O)_6] \cdot nH_2O$, con $M = Ni$ o Co . Los compuestos cristalizan en dos polimorfos distintos en función de los metales M y Ln, además del método de síntesis. Se caracterizó un compuesto de la serie

de **Ln-Ni** y 7 de la serie de **Ln-Co** que cristalizaron en una estructura cúbica de grupo espacial $Fd\bar{3}c$. La estructura es mejor descrita por la fórmula $\{[M(H_2O)_6]\{MLn(oda)_3\}_2\} \cdot 3H_2O$, debido a que se forma una red aniónica de $\{MLn(oda)_3\}_2$, donde la carga es compensada por acuocaciones contenido en los poros del material. Las restantes 18 estructuran mostraron un arreglo neutro hexagonal, que deja canales llenos de agua a lo largo del eje cristalográfico *c*. La formación de una u otra fase depende de la estabilidad relativa en cada caso. Para los compuestos cúbicos, la fuerza preponderante en la red es la atracción coulombica entre la red aniónica y los acuocaciones contenidos en el interior. A mayor distancia entre ambos, menor intensidad de la interacción y por ende menos estable será el polimorfo. Por otro lado, las estructuras hexagonales son completamente neutras. La estabilidad de la red recae enteramente en la fuerza de los enlaces coordinativos uniendo los átomos. Se observa que la energía de los enlaces en el plano ecuatorial del metal +2 es de gran relevancia en la estabilidad total. Aquellos iones metálicos que son capaces de distorsionarse tetragonalmente y por ende acortar los enlaces del plano ecuatorial, favorecen enormemente la formación de estructuras hexagonales. Los casos donde dicha distorsión solo es posible de forma moderada, como en $M = Ni, Co$ o Cd , tienden a exhibir la presencia de ambos polimorfos.^{26,33,34,36,39,46,47,49} Con el fin de condensar la información de las variables termodinámicas que juegan en la estabilidad relativa de los polimorfos, se propuso un modelo de factor de tolerancia, inspirado por el homónimo de Goldshmidt y Kieslich, empleados para perovskitas y MOFs densos respectivamente.^{103,104} Se toma en este caso una porción de la estructura cúbica, particularmente la caja que contiene los hexaacuocaciones y se modela cada ion como una esfera y la porción del ligando uniendo los iones, como un cilindro. El nuevo factor de tolerancia predice valores en el rango 0.81-0.85, lejos del valor ideal de la unidad, lo que parece indicar la relativa inestabilidad de la estructura cúbica y por qué el cambio de polimorfo es un asunto latente en la síntesis de este tipo de MOFs. Para evaluar la veracidad del modelo, se eligió un sistema donde solo existiera uno de los polimorfos y se forzó la existencia del otro según lo predicho por el modelo del factor de tolerancia. Con dicha premisa en mente, se estudió el sistema de **Yb-Ni_xCo_{3-x}**, para el cual solo la fase hexagonal es observada si $x = 3$ y solo el cúbico para $x = 0$. El modelo predice que la fase cúbica se puede formar a bajos grados de sustitución si el ion Co se sitúa en la posición de la red aniónica. Sin embargo, si el ion ocupa la posición del acuocación, la fase cúbica solo se puede formar para altos grados de sustitución en Co . Empíricamente se halla que la estructura cúbica puede ser forzada para el mínimo de sustitución ensayado de **Yb-Ni_{2.5}Co_{0.5}**, lo que corresponde a un contenido nominal de $Ni/(Ni+Co)$ de 0.833. Se encuentra además que, en dicha composición nominal, la composición real es de 0.680, es decir que no se logra introducir todo el Ni que se intentó. En dicha estequiometría la fase hexagonal de **Yb-Ni** aparece como producto secundario, explicando la deficiencia de Ni en la red cúbica. El valor de sustitución real de 0.680 se acerca mucho a la composición en la cual el 100% de las posiciones de la red aniónica están sustituidas, pudiendo indicar que esta es la única opción de sustitución de Ni por Co . En el futuro se estudiará si efectivamente éste es el caso. í

Capítulo V: Propiedades electroquímicas en $[\text{Ln}_2\text{M}_3(\text{oda})_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = Ni o Co)

Como se discutió en el Capítulo IV, los compuestos hexagonales de **Ln-M** muestran un confinamiento intrínseco de moléculas de agua capaces de interactuar químicamente mediante enlaces de baja energía con las paredes del poro que los aloja. Este hecho, combinado con la elevada capacidad de carga de agua que presentan y la baja solubilidad en agua, dotan a los MOFs expuestos de una potencial aplicación como conductores de protones. En el presente capítulo se expondrán desde un punto de vista computacional y experimental, las características de los poros, las moléculas de agua confinadas dentro de ellos y las propiedades electroquímicas de conducción protónica estudiadas sobre muestras policristalinas de MOFs hexagonales de **Ln-Ni** y sobre monocristales de **Pr-Co**. Como la serie de **Ln-Ni** exhibe el polimorfo hexagonal para casi todos los iones Ln, se discutirá más profundamente estos casos, haciendo mención a la serie de **Ln-Co** cuando sea pertinente.

V.1: Potencial interés como conductores protónicos

V.1.1: Una mirada a fondo a los canales

En miras a la posterior caracterización de los compuestos hexagonales obtenidos, resulta de vital importancia el estudio de la estabilidad y las propiedades de alojamiento de las moléculas de agua en los poros de la estructura, ya que serán éstas las responsables en último término de las propiedades de conducción protónica. La red estructural de estos compuestos sirve de contenedores robustos de agua, en forma de canales unidimensionales orientados a lo largo de la dirección [001]. En principio, los huecos parecen seguir la geometría del cristal, en un arreglo hexagonal, pero calculando la superficie de contacto mediante el software *Mercury*,¹⁰⁶ se revela una sección transversal más bien circular, como se ilustra en la Figura 5.1a, lo que sustentará la posterior elección de una geometría cilíndrica como modelo de poro.

Se espera que las moléculas de agua de cristalización en los poros presenten un comportamiento muy diferente al del agua corriente. Varias interacciones de baja energía con las paredes del canal son posibles, considerando que tres tipos diferentes de átomos de oxígeno (etérico, carboxílico y de moléculas de agua coordinadas) se encuentran en posiciones con exposición directa al agua alojada. Además, el tamaño subnanométrico de los poros tiene como consecuencia directa que, en condiciones ambientales, 6 moléculas de agua por fórmula, es decir, aproximadamente la mitad del contenido total del canal, están confinadas en una primera capa en contacto directo con las paredes de los huecos. Esto se observa en los resultados de la difracción de rayos X de monocristal, donde los átomos de O2W son claramente visibles en el mapa de densidad electrónica experimental para todos los **Ln-Ni**, **Ln-Co** y otros compuestos hexagonales de **Ln-M**. A pesar de su libertad de flujo, el O2W se encuentra sistemáticamente en la posición (x,y,1/2) con $x \sim y \sim 0,75 - 0,79$, revelando así una adsorción preferencial en este sitio. Aunque los átomos de hidrógeno unidos al O2W no pueden ser resueltos por difracción de rayos X, el entorno de la molécula de agua indica la posible presencia de interacciones de baja energía con tres átomos de oxígeno vecinos (O2, O2' y O1W como se muestra en la Figura 5.1b). Se puede entonces formular la hipótesis de que el átomo de H faltante se encontraría aproximadamente equidistante al O2, O2' y O1W para formar un enlace H de cuatro centros. Las distancias O2-O2W y O1W-O2W están en todos los casos en el rango 3.1-3.5 Å, de acuerdo con los cuatro enlaces H centrales previamente reportados.¹⁰⁷ Por ejemplo, el refinamiento de la estructura

de la difracción de neutrones de la estructura de la sacarosa reveló distancias O-O tan largas como 3.4 Å en una geometría de interacción muy similar.¹⁰⁸ El resto de las moléculas de agua de cristalización no dejan una señal distintiva en la densidad electrónica extraída de los datos de difracción de rayos X, lo que indica una mayor movilidad debido a las interacciones más débiles y sin restricciones geométricas con la primera capa de moléculas.

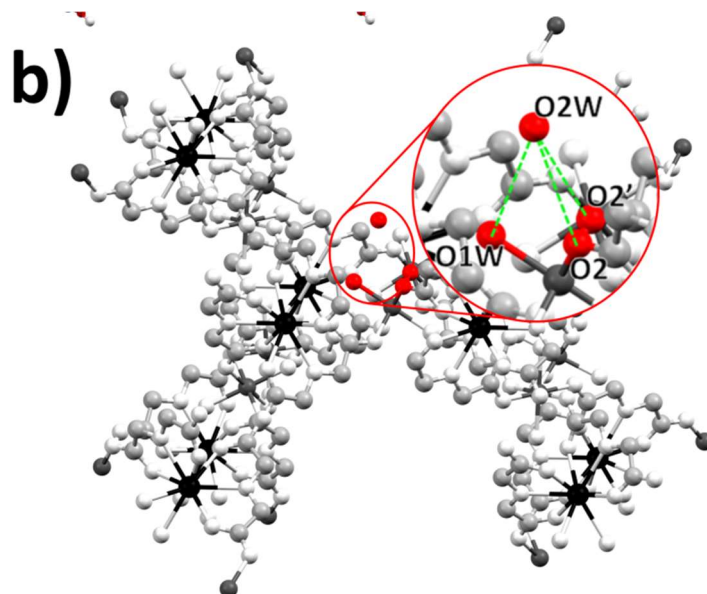


Figura 5.1. Superficie de contacto en MOF de **Tm-Ni**, donde se aprecia la geometría cilíndrica del poro.

El tamaño de los canales depende del radio del ion Ln que forme la estructura, como se ha observado para compuestos similares.¹⁰⁹ El diámetro de los canales varía a lo largo de la serie **Ln-Ni** desde 9.18 Å para **La-Ni**, hasta 7.55 Å para **Tm-Ni**. En la Tabla 5.1 se resumen los resultados experimentales obtenidos mediante termogravimetría así como las características de porosidad para todos los compuestos hexagonales de **Ln-Ni** y **Ln-Co**, las cuales fueron estudiadas mediante cálculos efectuados en el software *PLATON*.¹¹⁰

V.1.2: Termogravimetría

Se efectuaron análisis termogravimétricos en todos los compuestos hexagonales preparados de la serie **Ln-Ni** y **Ln-Co**, en los que se confirma un gran número de moléculas de agua de cristalización por unidad fórmula contenidas en el interior de los canales (ver Figura 5.2). En la Tabla 5.1 se resumen los datos cuantitativos extraídos de los termogramas. En **Ln-Ni**, el contenido de moléculas de agua determinado experimentalmente varía de 14 a 11 por unidad fórmula a medida que el diámetro del canal disminuye de La a Tm. Se espera que el confinamiento de las moléculas de agua en la primera capa aumente de La a Tm a medida que disminuya el diámetro del canal. Por lo tanto, se esperaría una mayor ionización y un cierto grado de conductividad de los protones a través de esa capa y debería aumentar de La a Tm. En la serie de **Ln-Co** se observa un comportamiento similar aunque la relación del diámetro de poro con la carga de agua no se cumple tan estrictamente, como se muestra en la Figura 5.2b.

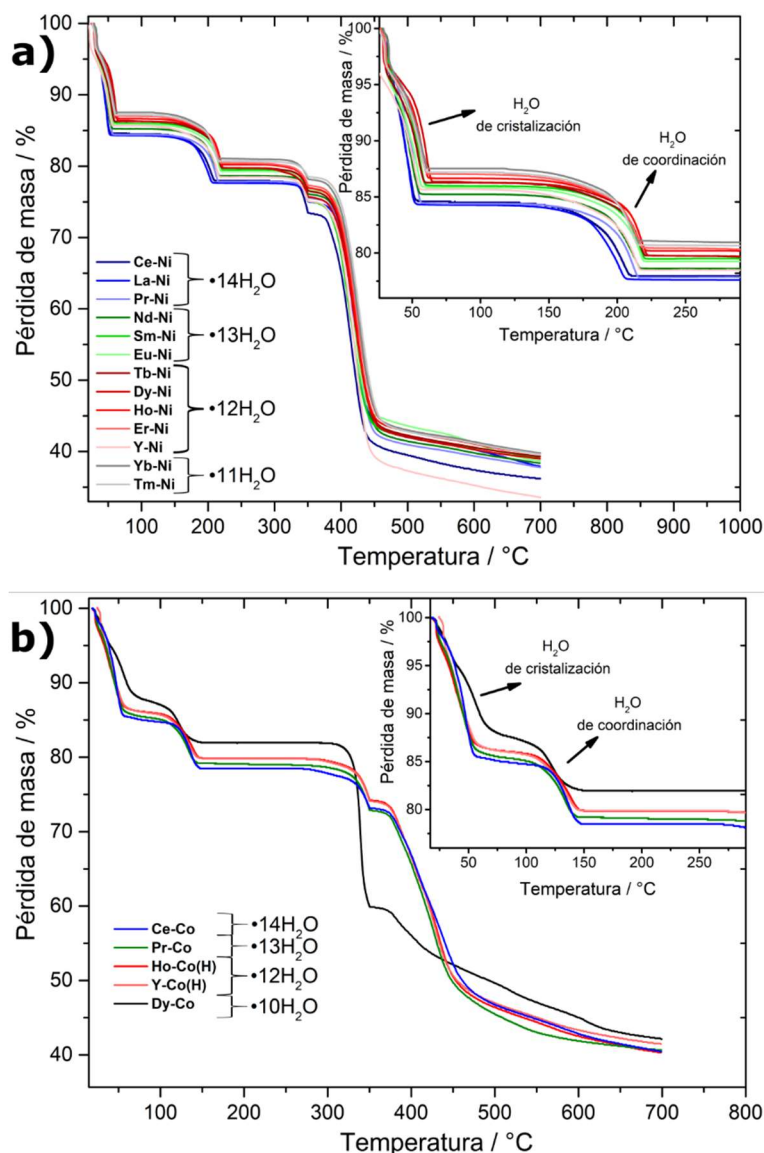


Figura 5.2. Termogramas de la serie de MOFs hexagonales de **Ln-Ni** (a) y **Ln-Co** (b).

Las moléculas de agua de cristalización se pierden fácilmente a temperaturas relativamente bajas (entre temperatura ambiente y 65 °C en las condiciones del análisis térmico), sugiriendo una elevada labilidad para dichas moléculas. Todos los compuestos muestran una buena estabilidad térmica, el compuesto en sí no se descompone hasta *ca.* 350 °C en ambas series, temperatura a la cual ya todas las moléculas de agua (incluyendo las coordinadas) se han perdido. Resulta interesante notar que el contenido inicial de agua se recupera rápidamente si la muestra se enfría luego de ser calentada, incluso en condiciones de muy baja humedad relativa a temperatura ambiente —por ejemplo en

Tabla 5.1. Resultados de contenidos de agua obtenidos para **Ln-Ni** en este trabajo. ^aNúmero de moléculas de agua de cristalización por unidad fórmula obtenido experimentalmente a partir de análisis termogravimétrico. ^bRadio iónico de Shannon del ion Ln(III) correspondiente para un número de coordinación 9.²³ ^cContenido porcentual de moléculas de agua de cristalización determinados a partir de análisis termogravimétrico. ^dContenido porcentual de moléculas de agua de cristalización calculado a partir de la fórmula propuesta. ^eNúmero de moléculas de agua de coordinación obtenido a partir de análisis termogravimétrico y difracción de rayos X de monocristales. ^fContenido porcentual de moléculas de agua de coordinación determinado a partir de análisis termogravimétrico. ^gContenido porcentual de moléculas de agua de coordinación calculado a partir de la fórmula propuesta.

| M | Ln | Moléculas de agua de cristalización | | | | | Moléculas de agua de coordinación | | |
|---|----|---------------------------------------|--------------|----------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| | | N° H ₂ O exp. ^a | Radio iónico | Diámetro de poro (Å) | % H ₂ O exp. ^c | % H ₂ O calc. ^d | N° H ₂ O exp. ^e | % H ₂ O exp. ^f | % H ₂ O calc. ^g |
| | | | | | | | | | |

| | | | (Å) ^b | | | | | | |
|----|----|-------|------------------|------|------|------|-----|-----|-----|
| Ni | La | 14 | 1.216 | 9.18 | 15.7 | 15.7 | 6 | 6.7 | 6.7 |
| | Ce | 14 | 1.196 | 8.71 | 15.0 | 15.7 | 6 | 6.6 | 6.7 |
| | Pr | 14 | 1.179 | 9.14 | 15.6 | 15.6 | 6 | 6.6 | 6.7 |
| | Nd | 13 | 1.163 | 9.01 | 14.6 | 14.6 | 6 | 6.6 | 6.8 |
| | Sm | 13 | 1.132 | 8.74 | 14.6 | 14.5 | 6 | 6.6 | 6.7 |
| | Eu | 13 | 1.120 | 7.85 | 14.2 | 14.5 | 6 | 6.6 | 6.7 |
| | Tb | 12 | 1.095 | 8.52 | 13.8 | 13.4 | 6 | 6.5 | 6.7 |
| | Dy | 12 | 1.083 | 8.41 | 13.8 | 13.4 | 6 | 6.5 | 6.7 |
| | Y | 12 | 1.075 | 7.35 | 14.3 | 14.7 | 6 | 7.2 | 7.3 |
| | Ho | 12 | 1.072 | 8.41 | 13.4 | 13.3 | 6 | 6.4 | 6.7 |
| | Er | 12 | 1.062 | 8.14 | 13.0 | 13.3 | 6 | 6.5 | 6.6 |
| | Tm | 11 | 1.052 | 7.55 | 12.8 | 12.3 | 6 | 6.5 | 6.7 |
| Yb | 11 | 1.042 | 7.98 | 12.5 | 12.2 | 6 | 6.5 | 6.7 | |
| Co | Ce | 14 | 1.196 | 9.13 | 15.1 | 15.7 | 6 | 6.4 | 6.7 |
| | Pr | 13 | 1.179 | 9.32 | 14.8 | 14.7 | 6 | 6.1 | 6.8 |
| | Dy | 10 | 1.083 | 8.09 | 12.8 | 11.4 | 6 | 6.2 | 6.8 |
| | Y | 12 | 1.075 | 8.33 | 14.0 | 13.3 | 6 | 6.1 | 6.7 |
| | Ho | 12 | 1.072 | 8.35 | 14.0 | 14.7 | 6 | 6.2 | 7.3 |

cuestión de minutos bajo un flujo de nitrógeno de alta pureza conteniendo menos de 3 ppm de agua—.

V.1.3: Cálculos computacionales

Con motivo de dilucidar la potencial viabilidad de la conducción protónica de las moléculas de agua de cristalización, se efectuaron cálculos computacionales para la red de **Tm-Ni**, la cual presenta el menor diámetro de poro de la serie. Primeramente, se optimizó geoméricamente la estructura de **Tm-Ni** libre de aguas de cristalización en el interior, fijando los parámetros de celda a los empíricos. En esta situación, se confirmaron los estados de oxidación formales de Tm y Ni en +2.5 y +2.0 respectivamente, como se esperaba a partir de la metodología DFT+U utilizada. En esta situación, el tensor de estrés de Voigt presenta valores de $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = -25$ kBar, $\sigma_{zz} = -20$ kBar y elementos no diagonales iguales a cero, o sea: $\sigma_{xy} = \sigma_{xz} = \sigma_{yz} = 0$ kBar. Este resultado demuestra que la estructura permite la presencia de moléculas de agua en el interior, con motivo de reducir y compensar el estrés neto negativo. Con el objetivo de evaluar la habilidad del sistema de admitir moléculas de agua en su interior, se procedió a estudiar sistemáticamente la inclusión de moléculas de agua de una a la vez, evaluando el tensor de estrés en cada paso. Según los resultados, el sistema modelo permite hasta 36 moléculas de agua por celda unidad (*i.e.* 18 por unidad fórmula), llegando finalmente a todas las componentes del tensor de estrés nulas: $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} \approx 0$ kBar. Se estimó la energía de absorción con la expresión siguiente:

$$E_{\text{abs}}(\text{eV}) = E_{\text{Tm-Ni}}(\text{eV}) - n E_{\text{H}_2\text{O}}(\text{eV}) \quad \text{Ecuación 5.1}$$

donde E_{abs} corresponde a la energía total de **Tm-Ni**, incluyendo n moléculas de agua en su interior, $E_{\text{Tm-Ni}}$ es la energía total de la red sin las moléculas de agua de cristalización y $E_{\text{H}_2\text{O}}$ es la energía total de una molécula de agua aislada. De acuerdo a los resultados resumidos en la Tabla 5.2, la absorción es un proceso sumamente favorable termodinámicamente, dados el tamaño y las características

químicas del interior de las paredes del poro (sumamente hidrofílicas como se discutió en el capítulo anterior). Estas conclusiones están en línea con los resultados de termogravimetría ya discutidos.

Tabla 5.2. Energía de absorción calculada en función del número de moléculas de agua incluidas en los canales de **Tm-Ni**.

| n | $E_{\text{absorción}}$ (eV) |
|----|-----------------------------|
| 0 | 0.0 |
| 9 | -10.2 |
| 18 | -12.3 |
| 27 | -15.4 |
| 36 | -16.9 |

Por medio de modelado computacional, se logró racionalizar la movilidad de las especies H_3O^+ . Se llevó a cabo un análisis de dinámica molecular *ab-initio* (AIMD) en **Tm-Ni**; los resultados quedan ilustrados en la Figura 5.3. Las moléculas de agua de cristalización muestran una elevada movilidad a lo largo de los canales. En particular, las movilidades más elevadas, estimadas mediante la media cuadrática de las líneas de trayectoria, corresponden a las moléculas de agua que comparten enlaces de hidrógeno, ver Figuras 5.3b y 5.3c. Resulta interesante notar la elevada densidad de líneas de trayectoria en las proximidades de la pared del poro, revelando el rol de la interacción química con la pared para formar las especies H_3O^+ necesarias para el proceso de conducción. Particularmente, las moléculas de agua de coordinación parecen jugar un rol crucial, probablemente actuando como donores de H^+ , como se ha observado en sistemas similares.¹¹¹ Cuando se observa una molécula de agua aislada, la movilidad de los átomos de H es baja y limitada a los átomos de oxígeno próximos. Es necesario entonces establecer interacciones intermoleculares próximas con el fin de obtener una mejor movilidad y por ende una mejor conductividad protónica.

Se estudió preliminarmente la conductividad protónica de compuestos seleccionados de la serie **Ln-Ni** y para las diferentes muestras ensayadas, **Tm-Ni** muestra la mejor performance. Esto se condice con la mejora de la conductividad en las moléculas de agua más confinadas, demostradas según las simulaciones AIMD al cambiar el ion Ln por uno más grande como Sm. El aumento del confinamiento favorece la interacción de las moléculas de agua de cristalización con la superficie del poro, lo que es necesario en la producción de los iones móviles H_3O^+ .

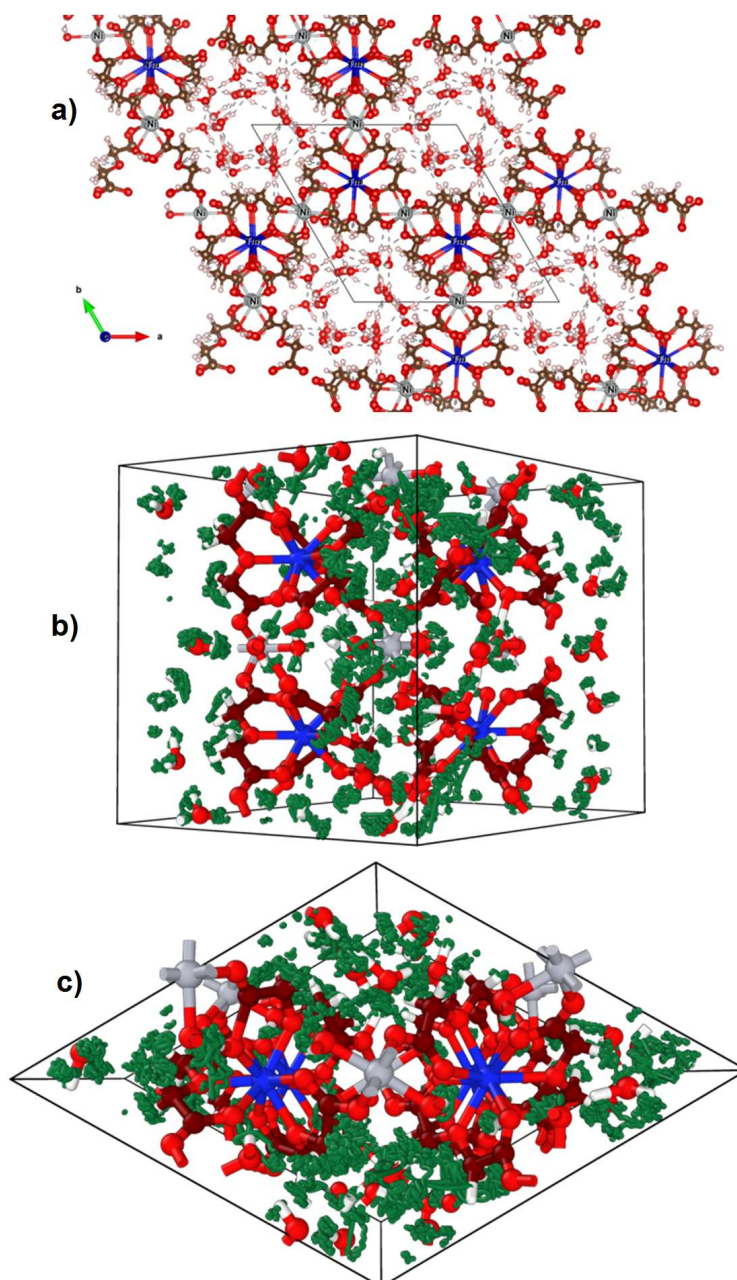


Figura 5.3. a) Estructura final optimizada para **Tm-Ni** con $n=36$ moléculas de agua por celda unidad en los canales. b), c) trayectorias de los átomos de hidrógeno (en verde) durante las simulaciones de AIMD para dos proyecciones cristalográficas distintas.

V.1.4: Estabilidad térmica y química de los compuestos hexagonales de Ln-Ni

Las moléculas de agua de cristalización se pueden insertar o remover fácilmente variando no sólo la temperatura sino también la humedad relativa a la cual se exponen los materiales. Por ejemplo, se expuso una muestra policristalina de **Sm-Ni** en un desecador de sílica durante una noche y se observó que el contenido de agua desciende de 13 a 10 moléculas por unidad fórmula, pudiendo recuperar la totalidad del contenido de agua original si se deja la muestra expuesta al aire a temperatura ambiente; se observa un comportamiento similar para todos los compuestos de **Ln-Ni**. Por otro lado, el número de moléculas de aguas de cristalización aumenta si se incrementa la humedad relativa del ambiente donde se conserva el MOF. Entonces, para predecir el comportamiento de las moléculas de agua de cristalización durante las medidas de espectroscopía de impedancia de corriente alterna (descritas en

la sección siguiente), se expuso una pastilla compactada de **Tm-Ni** a una humedad relativa de 100 % a temperatura ambiente durante 5 horas, que es el tiempo necesario para obtener medidas de conductividad constantes y por ende de llegar a una situación de equilibrio. El análisis termogravimétrico de esta pastilla muestra que el contenido de agua en **Tm-Ni** aumenta de 11 a 14 moléculas de agua por unidad fórmula. Es interesante comparar a su vez este resultado con el máximo número de moléculas de agua estimados a partir del espacio libre en la estructura cristalina y tomando la densidad del agua en *bulk* como límite. El número máximo estimado para **Tm-Ni** es de 13.3, indicando que, en condiciones de humedad, las moléculas de agua se comprimen a un valor de densidad mayor al que corresponde al agua líquida en condiciones estándares, para entrar en el interior de los canales del MOF. No se puede descartar sin embargo la posibilidad de que la celda se expanda sutilmente para alojar más agua. No fue posible realizar medidas de difracción en condiciones de 100% de humedad relativa para comprobarlo, pero los cálculos computacionales expuestos en la Sección V.1.3 sugieren que más bien la primera opción es la más probable.

Otro aspecto importante para el funcionamiento del material como conductor de protones es la estabilidad química del compuesto en las condiciones de medida. Los MOFs pueden ser susceptibles a la pérdida de cristalinidad si se los expone a una combinación de condiciones fisicoquímicas severas como la elevada humedad y temperatura. Se efectuó un examen de estabilidad aún más severo que las condiciones de medida de impedancia, para lo que se sometió el material a reflujo en agua ($T = 100$ °C) por una semana. No se observó diferencia apreciable entre los difractogramas de polvo de las muestras estudiadas; en la Figura 5.4 se muestra el comportamiento de **Sm-Ni** a modo de ejemplo.

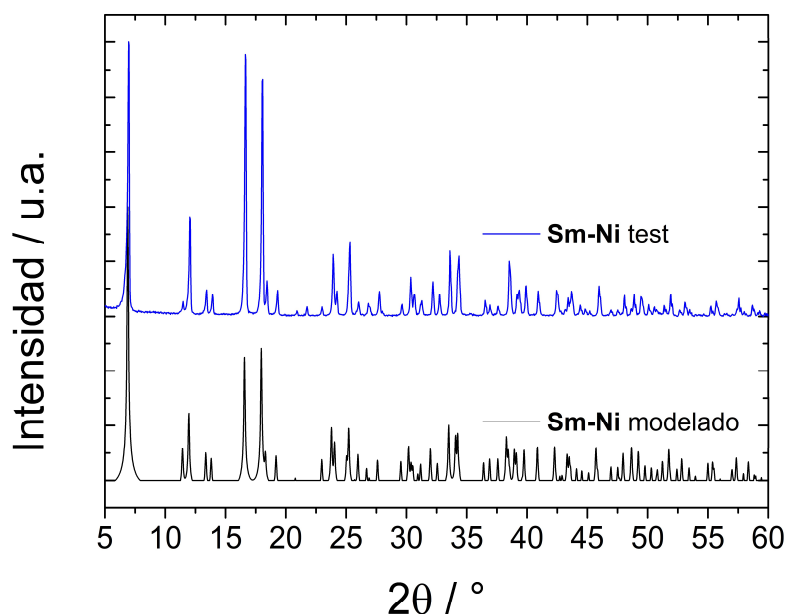
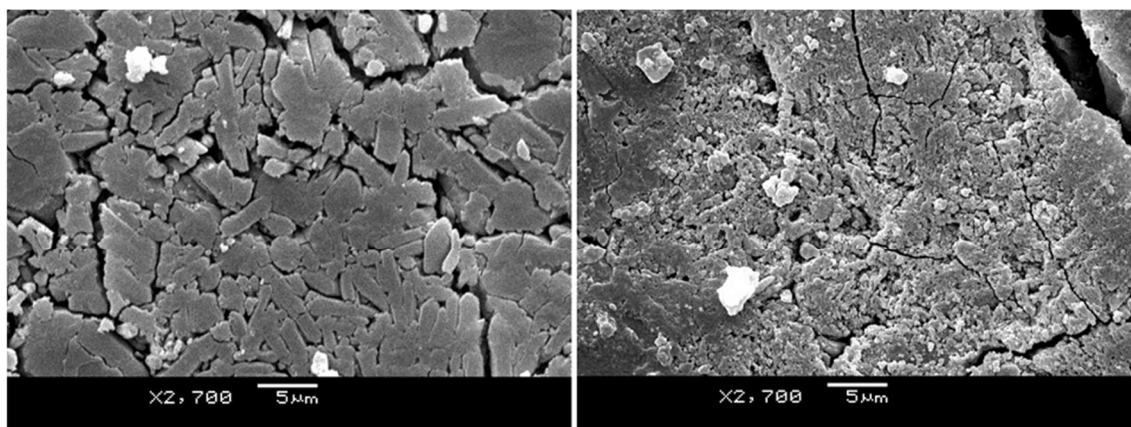


Figura 5.4. Difractograma de polvo de una muestra de **Sm-Ni** a la cual se le practicó el test de estabilidad en reflujo de agua descrito, se incluye el patrón simulado a partir de la estructura cristalina.

La absorción y movilidad del agua en los canales puede erosionar el material durante las medidas de conductividad. Este hecho se verifica comparando las imágenes de microscopía electrónica de barrido obtenidas para las pastillas de **Tm-Ni** antes y después de exponerse a una humedad relativa de 100%, en la Figura 5.5 se muestra un ejemplo. Vale la pena mencionar que, a pesar de la erosión, la fase cristalina de **Tm-Ni** es completamente preservada, como se muestra en los difractogramas de la Figura 5.6, con una muestra utilizada para su caracterización electroquímica.



Pastilla prensada

Pastilla expuesta a 100 % de humedad

Figura 5.5. Microscopía electrónica de barrido mostrando la erosión en pastillas de **Tm-Ni** ocasionada por las condiciones de medida de impedancia.

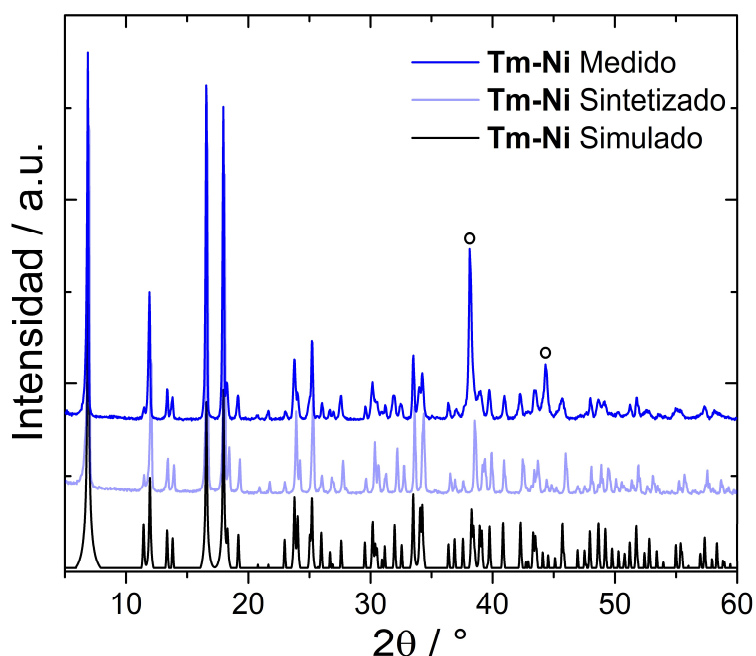


Figura 5.6. Difractogramas de polvo de **Tm-Ni** sintetizado y luego de medir su conductividad, se incluye el patrón simulado a partir de la estructura cristalina. En círculos se marca los picos de difracción de plata metálica (Ag) proveniente de los electrodos.

V.2: Caracterizaciones electroquímicas

V.2.1: Arreglo experimental

Se desarrolló un arreglo experimental casero para poder mantener la temperatura y la humedad constantes durante las medidas de impedancia; se muestra una fotografía del mismo en la Figura 5.7. Se empleó un matraz Erlenmeyer de 2 L de capacidad, donde se vertió aproximadamente 200 mL de agua destilada con el fin de controlar la humedad de la atmósfera. Las conexiones eléctricas se introdujeron dentro del matraz y a través de un tapón bihoradado de forma de que se conecten con la pastilla a medir dentro del matraz, pero a una altura suficiente como para no entrar en contacto con el fondo de agua. Se introdujo un termómetro de mercurio a través del segundo agujero del tapón para controlar la temperatura a la altura exacta en que se encuentra la pastilla de medida. Se introdujo también un agitador magnético en el matraz para que se alcance equilibrio con mayor rapidez. El

matraz con todos los elementos descritos se colocó encima de una plancha calefactora y se dejó alcanzar el equilibrio durante varias horas para cada temperatura medida, el alcance del equilibrio se evaluó realizando medidas de impedancia hasta que la misma se mantuviera estable, lo que ocurrió en un tiempo no menor a 5 horas. Por otro lado, para realizar medidas en función de la humedad a 25 °C, se registró la humedad en función del tiempo una vez cerrado el sistema, de lo cual se obtuvo una curva típica de saturación, como se muestra en la Figura 5.8a. Para el ajuste de los datos se transformó el tiempo a escala logarítmica y se realizó un ajuste lineal de los puntos medidos a fin de poder interpolar la humedad relativa a cierto tiempo de medida (Figura 5.8b). Entonces, realizando medidas a distintos tiempos se obtuvo la conductividad en función de la humedad que se muestran más adelante.

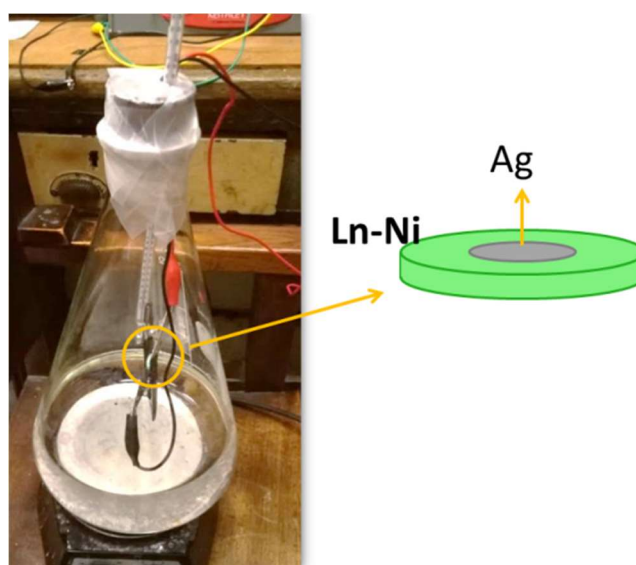


Figura 5.7. Arreglo experimental empleado para efectuar las medidas de impedancia en condiciones de humedad y temperatura controladas.

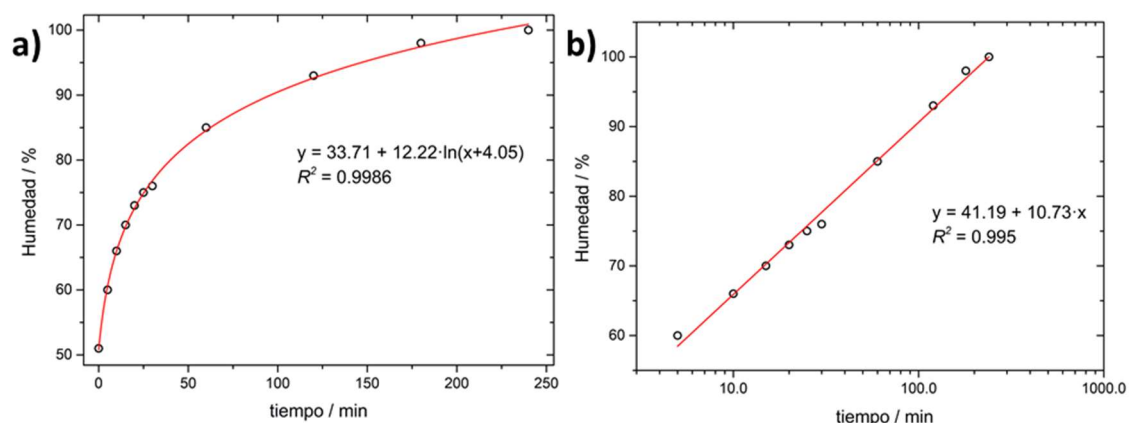


Figura 5.8. a) Curva de saturación de la humedad en el sistema preparado en función del tiempo. b) Misma curva que en a) pero en escala logarítmica de tiempo, el ajuste lineal fue utilizado como curva de calibración de humedad contra tiempo.

V.2.2: Medidas de conductividad en polvos policristalinos de Ln-Ni

La respuesta de **Tm-Ni** mostró ser similar en comparación a otros compuestos de la familia dentro de las fluctuaciones características de la medida en sí. Particularmente, se evaluaron los compuestos de **Sm-Ni** y **Eu-Ni**, observándose conductividades ligeramente menores a **Tm-Ni**, por lo que únicamente éste último caso será discutido. Se estudió la respuesta de las pastillas a un estímulo de voltaje sinusoidal en función de la frecuencia aplicada, la humedad relativa y la temperatura del ambiente.

Para todas las medidas realizadas, el gráfico de Nyquist, representado en la Figura 5.9 para las medidas contra la temperatura, presenta un único arco, lo que es consistente con que un único proceso dominante está sucediendo, probablemente la conducción interfacial pues la resistencia entre fronteras de grano presenta característicamente mayor resistencia a la conducción a través del material. La contribución adicional capacitiva a frecuencias bajas, asociada a la interfase material-electrodo, no se muestra en el gráfico y no fue incluida en el modelo ajustado. El tipo de respuesta observado se ajustó con un circuito equivalente del tipo R_e - R_b CPE, esquematizado en el inserto de la Figura 5.9, donde R_e , R_b y CPE representan la resistencia de los contactos eléctricos, la resistencia del *bulk* del material y un elemento de fase constante, respectivamente. Es importante remarcar que los valores de R_e obtenidos fueron en todos casos bajos (< 1.0 ohm), mientras que los valores de resistencia R_b , atribuidos al transporte iónico, decrecen desde 3.56×10^5 a 152.2 ohm con el aumento de la temperatura (en condiciones de saturación de humedad relativa), lo que se traduce en un máximo de conductividad (σ) de $2.43 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ a 70°C y 100% de humedad, valor que supera la conductividad de MOFs similares con canales monodimensionales, como se muestra a modo de comparación en la Tabla 5.3. Cabe recordar que la conductividad asociada se define como:

$$\sigma = \frac{d}{R_b A} \quad \text{Ecuación 5.2}$$

siendo A y d el área de los electrodos y el espesor de la pastilla respectivamente.

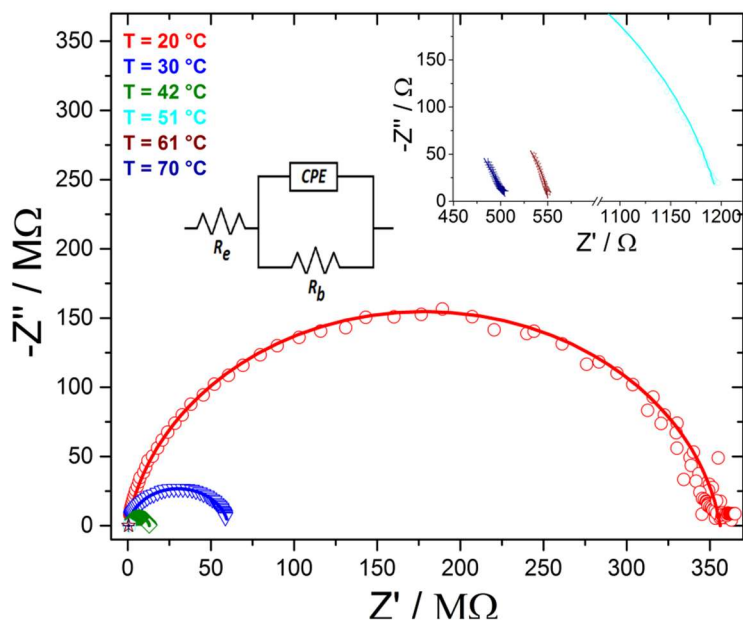


Figura 5.9. Gráficos de Nyquist para las pastillas de **Tm-Ni** a diferentes temperaturas y 100% de humedad relativa. Inserto 1: Circuito equivalente utilizado para el ajuste. Inserto 2: Imagen a mayor escala para las medidas de mayor temperatura.

El análisis de la dependencia de la conductividad con la temperatura en condiciones de 100% de humedad relativa muestra un aumento continuo en la conductividad a medida que se incrementa la temperatura, lo que concuerda con un comportamiento tipo Arrhenius, cuyo modelo es empleado en la Figura 5.10. Por ejemplo, **Tm-Ni** incrementa su conductividad alcanzando un máximo de $2.43 \times 10^{-3} \text{ S-cm}^{-1}$ a 70°C y 100% de humedad relativa. Por encima de los 70°C , la medida de conductividad se vuelve inestable, probablemente debido a la pérdida de moléculas de agua de cristalización que se da

al aumentar la temperatura. De hecho, a 65 °C se pierde la totalidad del agua de cristalización según los termogramas realizados en atmosfera de nitrógeno que se discutieron en la Sección V.1.2 y es esperable un corrimiento hacia mayores temperaturas en condiciones de elevada humedad atmosférica. Este comportamiento ya se ha observado en casos similares como en el complejo $(\text{H}_3\text{O})[\text{Cu}_2(\text{dsoa})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$, con $\text{dsoa} = \text{ácido } 2,2'\text{-disulfonato-4,4'oxydibenzoico}$.¹¹¹

El incremento de la conductividad (σ [Scm^{-1}]) con la temperatura queda explicado en base a la relación de Arrhenius, expresada en la Ecuación 5.3, donde n representa el número de portadores de carga, e la carga en el ion móvil, D_0 es una constante relacionada con el mecanismo de conductividad iónica, k representa la constante de Boltzmann, T la temperatura, ΔS_m es la variación de entropía asociada al movimiento y E_a la energía de activación del transporte iónico.¹¹

$$\sigma = \frac{ne^2D_0\exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right)}{kT} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \rightarrow \sigma = \frac{\sigma_0}{kT} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad \text{Ecuación 5.3}$$

La expresión de la derecha simplifica la ecuación de Arrhenius estándar, acoplando varias constantes en una única: σ_0 o conductividad de referencia. La linealización de esta última expresión resulta en una recta de $\ln(\sigma T)$ vs. T^{-1} , de la cual se puede extraer la energía de activación a partir de la pendiente. El gráfico de Arrhenius de **Tm-Ni** queda representado en la Figura 5.10. La disminución de la resistencia del material (o aumento de la conductividad), sigue este tipo de comportamiento, según el ajuste lineal mostrado en la Figura 5.10, cuya veracidad queda establecida por un coeficiente de determinación (R^2) de 0.98, similar a otros ajustes de Arrhenius en medidas de impedancia de materiales similares.¹¹²

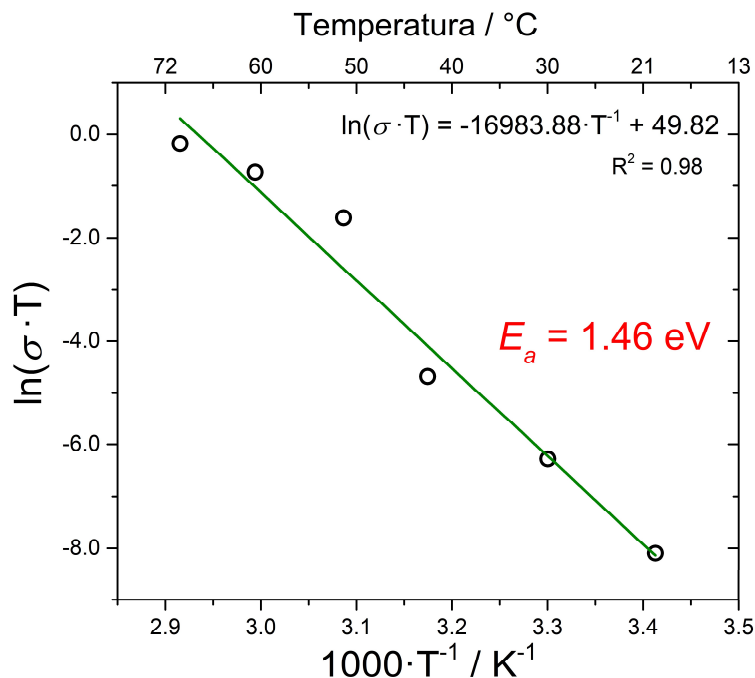


Figura 5.10. Relación de Arrhenius para las medidas experimentales de conductividad en **Tm-Ni**.

La linealización permite no solo confirmar el comportamiento tipo Arrhenius, sino determinar la energía de activación del proceso a partir de la pendiente de la recta, la cual resultó ser de 1.46 eV. El criterio general dicta que las energías de activación menores a 0.4 eV se corresponden con un mecanismo de conducción tipo Grotthuss o de "salto de protones", donde el transporte de carga se da

a partir de la sucesiva protonación y deprotonación de las moléculas de agua cuando los protones “saltan” de una molécula de agua a la otra, mediados por los enlaces de hidrógeno que se forman. En contraste, los procesos con mayores energías de activación determinan mecanismos vehiculares, con un transporte por medio de auto-difusión de las especies protónicas (H_3O^+ o H^+), es decir que el transporte de carga ocurre a la par de un transporte de masa, lo que se refleja en la elevada energía de activación necesaria.⁷ Aun así, las energías de activación ≥ 1.0 eV son más bien raras para los MOFs conductores, algunos ejemplos se incluyen en la Tabla 5.3. Dichas energías de activación tan elevadas se atribuyen a la presencia de canales 1D hidrofílicos cargados con un continuo de moléculas de agua. Algunos ejemplos previos que exhiben energías de activación similares son: 1.02 eV en $\{\text{H}[\text{Cu}(\text{Hbpd})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{PM}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($M = \text{Mo}$ o W , bpd = ácido 2,2'-bipiridil-3,3'-dicarboxílico, $n = 7.5-8$)¹¹³ y 1.04 eV en $(\text{H}_3\text{O})[\text{Cu}_2(\text{dsoa})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ (dsoa = ácido 2,2'-disulfonato-4,4'-oxidibenzoico).¹¹¹ Ambos ejemplos describen superficies internas de poro similares a las de **Tm-Ni**, en particular en cuanto a la presencia de grupos electrón-atrayentes (carboxílicos o sulfónicos) enfrentando a las moléculas de agua de cristalización en los canales. Además, en los casos mencionados la superficie de los canales también contiene moléculas de agua coordinadas que son intrínsecamente más ácidas que las de cristalización presente en los canales, contribuyendo aún más a la producción de cargas y eventualmente a la conducción. Por otro lado, el caso particular de $[\text{Na}_3(\text{bts})](\text{Tz})_{0.6}$, un MOF a base de 1,3,5-benzenotrisulfonato (bts) que presenta poros 1D, se le atribuye su elevada energía de activación de 1.87 eV a la inclusión de moléculas de 1*H*-1,2,4-triazol (Tz) como huésped portador de carga para aumentar la conductividad. El mismo compuesto conteniendo únicamente agua como huésped muestra bajos valores de conductividad (10^{-6} – 10^{-5} Scm^{-1}).¹²

A temperatura constante, la conductividad del material muestra el incremento usual a medida que aumenta el porcentaje de humedad relativa, según la Figura 5.11; este resultado se asocia probablemente a la presencia de un número mayor de moléculas de agua por unidad fórmula en los canales como se discutió anteriormente.¹¹⁴

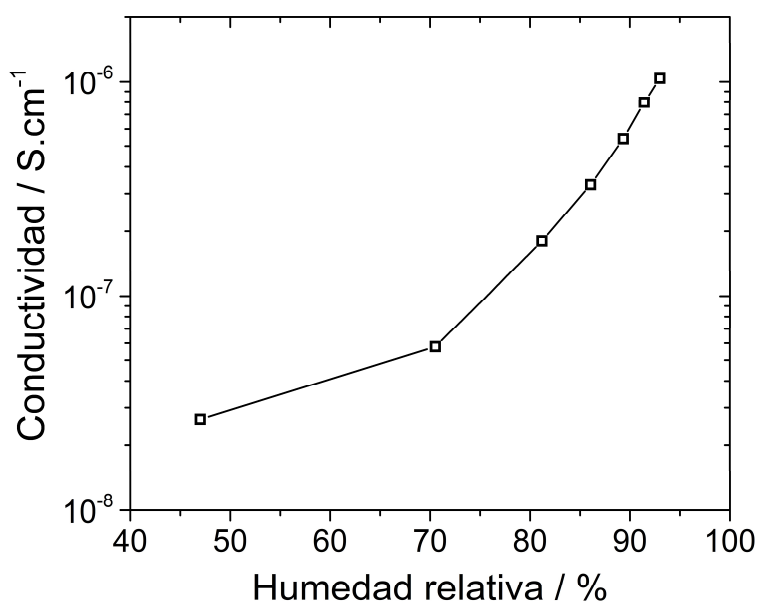


Figura 5.11. Dependencia de la conductividad en **Tm-Ni** con la humedad relativa a una temperatura constante de 20 °C.

Tabla 5.3. Datos previos de conductividad protónica en MOFs que presentan valores similares a los que se reportan en este trabajo

| Material | Transporte de carga | Mecanismo | σ (mS·cm ⁻¹) | E_a (eV) | Condiciones | Ref. |
|---|--|-----------|---------------------------------|------------|-------------------------|--------------|
| Tm-Ni | Moléculas de agua móviles confinadas en canales 1D (7.55 Å) que interactúan con átomos de oxígeno de la pared | Vehicular | 2.43 | 1.46 | 100% HR, 70 °C | Este trabajo |
| (NH ₄) ₂ (H ₂ adp)[Zn ₂ (ox) ₃]:3H ₂ O, (H ₂ adp = ácido adípico; ox = oxalato) | Red formada a partir de enlaces de hidrógeno en canales 1D, favorecida por moléculas huésped de ácido adípico en el interior de los canales | Vehicular | 8.0 | 0.63 | 98% HR, 25 °C | 115 |
| (H ₃ O)[Cu ₂ (dsoa)(OH)(H ₂ O)]·9.5H ₂ O (dsoa = ácido 2,2'-disulfonato-4,4'-oxidibenzoico) | Moléculas de agua móviles en canales 1D (9.7×9.7 Å), alineadas hacia átomos de oxígeno o grupos sulfonato | Vehicular | 1.9 | 1.04 | 98% HR, 85 °C | 111 |
| {H[Cu(HbpdC)(H ₂ O) ₂] ₂ [PW ₁₂ O ₄₀]}·nH ₂ O } _n n = 7,5-8 (bpdC = ácido 2,2'-bipiridil-3,3'-dicarboxílico) | Moléculas de agua móviles en canales 1D (8.26×10.94×11.30 Å) alineadas hacia átomos de oxígeno de polioxotungstos | Vehicular | 1.56 | 1.02 | 98% HR, 100 °C | 113 |
| {H[Cu(HbpdC)(H ₂ O) ₂] ₂ [PMo ₁₂ O ₄₀]}·nH ₂ O } _n n = 7,5-8 (bpdC = ácido 2,2'-bipiridil-3,3'-dicarboxílico) | Moléculas de agua móviles en canales 1D (8.26×10.94×11.30 Å) alineadas hacia átomos de oxígeno de polioxomolibdatos | Vehicular | 1.25 | 1.02 | 98% HR, 100 °C | |
| [Na ₃ (bts)](Tz) _{0.6} (bts = 1,3,5-benceno trisulfonato; Tz = 1H-1,2,4-triazol) | Moléculas de 1,2,4-triazol en canales 1D (5.65-5.91 Å) formando una red a partir de enlaces de hidrógeno con grupos sulfonato | Vehicular | 0.5 | 1.87 | H ₂ , 150 °C | 12 |
| [(C ₄₄ H ₄₈ N ₆ O ₉ Cu ₂ l ₂) _n] | Moléculas de dietilamina en canales tetragonales 1D (9.16-9.24 Å) | Vehicular | 2.41 | 0.6 | 95% HR, 55 °C | 116 |
| {[Dy ₂ (L) ₃ (H ₂ O) ₂] _n ·2n(CH ₃ OH)·2nH ₂ O} | Cadena 1D de enlace de hidrógeno entre moléculas de metanol y agua de cristalización y moléculas de agua de coordinación entre las láminas de un polímero de coordinación bidimensional. | Vehicular | 1.1 | 0.84 | 95% HR, 80 °C | 117 |
| [Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (asp) ₆] _n ·nH ₂ O (asp = aspartato) | Red formada a partir de enlaces de hidrógeno en estructura 3D que portan probablemente grupos amonio de iones aspartato y cloruro localizados en los canales | Grotthuss | 11 | 0.22 | 95% HR, 90 °C | 118 |
| [La(H ₅ DTMP)]·7H ₂ O (dtmp = hexametilendiamin-N,N,N,N-tetrakis metilfosfonato) | Red formada a partir de enlaces de hidrógeno en canales 1D (6.67 Å×12.50 Å) | Grotthuss | 8.0 | 0.25 | 98% HR, 24 °C | 119 |
| [Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (H ₂ bttc) ₆] _n ·nH ₂ O (bttc = 1,2,4,5-bencenotetracarboxilato) | Red formada a partir de enlaces de hidrógeno conteniendo restos ácidos protonados en las cajas de la estructura | Grotthuss | 2.3 | 0.17 | 95% HR, 90 °C | 120 |
| [Fe(ox)(H ₂ O) ₂] (ox = oxalato) | Red monodimensional de enlaces de hidrógeno en polímero de coordinación 1D | Grotthuss | 1.3 | 0.37 | 98% HR, 25 °C | 13 |
| [Gd ₃ (H _{0.75} O ₃ PCHOHCOO) ₄ ·xH ₂ O | Red formada a partir de enlaces de hidrógeno en canales 1D (11.07 Å×14.77 Å) | Grotthuss | 0.32 | 0.23 | 98% HR, 21 °C | 121 |
| Zn[(HO ₃ PCH ₂) ₂ N(H)-CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ N(H)(CH ₂ PO ₃ H) ₂ (H ₂ O) ₂] ₂ ·2H ₂ O | Red formada a partir de enlaces de hidrógeno en canales 1D (11.44×12.73 Å) | Grotthuss | 0.139 | 0.25 | 98% HR, 41 °C | 122 |
| [Ca ₂ (BTC)(H ₂ O)·H ₂ O] (btc = 1,3,5-benceno tricarboxilato) | Red formada a partir de enlaces de hidrógeno en canales 1D (5.95×8.01 Å) | Grotthuss | 0.12 | 0.18 | 98% HR, 25 °C | 123 |
| [Zn(L)(Cl)](H ₂ O) ₂ (L = N-(4-piridimetil)-L-valina) | Red formada a partir de enlaces de hidrógeno en canales 1D (14.52 Å) | Grotthuss | 0.0445 | 0.34 | 98% HR, 26 °C | 124 |

V.2.3: Medidas de conductividad en monocristales de Pr-Co

Todas las medidas de **Ln-M** mencionadas hasta ahora se efectuaron sobre pastillas de polvos policristalinos, las cuales resultan sumamente prácticas para caracterizar el desempeño del material, pero fallan en brindar información sobre la anisotropía en la conducción, esperable según el tipo de transporte propuesto. La manera de dilucidar si efectivamente la corriente atraviesa el MOF a través de los poros monodimensionales paralelos al eje *c* es efectuar la medida de impedancia en un monocristal de forma paralela y perpendicular a dicho eje. Si bien para la familia de **Ln-Ni** no se lograron obtener cristales de tamaño suficiente para poderles colocar contactos eléctricos, el compuesto isoestructural de **Pr-Co** sí se obtiene en forma de cristales sub-milimétricos de elevada calidad, posibilitando así su manipulación. Se empleó entonces este MOF como modelo para ilustrar la anisotropía en las estructuras hexagonales de **Ln-M**.

En la Figura 5.12a y 5.12b respectivamente se muestran fotografías ópticas de los monocristales de **Pr-Co** utilizados. El hábito cristalino característico de estos compuestos en forma de prisma de base hexagonal evidencia la orientación del eje cristalográfico *c*, en torno al cual la estructura presenta una simetría de rotación de orden 6. Se dispusieron contactos eléctricos a lo largo de la dirección más larga del cristal en el caso de la Figura 5.12a, y perpendicular a ésta en el caso de la Figura 5.12b, sondando así la conductividad paralela ($\sigma_{//}$) y perpendicular (σ_{\perp}) a *c*, respectivamente. En las Figuras 5.12c (medida paralela a *c*) y 5.12d (medida perpendicular a *c*) se muestran los correspondientes diagramas de Nyquist obtenidos, junto con los valores de conductividad medidos a 18°C y 100 % de humedad relativa. La diferencia de dos órdenes de magnitud entre las dos geometrías de medida demuestra efectivamente la conducción a lo largo de los poros monodimensionales, similarmente al caso reportado por Kim., *et. al.* por ejemplo, donde la anisotropía en la conducción en Cucurbit[6]uril, muestra una variación de $2.4 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $7.1 \times 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.¹²⁵

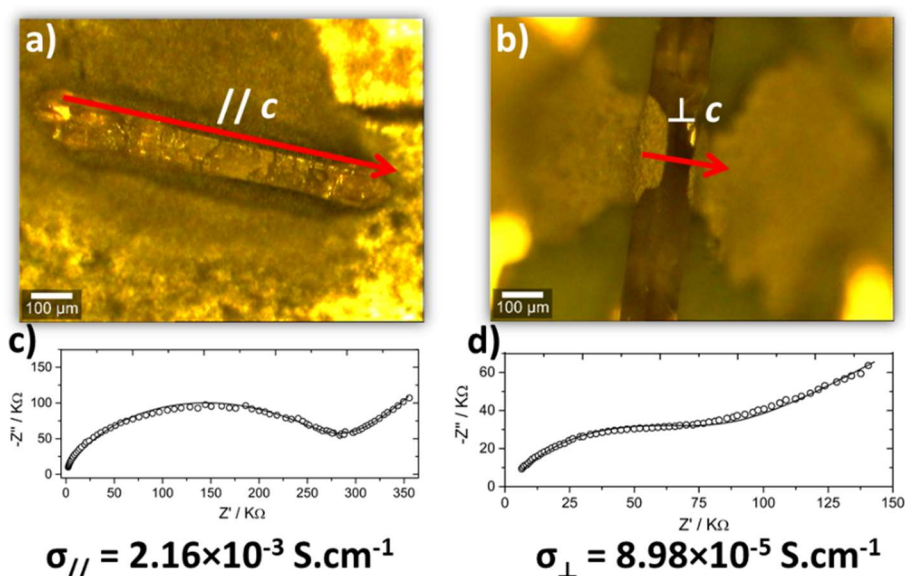


Figura 5.12. a) Fotografía del cristal de **Pr-Co** empleado para la medida de conductividad en configuración paralela. b) Fotografía del cristal de **Pr-Co** empleado para la medida de conductividad en configuración perpendicular. c) Diagrama de Nyquist obtenido y ajuste del circuito equivalente correspondiente para la medida a temperatura ambiente y 100% de humedad relativa de **Pr-Co** en configuración paralela. d) Diagrama de Nyquist obtenido y ajuste del circuito equivalente correspondiente para la medida a temperatura ambiente y 100% de humedad relativa de **Pr-Co** en configuración perpendicular.

Cabe resaltar que los espectros de impedancia se debieron ajustar con un circuito equivalente más complejo al empleado para **Ln-Ni**, el que se ilustra en la Figura 5.13. Las principales diferencias con el modelo anterior radican en que la componente de los electrodos cambió de ser una resistencia a un elemento de fase constante, para considerar la contribución capacitiva en la interfase material/electrodo, no despreciable para esta medida. Por otro lado, se agrega un elemento de Warburg en serie con la resistencia del material, para explicar la observación de procesos difusivos. Por tratarse de una medida de conductividad en monocristal, los procesos observados corresponden ya no a la conducción a través de la interfase entre granos, sino únicamente a la conducción a lo largo del cristal. Consecuentemente, el elemento de Warburg concuerda con el mecanismo vehicular propuesto, según el cual el transporte de carga se acompaña del transporte de masa de las especies H_3O^+ . A su vez, el mecanismo vehicular se verificó en **Pr-Co** mediante la variación de la temperatura hasta 43 °C en configuración paralela (Figura 5.14); debido a que temperaturas mayores resultaron en inestabilidad en la medida. Se observan perfiles de Nyquist similares para todas las temperaturas ensayadas. El gráfico de Arrhenius correspondiente se muestra en la Figura 5.15, constatando una energía de activación de 1.78 eV, correspondiente al rango de mecanismo vehicular. Se obtiene a 43 °C un máximo de conductividad de $7.99 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, valor sumamente elevado para MOFs conductores, aunque más comunes cuando se trata de monocristales ya que no hay barreras de borde de grano.¹²⁵

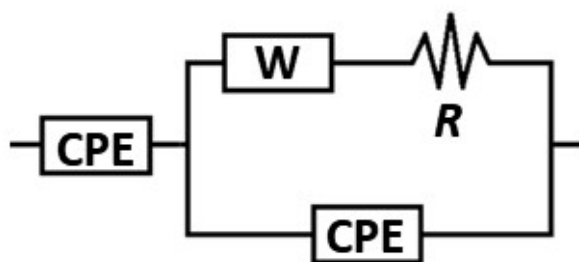


Figura 5.13. Circuito equivalente empleado para ajustar las medidas de conductividad en monocristales de **Pr-Co**.

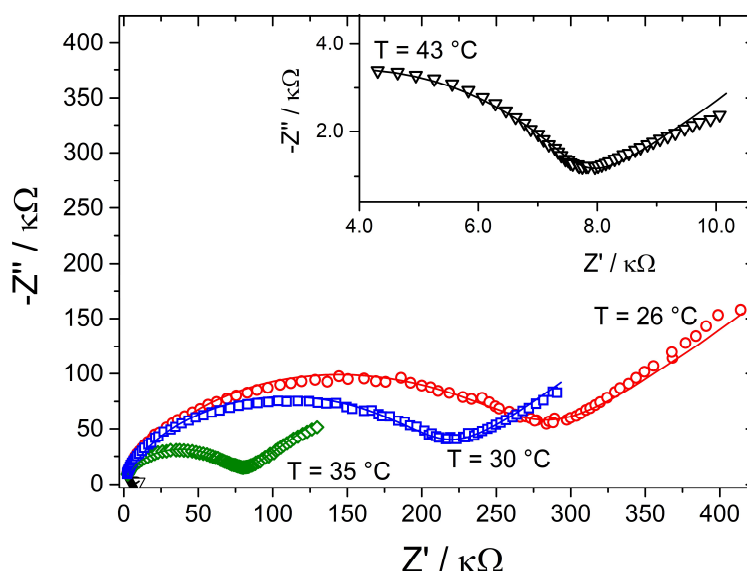


Figura 5.14. Gráficos de Nyquist para monocristales de **Pr-Co** en configuración paralela, a diferentes temperaturas y 100% de humedad relativa. En el inserto se muestra en mayor escala la medida realizada a 43 °C.

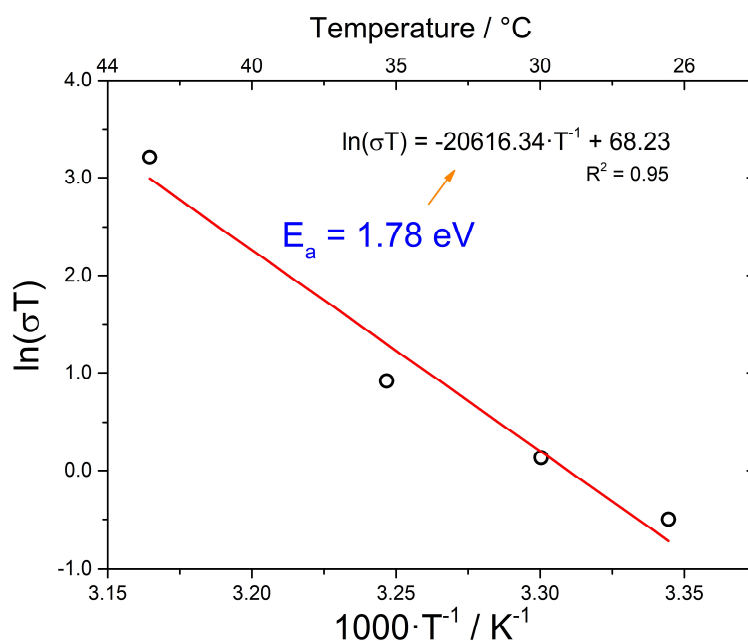


Figura 5.15. Relación de Arrhenius para las medidas experimentales de conductividad en **Pr-Co** en configuración paralela.

V.3: Conclusiones parciales

Las nuevas series de MOFs hexagonales sintetizadas mostraron ser capaces de transportar protones bajo la aplicación de un campo eléctrico gracias a la presencia de canales unidimensionales cargados de moléculas de agua que interactúan con las paredes de los canales del compuesto. Los cálculos computacionales mostraron la habilidad de captar de forma termodinámicamente favorable hasta 18 moléculas de agua por unidad fórmula en los canales del MOF, las cuales se apilan mayoritariamente contra la pared de los poros a causa de las interacciones que presentan con los átomos de oxígeno disponibles, provenientes tanto de los grupos carboxilato del ligando oda como de las moléculas de agua coordinadas al metal divalente. Estudios de dinámica molecular predijeron una elevada capacidad de conducción protónica y un mecanismo vehicular que fue luego confirmado experimentalmente. Se desarrolló un arreglo experimental casero que permitió mantener las condiciones de humedad y temperatura controladas. Se estudió en profundidad el caso de **Tm-Ni** en forma de pastillas compactadas a partir de polvo policristalino del material. La medida de impedancia muestra un único arco de impedancia en el diagrama de Nyquist, correspondiente a la conductividad a través de las fronteras de borde de grano. El ajuste de un circuito equivalente del tipo R_e-R_bCPE permitió determinar un valor de conductividad que asciende hasta $2.43 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ para disminuir a temperaturas mayores, debido probablemente a la deshidratación del material, en acuerdo con lo esperado para los estudios térmicos realizados. El proceso de conducción se caracterizó por tener una energía de activación de 1.46 eV , característica de un tipo de transporte vehicular. Se confirmó el mismo tipo de transporte en muestras monocristalinas de **Pr-Co**. Dicha muestra fue empleada para estudiar la anisotropía de la conducción en la muestra, demostrándose que la carga circula mayoritariamente en la dirección de los canales unidimensionales debido a la diferencia de dos órdenes de magnitud medidos a temperatura ambiente y 100% de humedad relativa para la conductividad paralela y perpendicular ($\sigma_{//} = 2.16 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$, $\sigma_{\perp} = 8.98 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$).

Capítulo VI: Preparación y propiedades ópticas en $[\text{Ln}_2\text{Zn}_3(\text{oda})_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Previo al inicio de este trabajo de tesis, se reportó la serie de MOFs **Ln-M** conteniendo iones Zn(II) en el lugar de M. Los compuestos obtenidos fueron caracterizados tanto en sus propiedades ópticas como estructurales.⁹⁹ Se encontró en ese momento que los materiales **Eu-Zn**, **Tb-Zn** y **Dy-Zn(H)** cristalizan en el polimorfo hexagonal y exhiben luminiscencia en el rojo-anaranjado, verde y azul respectivamente. *A priori*, una correcta combinación de estos tres iones (y por ende de estos colores base) en un mismo compuesto podría llevar a la obtención de un emisor de luz blanca. Existen en la literatura numerosos ejemplos de MOFs emisores de luz blanca, los que se obtienen únicamente tras un largo proceso de prueba y error hasta obtener la composición adecuada de los iones necesarios.^{14,15,126–128} Dicho enfoque resulta trabajoso y consume excesivos recursos, especialmente para los casos que necesitan sustituciones de 3 o más iones ya que las posibles combinaciones aumentan exponencialmente. En este trabajo, hemos utilizado la serie de MOFs **Ln-Zn** como modelo para proponer un método directo y aplicable a otros sistemas (con condiciones estructurales similares) hacia la preparación de un compuesto conteniendo una mezcla de tres lantánidos con la composición óptima para emitir un color dado dentro del triángulo definido por las coordenadas cromáticas (CIE). En este caso, el objetivo es obtener un material de fase única emisor de luz blanca a partir de la combinación de Eu, Tb y Dy, basada en el conocimiento de las propiedades de emisión de los compuestos **Eu-Zn**, **Tb-Zn** y **Dy-Zn(H)**. El método se basa en la comparación de la emisión de materiales isoestructurales formados por un solo ion Ln^{3+} , normalizadas a la misma densidad de iones, de forma de modelar de antemano el espectro de emisión del compuesto de interés. Usando este método, se preparó y caracterizó completamente un Ln-MOF emisor de luz blanca con sustitución de tres iones lantánidos de fórmula general $[\text{Dy}_{1.60}\text{Eu}_{0.38}\text{Tb}_{0.02}\text{Zn}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

VI.1: Diseño racional del compuesto $[\text{Dy}_{1.60}\text{Eu}_{0.38}\text{Tb}_{0.02}\text{Zn}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$ (I)

Con el objetivo de describir el camino racional diseñado con el fin de obtener el MOF emisor de luz blanca (I), el procedimiento será detallado en el orden cronológico en que los experimentos fueron realizados. El objetivo principal fue obtener una fuente de luz blanca en una sola fase a partir de los MOFs isoestructurales previamente reportados $[\text{Ln}_2\text{Zn}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**Ln-Zn**) con Ln = Eu, Tb y Dy,⁹⁹ evitando el trabajo tedioso y el desperdicio de recursos que conlleva encontrar la combinación correcta de Eu, Tb y Dy por medio de un barrido de composiciones, método utilizado en la literatura.^{129,130} La mayor dificultad para predecir la combinación correcta se centra en el desconocimiento *a priori* de la contribución a la luminiscencia de cada ion con respecto al otro. Dicho de otra manera, la intensidad de emisión absoluta de las fases no sustituidas de **Ln-Zn** no son comparables ni escalables entre sí. Sin esta información, la predicción del *input* necesario de cada centro luminiscente para definir la relación molar óptima no es posible.

Como se ha descrito en la literatura, en compuestos que contienen más de un emisor de luz, la longitud de onda de excitación tiene una marcada influencia en el color de emisión finalmente obtenido.^{131–133} En consecuencia, el primer parámetro a ser fijado es la longitud de onda de excitación óptima común a los tres iones, lo que implica cierto compromiso en la emisión de cada uno. Tomando en cuenta el conocimiento previo de que la emisión del MOF **Dy-Zn(H)** se

da en el color azul, cercano en coordenadas CIE al blanco puro (0.33, 0.33),⁹⁹ parecía ventajoso elegir una radiación de excitación que favorezca la emisión del Dy frente a las de Eu o Tb como forma de evitar la posterior manipulación de cantidades poco prácticas a efectos de la síntesis, particularmente para evitar el manejo de sustituciones con cantidades ínfimas que implican un gran error experimental *per se*. A partir de los espectros de excitación de los tres MOFs sin sustituir (**Eu-Zn**, **Tb-Zn** y **Dy-Zn(H)**), mostrados en la Figura 6.1, se seleccionó 327 nm como la longitud de onda de excitación común, ya que corresponde a un gran máximo de excitación para el Dy³⁺, mientras que coincide con moderados máximos de excitación para ambos Eu³⁺ y Tb³⁺.

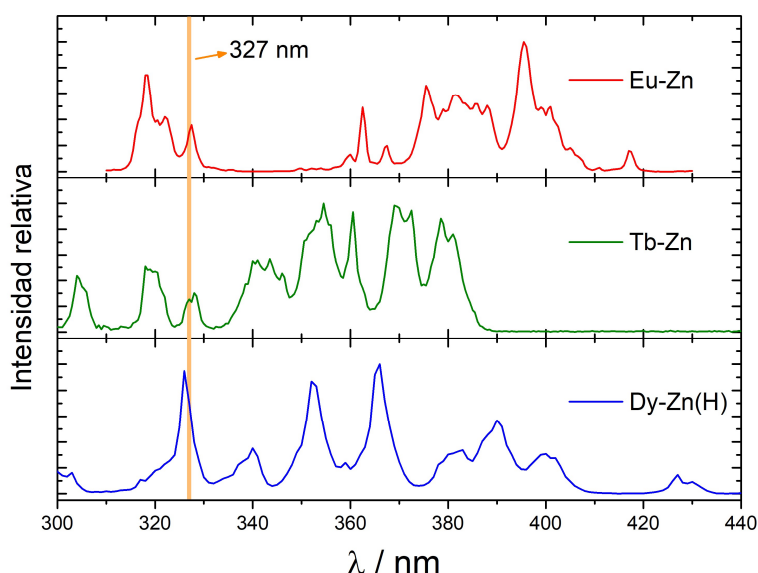


Figura 6.1. Espectros de excitación de los MOFs **Eu-Zn**, **Tb-Zn** y **Dy-Zn(H)**. Cada espectro fue normalizado con respecto a la mayor intensidad de cada uno.

El siguiente paso en el diseño racional fue resolver el obstáculo del carácter no comparable de las intensidades absolutas de cada MOF no sustituido. La medida común de luminiscencia al estado sólido es, en términos generales, irreproducible en términos de intensidades absolutas. De hecho, en este aspecto la IUPAC recomienda realizar una molienda completa, e incluso en muchos casos, un tamizado con el objetivo de obtener un polvo fino y homogéneo previo a la medida, ya que los resultados se ven fuertemente influenciados por el empaquetamiento del sólido. Aun así, incluso para polvos finos, el índice de refracción, la orientación de las cristalitas (idealmente al azar) y el grosor de la muestra deben mantenerse constantes.¹³⁴⁻¹³⁶ Se ha visto también en base a medidas de tiempos de relajación, que la medida se vuelve dependiente también del grado de cristalinidad de la muestra: los defectos cristalinos reducen los rendimientos cuánticos.^{137,138} Tomando todo esto en cuenta, para cualquier medida de luminiscencia en estado sólido cuya intensidad se desee reproducir, resulta crucial reportar las condiciones de medida de forma tan detallada como sea posible y a fin de poder comparar medidas entre sí en términos absolutos, todas las variables mencionadas deben mantenerse constantes.¹³⁶

Se pueden sortear dichas dificultades experimentales, sabiendo que la intensidad de la luminiscencia es, en primera aproximación, proporcional a la cantidad de centros que están siendo irradiados en un determinado momento (y por ende en condición de poder re-emitir luz).⁶⁸ Resulta entonces lógico que si se conoce la densidad de iones en la porción del material irradiado, se puede relacionar la intensidad medida con la densidad y por ende escalar a

cualquier densidad arbitraria. Para mantener un grado de compactación, y por ende una densidad de iones irradiada constante y conocida durante la medida de luminiscencia, se prepararon pastillas de cada MOF **Ln-Zn** presionando el material en un molde tipo dado y se determinó su densidad pesando y midiendo sus dimensiones con un calibre. Se obtuvo así pastillas de densidades 1.37, 1.22 y 1.53 g.cm⁻³ para **Eu-Zn**, **Tb-Zn** y **Dy-Zn(H)** (correspondiendo a densidades de iones de 1.69×10⁻³, 1.49×10⁻³ y 1.79×10⁻³ mol(Ln³⁺).cm⁻³ respectivamente). A continuación, se midieron los espectros de emisión de cada pastilla de MOF excitando en la longitud de onda óptima elegida de 327 nm y se escaló cada espectro de emisión a una misma densidad de iones común arbitraria (Figura 6.2), obteniendo así los espectros base con intensidades comparables entre sí. Estos espectros representan la emisión que tendría cada uno de los tres lantánidos si estuvieran en una mezcla equimolar, es decir que se conoce ahora sí la contribución de cada ion a la intensidad de emisión con respecto a los otros iones.

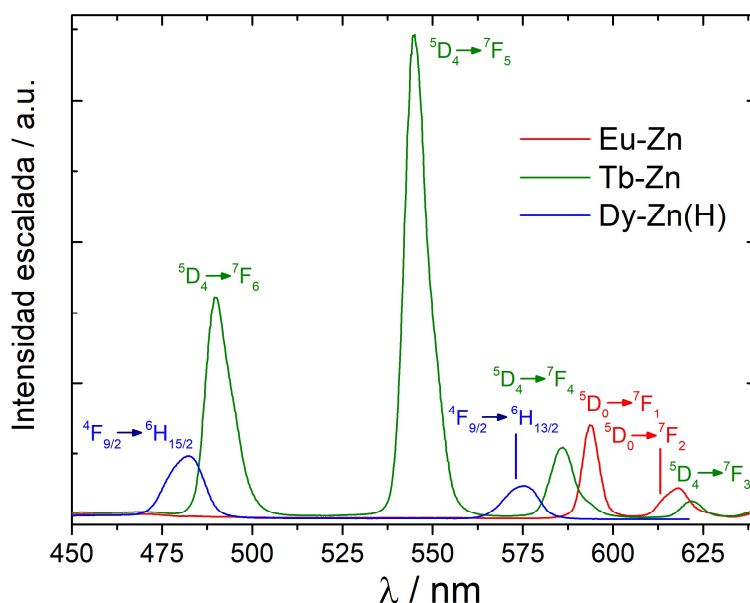


Figura 6.2. Espectros de emisión normalizados a una misma densidad de iones arbitraria para los MOFs **Eu-Zn**, **Tb-Zn** y **Dy-Zn(H)**. Cada banda se asigna a su correspondiente transición.

Posteriormente, se utilizaron estos espectros base para predecir la contribución individual relativa de cada ion lantánido en una sustitución hipotética en la que se mezclaran los tres lantánidos en un mismo MOF del tipo $[Dy_aEu_bTb_cZn_3(oda)_6(H_2O)_6] \cdot nH_2O$ (**Dy_aEu_bTb_c-Zn**), de tal forma que los coeficientes estequiométricos *a*, *b* y *c* respeten la estequiometría de la estructura de los **Ln-Zn**, es decir: $a + b + c = 2$. En principio, se esperaría que una combinación lineal de los espectros base generados en la Figura 6.2 con coeficientes *a*, *b* y *c* dé lugar a un modelo representativo del perfil de emisión del MOF sustituido en los mismos coeficientes **Dy_aEu_bTb_c-Zn**, lo que expresado en una ecuación sería:

$$a I_{Dy-Zn} + b I_{Eu-Zn} + c I_{Tb-Zn} = I_{Dy_aEu_bTb_c-Zn} \quad \text{Ecuación 6.1}$$

Con I_{Ln-Zn} siendo la intensidad de la emisión normalizada para cada MOF **Ln-Zn** correspondiente. Cabe destacar que la hipótesis subyacente expresada en la Ecuación 6.1 se basa en la falta de interacción o más bien la ausencia de *quenching* por concentración que se suele observar en algunos materiales tipo MOF. En este caso, la hipótesis se sustenta en la

elevada distancia existente entre iones Ln^{3+} , la que sería suficiente para no dar lugar a intercambios de energía.⁷⁴

Se optimizaron manualmente los valores de a y b (c queda determinado a partir de estos dos) hasta obtener un espectro modelado que reprodujera un color dado de coordenadas cromáticas (0.33, 0.33), es decir de un color blanco ideal. Se encontró así que una estequiometría de sustitución de $a = 1.6$, $b = 0.38$ y $c = 0.02$ resultarían efectivamente en una fase emisora de luz blanca. La contribución individual de cada ion y el espectro en su conjunto en el material emisor de luz blanca hipotético se muestran en la Figura 6.3.

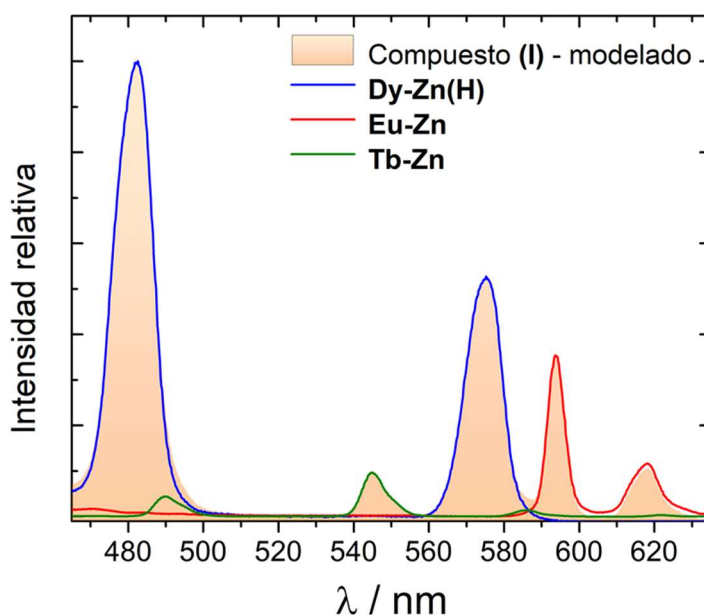


Figura 6.3. Perfil de emisión luminiscente modelado a partir de la combinación lineal de las intensidades de los espectros de **Eu-Zn**, **Tb-Zn** y **Dy-Zn(H)**, con coeficientes de 1.60, 0.38 y 0.02 respectivamente, optimizados para obtener una emisión de luz blanca.

VI.2: Síntesis del compuesto $[\text{Dy}_{1.60}\text{Eu}_{0.38}\text{Tb}_{0.02}\text{Zn}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$ (**I**)

La relación de $\text{Dy}_a\text{Eu}_b\text{Tb}_c\text{-Zn}$ ($a = 1.6$, $b = 0.38$ and $c = 0.02$) determinada como óptima fue usada para sintetizar el MOF $[\text{Dy}_{1.60}\text{Eu}_{0.38}\text{Tb}_{0.02}\text{Zn}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ vía difusión lenta de isopropanol a una mezcla en solución acuosa de los reactivos a un pH adecuado, siguiendo un procedimiento análogo al desarrollado para la obtención de MOFs de **Ln-Zn** sin sustitución.⁹⁹ Mediante este método (ruta **I-a**) se obtuvieron monocristales con un rendimiento del 24%, siendo éstos de tamaño adecuado para realizar su caracterización estructural completa por medio de difracción de rayos X.

Como era de esperar, el compuesto (**I**) es isoestructural con las fases reportadas previamente de **Eu-Zn**, **Tb-Zn** y **Dy-Zn(H)**.⁹⁹ Los datos cristalográficos del compuesto (**I**) se pueden encontrar en la Tabla 6.1 mientras que la lista de las distancias de enlace y ángulos relevantes se encuentra en la Tabla 6.2. El tipo de estructura hexagonal ya fue extensamente descrito para los compuestos de **Ln-Ni** y **Ln-Co**, se refiere al lector al Capítulo III para más detalle del tipo de arreglo tridimensional.

Tabla 6.1. Parámetros cristalográficos del compuesto **(I)**.

| | |
|--|---|
| Fórmula empírica | C ₂₄ H ₃₆ Dy _{1.6} Eu _{0.38} Tb _{0.02} O ₃₉ Zn ₃ |
| Peso fórmula | 1465.56 |
| Sistema cristalino | Hexagonal |
| Grupo espacial | P6/mcc |
| <i>a</i> (Å) | 14.632(4) |
| <i>c</i> (Å) | 15.737(3) |
| <i>V</i> (Å ³) | 2917.7(16) |
| <i>Z</i> | 2 |
| ρ_{calc} (g cm ⁻³) | 1.668 |
| μ (mm ⁻¹) | 3.755 |
| <i>F</i> (000) | 1426 |
| Dimensiones del cristal (mm ³) | 0.183×0.059×0.05 |
| Rango de colección 2 θ (°) | 6.094 to 50.688 |
| Rango de índices | -17 ≤ <i>h</i> , <i>k</i> ≤ 17; -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19 |
| Reflexiones (colectadas/únicas/ <i>R</i> _{int}) | 65834/930/0.0599 |
| Datos/restricciones/parámetros | 930/2/66 |
| <i>R</i> ₁ ^a , <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos) | 0.0325, 0.1239 |
| Goodness-of-fit on <i>F</i> ² | 1.125 |
| Mayor diferencia entre pico y hueco (eÅ ³) | 0.85/-0.46 |

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_c|} \quad ^b wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o - F_c)^2]}{\sum (F_o)^2} \right\}^{1/2}$$

Tabla 6.2 Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados para la estructura determinada del compuesto **(I)**.

| | |
|---|------------|
| Ln-O1 (×6) | 2.425(4) |
| Ln-O3 (×3) | 2.512(5) |
| Zn-O1w (×2) | 2.162(5) |
| Zn-O1 (×4) | 2.056(4) |
| O1-Ln1-O3 | 62.83(9) |
| O1-Ln1-O3 ⁱ | 136.56(10) |
| O1-Ln1-O1 ⁱ | 78.95(15) |
| O1-Ln1-O1 ⁱⁱ | 86.9(2) |
| O1-Ln1-O1 ⁱⁱⁱ | 125.67(17) |
| O1-Ln1-O3 ^{iv} | 74.36(9) |
| O2-Zn1-O2 ^v | 87.9(3) |
| O2-Zn1-O2 ^{vi} | 92.1(3) |
| O2 ^{vi} -Zn1-O1W ^{vi} | 86.89(16) |
| O2 ^v -Zn1-O1W ^{vi} | 93.11(16) |

$$^i y, 1-x+y, 1-z; ^{ii} 1-x, 1-x+y, -1/2+z; ^{iii} x-y, 1-y, -1/2+z; ^{iv} y, x, -1/2+z; ^v x, y, 1-z; ^{vi} x-y, x, 1-z$$

En el compuesto **(I)** la posición del Ln es compartida por Dy, Eu y Tb, con una ocupación del 80%, 19% y 1% respectivamente, respetando así la fórmula esperada de [Dy_{1.60}Eu_{0.38}Tb_{0.02}Zn₃(oda)₆(H₂O)₆].12H₂O. Como era de esperar, los parámetros de red de **(I)** se encuentran entre los de los materiales de fase sin sustituir. Por ejemplo: *a* vale 14.6903(7) Å, 14.6815(3) Å y 14.5297(4) Å para las fases de Eu, Tb y Dy respectivamente, mientras que para **(I)** el vale 14.632(4) Å. Similarmente, la longitud *c* vale 15.6887(9) Å, 15.7025(3) Å y 15.8132(5) Å en los respectivos compuestos de Ln-Zn, contra el valor de 15.737(3) Å para el compuesto **(I)**. La longitud intermedia de los parámetros de red sirve como primera evidencia de la efectiva sustitución de los tres iones Ln de forma desordenada.

La densidad de iones lantánido en la celda unidad del compuesto **(I)** es de 2.28×10⁻³ mol(Ln³⁺).cm⁻³, la cual se encuentra justo por debajo del límite usual donde el *quenching* por

concentración es apreciable en iones Ln^{3+} . Por ejemplo, H. Chen y colaboradores encontraron que al aumentar el dopado de Pr^{3+} en la estructura de YPO_4 , la intensidad luminiscente incrementa linealmente hasta un dopado de 0.3 mol%, lo que se traduce en una densidad de $2.69 \times 10^{-3} \text{ mol}(\text{Ln}^{3+}) \cdot \text{cm}^{-3}$, a partir de la cual la transferencia de energía entre iones lantánido llevando a decaimientos no radiantes resulta operativa.¹³⁹ La concentración de iones lantánidos en la celda unidad del compuesto **(I)** resulta suficientemente baja como para esperar un nulo o despreciable efecto de *quenching* por concentración, más aun considerando que la estructura del MOF presenta una distancia mínima entre primeros vecinos lantánidos de 7.87 Å, no existiendo tampoco *clusters* de iones Ln^{3+} que pudieran transferirse energía entre sí incluso a bajas concentraciones.¹⁴⁰

VI.3: Luminiscencia del compuesto $[\text{Dy}_{1.60}\text{Eu}_{0.38}\text{Tb}_{0.02}\text{Zn}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$ **(I)**

En cuanto a las propiedades luminiscentes de **(I)**, el espectro de emisión medido no sólo presenta un alto grado de correlación con el previamente modelado (ver Figura 6.4), sino que también las coordenadas CIE determinadas resultaron en una emisión en un color blanco relativamente puro (0.33, 0.32). Véase en la Figura 6.5 el diagrama de color CIE con las coordenadas cromáticas esperadas y obtenidas para **(I-a)**, junto con fotografías de la emisión observada para las fases puras de **Ln-Zn** y para la fase sustituida $[\text{Dy}_{1.60}\text{Eu}_{0.38}\text{Tb}_{0.02}\text{Zn}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, demostrando la precisión del color obtenido incluso a nivel visual. Por otro lado, el compuesto muestra un valor CRI sumamente bajo de 19, asociable a los bajos anchos de banda de las emisiones de los iones lantánidos, lo que se encuentra en línea con los resultados de J. Tu, *et. al.* para OLEDs.¹⁴¹ Aun así, se determinó un parámetro de temperatura CCT adecuado de 5764 K, que se sitúa en el rango deseable de 2500 – 6500 K.¹⁴²

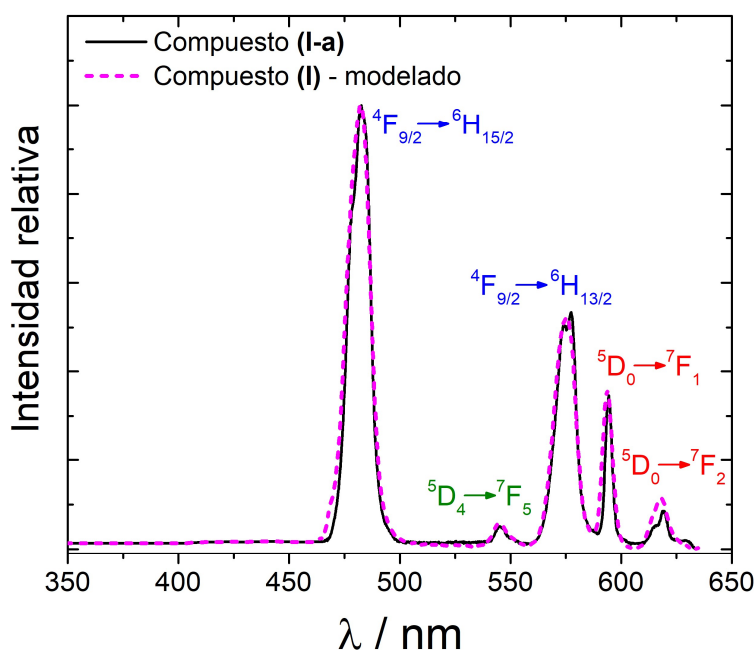


Figura 6.4. Espectros de emisión modelado y experimental para el compuesto **(I)**. El origen de las bandas se marca en azul, verde y rojo, proviniendo de los iones Dy^{3+} , Tb^{3+} y Eu^{3+} respectivamente.

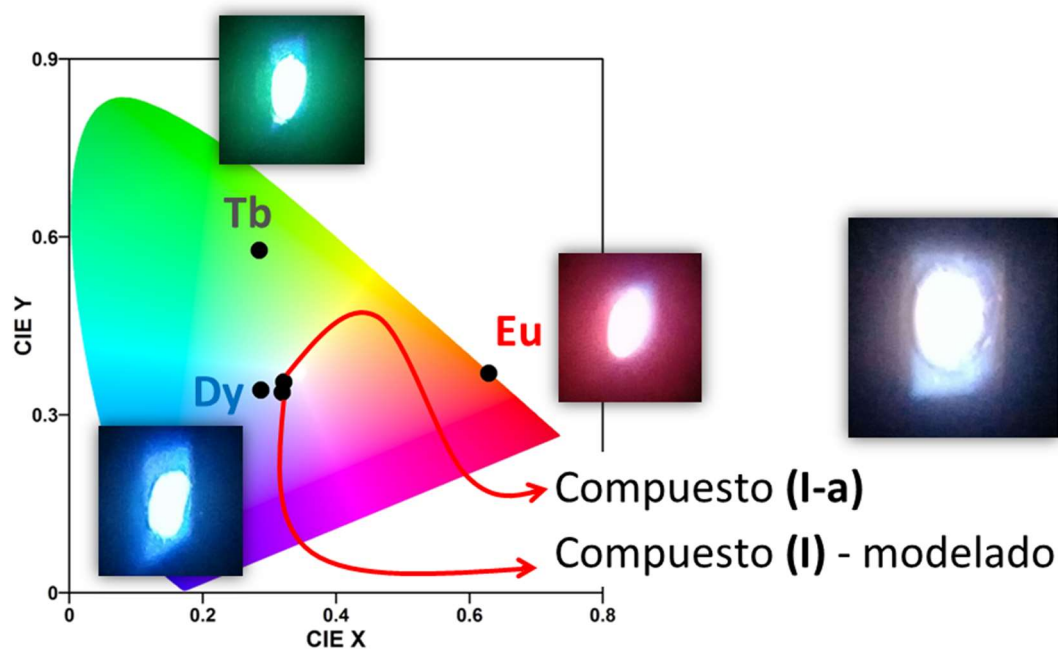


Figura 6.5. Coordenadas cromáticas esperadas y obtenidas para el compuesto **(I-a)** en el diagrama de color CIE. Se muestran fotografías de los colores reproducidos visualmente por cada MOF sin sustituir y por el compuesto **(I-a)**.

VI.4: Escalado de la síntesis del compuesto $[\text{Dy}_{1.60}\text{Eu}_{0.38}\text{Tb}_{0.02}\text{Zn}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$ (**I**)

Los resultados positivos de la sección anterior motivaron la optimización del procedimiento sintético. Cuando se intentó incrementar el rendimiento experimental, fue evidente que la tarea no resultaría trivial utilizando la ruta de síntesis directa con difusión de disolventes orgánicos, dado que la fase pura de **Dy-Zn(H)** puede dar lugar a la cristalización en dos fases polimórficas dependiendo de la concentración que se emplea en la síntesis, como se demostró en un trabajo anterior.⁹⁹ El sistema de hecho, demostró ser extremadamente inestable ante el cambio de condiciones, llevando a la aparición de formas cristalinas indeseadas que comprometen la reproducibilidad de la síntesis. Esto promovió la búsqueda de un nuevo esquema sintético, particularmente utilizando medios hidrotermales que ya han demostrado robustez para series análogas de estos MOFs.³⁶

Siguiendo la ruta hidrotermal se consiguió obtener el material deseado (compuesto **(I-b)**) como una fase pura de forma reproducible y con un rendimiento aumentado de 61%, mientras que para **I-a** el rendimiento máximo fue del 24%. Inmediatamente después de transcurrido el tiempo de reacción, se obtiene una solución límpida a diferencia de la síntesis reportada de $[\text{Gd}_2\text{Ni}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,³⁶ donde el MOF cristaliza directamente de la mezcla, esto se debe probablemente a la mayor solubilidad de la familia de MOFs **Ln-Zn**.⁹⁹ Se agregó entonces isopropanol para inducir la cristalización al disminuir la solubilidad de los bloques de construcción. Se confirmó la estructura por espectroscopía infrarroja en primer lugar, siendo idénticos los espectros del compuesto **(I)** obtenidos por las diferentes rutas sintéticas, como se muestra en la Figura 6.6. En ambos casos se observa la banda ancha asociada a la estructura hexagonal en 805 cm^{-1} , marcada como **H**. La pureza cristalina se comprobó a su vez mediante difracción de rayos X de polvo. En la Figura 6.7 se muestran los diagramas de difracción de polvo de **(I)** sintetizado por ambos procedimientos en comparación a un diagrama modelado de **(I)** a

partir de su estructura cristalográfica. A su vez, las propiedades ópticas de **(I)** sintetizado por ambas vías resultaron ser sumamente similares, las coordenadas CIE calculadas fueron de (0.33, 0.32) para el compuesto sintetizado por síntesis directa y difusión de isopropanol **(I-a)** y (0.33, 0.34) para el compuesto sintetizado por vía hidrotermal y posterior precipitación con isopropanol **(I-b)**.

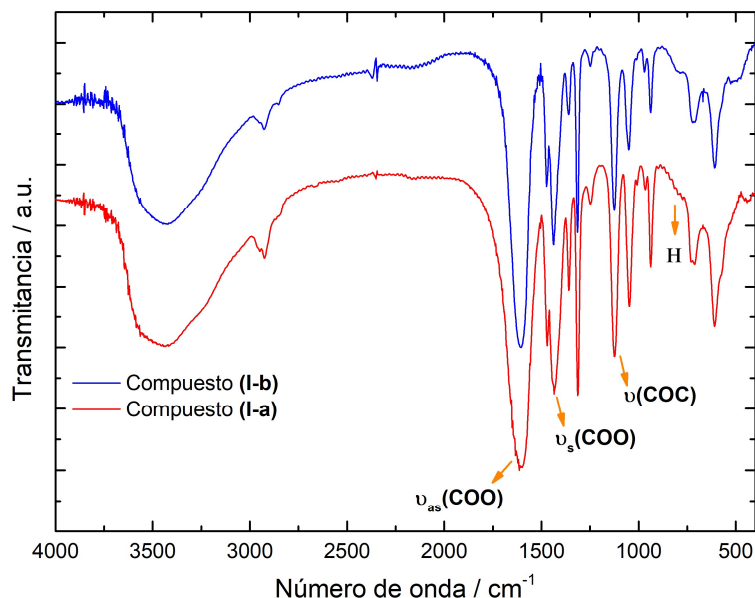


Figura 6.6. Espectros de absorción en el infrarrojo para el compuesto **(I)** obtenido por síntesis directa y difusión lenta de disolvente orgánico **(I-a)** y por vía hidrotermal y precipitación con disolvente orgánico **(I-b)**.

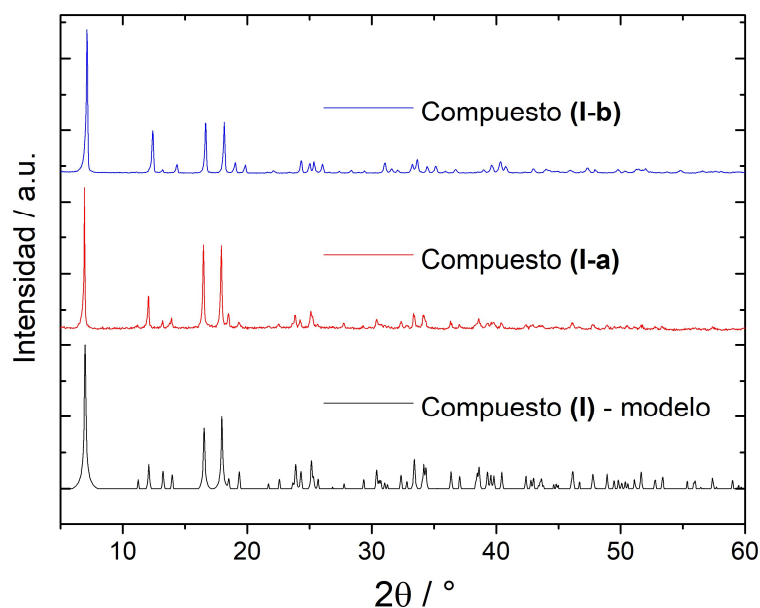


Figura 6.7. Diagramas de difracción de rayos X de polvo del compuesto **(I)**, obtenidos por síntesis directa y difusión lenta de isopropanol **(I-a)** o por vía hidrotermal y precipitación con isopropanol **(I-b)**, comparados contra un diagrama modelado del compuesto **(I)** a partir de su estructura cristalina.

VI.5: Determinación experimental de la relación de iones Ln

VI.5.1: Espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma inducida por microondas

Se determinó analíticamente la cantidad de cada elemento lantánido de forma no local por medio de espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma inducida por microondas. Los resultados muestran una proporción de 1.604 (Dy), 0.377 (Eu), 0.025 (Tb) para el compuesto

obtenido por síntesis directa y difusión de disolvente (**I-a**) y de 1.593 (Dy), 0.383 (Eu), 0.022 (Tb), para el resultado de la síntesis hidrotérmal con precipitación con disolvente (**I-b**). Ambos valores se condicen con la ocupación cristalográfica de 1.6, 0.38 and 0.02 (correspondiendo al cociente 80:19:1) dentro de la incertidumbre de la medida. Vale la pena resaltar en este punto que a su vez los resultados de análisis elemental de elementos livianos son consistentes para ambas muestras, habiendo obtenido porcentajes elementales de: C, 17.56; H, 3.76 (**I-a**) y C, 17.59; H, 3.82 (**I-b**), mientras que los porcentajes teóricos para la fórmula propuesta $[Dy_{1.60}Eu_{0.38}Tb_{0.02}Zn_3(oda)_6(H_2O)_6] \cdot 12H_2O$ son de: C, 17.65; H, 3.70. Las leves variaciones de la estequiometría ideal explican las desviaciones en de las coordenadas cromáticas del blanco puro.

VI.5.2: Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de rayos X

Si bien todos los resultados expuestos indican la correcta obtención de una única fase emisora de luz blanca para el compuesto (**I**) preparado por ambas vías, hasta ahora todas las caracterizaciones descritas han sido sobre una muestra en *bulk* del material, con la excepción de la determinación estructural por difracción de monocristal. En este último experimento sin embargo, la presencia de tres átomos (Eu, Tb y Dy) en una misma posición cristalográfica, hace que la proporción relativa entre los tres elementos no pueda ser determinada inequívocamente, pues se trata de un problema de dos variables y una única ecuación: $\rho = (1-x-y)Eu + xTb + yDy$, con ρ siendo la densidad electrónica experimental. Debido a esta incertidumbre, se llevaron a cabo experimentos de espectroscopía de emisión de rayos X asociada a microscopía electrónica de barrido para demostrar la presencia de los tres iones a lo largo de un mismo dominio cristalino y descartar así la presencia de una mezcla de fases. Se tomaron micrografías de distintas regiones mostrando cristales micrométricos (se empleó en este caso una muestra del compuesto **I-a** obtenido por síntesis directa y difusión de disolvente) y sobre estas regiones se realizaron imágenes de emisión de rayos X, excitando a una tensión de aceleración de 20 kV, de modo de detectar las emisiones características $L\alpha_{1,2}$ y $L\beta_{1,2}$ de los átomos Eu, Tb y Dy, situadas en el rango de energías de 5-10 keV. Esto permite identificar en qué regiones de la imagen se encuentra presente cada elemento estudiado (en función de la energía de los rayos X emitidos) y así observar su distribución. En la Figura 6.8 se ejemplifican los resultados obtenidos para una de las 10 regiones específicas estudiadas (a). Las imágenes muestran que los elementos Eu (b), Tb (c) y Dy (d) se encuentran en las mismas regiones del espacio, coincidentes con los cristales mostrados en (a) confirmando su distribución al azar en la muestra.

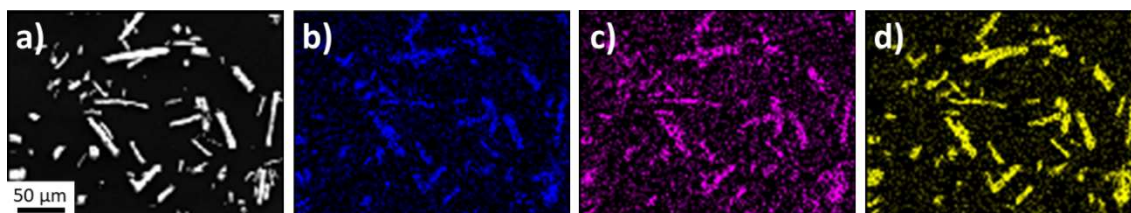


Figura 6.8. a) Microscopía electrónica de la región analizada. Mapeo de emisión de rayos X correspondientes a átomos de: b) Eu; c) Tb y d) Dy. Note que la menor concentración de Tb hace que el número de fotones emitido por ese elemento sea mucho menor que los de Eu y Dy por lo tanto la imagen tomada en la energía característica del Tb es de menor calidad.

La cuantificación de los elementos por EDX también es consistente con la estequiometría esperada de $[Dy_{1.60}Eu_{0.38}Tb_{0.02}Zn_3(oda)_6(H_2O)_6] \cdot 12H_2O$, aunque este análisis sufre muchas imprecisiones debido a la absorción variable de los rayos X emitidos por la muestra en función

de su energía y sólo sirve como una estimación. Aun así, el error esperable de la medida es en cuanto a su exactitud y no así a su precisión, es decir que la consistencia entre las distintas regiones analizadas tanto dentro de un mismo cristal como en otros cristales confirma la distribución cuantitativamente homogénea y el orden aleatorio de los tres iones Ln^{3+} en la estructura cristalina, analizada de forma local. Véase en la Tabla 3.3 los resultados de cuantificación por EDX, referenciados a las zonas marcadas en la Figura 5.9.

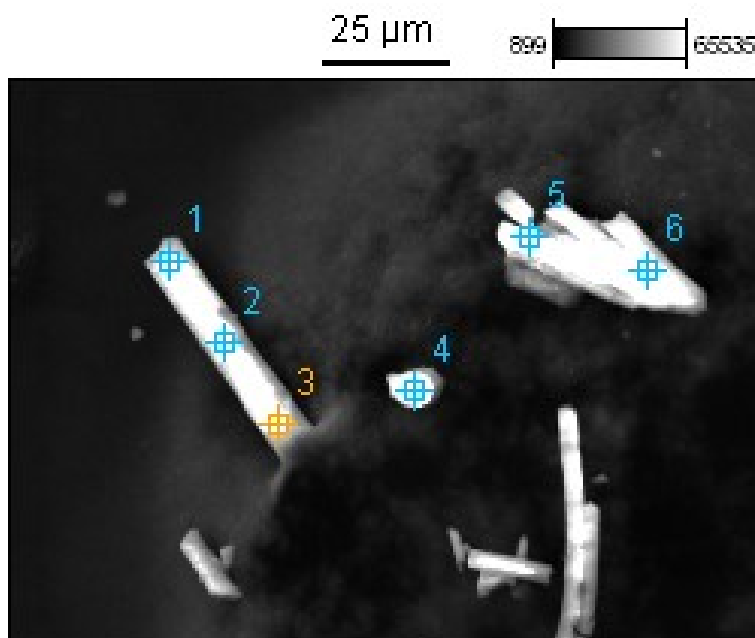


Figura 6.9. Micrografía de cristales del compuesto (I), marcando las regiones donde se realizó un análisis cuantitativo de Eu, Tb y Dy por EDX.

Tabla 6.3. Análisis cuantitativo por EDX de las regiones señaladas en la Figura 5.9.

| Región | Eu | Tb | Dy |
|--------|------|------|------|
| 1 | 0.59 | 0.01 | 1.40 |
| 2 | 0.58 | 0.05 | 1.37 |
| 3 | 0.56 | 0.04 | 1.40 |
| 4 | 0.62 | 0.02 | 1.36 |
| 5 | 0.59 | 0.02 | 1.39 |
| 6 | 0.58 | 0.03 | 1.39 |

VI.6: Conclusiones parciales

En esta parte del trabajo se determinaron los perfiles de emisión para tres Ln-MOFs isoestructurales con $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ o Dy , a una longitud de onda de excitación fija y de manera reproducible y escalable sobre pastillas de densidad conocida de cada material. La densidad de iones calculada permitió normalizar los tres espectros a una misma densidad y predecir así el color y la intensidad de emisión para cualquier combinación lineal de éstos en un posible material sustituido con los tres iones, suponiendo que no exista interacción entre los iones luminiscentes o ésta sea despreciable. Se preparó exitosamente el MOF $[\text{Dy}_{1.60}\text{Eu}_{0.38}\text{Tb}_{0.02}\text{Zn}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, emisor de luz blanca, mediante dos métodos: síntesis directa en solución acuosa y difusión de disolvente orgánico y síntesis hidrotérmal con posterior

precipitación con disolvente orgánico. Se utilizó para ambos procedimientos de síntesis la relación Eu/Tb/Dy extraída de modelar la composición y el perfil luminiscente a obtener. El compuesto deseado fue así sintetizado en un único intento. La completa caracterización del material obtenido reveló la formación de una estructura hexagonal isoestructural a las fases puras de Ln = Eu, Tb o Dy, con una distribución aleatoria de los iones en las posiciones correspondientes determinándose experimentalmente la relación de iones lantánidos esperada. El perfil de emisión del nuevo material se corresponde con el previamente calculado y a su vez exhibe un color blanco de coordenadas cromáticas adecuadas. La metodología desarrollada puede ser extendida a otras familias de Ln-MOFs isoestructurales, siempre que se cumpla la ausencia de *quenching* por concentración, preferentemente en MOFs que generen al menos uno de los colores base como una emisión de banda ancha, lo que llevaría a aumentar el índice CRI final.

Capítulo VII: Conclusiones generales

Dos nuevas series de MOFs de la familia Ln-M-oda fueron estudiadas, correspondiendo a M = Ni y Co. Se lograron sintetizar y caracterizar estructuralmente 26 nuevos compuestos en total. Como ocurre en otras series, ambas mostraron la presencia de los dos polimorfos característicos de la familia: la estructura cúbica de grupo espacial $Fd\bar{3}c$ y la hexagonal de P6/mcc. Se resolvió por el método de difracción de rayos X de monocristales, la estructura atómica de cada uno de los compuestos sintetizados. A partir de todos los datos recabados, se racionalizó la formación preferencial de una u otra fase en función de los parámetros cristalográficos que presentan mayor influencia. Se propuso la definición de un factor geométrico (factor de tolerancia), que permite explicar y predecir en términos sencillos la estructura esperada en función de los tamaños iónicos de los cationes presentes. El factor propuesto se inspira en el homónimo de Goldschmidt y Kieslich, empleados para perovskitas y MOFs densos respectivamente.^{103,104} Para evaluar la veracidad del modelo, se eligió un sistema donde solo existiera uno de los polimorfos y se forzó la existencia del complementario según lo predicho por el modelo del factor de tolerancia. Con dicha premisa en mente, se estudió el sistema de **Yb-Ni_xCo_{3-x}**, para el cual solo la fase hexagonal es observada si $x = 3$ y solo la cúbica para $x = 0$. Se obtuvo la fase cúbica como componente mayoritario para todas las muestras producidas, desde la sustitución más pobre en Co de **Yb-Ni_{2.5}Co_{0.5}**.

Las nuevas series de MOFs hexagonales sintetizadas mostraron ser capaces de transportar protones bajo la aplicación de un campo eléctrico. Los cálculos computacionales mostraron la habilidad de captar de forma termodinámicamente favorable hasta 18 moléculas de agua por unidad fórmula en los canales del MOF, las cuales se apilan mayoritariamente contra la pared de los poros a causa de las interacciones que presentan con los átomos de oxígeno de la red. Este hecho se verifica experimentalmente por la presencia de moléculas de agua en el mapa de densidad electrónica, sistemáticamente situadas en un sitio de adsorción preferencial, próximo a las paredes del MOF. Estudios de dinámica molecular mostraron una elevada capacidad de conducción protónica. Se estudió en profundidad el caso de **Tm-Ni** en forma de pastillas compactadas a partir de polvo policristalino. El material mostró una conductividad que asciende hasta $2.43 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a 70 °C. El proceso de conducción se caracterizó por tener una energía de activación de 1.46 eV, característica de un tipo de transporte vehicular. Se confirmó el mismo tipo de transporte en muestras monocristalinas de **Pr-Co**. Dicha muestra fue empleada para estudiar la anisotropía de la conducción en la muestra, demostrándose que la carga circula mayoritariamente en la dirección de los canales unidimensionales debido a la diferencia de dos órdenes de magnitud medidos a temperatura ambiente y 100% de humedad relativa, entre la configuración de medida paralela al eje c ($2.16 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) y perpendicular al mismo ($8.98 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$).

En la parte final del trabajo, se estudiaron los compuestos ya reportados de **Ln-Zn**, con Ln = Eu, Tb y Dy. Se determinaron sus perfiles de emisión a una misma longitud de onda de excitación, de manera reproducible y escalable sobre pastillas de densidad conocida de cada material. La densidad de iones calculada permitió normalizar los tres espectros a una misma densidad y predecir así el color y la intensidad de emisión para cualquier combinación lineal de éstos en un posible material sustituido con los tres iones. Se extrajo entonces una estequiometría de iones (**Dy_{1.60}Eu_{0.38}Tb_{0.02}**) que llevaría en principio a la emisión de luz en el blanco. Se preparó

exitosamente el MOF $[\text{Dy}_{1.60}\text{Eu}_{0.38}\text{Tb}_{0.02}\text{Zn}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, mediante dos métodos: síntesis directa en solución acuosa con difusión de disolvente orgánico y síntesis hidrotermal con posterior precipitación con disolvente orgánico. El perfil de emisión del nuevo material se corresponde con el previamente calculado y a su vez exhibe un color blanco de coordenadas cromáticas adecuadas. La metodología desarrollada puede ser extendida a otras familias de Ln-MOFs isoestructurales, siempre que se cumpla la ausencia de *quenching* por concentración.

Capítulo VIII: Referencias

1. Yaghi, O. M., Li, G. & Li, H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework. *Nature* **378**, 703–706 (1995).
2. Falcaro, P. *et al.* MOF positioning technology and device fabrication. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 5513–5560 (2014).
3. Stavila, V., Talin, A. A. & Allendorf, M. D. MOF-based electronic and opto-electronic devices. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 5994–6010 (2014).
4. Rowsell, J. L. C. & Yaghi, O. M. Strategies for hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **44**, 4670–4679 (2005).
5. Li, J.-R., Kuppler, R. J. & Zhou, H.-C. Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1477 (2009).
6. Pan, L., Olson, D. H. & Ciemnomolnski, L. R. *Zuschriften*. 632–635 (2006) doi:10.1002/ange.200503503.
7. Matsuda, R. *et al.* Highly controlled acetylene accommodation in a metal-organic microporous material. *Nature* **436**, 238–241 (2005).
8. Zhang, T. & Lin, W. Metal–organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 5982–5993 (2014).
9. Dhakshinamoorthy, A. & Garcia, H. Metal–organic frameworks as solid catalysts for the synthesis of nitrogen-containing heterocycles. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 5750–5765 (2014).
10. Küsgens, P. *et al.* Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption. *Microporous Mesoporous Mater.* **120**, 325–330 (2009).
11. Ramaswamy, P., Wong, N. E. & Shimizu, G. K. H. MOFs as proton conductors – challenges and opportunities. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 5913–5932 (2014).
12. Hurd, J. A. *et al.* Anhydrous proton conduction at 150 °C in a crystalline metal-organic framework. *Nat. Chem.* **1**, 705–710 (2009).
13. Yamada, T., Sadakiyo, M. & Kitagawa, H. High proton conductivity of one-dimensional ferrous oxalate dihydrate. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 3144–3145 (2009).
14. Tang, Q. *et al.* Color tuning and white light emission via in situ doping of luminescent lanthanide metal-organic frameworks. *Inorg. Chem.* **53**, 289–293 (2014).
15. Haquin, V. *et al.* Color and brightness tuning in heteronuclear lanthanide terephthalate coordination polymers. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3464–3476 (2013).
16. Rocha, J., Carlos, L. D., Paz, F. A. A. & Ananias, D. Luminescent multifunctional lanthanides-based metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 926–940 (2011).
17. Cui, Y. *et al.* A luminescent mixed-lanthanide metal-organic framework thermometer. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 3979–3982 (2012).
18. Cui, Y., Chen, B. & Qian, G. Lanthanide metal-organic frameworks for luminescent sensing and light-emitting applications. *Coord. Chem. Rev.* **273–274**, 76–86 (2014).
19. White, K. A. *et al.* Near-infrared luminescent lanthanide MOF barcodes. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 18069–18071 (2009).
20. Xue, D. X. *et al.* Tunable rare-earth fcu-MOFs: A platform for systematic enhancement of CO₂ adsorption energetics and uptake. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 7660–7667 (2013).
21. Rayner-Canham, G. *Química Inorgánica descriptiva*. (Pearson, 2000).
22. Douglas, B., McDaniel, D. & Alexander, J. J. *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*. (John Wiley & Sons, 1983).
23. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **32**, 751–767 (1976).
24. Mao, J. G., Song, L., Huang, X. Y. & Huang, J. S. Synthesis and crystal structure of a novel lanthanide-copper mixed metal complex: Gd₂Cu₃{O(CH₂COO)(2)}₆center dot 9H(2)O. *Polyhedron* **16**, 963–966 (1997).

25. Prasad, T. K., Rajasekharan, M. V. & Costes, J. P. A cubic 3d-4f structure with only ferromagnetic Gd-Mn interactions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46**, 2851–2854 (2007).
26. Wang, Y., Cheng, P., Chen, J., Liao, D. Z. & Yan, S. P. A heterometallic porous material for hydrogen adsorption. *Inorg. Chem.* **46**, 4530–4534 (2007).
27. Chang, L.-M. *et al.* Four Ln(III)-Mg(II) Metal Organic Frameworks Containing Fan-like Helices and Independent $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ Units. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **638**, 652–657 (2012).
28. Xu, Y., Che, Y. X., Cheng, F. Y. & Zheng, J. M. Synthesis, structures, and adsorption properties of two new La(III)-Mg(II) heterometallic polymers. *Eur. J. Inorg. Chem.* 5299–5304 (2011) doi:10.1002/ejic.201100450.
29. Torres, J. *et al.* Cation effect on the crystal structure of polynuclear complexes with 2,2'-oxydiacetate as bridging ligand. *Inorganica Chim. Acta* **394**, 196–202 (2013).
30. Suescun, L. *et al.* The structure of cubic MOF $[\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{CaGd}(\text{oxydiacetate})_3\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A comparison between structural models obtained from Rietveld refinement of conventional and synchrotron X-ray powder diffraction data and standard refinement of single-crystal X-ray dif. *Powder Diffr.* **27**, 232–242 (2012).
31. Wang, Y. *et al.* 3D heterometal-organic frameworks based on oxydiacetic acid. *CrystEngComm* **12**, 1086 (2010).
32. Torres, J., Domínguez, S. & Kremer, C. Synthesis and crystal structure of a bimetallic Mn(II)-Ce(III) complex bridged by oxydiacetate. *Commun. Inorg. Synth.* **1**, 24–26 (2013).
33. Li, J. X., Du, Z. X. & Huang, W. P. Synthesis, structure, and spectral and magnetic properties of a three-dimensional cobalt(II)-neodymium(III) heterometal-organic framework based on oxydiacetic acid. *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* **66**, 1029–1034 (2011).
34. Huang, X. F., Ma, J. X. & Liu, W. S. Lanthanide metalloligand strategy toward d-f heterometallic metal-organic frameworks: Magnetism and symmetric-dependent luminescent properties. *Inorg. Chem.* **53**, 5922–5930 (2014).
35. Domínguez, S. *et al.* Mixed 3d/4f polynuclear complexes with 2,2'-oxydiacetate as bridging ligand: Synthesis, structure and chemical speciation of La-M compounds (M = bivalent cation). *J. Mol. Struct.* **829**, 57–64 (2007).
36. Qiu, J. Z. *et al.* Magnetocaloric Properties of Heterometallic 3d-Gd Complexes Based on the $[\text{Gd}(\text{oda})_3]^{3-}$ Metalloligand. *Chem. - A Eur. J.* **22**, 802–808 (2016).
37. Mao, J.-G., Huang, J.-S., Ma, J.-F. & Ni, J.-Z. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a series of polymeric lanthanoid-copper complexes $[\text{Ln}_2\text{Cu}_3\{\text{O}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_2\}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln=La, Nd, n=9; Ln=Er, n=6). *Transit. Met. Chem.* **22**, 277–280 (1997).
38. Mao, J.-G., Song, L. & Huang, J.-S. Synthesis, Magnetic Property and Crystal Structure of a Ytterbium-Copper Mixed Metal Complex: $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{L}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (L= $\text{O}(\text{CH}_2\text{COO})_2$). *Chinese J. Struct. Chem.* **16**, 228 (1997).
39. Torres, J. *et al.* 2,2'-Oxydiacetato-bridged complexes containing Sm(III) and bivalent cations. Synthesis, structure, magnetic properties and chemical speciation. *J. Mol. Struct.* **825**, 60–69 (2006).
40. Baggio, R. *et al.* Synthesis, structure and magnetic properties of the 2,2'-oxydiacetato-bridged Cu(II)-Ln(III) complexes $[\{\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_n$ (Ln = Y, Gd, Eu, Nd, Pr). *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 2061–2066 (2000) doi:10.1039/a909544f.
41. Barja, B. *et al.* Crystal structures and luminescent properties of terbium(III) carboxylates. *Inorganica Chim. Acta* **346**, 187–196 (2003).
42. Rizzi, A. C. *et al.* Carboxylate-Bridged Copper(II)-Lanthanide(III) Complexes $[\{\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_n$ (Ln = Dy, Ho, Er, Y; oda = Oxydiacetate). *Inorg. Chem.* **41**, 5609–5614 (2002).

43. Liu, Q. De *et al.* Highly stable open frameworks of Ln-Cu (Ln = La, Ce) 3D coordination polymers containing spacious hexagon channels and unusual μ_2 -H₂O bridges. *Inorg. Chem. Commun.* **4**, 301–304 (2001).
44. Wang, Y. *et al.* A porous 3d-4f heterometallic metal-organic framework for hydrogen storage. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 8166–8170 (2010).
45. Baggio, R., Perec, M. & Garland, M. T. Polymeric hexaaqua-hexakis-(2,2'-oxydiacetato)trizinc(II)digadolinium(III) dodecahydrate. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **59**, m175–m177 (2003).
46. Ma, J. X., Huang, X. F., Song, X. Q. & Liu, W. S. Assembly of framework-isomeric 4 d-4 f heterometallic metal-organic frameworks with neutral/anionic micropores and guest-tuned luminescence properties. *Chem. - A Eur. J.* **19**, 3590–3595 (2013).
47. Wang, Y. *et al.* Cation-exchange porosity tuning in a dynamic 4d-4f-3d framework for Ni^{II} ion-selective luminescent probe. *Inorg. Chem.* **54**, 4456–4465 (2015).
48. Kremer, C. *et al.* Modulation of the physicochemical properties of heteropolynuclear assemblies containing lanthanide ions and 2,2'-oxydiacetate. *Macromol. Symp.* **304**, 72–79 (2011).
49. Igoa, F. *et al.* Polymorphism and luminescence properties of heteropolynuclear metal-organic frameworks containing oxydiacetate as linker. *CrystEngComm* **20**, 4942–4953 (2018).
50. Zhao, B. *et al.* Wang. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **115**, 964–966 (2003).
51. Cancino, P. *et al.* {[Cu₃Lu₂(ODA)₆(H₂O)₆]·10H₂O}: The first heterometallic framework based on copper(II)/lutetium(III) for the catalytic oxidation of olefins and aromatic benzylic substrates. *Catal. Sci. Technol.* **7**, 4929–4933 (2017).
52. Igoa, F., Kremer, C., Martínez, S., Suescun, L. & Torres, J. Luminiscencia en iones lantánidos: entendiendo y aprovechando una propiedad compleja en materiales microporosos. *Prim. Encuentro Jóvenes Investig. en Cienc. Mater.* (2018).
53. Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D. & Cahn, J. W. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951–1953 (1984).
54. reference.iucr.org/dictionary/Crystal (Revisado el 17/09/2019).
55. Von Laue, M. Die dynamische Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen in neuer form. *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften* **10**, 133 (1931).
56. Giacovazzo, C. *et al.* *Fundamentals of Crystallography*. (IUCr Texts on Crystallography 2, Oxford University Press, 1992).
57. es.wikipedia.org/wiki/Sistema_cristalino (Revisado el 18/09/2019).
58. Ewald, P. P. Zur Begründung der Kristalloptik. *Ann. Phys.* **359**, 519–556 (1917).
59. Jenkins, R. & Snyder, R. L. *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. (John Wiley & Sons, Inc., 1996).
60. Ewald, P. P. *Fifty Years of X-Ray Diffraction*. (1962).
61. Sheldrick, G. M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **71**, 3–8 (2015).
62. North, A. C. T., Phillips, D. T. & Mathews, F. S. A semi-empirical method of absorption correction. *Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. Physics, Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* **24**, 351–359 (1968).
63. Bénard, P., Louer, M. & Louer, D. Solving the Crystal Structure of Cd₅(OH)₈(NO₃)₂·2H₂O from Powder Diffraction Data. A Comparison with Single Crystal Data. *Powder Diffr.* **6**, 10–15 (1991).
64. Woolfson, M. M. *An introduction to X-ray crystallography*. (University Press: England, 1997).
65. Muller, P. Practical suggestions for better crystal structures. *Crystallogr. Rev.* **15**, 57–83 (2009).
66. bruker.com/es/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/single-crystal-x-ray-diffraction/d8-venture/overview.html (Revisado el 20/09/2019).

67. Rietveld, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallogr.* **22**, 151–152 (1967).
68. Skoog, D. A., Holler, F. J. & Crouch, S. R. *Principios de análisis instrumental*. (2008).
69. Bünzli, J. C. G. & Piguet, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chem. Soc. Rev.* **34**, 1048–1077 (2005).
70. Carnall, W. T., Fields, P. R. & Rajnak, K. Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. III. Tb³⁺. *J. Chem. Phys.* **49**, 4447–4449 (2003).
71. Hemmilá, I. & Mukkala, V. M. *Time-resolution in fluorometry technologies, labels, and applications in bioanalytical assays. Critical Reviews in Clinical Laboratory Sciences* vol. 38 (2001).
72. Carnall, W. T., Fields, P. R. & Rajnak, K. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions I. Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ and Tm³⁺. *J. Chem. Phys.* **49**, 4424–4442 (1968).
73. Werts, M. H. V., Jukes, R. T. F. & Verhoeven, J. W. The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu³⁺ in luminescent lanthanide complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 1542–1548 (2002).
74. Müller-Buschbaum, K., Beuerle, F. & Feldmann, C. MOF based luminescence tuning and chemical/physical sensing. *Microporous Mesoporous Mater.* **216**, 171–199m (2015).
75. Commission Internationale de L'éclairage (CIE), Method of measuring and specifying colour rendering properties of light sources, Publication Report No. 13.2.
76. *Lighting Handbook*. (IESNA, 1993).
77. Commission Internationale de L'éclairage (CIE), Colorimetry, Publication Report No. 15.2. (1986).
78. CIE-Datatables, http://www.cie.co.at/publ/abst/datatables15_2004/z2.txt;
http://www.cie.co.at/publ/abst/datatables15_2004/x2.txt;
http://www.cie.co.at/publ/abst/datatables15_2004/y2.txt.
79. Barsoukov, E. & Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. (John Wiley and Sons, Inc., 2005).
80. Orazem, M. E. & Tribollet, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy. Analysis* vol. 48 (2008).
81. Franceschetti, D. R. & Macdonald, J. R. Electrode kinetics, equivalent circuits, and system characterization: Small-signal conditions. *J. Electroanal. Chem.* **82**, 271–301 (1977).
82. Sheldrick, G. M. Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* **71**, 3–8 (2015).
83. Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **64**, 112 (2008).
84. Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. & Puschmann, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.* **42**, 339–341 (2009).
85. Rigaku Oxford Diffraction. (2017), CrysAlisPro Software system, version 1.171.39.33, Rigaku Corporation, Oxford, UK.
86. Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* **136**, B864–B871 (1964).
87. Kohn, W. & Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **4A**, A1133–A1138 (1965).
88. Kresse, G. & Hafner, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B* **47**, 558–561 (1993).
89. Kresse, G. & Hafner, J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metalamorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B* **49**, 14251–14269 (1994).

90. Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **54**, 11169–11186 (1996).
91. Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15–50 (1996).
92. Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **50**, 17953–17979 (1994).
93. Kresse, G. & Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **59**, 1758–1775 (1999).
94. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
95. Perdew, J. P., Ernzerhof, M. & Burke, K. [ERRATA] Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1996).
96. Dudarev, S. & Botton, G. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **57**, 1505–1509 (1998).
97. Le Bail, A. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. *Powder Diffr.* **20**, 316–326 (2005).
98. Chueh, W. C., Abbott, M., Scipio, D. & Haile, S. M. High-flux solar-driven thermochemical dissociation of CO₂ and H₂O using ceria redox reactions. *Science*. **330**, 1797–1801 (2010).
99. Igoa, F. *et al.* Polymorphism and luminescence properties of heteropolynuclear metal–organic frameworks containing oxydiacetate as linker. *CrystEngComm* **20**, 4942–4953 (2018).
100. Zhu, N., Lennox, M. J., Düren, T. & Schmitt, W. Polymorphism of metal-organic frameworks: Direct comparison of structures and theoretical N₂-uptake of topological pto - And tbo-isomers. *Chem. Commun.* **50**, 4207–4210 (2014).
101. Frahm, D., Hoffmann, F. & Fröba, M. Two metal-organic frameworks with a tetratopic linker: Solvent-dependent polymorphism and postsynthetic bromination. *Cryst. Growth Des.* **14**, 1719–1725 (2014).
102. Bon, V., Senkovska, I., Baburin, I. A. & Kaskel, S. Zr- and Hf-based metal-organic frameworks: Tracking down the polymorphism. *Cryst. Growth Des.* **13**, 1231–1237 (2013).
103. Goldschmidt, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* **14**, 477–485 (1926).
104. Kieslich, G., Sun, S. & Cheetham, A. K. Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites: New tricks for an old dog. *Chem. Sci.* **5**, 4712–4715 (2014).
105. Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P. & Ward, S. C. The Cambridge structural database. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **72**, 171–179 (2016).
106. Macrae, C. F. *et al.* Mercury: Visualization and analysis of crystal structures. *J. Appl. Crystallogr.* **39**, 453–457 (2006).
107. Jeffrey, G. A. & Saenger, W. Metrical Aspects of Three- and Four- centered Hydrogen Bonds. in *Hydrogen Bonding in Biological Structures* 136–146 (2012).
108. Brown, G. M. & Levy, H. A. Further refinement of the structure of sucrose based on neutron-diffraction data. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **29**, 790–797 (1973).
109. Kremer, C., Torres, J. & Domínguez, S. Lanthanide complexes with oda, ida, and nta: From discrete coordination compounds to supramolecular assemblies. *J. Mol. Struct.* **879**, 130–149 (2008).
110. A. L. Spek. PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool; University of Utrecht: Utrecht, The Netherlands, 2001.
111. Dong, X. Y. *et al.* A tetranuclear Cu₄(μ₃-OH)₂-based metal-organic framework (MOF) with sulfonate-carboxylate ligands for proton conduction. *Chem. Commun.* **49**, 10590–10592 (2013).

112. Ramaswamy, P., Wong, N. E., Gelfand, B. S. & Shimizu, G. K. H. A Water Stable Magnesium MOF That Conducts Protons over 10⁻² S cm⁻¹. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 7640–7643 (2015).
113. Wei, M., Wang, X. & Duan, X. Crystal structures and proton conductivities of a MOF and Two POM-MOF composites based on Cu(II) ions and 2,2'-bipyridyl-3,3'-dicarboxylic acid. *Chem. - A Eur. J.* **19**, 1607–1616 (2013).
114. Sen, S., Nair, N. N., Yamada, T., Kitagawa, H. & Bharadwaj, P. K. High proton conductivity by a metal-organic framework incorporating Zn₈O clusters with aligned imidazolium groups decorating the channels. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 19432–19437 (2012).
115. Sadakiyo, M., Yamada, T. & Kitagawa, H. Rational Designs for Highly Proton-Conductive Metal - Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc. Commun.* **131**, 9906–9907 (2009).
116. Khatua, S., Kumar Bar, A. & Konar, S. Tuning Proton Conductivity by Interstitial Guest Change in Size-Adjustable Nanopores of a CuI-MOF: A Potential Platform for Versatile Proton Carriers. *Chem. - A Eur. J.* **22**, 16277–16285 (2016).
117. Biswas, S., Jena, H. S., Sanda, S. & Konar, S. Proton-Conducting Magnetic Coordination Polymers. *Chem. - A Eur. J.* **21**, 13793–13801 (2015).
118. Wang, S. *et al.* A robust zirconium amino acid metal-organic framework for proton conduction. *Nat. Commun.* **9**, 1–8 (2018).
119. Colodrero, R. M. P. *et al.* Multifunctional lanthanum tetraphosphonates: Flexible, ultramicroporous and proton-conducting hybrid frameworks. *Dalt. Trans.* **41**, 4045–4051 (2012).
120. Borges, D. D. *et al.* Proton Transport in a Highly Conductive Porous Zirconium-Based Metal-Organic Framework: Molecular Insight. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **55**, 3919–3924 (2016).
121. Colodrero, R. M. P. *et al.* Multifunctional luminescent and proton-conducting lanthanide carboxyphosphonate open-framework hybrids exhibiting crystalline-to-amorphous-to-crystalline transformations. *Chem. Mater.* **24**, 3780–3792 (2012).
122. Colodrero, R. M. P. *et al.* Structural variability in multifunctional metal xylenediaminetetraphosphonate hybrids. *Inorg. Chem.* **52**, 8770–8783 (2013).
123. Mallick, A., Kundu, T. & Banerjee, R. Correlation between coordinated water content and proton conductivity in Ca-BTC-based metal-organic frameworks. *Chem. Commun.* **48**, 8829–8831 (2012).
124. Sahoo, S. C., Kundu, T. & Banerjee, R. Helical water chain mediated proton conductivity in homochiral metal-organic frameworks with unprecedented zeolitic unh⁻-topology. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 17950–17958 (2011).
125. Yoon, M. *et al.* High and highly anisotropic proton conductivity in organic molecular porous materials. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 7870–7873 (2011).
126. Zhang, H. *et al.* Full-colour fluorescent materials based on mixed-lanthanide(III) metal-organic complexes with high-efficiency white light emission. *J. Mater. Chem. C* **1**, 888–891 (2013).
127. Xu, Y.-Y., Chen, P., Gao, T., Li, H.-F. & Yan, P.-F. White-light emission based on a single component Sm(III) complex and enhanced optical properties by doping methods. *CrystEngComm* (2019) doi:10.1039/C8CE01919C.
128. Ablet, A. *et al.* Luminescence Tuning and White-Light Emission of Co-doped Ln–Cd–Organic Frameworks Ayjamal. *Chem. - An Asian J.* **8**, 95–100 (2013).
129. Feng, X. *et al.* A facile route for tuning emission and magnetic properties by controlling lanthanide ions in coordination polymers incorporating mixed aromatic carboxylate ligands. *J. Solid State Chem.* **268**, 22–29 (2018).
130. Feng, X. *et al.* Series d-f Heteronuclear Metal-Organic Frameworks: Color Tunability and Luminescent Probe with Switchable Properties. *Inorg. Chem.* **56**, 1713–1721 (2017).
131. Zhang, H. *et al.* A highly luminescent chameleon: Fine-tuned emission trajectory and controllable energy transfer. *J. Mater. Chem. C* **2**, 1367–1371 (2014).

132. Wang, M. S. *et al.* A direct white-light-emitting metal-organic framework with tunable yellow-to-white photoluminescence by variation of excitation light. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 13572–13573 (2009).
133. Li, R. *et al.* An Azole-Based Metal-Organic Framework toward Direct White-Light Emissions by the Synergism of Ligand-Centered Charge Transfer and Interligand π - π Interactions. *Cryst. Growth Des.* **16**, 3969–3975 (2016).
134. Brinkmann, M. *et al.* Correlation between molecular packing and optical properties in different crystalline polymorphs and amorphous thin films of mer-tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III). *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 5147–5157 (2000).
135. Lu, N. *et al.* Structure and emission studies of dimorphic crystals of [PtBr 2(5,5'-bis(CF₃CH₂OCH₂)-2, 2'-bpy)] (1). *Dalt. Trans.* **43**, 2112–2119 (2014).
136. Ishida, H., Bünzli, J. C. & Beeby, A. Guidelines for measurement of luminescence spectra and quantum yields of inorganic and organometallic compounds in solution and solid state (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **88**, 701–711 (2016).
137. Katoh, R., Katoh, S., Furube, A., Tokumaru, K. & Kotani, M. Fluorescence quantum yield of aromatic hydrocarbon crystals. *J. Phys. Chem. C* **113**, 2961–2965 (2009).
138. Ishida, H., Tobita, S., Hasegawa, Y., Katoh, R. & Nozaki, K. Recent advances in instrumentation for absolute emission quantum yield measurements. *Coord. Chem. Rev.* **254**, 2449–2458 (2010).
139. Chen, H. *et al.* Luminescence concentration quenching of 1D₂ state in YPO₄:Pr³⁺. *J. Phys. Condens. Matter* **13**, 1151–1158 (2001).
140. Auzel, F. & Goldner, P. Towards rare-earth clustering control in doped glasses. *Opt. Mater. (Amst)*. **16**, 93–103 (2001).
141. Yu, J. *et al.* Sunlight-like, color-temperature tunable white organic light-emitting diode with high color rendering index for solid-state lighting application. *J. Mater. Chem.* **22**, 22097–22101 (2012).
142. Liu, Z. F. *et al.* Eu³⁺-doped Tb³⁺-metal-organic frameworks emitting tunable three primary colors towards white light. *J. Mater. Chem. C* **1**, 4634–4639 (2013).

Anexo I: Tablas cristalográficas

Tabla AI.1. Datos cristalográficos de las estructuras resueltas de Ln-Ni.

| | La-Ni | Ce-Ni | Pr-Ni | Nd-Ni | Sm-Ni |
|--|--|---|---|---|---|
| Fórmula empírica | C ₂₄ H ₃₆ La ₂ O ₃₉ Ni ₃ | C ₂₄ H ₃₆ Ce ₂ O ₄₂ Ni ₃ | C ₂₄ H ₃₆ Pr ₂ O ₃₉ Ni ₃ | C ₂₄ H ₃₆ Nd ₂ O ₃₉ Ni ₃ | C ₂₄ H ₃₆ Sm ₂ O ₄₀ Ni ₃ |
| Peso formula | 1402.48 | 1452.90 | 1406.53 | 1413.14 | 1441.41 |
| Sistema cristalino | Hexagonal | Hexagonal | Hexagonal | Hexagonal | Hexagonal |
| Grupo espacial | <i>P6/mcc</i> | <i>P6/mcc</i> | <i>P6/mcc</i> | <i>P6/mcc</i> | <i>P6/mcc</i> |
| <i>a</i> , <i>b</i> (Å) | 15.3094(3) | 15.0898(7) | 15.0750(2) | 14.9796(11) | 14.7938(11) |
| <i>c</i> (Å) | 15.0182(3) | 15.1899(7) | 15.2136(2) | 15.3052(12) | 15.4673(12) |
| α , β (°) | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| γ (°) | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| <i>V</i> (Å ³) | 3048.35(13) | 2995.4(3) | 2994.17(9) | 2974.2(5) | 2931.6(5) |
| <i>Z</i> | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| ρ_{calc} (g·cm ⁻³) | 1.528 | 1.611 | 1.560 | 1.578 | 1.633 |
| μ (mm ⁻¹) | 2.367 | 2.509 | 2.610 | 2.735 | 3.009 |
| <i>F</i> (000) | 1380 | 1432 | 1388 | 1392 | 1416 |
| Dimensiones del cristal (mm ³) | 0.20×0.08×0.05 | 0.40×0.23×0.13 | 0.12×0.08×0.06 | 0.14×0.06×0.03 | 0.11×0.06×0.04 |
| Rango de colección de datos 2 θ (°) | 5.322 a 56.562 | 6.204 a 50.04 | 5.356 a 56.558 | 6.182 a 60.146 | 5.508 a 55.862 |
| Índices límite | -20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 | -17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 | -19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 | -12 ≤ <i>h</i> ≤ 21 | -13 ≤ <i>h</i> ≤ 18 |
| | -17 ≤ <i>k</i> ≤ 20 | -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 | -11 ≤ <i>k</i> ≤ 20 | -11 ≤ <i>k</i> ≤ 20 | -19 ≤ <i>k</i> ≤ 10 |
| | -15 ≤ <i>l</i> ≤ 20 | -16 ≤ <i>l</i> ≤ 18 | -20 ≤ <i>l</i> ≤ 16 | -20 ≤ <i>l</i> ≤ 18 | -19 ≤ <i>l</i> ≤ 18 |
| Reflexiones (colectadas/únicas/ <i>R</i> _{int}) | 12016/1323/0.0319 | 38785/923/0.0244 | 8953/1299/0.0201 | 9422/1434/0.0308 | 6642/1140/0.0458 |
| Datos/restricciones/parámetros | 1323/0/62 | 923/83/83 | 1299/0/62 | 1434/0/62 | 1140/4/59 |
| <i>R</i> ₁ ^a , <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos) | 0.0363, 0.1320 | 0.0267, 0.1116 | 0.0283, 0.1162 | 0.0308, 0.1101 | 0.0476, 0.1481 |
| Bondad de ajuste <i>F</i> ² | 1.122 | 1.161 | 1.080 | 1.097 | 1.045 |
| $\Delta\rho_{\text{máx}}/\Delta\rho_{\text{mín}}$ | 1.23/-0.80 | 0.62/-0.59 | 1.15/-0.53 | 1.11/-0.52 | 1.17/-1.95 |
| | Eu-Ni | Tb-Ni | Dy-Ni | Ho-Ni | Er-Ni |
| Fórmula empírica | C ₂₄ H ₃₆ Eu ₂ O _{40.56} Ni ₃ | C ₂₄ H ₃₆ Tb ₂ O ₄₁ Ni ₃ | C ₂₄ H ₃₆ Dy ₂ O ₃₉ Ni ₃ | C ₂₄ H ₃₆ Ho ₂ O ₃₉ Ni ₃ | C ₂₄ H ₃₆ Er ₂ O ₄₁ Ni ₃ |
| Peso formula | 1453.54 | 1474.55 | 1449.66 | 1454.52 | 1491.24 |
| Sistema cristalino | Hexagonal | Hexagonal | Hexagonal | Hexagonal | Hexagonal |
| Grupo espacial | <i>P6/mcc</i> | <i>P6/mcc</i> | <i>P6/mcc</i> | <i>P6/mcc</i> | <i>P6/mcc</i> |
| <i>a</i> , <i>b</i> (Å) | 14.5288(9) | 14.5401(16) | 14.4438(6) | 14.4055(6) | 14.2113(13) |
| <i>c</i> (Å) | 15.6072(12) | 15.617(2) | 15.7220(6) | 15.7515(6) | 15.9401(18) |
| α , β (°) | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| γ (°) | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| <i>V</i> (Å ³) | 2853.1(4) | 2859.2(7) | 2840.5(3) | 2830.8(3) | 2788.0(6) |
| <i>Z</i> | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| ρ_{calc} (g·cm ⁻³) | 1.692 | 1.713 | 1.695 | 1.706 | 1.776 |
| μ (mm ⁻¹) | 17.440 | 3.507 | 3.667 | 3.835 | 4.070 |
| <i>F</i> (000) | 1429 | 1444 | 1416 | 1420 | 1456 |
| Dimensiones del cristal (mm ³) | 0.19×0.097×0.056 | 0.22×0.05×0.04 | 0.13×0.05×0.03 | 0.13×0.04×0.03 | 0.12×0.05×0.03 |
| Rango de colección de datos 2 θ (°) | 7.026 a 152.544 | 5.216 a 56.564 | 5.182 a 56.562 | 5.172 a 56.56 | 5.73 a 56.614 |
| Índices límite | -18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 | -18 ≤ <i>h</i> ≤ 19 | -19 ≤ <i>h</i> ≤ 17 | -17 ≤ <i>h</i> ≤ 12 | -15 ≤ <i>h</i> ≤ 19 |
| | -18 ≤ <i>k</i> ≤ 17 | -19 ≤ <i>k</i> ≤ 14 | -15 ≤ <i>k</i> ≤ 19 | -19 ≤ <i>k</i> ≤ 15 | -14 ≤ <i>k</i> ≤ 19 |
| | -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19 | -19 ≤ <i>l</i> ≤ 20 | -20 ≤ <i>l</i> ≤ 19 | -13 ≤ <i>l</i> ≤ 21 | -22 ≤ <i>l</i> ≤ 16 |
| Reflexiones (colectadas/únicas/ <i>R</i> _{int}) | 28180/1043/0.1478 | 8418/1241/0.050 | 9545/1232/0.0379 | 8788/1225/0.0341 | 8417/1310/0.0894 |
| Datos/restricciones/parámetros | 1043/6/72 | 1241/0/62 | 1232/0/62 | 1225/0/62 | 1310/0/62 |
| <i>R</i> ₁ ^a , <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos) | 0.0553, 0.1576 | 0.0522, 0.1742 | 0.0360, 0.1217 | 0.0343, 0.01165 | 0.0466, 0.0959 |
| Bondad de ajuste <i>F</i> ² | 1.133 | 1.152 | 1.141 | 1.129 | 0.913 |
| $\Delta\rho_{\text{máx}}/\Delta\rho_{\text{mín}}$ | 1.20/-0.50 | 2.62/-1.50 | 1.21/-1.03 | 1.22/-0.71 | 0.85/-0.68 |

| | Yb-Ni | Tm-Ni | Lu-Ni | Y-Ni |
|--|---|---|--|--|
| Fórmula empírica | C ₂₄ H ₃₆ Yb ₂ O ₃₉ Ni ₃ | C ₂₄ H ₃₆ Tm ₂ O ₃₉ Ni ₃ | C ₂₄ H ₃₆ Lu ₂ O _{38.52} Ni ₃ | C ₂₄ H ₃₆ Y ₂ O _{40.2} Ni ₃ |
| Peso fórmula | 1470.79 | 1462.52 | 1466.90 | 1321.68 |
| Sistema cristalino | Hexagonal | Hexagonal | Cúbico | Hexagonal |
| Grupo espacial | <i>P6/mcc</i> | <i>P6/mcc</i> | <i>Fd3̄c</i> | <i>P6/mcc</i> |
| <i>a, b</i> (Å) | 13.9032(4) | 14.1712(9) | 25.296(5) | 13.9318(10) |
| <i>c</i> (Å) | 16.471(4) | 15.9715(17) | 25.296(5) | 16.1061(13) |
| α, β (°) | 90 | 90 | 90 | 90 |
| γ (°) | 120 | 120 | 90 | 120 |
| <i>V</i> (Å ³) | 2703.05(17) | 2777.7(5) | 16186(10) | 2707.3(4) |
| <i>Z</i> | 2 | 2 | 16 | 2 |
| ρ_{calc} (g·cm ⁻³) | 1.807 | 1.749 | 2.408 | 1.621 |
| μ (mm ⁻¹) | 4.549 | 4.254 | 6.332 | 4.823 |
| <i>F</i> (000) | 1432 | 1428 | 11426 | 1327 |
| Dimensiones del cristal (mm) | 0.08×0.04×0.04 | 0.08×0.06×0.05 | 0.21×0.21×0.20 | 0.18×0.094×0.05 |
| Rango de colección de datos 2 θ (°) | 3.382 a 56.564 | 3.318 a 56.55 | 5.578 a 58.242 | 7.326 a 172.83 |
| Índices límite | -13 ≤ <i>h</i> ≤ 17 | -18 ≤ <i>h</i> ≤ 12 | -34 ≤ <i>h</i> ≤ 34 | -9 ≤ <i>h</i> ≤ 0 |
| | -7 ≤ <i>k</i> ≤ 18 | -17 ≤ <i>k</i> ≤ 18 | -34 ≤ <i>k</i> ≤ 34 | 0 ≤ <i>k</i> ≤ 18 |
| | -21 ≤ <i>l</i> ≤ 16 | -19 ≤ <i>l</i> ≤ 21 | -34 ≤ <i>l</i> ≤ 34 | 0 ≤ <i>l</i> ≤ 20 |
| Reflexiones (colectadas/únicas/ <i>R</i> _{int}) | 6981/1170/0.0270 | 10406/1205/0.0304 | 217123/922/0.0674 | 2712/2712/* |
| Datos/restricciones/parámetros | 1170/0/62 | 1205/4/67 | 992/5/66 | 2712/6/75 |
| <i>R</i> ₁ ^a , <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos) | 0.0331, 0.1187 | 0.0344, 0.1182 | 0.0279, 0.0853 | 0.0653, 0.2050 |
| Bondad de ajuste <i>F</i> ² | 1.109 | 1.115 | 1.290 | 1.084 |
| $\Delta\rho_{\text{máx}}/\Delta\rho_{\text{mín}}$ | 1.58/-0.79 | 1.22/-0.55 | 0.37/-1.22 | 0.82/-0.87 |

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c| / \sum |F_c| |^b wR_2 = \{ \sum [w(F_o - F_c)^2] / \sum (F_o)^2 \}^{1/2}$$

*No se determinó *R*_{int} porque el cristal medido presentaba hermanamiento, por lo que durante la integración de datos se requirió unir reflexiones equivalentes.

Tabla A1.2. Distancias y ángulos de enlaces seleccionados para las estructuras hexagonales de Ln-Ni.

| | La-Ni | Ce-Ni | Pr-Ni | Nd-Ni |
|---|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Ln1-O1 (x6) | 2.499(3) | 2.480(2) | 2.469(2) | 2.457(3) |
| Ln1-O3 (x3) | 2.593(4) | 2.573(4) | 2.552(4) | 2.534(4) |
| Ni1-O1W (x2) | 2.087(4) | 2.094(3) | 2.095(3) | 2.093(4) |
| Ni1-O2 (x3) | 2.039(3) | 2.038(9) | 2.036(2) | 2.033(3) |
| O1-Ln1-O3 | 60.79(7) | 61.13(5) | 61.60(6) | 62.03(6) |
| O1-Ln1-O3 ⁱ | 138.30(8) | 137.72(6) | 137.62(6) | 137.37(7) |
| O1-Ln1-O1 ⁱ | 80.90(10) | 81.17(8) | 80.86(9) | 80.36(10) |
| O1-Ln1-O1 ⁱⁱ | 82.09(12) | 84.56(11) | 84.76(13) | 85.26(14) |
| O1-Ln1-O1 ⁱⁱⁱ | 121.59(14) | 122.26(10) | 123.20(11) | 124.06(12) |
| O1-Ln1-O3 ^{iv} | 75.01(8) | 75.10(6) | 74.75(6) | 74.53(7) |
| O2-Ni1-O2 ^v | 88.8(2) | 78.1(6) | 88.84(19) | 88.9(2) |
| O2-Ni1-O2 ^{vi} | 91.2(2) | 101.9(6) | 91.16(19) | 91.1(2) |
| O2 ^{vi} -Ni1-O1W ^{vi} | 85.80(12) | 86.6(3) | 85.84(10) | 86.11(11) |
| O2 ^v -Ni1-O1W ^{vi} | 94.20(12) | 93.4(3) | 94.16(10) | 93.89(11) |
| | Eu-Ni | Sm-Ni | Tb-Ni | Dy-Ni |
| Ln1-O1 (x6) | 2.416(4) | 2.432(4) | 2.397(4) | 2.392(3) |
| Ln1-O3 (x3) | 2.498(7) | 2.486(6) | 2.470(7) | 2.458(5) |
| Ni1-O1W (x2) | 2.092(6) | 2.098(6) | 2.089(5) | 2.093(4) |
| Ni1-O2 (x3) | 2.028(5) | 2.027(5) | 2.022(4) | 2.020(4) |
| O1-Ln1-O3 | 63.07(10) | 62.70(10) | 63.37(10) | 63.56(8) |
| O1-Ln1-O3 ⁱ | 136.55(12) | 136.88(11) | 136.34(11) | 136.13(9) |
| O1-Ln1-O1 ⁱ | 78.86(18) | 79.43(17) | 78.47(17) | 78.12(14) |
| O1-Ln1-O1 ⁱⁱ | 86.9(2) | 86.2(2) | 87.3(2) | 87.74(18) |
| O1-Ln1-O1 ⁱⁱⁱ | 126.1(2) | 125.40(19) | 126.7(2) | 127.11(16) |
| O1-Ln1-O3 ^{iv} | 74.15(11) | 74.26(10) | 74.02(11) | 74.00(8) |
| O2-Ni1-O2 ^v | 88.6(3) | 89.0(3) | 88.6(3) | 88.6(3) |
| O2-Ni1-O2 ^{vi} | 91.4(3) | 91.0(3) | 91.4(3) | 91.4(3) |
| O2 ^{vi} -Ni1-O1W ^{vi} | 86.44(18) | 86.2(2) | 86.48(16) | 86.58(14) |
| O2 ^v -Ni1-O1W ^{vi} | 93.56(18) | 93.8(2) | 93.52(16) | 93.42(14) |
| | Ho-Ni | Er-Ni | Yb-Ni | Tm-Ni |
| Ln1-O1 (x6) | 2.382(3) | 2.368(7) | 2.353(3) | 2.369(3) |
| Ln1-O3 (x3) | 2.447(5) | 2.440(10) | 2.418(5) | 2.433(5) |
| Ni1-O1W (x2) | 2.092(4) | 2.094(10) | 2.098(4) | 2.108(5) |
| Ni1-O2 (x3) | 2.019(3) | 2.024(8) | 2.026(4) | 2.024(4) |
| O1-Ln1-O3 | 63.80(8) | 64.07(19) | 64.39(8) | 64.22(8) |
| O1-Ln1-O3 ⁱ | 135.99(9) | 135.77(19) | 135.24(10) | 135.60(9) |
| O1-Ln1-O1 ⁱ | 77.84(13) | 77.4(3) | 76.60(15) | 77.15(14) |
| O1-Ln1-O1 ⁱⁱ | 88.01(18) | 88.5(4) | 89.5(2) | 88.81(19) |
| O1-Ln1-O1 ⁱⁱⁱ | 127.60(16) | 128.1(4) | 128.78(16) | 128.45(16) |
| O1-Ln1-O3 ^{iv} | 73.87(8) | 73.78(19) | 73.87(9) | 73.76(9) |
| O2-Ni1-O2 ^v | 88.3(3) | 88.5(6) | 87.8(2) | 88.0(3) |
| O2-Ni1-O2 ^{vi} | 91.7(3) | 91.5(6) | 92.2(2) | 92.0(3) |
| O2 ^{vi} -Ni1-O1W ^{vi} | 86.84(14) | 86.7(3) | 86.95(14) | 87.06(14) |
| O2 ^v -Ni1-O1W ^{vi} | 93.16(14) | 93.3(3) | 93.05(14) | 92.94(14) |

| Y-Ni | |
|---|------------|
| Ln1-O1 (x6) | 2.368(3) |
| Ln1-O3 (x3) | 2.417(5) |
| Ni1-O1W (x2) | 2.073(4) |
| Ni1-O2 (x3) | 2.021(3) |
| O1-Ln1-O3 | 64.13(7) |
| O1-Ln1-O3 ⁱ | 134.99(9) |
| O1-Ln1-O1 ⁱ | 76.32(13) |
| O1-Ln1-O1 ⁱⁱ | 90.02(18) |
| O1-Ln1-O1 ⁱⁱⁱ | 128.25(15) |
| O1-Ln1-O3 ^{iv} | 74.30(8) |
| O2-Ni1-O2 ^v | 89.4(2) |
| O2-Ni1-O2 ^{vi} | 90.6(2) |
| O2 ^{vi} -Ni1-O1W ^{vi} | 86.53(12) |
| O2 ^v -Ni1-O1W ^{vi} | 93.47(12) |

ⁱy,1-x+y,1-z; ⁱⁱ1-x,1-x+y,-1/2+z; ⁱⁱⁱx-y,1-y,-1/2+z; ^{iv}y,x,-1/2+z; ^vx,y,1-z; ^{vi}x-y,x,1-z

Tabla AI.3. Distancias y ángulos de enlaces seleccionados para las estructuras cúbicas de **Ln-Ni**.

| Lu-Ni | |
|-------------------------|----------|
| Lu1-O3 (x3) | 2.399(3) |
| Lu1-O1 (x6) | 2.324(2) |
| Ni1-O2 (x6) | 2.068(2) |
| Ni2-O1W (x6) | 2.035(4) |
| O1-Lu1-O3 | 65.00(6) |
| O1-Lu1-O3 ⁱ | 72.18(6) |
| O2-Ni-O2 ⁱⁱ | 94.01(9) |
| O2-Ni-O2 ⁱⁱⁱ | 85.99(9) |

ⁱ-1/4+z,1-y,1/4+x; ⁱⁱ-1/4+y,3/2-z,1/4+x; ⁱⁱⁱz,5/4-x,5/4-y

Tabla Al.4. Datos cristalográficos de las estructuras resueltas de Ln-Co.

| | Ce-Co | Pr-Co | Eu-Co | Tb-Co | Dy-Co(H) |
|--|---|---|---|---|---|
| Fórmula empírica | C ₂₄ H ₃₆ Ce ₂ O _{40.5} CO ₃ | C ₂₄ H ₃₆ Pr ₂ O _{39.5} CO ₃ | C ₂₄ H ₃₆ Eu ₂ O ₃₉ CO ₃ | C ₂₄ H ₃₆ Tb ₂ O ₃₉ CO ₃ | C ₂₄ H ₃₆ Dy ₂ O _{40.5} CO ₃ |
| Peso fórmula | 1429.61 | 1415.19 | 1435.29 | 1446.24 | 1474.32 |
| Sistema cristalino | Hexagonal | Hexagonal | Cúbico | Cúbico | Hexagonal |
| Grupo espacial | <i>P6/mcc</i> | <i>P6/mcc</i> | <i>Fd3c</i> | <i>Fd3c</i> | <i>P6/mcc</i> |
| <i>a</i> , <i>b</i> (Å) | 15.2322(2) | 15.2361(3) | 25.8503(6) | 25.6475(13) | 14.3876(8) |
| <i>c</i> (Å) | 15.2368(3) | 15.2438(3) | 25.8503(6) | 25.6475(13) | 15.9256(10) |
| α , β (°) | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| γ (°) | 120 | 120 | 90 | 90 | 120 |
| <i>V</i> (Å ³) | 3061.61(10) | 3064.58(13) | 17274.1(11) | 16871.0(3) | 2855.0(4) |
| <i>Z</i> | 2 | 2 | 16 | 16 | 2 |
| ρ_{calc} (g·cm ⁻³) | 1.551 | 1.534 | 2.208 | 2.277 | 1.715 |
| μ (mm ⁻¹) | 2.342 | 2.442 | 4.112 | 4.590 | 3.534 |
| <i>F</i> (000) | 1402 | 1390 | 11280 | 11296 | 1434 |
| Dimensiones del cristal (mm ³) | 0.13×0.088×0.059 | 0.13×0.09×0.06 | 0.096×0.0068×0.06 | 0.098×0.077×0.053 | 0.204×0.063×0.058 |
| Rango de colección de datos 2 θ (°) | 5.348 a 56.53 | 5.344 a 56.56 | 5.6 a 56.54 | 4.492 a 56.528 | 5.662 a 50.818 |
| Índices límite | -20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 | -9 ≤ <i>h</i> ≤ 20 | -34 ≤ <i>h</i> ≤ 25 | -34 ≤ <i>h</i> ≤ 26 | -17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 |
| | -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 | -20 ≤ <i>k</i> ≤ 12 | -34 ≤ <i>k</i> ≤ 15 | -30 ≤ <i>k</i> ≤ 34 | -16 ≤ <i>k</i> ≤ 17 |
| | -10 ≤ <i>l</i> ≤ 20 | -20 ≤ <i>l</i> ≤ 11 | -21 ≤ <i>l</i> ≤ 34 | -15 ≤ <i>l</i> ≤ 34 | -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19 |
| Reflexiones (colectadas/únicas/ <i>R</i> _{int}) | 13623/1330/0.0194 | 9771/1331/0.027 | 11304/904/0.0219 | 12749/881/0.0364 | 27417/919/0.1338 |
| Datos/restricciones/parámetros | 1330/0/62 | 1331/4/67 | 904/0/61 | 881/0/64 | 919/16/82 |
| <i>R</i> ₁ ^a , <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos) | 0.0312, 0.1252 | 0.0334, 0.1358 | 0.0361, 0.0838 | 0.0393, 0.0698 | 0.0328, 0.1127 |
| Bondad de ajuste <i>F</i> ² | 1.118 | 1.088 | 1.226 | 1.241 | 1.126 |
| $\Delta\rho_{\text{máx}}/\Delta\rho_{\text{mín}}$ | 1.34/-0.64 | 1.34/-0.69 | 0.77/-0.52 | 0.72/-0.56 | 0.82/-0.97 |
| | Ho-Co(H) | Ho-Co(C) | Tm-Co | Yb-Co | Lu-Co |
| Fórmula empírica | C ₂₄ H ₃₆ Ho ₂ O _{38.5} CO ₃ | C ₂₄ H ₃₆ Ho ₂ O ₃₈ CO ₃ | C ₂₄ H ₃₀ Tm ₂ O ₃₉ CO ₃ | C ₂₄ H ₃₂ Yb ₂ O ₃₈ CO ₃ | C ₂₄ H ₃₆ Lu ₂ O ₃₈ CO ₃ |
| Peso fórmula | 1447.18 | 1439.18 | 1457.13 | 1451.42 | 1455.45 |
| Sistema cristalino | Hexagonal | Cúbico | Cúbico | Cúbico | Cúbico |
| Grupo espacial | <i>P6/mcc</i> | <i>Fd3c</i> | <i>Fd3c</i> | <i>Fd3c</i> | <i>Fd3c</i> |
| <i>a</i> , <i>b</i> (Å) | 14.5224(7) | 25.5586(7) | 25.4404(9) | 25.4563(10) | 25.4309(3) |
| <i>c</i> (Å) | 15.8633(7) | 25.5586(7) | 25.4404(9) | 25.4563(10) | 25.4309(3) |
| α , β (°) | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| γ (°) | 120 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 2897.3(3) | 16696.0(14) | 16465.4(17) | 16496.3(19) | 16446.9(6) |
| <i>Z</i> | 2 | 16 | 16 | 16 | 16 |
| ρ_{calc} (g·cm ⁻³) | 1.659 | 2.290 | 2.351 | 2.338 | 2.351 |
| μ (mm ⁻¹) | 3.630 | 5.037 | 5.577 | 5.796 | 5.814 |
| <i>F</i> (000) | 1406 | 11184 | 11280 | 11216 | 11280 |
| Dimensiones del cristal (mm ³) | 0.103×0.068×0.044 | 0.199×0.113×0.094 | 0.137×0.111×0.098 | 0.111×0.104×0.089 | 0.214×0.169×0.128 |
| Rango de colección de datos 2 θ (°) | 5.136 a 56.55 | 7.812 a 56.53 | 7.848 a 56.468 | 7.842 a 56.564 | 5.55 a 56.492 |
| Índices límite | -19 ≤ <i>h</i> ≤ 16 | -34 ≤ <i>h</i> ≤ 32 | -33 ≤ <i>h</i> ≤ 23 | -20 ≤ <i>h</i> ≤ 33 | -13 ≤ <i>h</i> ≤ 33 |
| | -19 ≤ <i>k</i> ≤ 9 | -22 ≤ <i>k</i> ≤ 34 | -33 ≤ <i>k</i> ≤ 32 | -23 ≤ <i>k</i> ≤ 33 | -24 ≤ <i>k</i> ≤ 33 |
| | -21 ≤ <i>l</i> ≤ 13 | -24 ≤ <i>l</i> ≤ 34 | -24 ≤ <i>l</i> ≤ 33 | -33 ≤ <i>l</i> ≤ 33 | -33 ≤ <i>l</i> ≤ 33 |
| Reflexiones (colectadas/únicas/ <i>R</i> _{int}) | 7632/1255/0.0313 | 14618/870/0.0323 | 13447/856/0.0419 | 12294/858/0.0469 | 9927/858/0.0120 |
| Datos/restricciones/parámetros | 1255/0/62 | 1225/0/62 | 856/0/58 | 858/0/61 | 858/0/61 |
| <i>R</i> ₁ ^a , <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos) | 0.0320, 0.1176 | 0.0343, 0.01165 | 0.0322, 0.1083 | 0.0294, 0.1061 | 0.0256, 0.0688 |
| Bondad de ajuste <i>F</i> ² | 1.147 | 1.129 | 1.152 | 1.061 | 1.243 |
| $\Delta\rho_{\text{máx}}/\Delta\rho_{\text{mín}}$ | 1.00/-0.85 | 1.22/-0.71 | 0.88/-0.72 | 1.62/-0.77 | 0.40/-0.64 |

| | Y-Co(H) | Y-Co(C) |
|--|--|--|
| Fórmula empírica | C ₂₄ H ₃₆ Y ₂ O _{38.5} CO ₃ | C ₂₄ H ₄₂ Y ₂ O ₃₅ CO ₃ |
| Peso formula | 1295.19 | 1309.18 |
| Sistema cristalino | Hexagonal | Cúbico |
| Grupo espacial | <i>P6/mcc</i> | <i>Fd3c</i> |
| <i>a, b</i> (Å) | 14.5260(13) | 25.5971(7) |
| <i>c</i> (Å) | 15.7900(17) | 25.5971(7) |
| α, β (°) | 90 | 90 |
| γ (°) | 120 | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 2885.4(6) | 16771.5(14) |
| <i>Z</i> | 2 | 16 |
| ρ_{calc} (g·cm ⁻³) | 1.491 | 2.074 |
| μ (mm ⁻¹) | 10.029 | 4.026 |
| <i>F</i> (000) | 1294 | 10512 |
| Dimensiones del cristal (mm ³) | 0.221×0.045×0.042 | 0.189×0.123×0.099 |
| Rango de colección de datos 2 θ (°) | 7.026 a 148.912 | 6.366 a 60.988 |
| Índices límite | -14 ≤ <i>h</i> ≤ 17 | -36 ≤ <i>h</i> ≤ 32 |
| | -15 ≤ <i>k</i> ≤ 17 | -33 ≤ <i>k</i> ≤ 36 |
| | -17 ≤ <i>l</i> ≤ 19 | -36 ≤ <i>l</i> ≤ 31 |
| Reflexiones (colectadas/únicas/ <i>R</i> _{int}) | 6401/1011/0.0566 | 33734/1076/0.0379 |
| Datos/restricciones/parámetros | 1011/0/63 | 1076/0/62 |
| <i>R</i> ₁ ^a , <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos) | 0.0646, 0.2159 | 0.0336, 0.1128 |
| Bondad de ajuste <i>F</i> ² | 1.132 | 1.137 |
| $\Delta\rho_{\text{máx}}/\Delta\rho_{\text{mín}}$ | 1.23/-0.74 | 0.33/-0.56 |

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_c|} \quad ^b wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o - F_c)^2]}{\sum (F_o)^2} \right\}^{1/2}$$

Tabla A1.5. Distancias y ángulos de enlaces seleccionados para las estructuras hexagonales de Ln-Co.

| | Ce-Co | Pr-Co | Tb-Co | Dy-Co(H) | Ho-Co(H) |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|
| Ln1-O1 (x6) | 2.485(2) | 2.482(3)) | 2.376(4) | 2.392(5) | 2.388(3) |
| Ln1-O3 (x3) | 2.569(4) | 2.569(4) | 2.438(5) | 2.460(6) | 2.451(5) |
| Co1-O1W (x2) | 2.144(3) | 2.146(4) | 2.091(4) | 2.156(7) | 2.156(4) |
| Co1-O2 (x3) | 2.063(3) | 2.063(3) | 2.084(6) | 2.066(11) | 2.050(4) |
| O1-Ln1-O3 | 61.19(6) | 61.14(6) | 64.25(8) | 63.92(12) | 63.74(7) |
| O1-Ln1-O3 ⁱ | 137.84(7) | 137.87(7) | 136.85(10) | 136.05(12) | 136.13(9) |
| O1-Ln1-O1 ⁱ | 81.32(10) | 81.38(10) | 78.94(15) | 77.88(18) | 78.05(13) |
| O1-Ln1-O1 ⁱⁱ | 84.31(13) | 84.25(14) | 86.3(2) | 87.9(2) | 87.74(18) |
| O1-Ln1-O1 ⁱⁱⁱ | 122.39(12) | 122.28(13) | 128.51(17) | 127.8(2) | 127.48(15) |
| O1-Ln1-O3 ^{iv} | 74.96(6) | 74.99(7) | 72.83(9) | 73.72(12) | 73.83(8) |
| O2-Co1-O2 ^v | 89.3(2) | 89.3(2) | 86.75(16) | 89.7(7) | 89.0(3) |
| O2-Co1-O2 ^{vi} | 90.7(2) | 90.7(2) | 93.25(16) | 90.3(7) | 91.0(3) |
| O2 ^{vi} -Co1-O1W ^{vi} | 86.65(10) | 86.40(11) | 86.75(16) | 85.9(4) | 87.94(13) |
| O2 ^v -Co1-O1W ^{vi} | 93.35(10) | 93.60(11) | 93.25(16) | 92.2(11) | 92.06(13) |
| Y-Co(H) | | | | | |
| Ln1-O1 (x6) | 2.380(3) | | | | |
| Ln1-O3 (x3) | 2.440(5) | | | | |
| Co1-O1W (x2) | 2.157(3) | | | | |
| Co1-O2 (x3) | 2.052(3) | | | | |
| O1-Ln1-O3 | 63.84(7) | | | | |
| O1-Ln1-O3 ⁱ | 136.11(9) | | | | |
| O1-Ln1-O1 ⁱ | 78.00(13) | | | | |
| O1-Ln1-O1 ⁱⁱ | 87.77(18) | | | | |
| O1-Ln1-O1 ⁱⁱⁱ | 127.68(14) | | | | |
| O1-Ln1-O3 ^{iv} | 73.75(7) | | | | |
| O2-Co1-O2 ^v | 89.4(2) | | | | |
| O2-Co1-O2 ^{vi} | 90.6(2) | | | | |
| O2 ^{vi} -Co1-O1W ^{vi} | 87.61(10) | | | | |
| O2 ^v -Co1-O1W ^{vi} | 92.39(10) | | | | |

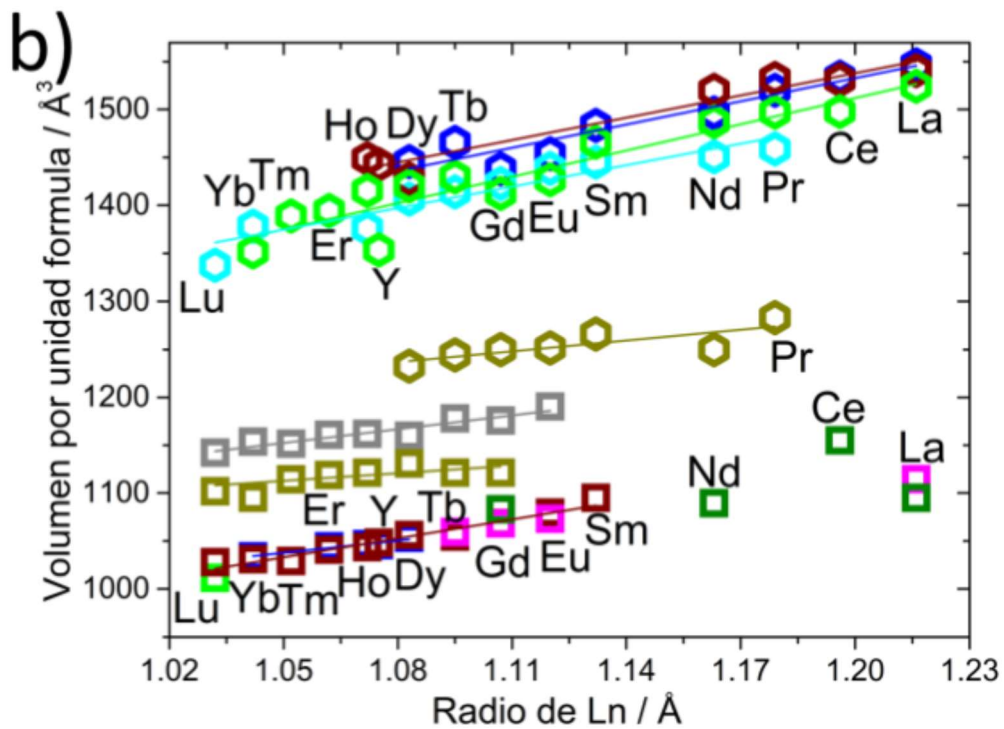
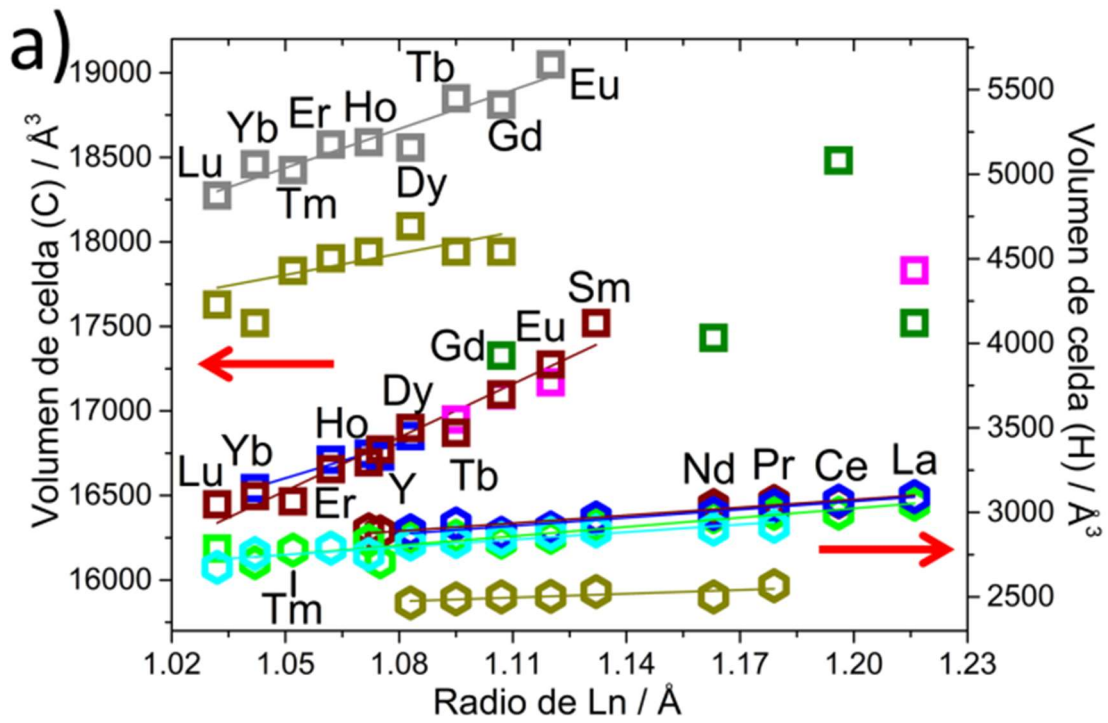
ⁱy,1-x+y,1-z; ⁱⁱ1-x,1-x+y,-1/2+z; ⁱⁱⁱx-y,1-y,-1/2+z; ^{iv}y,x,-1/2+z; ^vx,y,1-z; ^{vi}x-y,x,1-z

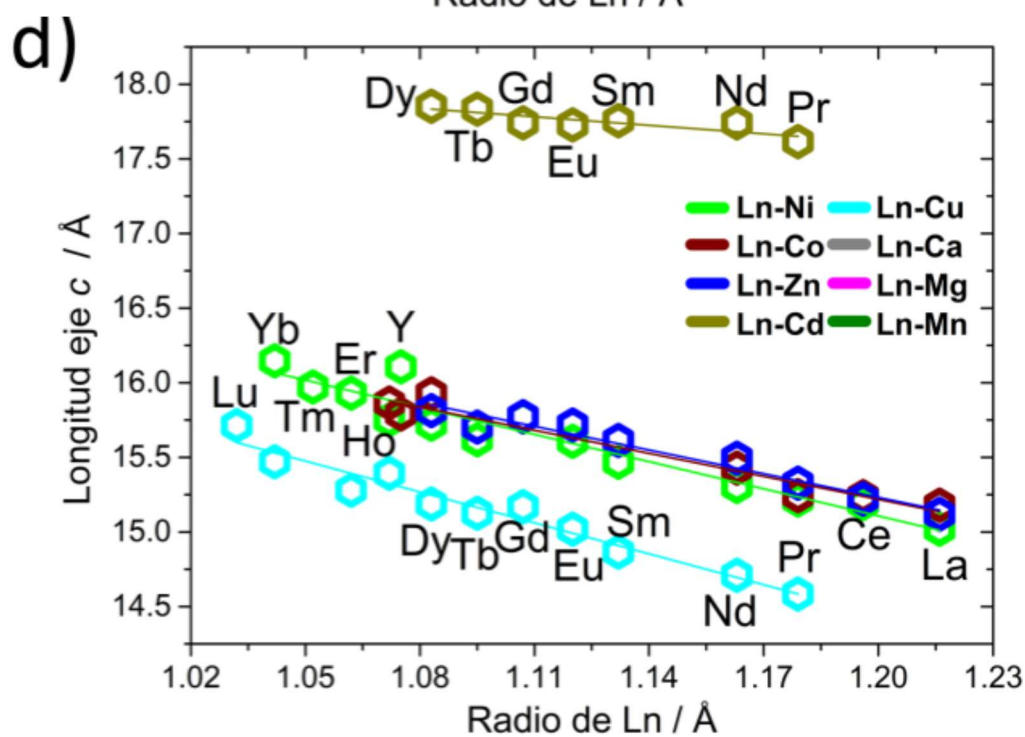
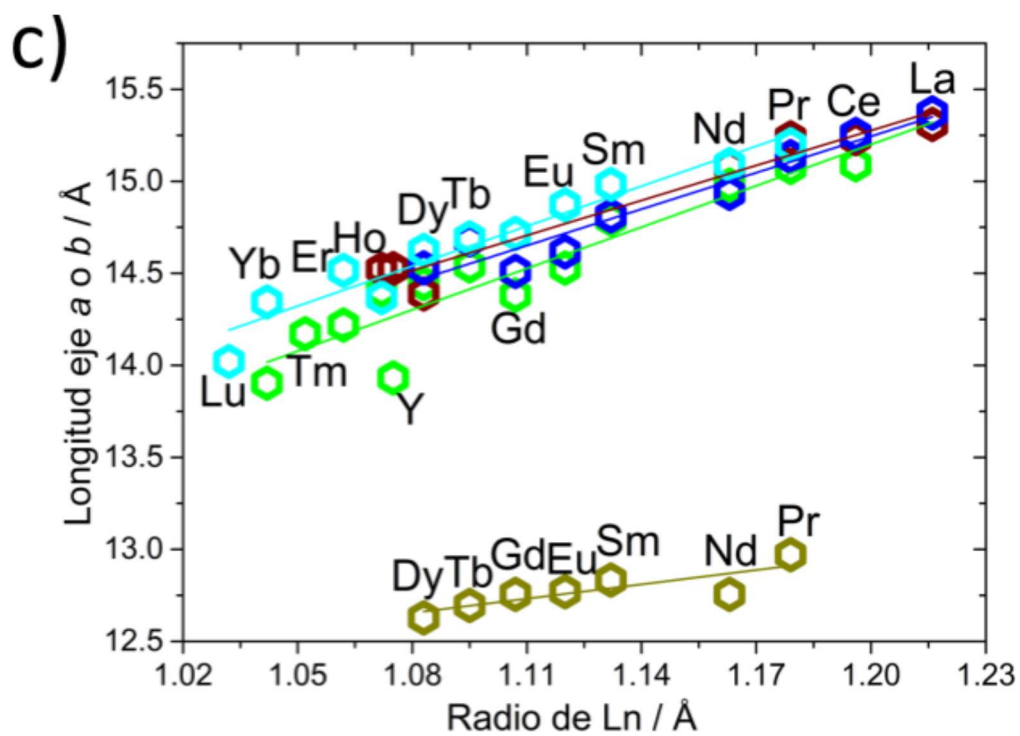
Tabla A1.6. Distancias y ángulos de enlaces seleccionados para las estructuras cúbicas de Ln-Co.

| | Eu-Co | Y-Co(C) | Tm-Co | Yb-Co | Lu-Co |
|-------------------------|-----------------|----------------|--------------|--------------|--------------|
| Lu1-O1 (x6) | 2.408(4) | 2.3576(18) | 2.337(3) | 2.334(3) | 2.323(3) |
| Lu1-O3 (x3) | 2.469(5) | 2.425(2) | 2.402(4) | 2.401(4) | 2.397(4) |
| Co1-O2 (x6) | 2.095(4) | 2.1018(17) | 2.097(3) | 2.102(3) | 2.101(3) |
| Co2-O1W (x6) | 2.094(6) | 2.074(4) | 2.078(5) | 2.082(5) | 2.075(5) |
| O1-Ln1-O3 | 63.88(8) | 64.48(4) | 64.89(8) | 64.78(7) | 65.07(6) |
| O1-Ln1-O3 ⁱ | 73.26(9) | 72.62(4) | 72.28(8) | 72.37(7) | 72.12(7) |
| O2-Co-O2 ⁱⁱ | 92.98(15) | 93.22(7) | 93.50(12) | 93.52(10) | 93.66(11) |
| O2-Co-O2 ⁱⁱⁱ | 87.02(15) | 86.78(7) | 86.50(12) | 86.48(10) | 86.34(11) |
| | Ho-Co(C) | | | | |
| Lu1-O1 (x6) | 2.357(3) | | | | |
| Lu1-O3 (x3) | 2.424(4) | | | | |
| Co1-O2 (x6) | 2.097(3) | | | | |
| Co2-O1W (x6) | 2.082(6) | | | | |
| O1-Ln1-O3 | 64.53(8) | | | | |
| O1-Ln1-O3 ⁱ | 72.68(8) | | | | |
| O2-Co-O2 ⁱⁱ | 93.25(13) | | | | |
| O2-Co-O2 ⁱⁱⁱ | 86.75(13) | | | | |

ⁱ-1/4+z,1-y,1/4+x; ⁱⁱ-1/4+y,3/2-z,1/4+x; ⁱⁱⁱz,5/4-x,5/4-y

Anexo II: Figuras en mayor tamaño





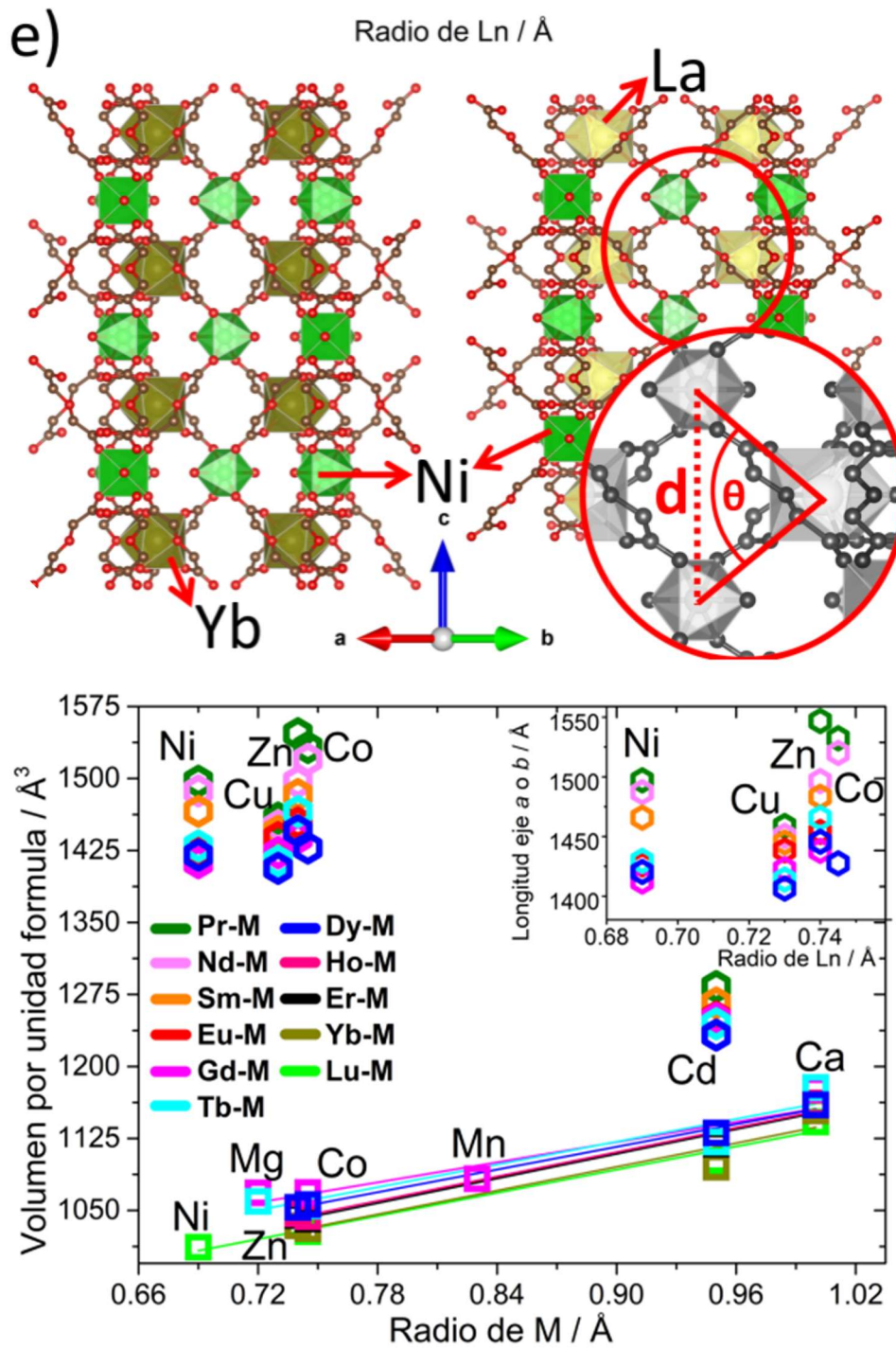


Figura AII.1. Figura 3.5 en tamaños mayores.

Anexo III: Publicaciones científicas

Se referencian aquí las publicaciones científicas que han sido producto del trabajo de tesis presentado.

Igoa, F., Peinado, G., Suescun, L., Kremer, C., Torres, J. (2019). Design of a white-light emitting material based on a mixed-lanthanide metal organic framework. *Journal of Solid State Chemistry*, 279, 120925. D.O.I.: 10.1016/j.jssc.2019.120925

Igoa, F., Romero, M., Peinado, G., Castiglioni, J., Gonzalez-Platas, J., Faccio, R., Suescun, L., Kremer, C., Torres, J. (2020). Ln (III)–Ni (II) heteropolynuclear metal organic frameworks of oxydiacetate with promising proton-conductive properties. *CrystEngComm*, 22(34), 5638-5648. D.O.I.: 10.1039/D0CE00900H.