

## **Polímero de coordinación de europio: síntesis y caracterización**

Loera-Serna Sandra\*, Martínez Cabrera Jhovany, Castillo Martínez Emma Lourdes,  
Medina Velázquez Dulce Yolotzin\*

Universidad Autónoma Metropolitana, División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

\*Autor para correspondencia: sls@correo.azc.uam.mx

### **Recibido:**

2/junio/2018

### **Aceptado:**

20/julio/2018

### **Palabras clave:**

Polímero de coordinación,  
tierras raras,  
MOF

### **Keywords:**

Coordination polymer,  
rare earths,  
MOF

### **RESUMEN**

Los polímeros de coordinación, también conocidos como redes metal orgánicas, son materiales sólidos constituidos por un centro metálico (ácido de Lewis) y un ligante orgánico (base de Lewis). Entre los metales que se utilizan para la síntesis de dichos polímeros, se encuentran las tierras raras, como el europio. El objetivo de este trabajo es reportar la síntesis de un polímero de coordinación con europio y el ligante 1,10 fenantrolina; y la caracterización (difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y análisis térmico gravimétrico) del material. El cual se sintetizó en condiciones de temperatura ambiente y con solventes de baja o nula toxicidad. Se logró la síntesis de un material cristalino con transiciones características del ion  $\text{Eu}^{3+}$  y con una emisión entre el rojo y el azul.

### **ABSTRACT**

Coordination polymers, also known as organic metal networks, are solid materials constituted by a metallic center (Lewis acid) and an organic binder (Lewis base). Among the metals that are used for the synthesis of these polymers are rare earths, such as europium. The aim of this work is to report the synthesis of a coordination polymer with europium and the ligand 1,10 phenanthroline; and the characterization (X-ray diffraction, scanning electron microscopy and gravimetric thermal analysis) of the material. Which was synthesized under ambient temperature conditions and with solvents of low or no toxicity. The synthesis of a crystalline material with characteristic transitions of the  $\text{Eu}^{3+}$  ion and with an emission between red and blue was achieved.

## Introducción

Los polímeros de coordinación sintetizados con tierras raras trivalentes son una clase muy prometedora de materiales para hacer frente a los retos de ingeniería aplicada en la luminiscencia (Allendorf *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2009; Medina-Velazquez *et al.*, 2016). En este trabajo, se discute el potencial de un polímero de coordinación de europio como sistema multifuncional que combina la emisión de luz con propiedades estructurales. Aunque la investigación sobre los polímeros de coordinación luminiscentes se encuentra en su etapa inicial, conocimiento básico sigue siendo necesario. La línea de investigación en este sentido está madurando para nuevas ideas, lo que permite a los dispositivos sensores fotónicos y prototipos, convertirse en una realidad comercial.

Por su parte, el europio trivalente ( $\text{Eu}^{3+}$ ), ha sido considerado como un elemento muy importante y un activador que exhibe emisión roja con un espectro lineal alrededor de 610 nm. Entre los ligantes orgánicos utilizados en la formación de complejos con  $\text{Eu}^{3+}$ , está la 2,20-bipiridina que se utiliza ampliamente debido a su simple estructura molecular y la fuerte emisión fluorescente. Los compuestos que contienen  $\text{Eu}^{3+}$  o  $\text{Tb}^{3+}$  tienen aplicaciones potenciales en las sondas fluorescentes y la conversión o amplificación de la luz. Se ha demostrado que las intensidades luminiscentes de los complejos de tierras raras son fuertemente dependientes de sus ligantes orgánicos (Song *et al.*, 2014).

Los carboxílicos aromáticos tienen propiedades luminiscentes debido a la alta eficacia de la conversión luminosa dados los enlaces coordinados. Es por ello, que en este trabajo se presentan los resultados derivados de la síntesis y del polímero de coordinación de europio y la 1,10-fenantrolina y la caracterización. Las técnicas que se utilizaron para la caracterización del material fueron: difracción de rayos X (DRX) para determinar su estructura cristalina, microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar la morfología del sólido, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para determinar la presencia de los grupos funcionales característicos del polímero de coordinación, el análisis térmico gravimétrico (TGA) para determinar la estabilidad térmica y fotoluminiscencia para determinar la emisión de luminiscencia.

## Metodología

La síntesis del polímero de coordinación se realizó a partir de nitrato de europio pentahidratado (Sigma Aldrich, 99.9 %) y el ligante 1,10 fenantrolina (Sigma Aldrich,  $\geq 99$  %) en una relación 1:2 así mismo se agregó la cantidad estequiométrica de bicarbonato de sodio (Aldrich,  $\geq 99$  %) para la desprotonación del ligante, y se disolvió en una solución de etanol y agua, por 24 horas, posteriormente se centrifugo y lavo dos veces para eliminar el exceso, finalmente los polvos se secaron en una estufa a  $50^\circ\text{C}$  durante 48 h.

La caracterización estructural se realizó con la ayuda de un difractómetro Bruker D8 Advance usando una radiación de cobre ( $1.5428 \text{ \AA}$ ). El espectro FT-IR fue obtenido en el rango de  $4000$  a  $650 \text{ cm}^{-1}$  con un espectrómetro Bruker Tensor-27. Finalmente, las mediciones de fotoluminiscencia (PL) fueron tomadas a temperatura ambiente y presión atmosférica a longitudes de onda de excitación de  $283\text{nm}$ , utilizando un espectrografo Fluoro Max-P Jobin Yvon (ancho de rejillas  $3 \text{ nm}$ ).

## Resultados y discusión

### Análisis estructural y morfológico

En la Figura 1 se presenta el patrón de difracción de rayos X de la muestra sintetizada. Los resultados muestran una estructura cristalina con picos bien definidos. La estructura obtenida se comparó con la base de datos de "The Cambridge Structural Database" y no se encontró ninguna coincidencia, es decir la estructura obtenida para este material no se encuentra reportada aún. Es posible entonces realizar la caracterización completa del mismo, sin embargo, es necesario realizar una síntesis de monocristal, para los propósitos de este trabajo únicamente se buscó determinar las características de luminiscencia con una síntesis sencilla del material y la definición cristalográfica se realizará posteriormente.

Las micrografías obtenidas por MEB del material sintetizado se presentan en la Figura 2. En las imágenes se observa una morfología en forma de láminas cuyos tamaños van de  $0.5$  a  $1.5 \mu\text{m}$ . Dichas láminas se aglomeran para formar partículas de mayor tamaño ( $5 \mu\text{m}$ ), el grosor de las láminas es de  $0.1 \mu\text{m}$  aproximadamente.

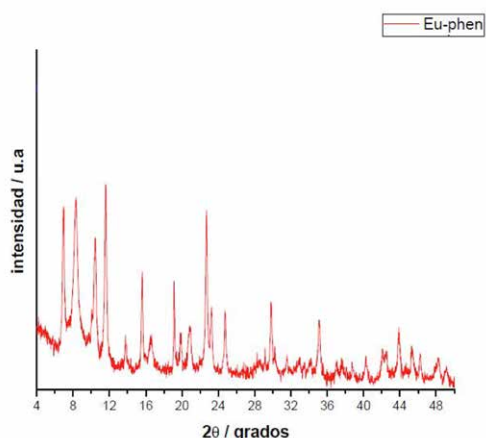


Figura 1. Patrón de difracción del polímero de coordinación sintetizado.

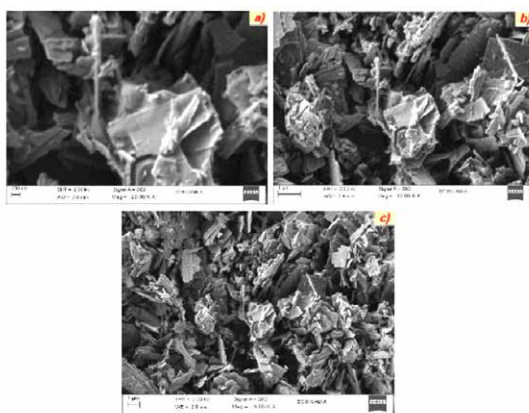


Figura 2. Micrografías del polímero de coordinación de europio con aumentos de 20,000 X, 10,000 X y de 5000 X.

En la Figura 3 se presenta el termograma obtenido para el polímero de coordinación el primer cambio ocurre entre los 111.23 y 243 °C, probablemente debido a la pérdida de moléculas de solvente fisisorbidas o coordinadas en el material. La siguiente pérdida fue del 24.85 %, posteriormente fue del 30.84 % en 421 °C, a estas temperaturas el ligante que no se coordinó a la estructura del material se degrada. Al seguir aumentando la temperatura la siguiente fue del 55.45 %, el último cambio ocurre a los 550 °C, donde se mantiene constante la temperatura y donde el sólido comenzó a degradarse y a esta temperatura alcanzó una pérdida total del 57.3 %. El porcentaje de material remanente se atribuye al óxido del metal que se genera por efecto de la degradación térmica del mismo.

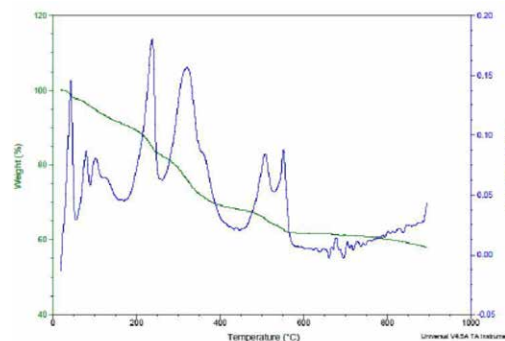


Figura 3. Termograma del polímero de coordinación de Eu.

### Luminiscencia

Las propiedades luminiscentes del polímero de coordinación obtenido se muestran en la Figura 4, el espectro de emisión muestra las transiciones  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , donde  $J=0,1$  a una longitud de onda de 590nm y 615nm respectivamente, características del ion  $\text{Eu}^{3+}$  así mismo se observa una banda ancha con un máximo en 420nm y que corresponde a la emisión del ligante orgánico, 1,10 fenantrolina, dicha emisión posiblemente inicia en la longitud de onda del ultravioleta (>400nm) y continua la emisión hasta el color azul (500nm).

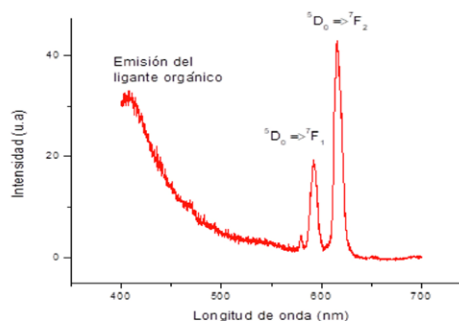
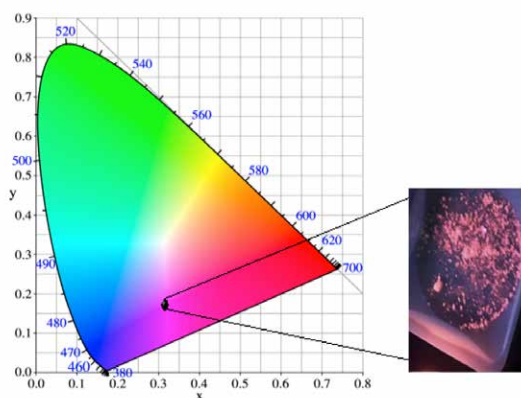


Figura 4. Espectro de emisión de polímero de coordinación.

Por otro lado, de acuerdo con la Figura 5, que corresponde a la coordenada cromática de la emisión de la muestra (0.29,0.18), se observa un corrimiento de la emisión en rojo del europio (0.6, 0.25) hacia el azul (0.2, 0.1).



**Figura 5.** Coordenada Cromática de la emisión luminiscente de la muestra, donde se observa una emisión entre el rojo y el azul.

## Conclusiones

En este trabajo se realizó con éxito las síntesis de un polímero de coordinación de europio con una metodología de agitación a temperatura ambiente, y se determinaron las propiedades fisicoquímicas y de luminiscencia con diferentes técnicas de caracterización. Como se observó con la técnica de DRX lo que se obtuvo con el ligante 1,10 fenantrolina fue un material cristalino, aunque de estructura desconocida. El análisis de la espectroscopia de emisión luminiscente señaló, como se esperaba que el material presenta un color rojo emitiendo en 580 nm y 620 nm con transiciones de  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ .

El uso de polímeros de coordinación, sintetizados mediante metodología sencillas, en dispositivos electrónicos tales como: pantallas LCD y de celulares, tabletas, computadoras, e incluso podrían utilizarse en sensores biomédicos o en la realización de placas poliméricas con propiedades luminiscentes ya que al contener europio emiten luz en rojo. Pero también debe considerarse que este nuevo material presenta una matriz orgánica y esta tiende a degradarse con mayor rapidez que los lantánidos utilizados ósea europio y terbio.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACyT por el apoyo económico recibido para la realización de este trabajo. Adicionalmente agradecen al Ing. Fernando Almanza por el apoyo para la realización de las micrografías.

## Referencias

- Allendorf M. D., Bauer C. A., Bhakta R. K., Houk R. J. T. (2009). Luminescent metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38: 1330-1352.
- Chen B., Wang L., Xiao Y., Fronczek F. R., Xue M., Cui Y., Qian G. (2009). A luminescent metal-organic framework with Lewis basic pyridyl sites for the sensing of metal ions. *Angewandte Chemie International Edition*, 48: 500-503.
- Medina-Velazquez D. Y., Alexandre-Zuniga B. Y., Loera-Serna S., Ortiz E. M., Morales-Ramirez A. D. J., Garfias-Garcia E., Falcony C. (2016). An alkaline one-pot reaction to synthesize luminescent Eu-BTC MOF nanorods, highly pure and water-insoluble, under room conditions. *Journal of Nanoparticle Research*, 18: 352 (1-10).
- Song X. Z., Song S. Y., Zhao S. N., Hao Z. M., Zhu M., Meng X., Zhang H. J. (2014). Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation of a Europium (III) Metal-Organic Framework Producing a Multi-responsive Luminescent Sensor. *Advanced Functional Materials*, 24: 4034-4041.