

Koordinazio-polimero luminiszentekak: gailu argitsuen etorkizuna

(Luminescent coordination polymers: the future of photodevices)

Oier Pajuelo Corral*, José Manuel Seco, Javier Cepeda

Kimika Ez-organikoa, Donostiako Kimika Zientzien Fakultatea.
Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU)

LABURPENA: Koordinazio-polimero luminiszentekak aurreko mendetik ezagutzen diren arren, izugarriko hazkundea izan dute aurreko hamarkadatik gaur egun arte, erakusten duten argi-igorpen gaitasun paregabea esker. Material horiekin, gailu argitsuen arloan belaunaldi berri bat garatzen hasi da, bereziki sensore gisa edo faltsifikazio-sistemetan erabiltzeko. Material hauen aplikazio gehienek intentsitate handiko igorpenak edota igorpen iraunkorrek izatera behartzen dute. Zentzu horretan, koordinazio-polimeroak aukera egokiak dira, beren izaera metal-organikoa dela eta; haien egitura kristalinoa nahi diren propietate fotoluminiszentek erakusteko diseina daitezke, horrela eginkizun zehatz batera bideratzeko. Azpimarratzekoa da azken urteotan ikusi egin dela koordinazio-polimeroek iraupen luzeko argi-igorpenak emateko gaitasuna daukatela. Lan honen helburu nagusia da koordinazio-polimero luminiszentekak eta, bereziki, argi-igorpen fosforeszentekak sortzen dituztenak nola eraiki eta haietan gertatzen diren fenomenoak azaltzea.

HITZ GAKOAK: koordinazio-polimeroak, luminiszentzia, denbora luzeko argi-igorpenak.

ABSTRACT: *Luminescent coordination polymers have been known since the previous century, but have undergone significant growth from the past decade up to now thanks to their unique ability to emit light. Based on these materials, a new generation of photodevices has started to be developed, mainly in the field of sensors or anti-counterfeiting systems. Most applications of these materials require high intensity and durable light emissions. For this reason, coordination polymers are an appropriate choice owing to their unique metal-organic nature, which allows to be designed in order to show the required photoluminescence properties, and as a consequence, qualify the material for a specific task. It is worth noticing that, during the last few years, coordination polymers have revealed great ability to provide long-lasting light emissions. Therefore, the aim of this work is to explain how luminescent coordination polymers, and mainly those exhibiting long-lasting phosphorescence, are built by explaining the mechanisms involved in such emissions.*

KEYWORDS: *coordination polymer, luminescence, long-lasting phosphors.*

* **Harremanetan jartzeko / Corresponding author:** Oier Pajuelo Corral, Kimika Ez-organikoa, Donostiako Kimika Zientzien Fakultatea, Manuel Lardizabal pasealekua, 3, 20018, Donostia. Euskal Herria. – oier.pajuelo@ehu.eus – <https://orcid.org/0000-0001-7073-143X>.

Nola aipatu / How to cite: Pajuelo Corral, Oier; Seco, José Manuel; Cepeda, Javier (2020). «Koordinazio-polimero luminiszentekak: gailu argitsuen etorkizuna»; *Ekaia*, 37, 2020, 159-174. (<https://doi.org/10.1387/ekaia.20840>).

Jasoa: 13 maiatza, 2019; Onartua: 26 iraila, 2019.

ISSN 0214-9001 - eISSN 2444-3255 / © 2020 UPV/EHU

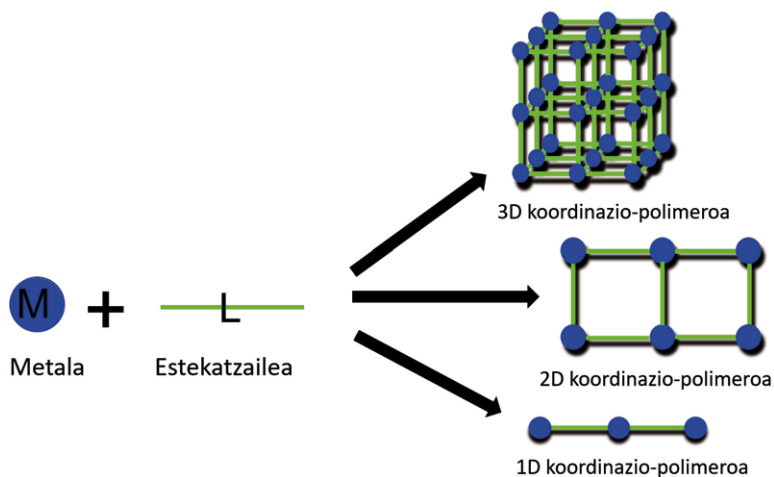


Obra hau *Creative Commons Atribución 4.0 Internacional*-en lizentziapean dago

1. SARRERA

Koordinazio-polimeroek (CPs) azken urteotan izan duten hazkundera ikaragarria izan da material ez-organiko eta hibridoen arloan. Konposatu hauen ezaugarriak erakargarriena da beren erraztasuna egitura kristalinoa diseinatzeke, eta haiek aurkezten dituzten propietate ugariak dira. Egitura horiek eraikitzeke, bi osagai dira beharrezkoak: metalak eta estekatzailleak. Metalei dagokienez, trantsiziozko metalak nagusitzen dira, bereziki lehenengo trantsizio seriekoak, nahiko merkeak eta propietate fisiko eta kimiko asko dauzkatelako eta, batez ere, estekatzailleekin lotzen direnean eraikin kristalinoetan erakusten dituzten koordinazio geometriak oso ezagunak direlako. Oxidazio zenbakiaren arabera, haien koordinazio zenbakia 2 eta 6 bitartekoa da ioi gehienentzat, nagusiak 4, 5 eta 6 badira ere. Eraikin kristalinoen diseinu arrazionala egiteko gaitasuna hobesten du horrek. Neurri txikiago batean metal lantanidoz osatutako koordinazio-polimeroak aurkitu ditzakegu. Aurrekoekin alderatuta, azken hauek koordinazio zenbaki handiak aurkezten dituzte, (>6) beren erradio ioniko handiagatik. Gertaera honek eraikin kristalinoak aurreikusteko ahalmena murrizten du, estekatzailleak atomo honetara koordinatzeko era gehiagotan egin baitezake. Hala ere, atomo lantanidoek dauzkaten propietate magnetiko eta optiko bikainei esker, haien erabilera bultzatu egin da eta azken urteotan ikaragarritzko hazkundera izan dute. Azkenik, metal lurralkalinoek beste bide bat osatzen dute koordinazio-polimeroak eraikitzeke. Haien erabilera urriagoa izan da, bai koordinazio-zenbaki altuak dauzkatelako (diseinu arrazionala egiteko zailtzen duena), bai estekatzailleekin sortzen dituzten loturek izaera ionikoagoa aurkezten dutelako; beraz, egitura zurruna, mantentzeko ahulagoak suertatzen dira. Baina horien alde esan beharra dago izaki bizidunetan toxizitate murriztua erakusten dutela, eta biobateragarriak direla; hortaz, sortzen diren materialak ingurumenean eragiten duten kutsadura ere txikiagoa da. Horregatik, nahiko erabiliak izan dira hainbat prozesu biologikorekin erlazionatutako aplikazioetan [1].

Beste alde batetik, estekatzailleak atomo emaileak dituzten molekula organiko edo ez-organikoak dira, eta egitura kristalino hauetan metalak elkarrekin mantentzeaz arduratzen dira. Kasu gehienetan, estekatzailleek posizio bat baino gehiago izaten dituzte metalarekin lotzeko koordinazio-loturen bidez. Lotura horien ondorioz, eraikin konplexuak sortzeko gai dira, dimentsio bakarrean (1D), bi dimentsiotan (2D) edo hiru dimentsiotan (3D) hedatzen direnak (1. irudia). Gainera, kasu gehienetan estekatzailleak interakzio supramolekularrak sortzeko gai dira (hidrogeno zubiak, π - π interakzioak...), eraikin kristalinoa egonkortzen dutenak.

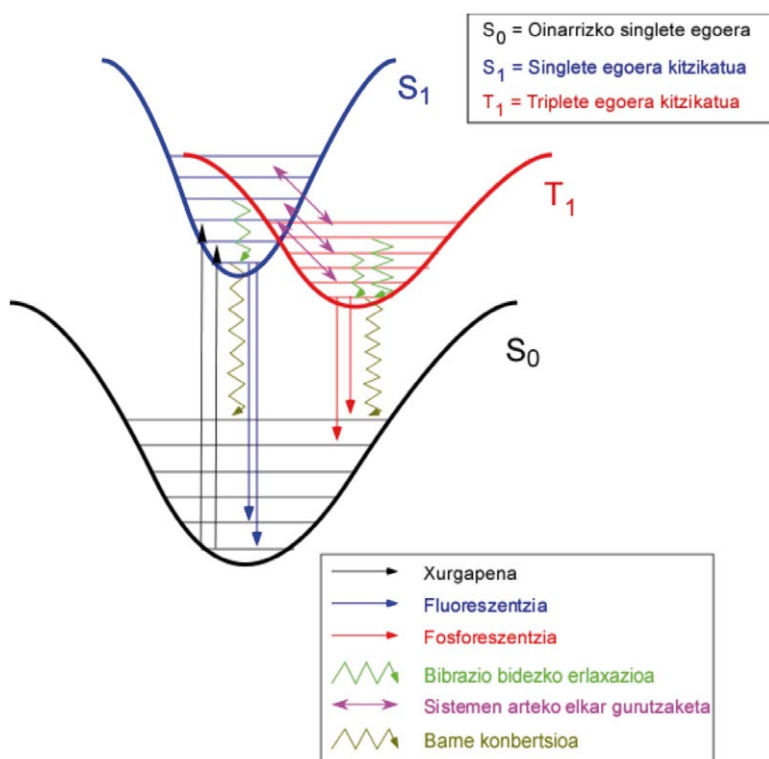


1. irudia. Koordinazio-polimeroak eratzeko eraikuntza blokeak. Metalaren eta estekatzailearen loturaren arabera, eraturako koordinazio-polimeroek dimentsio desberdinetako eraikuntzak sor ditzakete.

Egitura hibrido metal-organikoa dela eta, konposatu hauek propietate askotarikoak erakusten dituzte, eta horrek hainbat aplikaziotan erabiltzeko gaitasuna ematen die. Horien artean, gehien nabarmentzen den erabilera gas edo molekula txikien (H_2 , CO_2 ...) adsortzioa da, gas horien biltegi-ratze- edo banaketa-prozesuak goitik behera aldatu dituen [2]. Horretan, «Metal-Organic-Frameworks» (MOFs) izeneko koordinazio-polimeroek ardura handia izan dute, material hauen poroetan futbol-zelai baten azalera baino barne-azalera handiagoak izatera heldu dira, eta $7.000 \text{ m}^2/\text{g}$ -tara irits daitezke. Bestalde, konposatu horiek beste ezaugarri interesgarri batzuk eskaintzen dituzte katalisi arloan [3], magnetismoan [4], sendagaien askapen kontrolatuan [5] edo luminiszentzian [6], besteak beste. Azken horien interesa asko hazi da azken urteotan, gailu argitsu hobeak sor ditzaketelako, aplikazio-esparru askotarikoak dauzkatenak, hala nola, trafiko-seinaleetan, pantaila digitaletan eta faltsifikazio-sistemetan erabiltzeko [7]. Azken horiek dokumentu ofizialak eta faltsifikazioak bereiztea dute helburu nagusi. Adibidez, material hauekin prestatutako dispersio batekin zigilu bat busti daiteke edo tinta bat sor daiteke paper batean inprimitzeko (demagun, billete bat) eta kitzikatzeko-iturri baten aurrean argia igorriko lukete. Horrela, konposatu hauen konposizioarekin joka genezake nahi dugun kodea bertan idazteko, argi arruntan ez zena ikusiko, baina igorriko lukeena argi ultramorearen azpian kitzikatu eta kolore zehatz bateko argia. Gainera, igorpen luminiszentek gas-biltegi-ratze ahalmenarekin konbina daiteke, molekula zehatzak detekta ditzaketen sentso-re gisa erabil daitezkeen material berriak sortzeko [8].

2. LUMINISZENTZIA-PROZESUA

Luminiszentzia materialek argia igortzeko gaitasunari deritzo, eta alde zurretik energia xurgatu behar izan du. Koordinazio-polimeroen kasuan, es-tekatzailen molekuletan (organikoak, oro har) dauden elektroiak kanpoko estimulurik jaso gabe oinarritzko egoeran daude. Materialak energia xurgatzen duenean (era desberdinetan egin dezake: argia xurgatuz, korrante elektrikoa pasaz...) elektroiak kitzikatu egiten dira eta oinarritzko egoeratik energia handiagoko maila batera jauzi egiten dute. Energia handiko egoera horietan, egoera kitzikatuan, ez daudenez eroso, oinarritzko mailara bueltatzeko joera dute eta lehen xurgatutako energia argi modura askatzen dute. Esan beharra dago koordinazio-polimeroei buruz dihardugunean energia irabazteko biderik arruntena argia xurgatzea dela: horrexegatik hitz egingo dugu lan honetan fotoluminiszentziari buruz. Erlaxazio-prozesuan parte hartzen duten egoeren arabera, bi prozesu desberdinu ditzakegu: fluoreszentzia eta fosforeszentzia (2. irudia).



2. irudia. Luminiszentzia-prozesua erakusten duen Jablonsky diagrama simplifikatua. Han agertzen dira prozesua osatzen duten oinarritzko eta kitzikatutako egoerak eta horien barruan dauden bibrasio-mailak.

Bi prozesuen arteko aldea erlaxazio-prozesuan parte hartzen duten energia-egoeretan datza, eta hauek spin-aniztasun desberdina dute. Erlaxazioa spin-aniztasun bereko egoeren artean gertatzen bada —adibidez, bi singlete-egoeren artean ($S_0 \leftarrow S_1$)— gertatzen den prozesuari fluoreszentzia deritzo. Prozesu hori baimenduta dago lege espektroskopikoen aldetik; beraz, molekula behin kitzikaturik dagoela, oso azkar bueltatzen dira elektroiak oinarrizko egoerara eta xurgatutako erradiazioa argi bilakatuta igortzen dute. Oso mekanismo azkarra da, eta kitzikatze-iturria kenduz gero, laginak argia igortzeari uzten dio. Bestalde, fosforeszentzia-prozesuan spin-aniztasun desberdineko mailen artean gertatzen da, hau da, elektroiak triplete-egoera kitzikatu batetik oinarrizko singlete-egoerara ($S_0 \leftarrow T_1$) bueltatzen dira. Hasiera batean, elektroiek energia xurgatzean, singlete-egoera kitzikatu batera jauzi egiten dute, baina oinarrizko egoerara bueltatu beharrean triplete-egoera kitzikatu batera pasatzen dira akoplamendu bibrakorren bidez sistemen arteko elkargurutzaketa (ISC) deritzon prozesu baten bidez. Erlaxazio mekanismo hau berez lehen aipatutako legeek debekatuta dago, baina poliki-poliki erlaxazio-prozesua osatzen da. Beraz, lehenengoa baino askoz motelago gauzatzen denez, prozesu honek igortzen duen argia denboran luzatzen da behin kitzikatze-iturria kenduta; horrek konposatuak igortzen duen argia denbora batez gure begien bidez ikustea ahalbidetzen du. Horregatik, propietate honi iraupen luzeko fosforeszentzia (ingelesez Long-Lasting Phosphorescence, LLP) deitzen zaio. Dena den, nahiz eta fluoreszentzia- eta fosforeszentzia-prozesuek mekanismo antzekoak dituzten (bietan elektroiek egoera kitzikatu batetik oinarrizko egoerara jauzi egiten dute, argia igorri), fluoreszentiaren kasuan lege espektroskopikoei baimenduta dagoenez, prozesu askoz ere azkarragoa da, eta kitzikatze-iturria kendu bezain laster argi-igorpena eten egiten da. Aldiz, fosforeszentzia-prozesua debekatuta dagoenez, era motelagoan gertatzen da, eta ondorioz argi-igorpena denboran luzatzen da.

Erlaxazio-prozesu hau ez da elektroiak oinarrizko egoerara bueltatzeko mekanismo bakarra. Badaude beste bide batzuk erradiatiboak ez direnak, hau da, igorpen luminiszentzerik ematen ez dutenak eta luminiszentzia-prozesuarekin lehiatzen direnak. Horietako bide bat barne-konbertsioan datza. Prozesu horretan elektroiek energia handiko maila kitzikatu batetik energia gutxiko oinarrizko mailara jauzi egiten dute, inongo erradiazio motarik igorri gabe. Beste erlaxazio ez-erradiatiboa bat bibrazio molekularrean datza, zeinetan, konposatua kitzikatuta dagoenean, bibrazioen bidez oinarrizko egoerara bueltatzen baita argirik igorri gabe. Azkenengo erlaxazio ez-erradiatiboan eragin handia dauka tenperaturak. Izan ere, tenperaturak gora egin ahala, materia osatzen duten atomoek energia zinetiko handiagoa daukate, hau da, mugitzeko gaitasun handiagoa dute; beraz, errazago gertatzen dira bibrazio molekularren bidezko erlaxazio-prozesuak. Aipatu bezala, bibrazio molekularrek igorpen luminiszenteekin lehiatzen daudenez, tenperatura jaisterakoan emisio fosforeszenteak eraginkorragoak bilakatzen dira.

2.1. Luminiszentzia sortzeko mekanismo posibleak koordinazio-polimeroetan

Luminiszentzia erlaxazio-prozesu bat da, non molekularen elektroiak maila kitzikatu batetik oinarrizko mailara jauzi egiten baitute fotoiak igorri. Koordinazio-polimeroen natura hibridoak —esan bezala, atomo metalikoz eta estekatzaile modura jokatzen duten molekula organikoz osatutako sare infinituak dira— mota desberdinetako igorpen-fenomeno asko ahalbidetzen ditu. Azken finean, maila energetiko horiek konposatu organikoaren eta metalaren arteko loturen ondorioz sortzen direnez, estekatzaile organikoaren eta metalaren izaera mantendu dezakete edota bien arteko izaera izan dezakete; horrela, elektroien jauzi- edo karga-transferentziak mota askotarikoak dira:

- *Estekatzailean oinarritutako luminiszentzia*: kasu honetan, transizio lumineszentea (beste era batera esanda, elektroien jauziak) molekula estekatzailean bertan oinarritutako energia-mailen artean gertatzen da. Kasu honetan, estekatzailearen eta metalaren arteko loturak ez du eraginik edo oso eragin eskasa izan ohi du argi-igorpenean. Hortaz, oso antzekoak dira konposatuak ematen duen emisioa eta koordinatu gabeko molekula estekatzaileak ematen duena.
- *Metalean zentratutako luminiszentzia*: aurreko kasuaren antzera, parte hartzen duten energia-mailak metalean oinarrituta daude; beraz, eraikitako koordinazio-polimeroak eragin murriztua dauka argi-igorpenean.
- *Estekatzaile-estekatzaile karga-transferentzia*: kasu honetan, berriz, bi estekatzaile desberdinen arteko energia-mailen artean gertatzen da elektroien jauzia. Kasu honetan, aurrekoetan ez bezala, sortutako eraikin kristalinoak eragina dauka igorpenean.
- *Estekatzaile-metal karga-transferentzia*: mota honetan estekatzailean oinarritutako goi energia maila batetik metalean oinarritutako behe-energia mailara jauzi egiten du elektroiak.
- *Metal-estekatzaile karga-transferentzia*: aurrekoaren guztiz kontrakoa da, elektroiak metalean oinarritutako maila batetik estekatzailean oinarrituta dagoen mailara jauzi egiten du.

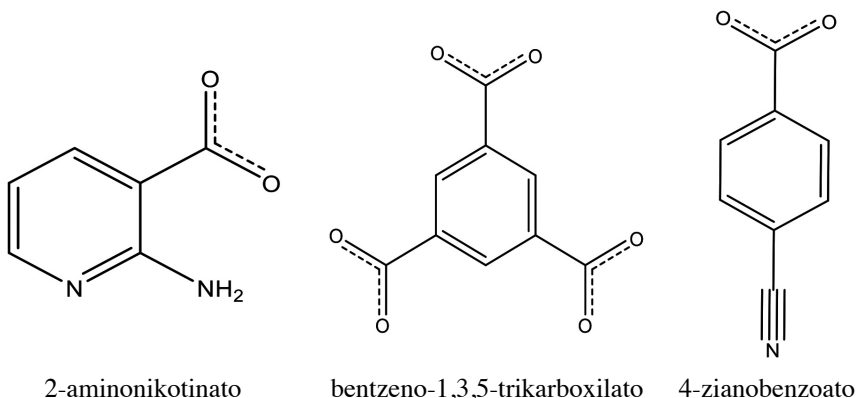
Aurrekoak orokorrenak diren arren, porotsuak diren koordinazio-polimeroek, MOF motakoek, beste igorpen-prozesu bat ere aurkeztu dezakete, MOFaren poroak betetzen duten molekula ostalariak sortutako igorpen lumineszentea, esate baterako. Aurreko kasuetan azaldu bezala, molekula ostalariak bere kabuz igor dezake argia edo koordinazio-polimeroaren osagaiekin (metalekin edo estekatzaileekin) karga-transferentziak ere gerta daitezke, azken finean koordinazio-polimeroari argia igortzeko gaitasuna emanez.

3. NOLA ERAIKI LLP IZAERA DUTEN KOORDINAZIO-POLIMEROAK?

Ezaugarri hau konposatuaren izaera hibridoa metal organikotik dator, hau da, metalaren eta estekatzailearen ezaugarrien arteko konbinaziotik sortzen da LLP portaera koordinazio-polimeroetan. Horretarako, metalaren eta estekatzailearen aukeraketa egokia egitea ezinbestekoa da luminiszentzia gertatzeko. Hasiera batean metal nobleak (platinioa, iridioa edo rutenioa) [9] edo lantanidoak (europioa edo terbioa) [10] erabiltzen ziren, eta haiekin propietate luminiszente interesgarriak zituzten konplexuak lortu ziren. Hala ere, konposatu horien igorpen lumineszentea oso intentsoa izan daitekeen arren, fluoreszentzian oinarrituta egoten da, eta oso denbora gutxi irauten du argiak kitzikatzeko-iturria kenduz gero. Horregatik, beste metal batzuen bila abiatu ziren zientzialariak eta geruza osoko metaletan (zink(II) eta kadmio(II)) [11] aurkitu zuten erantzuna. Metal horien arrakasta bi arrazoiengatik dator: alde batetik, d-d trantsizioetan oinarritutako erlaxazio-prozesu ez-erradiatiboak ezin dira gertatu, eta ondorioz, igorpen luminiszentea bermatzen du; beste aldetik, ISC fenomeno spin-orbita akoplamenduaren bidez errazten du [12]. Horrek ez du esan nahi bi metal horiek eskusiboak direnik iraupen luzeko igorpen luminiszentek duten konposatuak eratzeko. Izan ere, antzeko ezaugarriak dituzten metalak ere baliagarriak dira. Horien adibidetzat metal lurralkalinoak har ditzakegu, geruza-elektroniko osoko ioiak eratzen dituztelako, eta, beraz, aukera alternatibo dat dira LLP izaera duten konplexu metal-organikoak sortzeko.

Estekatzaileen aukerak ere zer esana dauka konplexuaren luminiszentzian. Esaterako, aukeratutako estekatzailean triplete-egoerak eskuragarri eta egonkor izan behar dute kitzikatutako elektroiak bertan harrapatzeko, eta, aldi berean, erradiaziorik gabeko erlaxazio-prozesuak saihestu behar ditu. Horretarako, estekatzaileak bi baldintza bete behar ditu. Batetik, konposatu organikoan elektroio pare bakartiak dituzten atomoak izatea, hala nola oxigeno, nitrogeno edo fosforo atomoak, zeren eta hauek spin-orbita akoplamendua eta, bide batez, ISC prozesua baimentzen baitute El-Sayed-ren erregelaren bidez [13]. Beste aldetik, estekatzaileak interakzio supramolekularrak sortzen laguntzen dituzten talde funtzionalak behar ditu, eraikin kristalinoa eta triplete-egoerak egonkortzeko [14]. Interakzio supramolekularrek ez dute ziurtatzen iraupen luzeko argi igorpenak koordinazio-polimero zehatz batean egongo direnik, baina zurruntasuna ematen diote eraikin kristalinoari; hortaz, bibrazioen bidezko erlaxazioak murrizten dira, eta argi-igorpenak areagotu. Horrek ez du esan nahi interakzio supramolekularrik gabeko koordinazio-polimero batek ezin duela fosforeszentziarik aurkeztu, baina betiere zailtasun handiagoak izango ditu. Egia esanda, gaur egun ezinezkoa da molekula batek fosforeszentzia izango duen ala ez auresatea. Koordinazio-fosforeszente gehienetan molekularren (estekatzaile-

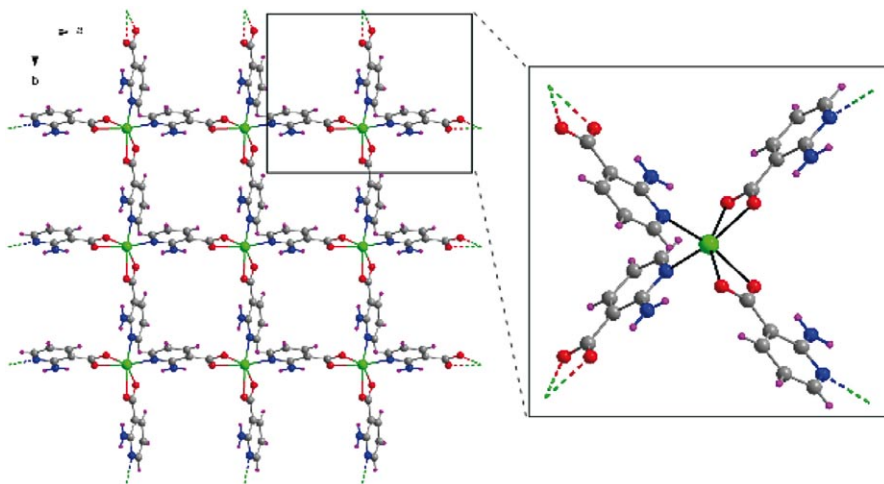
learen) fosforeszentzia esandako bi baldintzak jorratuz hobetzen bada ere. Hori dela eta, eraikin kristalinoak interakzio supramolekularrak izateko estekatzaile egokiek bere egituran eraztun aromatikoak dituzten eta karboxilato taldeekin apainduta dauden molekula organikoak dira gehienbat (3. irudia).



3. irudia. Koordinazio-polimeroak eraikitzeko zenbait estekatzaile.

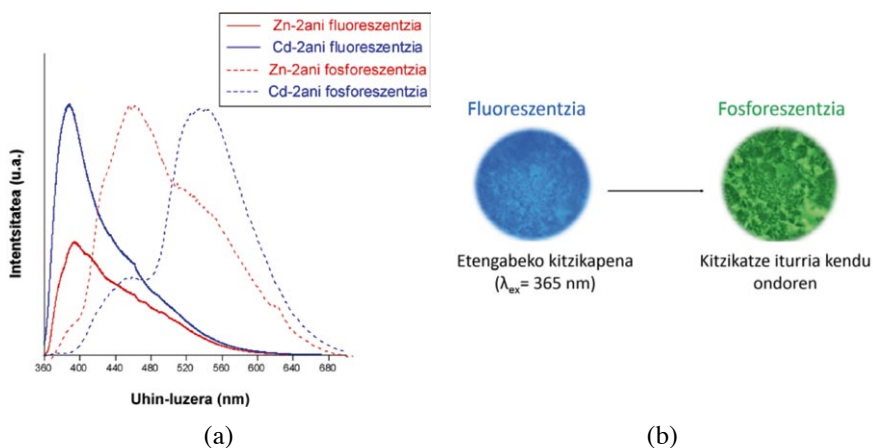
4. ADIBIDEAK

Esan bezala, iraupen luzeko fosforeszentziaren izaera duten koordinazio-polimeroak lortzeko, lehenengo erreaktibo egokiak aukeratu behar dira. Metalen artean, aipatu dugu zinka eta kadmioa direla egokienak. Estekatzaileen artean, berriz, lehen aipatutako ezaugarriak betetzen dituztenak. Horren adibide dugu 2-aminonikotinatoa (2ani) (3. irudia ezkerrean). Estekatzaile horrek zink eta kadmio metalekin behin koordinatuz gero, bi koordinazio-polimero isoestukturalak eratzen ditu, $[M(2ani)_2]_n$ ($M = Zn^{2+}$ edo Cd^{2+}) formula dutenak (Zn -2ani edo Cd -2ani, hemendik aurrera) [15]. Konposatuek kirala den sistema kristalino tetragonalean kristalizatzen dute. Metal bakoitza bi nitrogenu atomotara lotzen da, bakoitza estekatzaile desberdineko piridina eraztunetik datorrena, eta lau oxigeno atomotara, zeinak bi estekatzaile desberdinen karboxilato taldetik baitatoz eta kelato eraztunak eratzen baitituzte: era honetan, metalak oktaedro distortsionatu baten barruan dagoela esan genezake. Koordinazio-modu horrek geruzetan oinarritutako egitura metal-organikoa sortzen du, *ab* plano kristalografikoan hedatzen direnak eta *c* ardatzean zehar pilatzen direnak (4. irudia). Egitura horri esker, interakzio supramolekularrak sortzen dira hidrogeno zubien eta eraztun aromatikoaren arteko π - π interakzioen bidez. Interakzio horien eta paketatze efektiboaren ondorioz, eraikin kristalinoak egonkortasun handia eskuratzen du.



4. irudia. Zn-2ani konposatuak erakusten duen eraikin kristalinoa. Kolore kodeak: zinka, berdea; oxigenoa, gorria; nitrogenoa, urdina; karbonoa, grisa; hidrogenoa, arrosa.

Bi konposatu hauek izaera luminiszentea erakutsi dute, eta, giro tenperaturan izpi ultramoreen bidez kitzikatzean, emisio espektro oso antzekoak erakusten dituzte (5.a irudia).



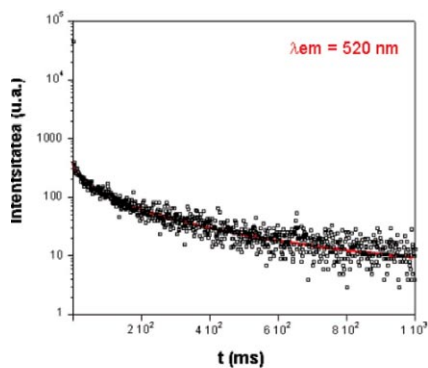
5. irudia. (a) Fluoreszentszia eta fosforeszentszia-emisio espektroak $\lambda_{ex} = 325$ nm. (b) Zn-2ani lagin polikristalinoari mikroskopio optiko batean ateratako argazkiak, kitzikapen-iturria piztuta eta itzali ondorengo uneetan.

Hasteko, fluoreszentszia espektroa bi zatitan banandu dezakegu. Uhin-luzera txikieneko zatian intentsitate handiko banda bat ageri da; maxi-

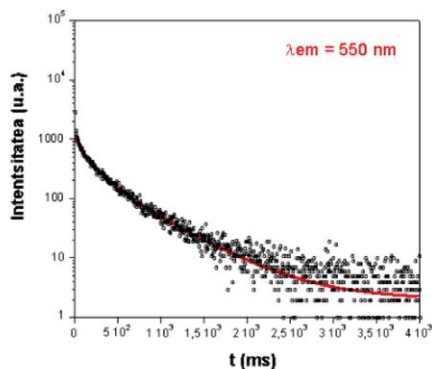
moa Zn-2ani eta Cd-2ani konposatuentzat 395 eta 388 nm-etan kokatuta dago. Maximotik aurreragoko zatian emisio-bandak intentsitatearen jaitziera apala erakusten du 440 eta 600 nm tartean, zeinetan sorbalda txikiak ageri baitira. Bigarren zati honek emisio fosforeszentearekin dauka zerikusia, zeren, 5.a irudian ikus daitekeen bezala, fosforeszentzia emisio-espektroarekin bat etortzen baita. Beraz, esan dezakegu zati horietako bakoitza argi-igorpen mota batekin erlazionatuta dagoela: intentsitate handiko zatia kolore urdin biziko igorpen fluoresentearekin dagokio; bigarren zatia, berriz, kolore berde ahuleko igorpen fosforeszentearekin lotzen da (5.b irudia).

Neurketak egindako baldintzetan, hau da, giro-tenperaturan (298 K), igorpen fosforeszenteek bizitza-denbora laburra erakusten dute bi konposatuetan (< 0.1 ms). Hori dela eta, igorpen berde ahula ezin da ia begi bistaz nabarmendu. Lagina 10 K-etara hozten denean, aldiz, bi konposatuen batz besteko bizitza-denborak izugarri luzatzen dira, neurtutako emisioaren indargabetze-kurbetan antzematen den moduan (6. irudia). Horietatik, bizitza-denbora ekuazio multiesponentzial baten bidez (1. ekuazioa) egokitu ziren, non ekuazioak hainbat prozesu erradiatibo kontuan hartzen baititue. Bi konposatuek LLP joera dutela erakusten dute: Zn-2ani konposatuak 320 ms-ko batz besteko bizitza-denbora erakusten du $\lambda_{em} = 520$ nm-etan, eta Cd-2ani konposatuak, berriz, 560 ms-koa ($\lambda_{em} = 550$ nm).

$$[I_t = A_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3)] \quad (1. \text{ ekuazioa})$$



(a)

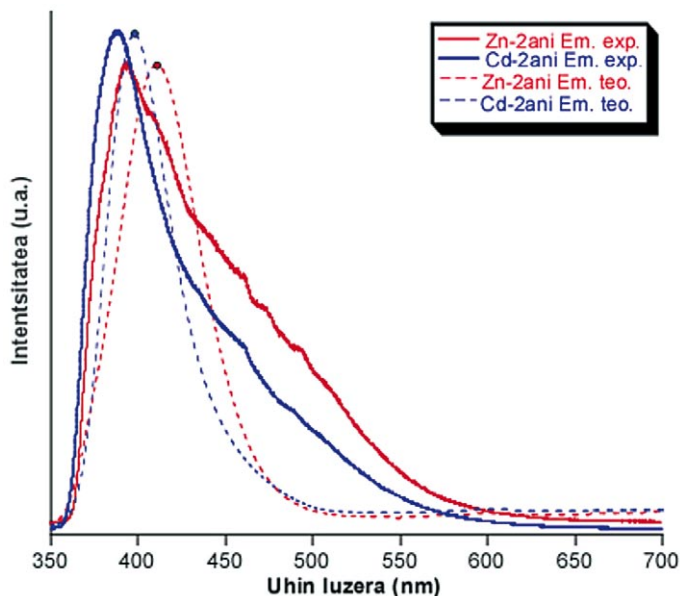


(b)

6. irudia. Emisioaren indargabetze-kurbak eta dagokien ekuazio esponentzialaren bidezko doikuntzak 10 K-etan neurtuta: (a) Zn-2ani eta (b) Cd-2ani.

Bukatzeko, argi igorpenaren prozesua ezagutzeko, *time-dependent density functional theory* (TD-DFT) motako kalkulu teorikoak egin dira bi koordinazio-polimeroen eredu isolatuak hartuz. Ereduek horiek atomo meta-

likoz eta hari koordinatutako lau 2-ani estekatzailaz osatuta daude. Kalkulu horien bidez, emisio-espekto teorikoa kalkulatu zen, eta, esperimenterki lortutakoaren antz handia duenez, bandak esleitu egin ziren (7. irudia). Bi konposatuek erakusten duten intentsitate handiko banda fluoreszenteak (400 nm aldera) 2ani estekatzailerekin oinarritutako orbital molekularrek osatzen dute, $\pi \rightarrow \pi^*$ motako trantsizioa sortuz. Azpimarratzekoa da espekto teorikoan ez direla agertzen esperimenterki ageri diren sorbaldak, banda teorikoa 500 nm-tan bukatu da eta. Izan ere, bigarren zati hau, fosforeszentziaren erlazionatuta dagoena, triplete-egoera batetik singlete-egoera baterako trantsizioa da, berez erregela espektroskopikoen arabera debekatuta dagoena, eta horregatik, kalkulu teorikoez ez dute erakusten. Oro har, emisioan parte hartzen duten orbital molekular guztiek estekatzailerekin kokatuta daude; beraz, ondoriozta daiteke argi-igorpenak estekatzailerekin oinarritutako luminiszentziaren bidez bideratuta daudela.

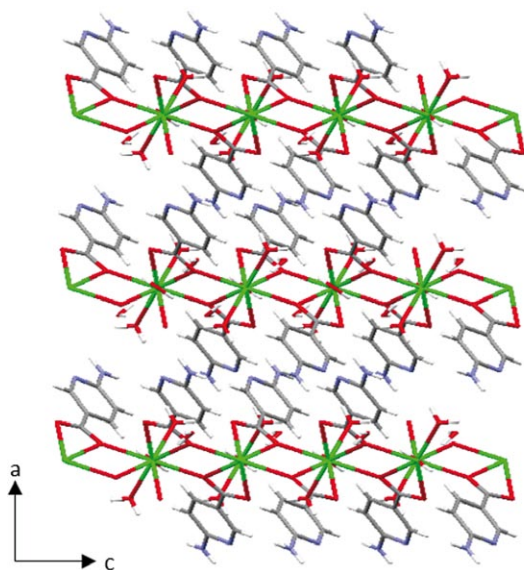


7. irudia. Lerro jarraiek bi konposatuen emisio-espekto esperimentalak irudikatzen dituzte; lerro ez-jarraiek berriz, emisio-espekto teorikoak.

Halaber, beste bi saiakera egin genituen estekatzailerekin, baina orain bi metal lurralkalinorekin konbinatuz (Sr^{2+} eta Ba^{2+}) [16]. Kasu honetan, beste bi konposatu isoestruktural berri eratzen dira,



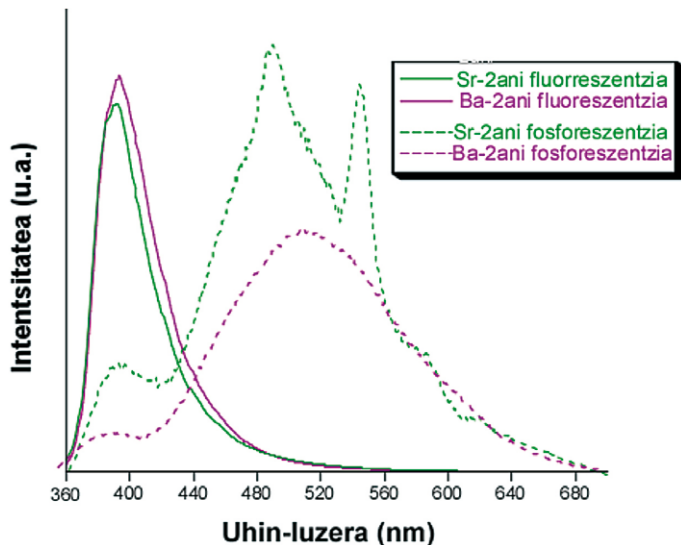
formula eta sistema kristalino monoklinikoan kristalizatzen dutenak. Jakinaenez, metal lurralkalinoek joera handia dute oxigeno atomoetara lotzeko; hortaz, ez da harrizkeoa metal bakoitza zazpi oxigeno eta nitrogeno atomori koordinatzea, 8 koordinazio zenbakia hartuz. Zazpi oxigeno horietatik, bost 2ani estekatzailearen karboxilato taldeei dagozkie, eta beste biak DMF molekulenak dira. Unitate asimetrikoan, metal bakoitza bi 2ani estekatzaile desberdinenei (A eta B deiturikoak) eta DMF molekula bati koordinatua dago. Bi kasuetan, A eta B estekatzaileen karboxilato taldeek eta DMF molekulek ere zubi bezala jotzen dute metalak hurrenez hurren lotuz, *c* ardatz kristalografikoan zehar hedatzen diren dimentsio bakarreko kate amaitezinak sortuz (8. irudia.). Kate horietatik zintzilikaturik dauden 2ani molekulak inguruko beste kateetako metalekin nitrogeno atomoen bidez lotzen dira, eta horren ondorioz bi dimentsioko geruzak sortzen dituzte. Gainera, 2ani estekatzaileek hartzen duten konformazioa dela eta, eratzun aromatikoaren arteko π - π interakzioak gertatzen dira, eta horri esker egitura kristalinoaren egonkortasuna sendotzen dute.



8. irudia. Sr-2ani konposatuaren eraikin kristalino b ardatz kristalografikotik ikusita. Kolore kodeak: estrontzinoa, berdea; oxigenoa, gorria; nitrogenoa, urdina; karbonoa, grisa; hidrogenoa, zuria.

Lagin hauen fluoreszentiari dagokionez, aurreko konposatuen antzeko emisio-espektroa erakusten dute (kontuan izan erabili den estekatzailea berdina dela). Kasu honetan, banda maximoa oso nabaria bada ere, uhin-luzera altuagoko sorbaldak askoz ere intentsitate txikiago erakusten

du aurrekoekin konparatuz, 550 nm aldera intentsitate arbuiagarria dauka eta (9. irudia). Fosforeszentziaren kasuan, konposatu hauen igorpen-banda uhin-luzera handiagoetara desplazatzen da.



9. irudia. Fluoreszentzia eta fosforeszentzia-emisio espektroak ($\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$).

Konposatu hauek ere emisio fosforeszente indartsuak dituztenez, indargabetze-kurbak tenperatura baxuan neurtuak izan ziren. Berriz ere kurba horiek 1. ekuazioa erabiliz egokitu ziren, eta 356 eta 453 ms lortu ziren Sr-2ani eta Ba-2ani konposatuentzat, hurrenez hurren.

Bi konposatu hauetarako egindako kalkulu teorikoez emisio prozesua $\pi^* \rightarrow \pi$ motakoa dela erakusten dute, zeinetan estekatzaileetan kokatutako orbital molekularrek baino ez baitute parte hartzen. Joera hau nahiko arrunta da geruza osoko konfigurazio elektronikoa daukaten metalez osatutako koordinazio konposatuetan: izan ere, oxidatzeko edo erreduzitzeko joera txikia daukate.

5. ONDORIOAK

Koordinazio-polimero luminiszentek aurreko mendetik oso ezagunak diren arren, azkenengo hamarkadan hazkunde handia izan dute bere egituraren natura hibridoa metal-organikoak osagaien konbinaketa mugagabea dela eta, propietate luminiszentek egokitzea erraza suertatzen delako. Ho-

rren ondorioz, molekula eskalan erabil daitezkeen material adimenduak sor ditzakegu, besteak beste sentsore gisa erabiltzeko. Halaber, koordinazio-polimero horiek erakusten duten iraupen luzeko igorpenak beste alor interesgarri bat ireki dute material argitsuen zientzian, zeinak propietate hau materialen porositatearekin ere konbinatzeko aukera ematen baitu molekula edo ioi kutsatzaileak detektatzeko sentsoreen garapena ahalbidetuz.

Material hauek igorpen iraunkorrak izan dezaten, oso garrantzitsua da metalaren eta estekatzailearen aukeraketa. Metalei dagokienez, oso eragin-korra da geruza osoko konfigurazio elektronikoa duten metalak erabiltzea, horrela erlaxazio ez-erradiatiboak saihesten baitira. Estekatzaileek ere paper garrantzitsua jokatzen dute prozesu honetan, eta bi gomendio nagusiak dira, batetik, molekulek elektroi bikote bakartiak dituzten atomoak edukitzea eta, bestetik, interakzio supramolekularrak eratzeko talde funtzionalak edukitzea.

Edonola ere, igorpen luminiszentek dituzten koordinazio-polimeroek aplikazio gutxi batzuetan sustatu badira ere, haren garapena abiapuntuan baino ez dago eta, hortaz, ibiltzeko geratzen den bidean tarte handia dago oraindik ere iraupen luzeagoko argi-igorpena erakusten duten material berri eta hobek sortzeko.

6. ESKER ONAK

Artikulu hau UPV/EHUK emandako GIU 17/13 eta Zientzia, Berrikuntza eta Unibertsitateen Ministerioak emandako PGC2018-102052-A-C22 proiektuei esker idatzi da.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] CAI S.; WU W.; LIU F.; HUANG X.; ZHING S.; FAN J. eta ZHANG W. 2017. «A series of alkaline earth metal coordination polymers constructed from two newly designed imidazole-based dicarboxylate ligands containing pyridinylmethyl groups». *CrystEngComm*, **19**, 3003-3016.
- [2] YANG X. eta XU Q. 2017. «Bimetallic Metal-Organic Frameworks for Gas Storage and Separation». *Cryst. Growth. Des.*, **17**, 1450-1455.
- [3] DHAKSHINAMOORTHY A. ETA GARCIA H. 2014. «Metal-organic frameworks as solid catalysts for the synthesis of nitrogen-containing heterocycles». *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5750-5765.
- [4] a) FROST J. M.; HARRIMAN K. L. M. eta MURUGESU M. 2016 «The rise of 3-d single-ion magnets in molecular magnetism: towards materials from molecules? ». *Chem. Sci.*, **7**, 2470-2491. b) CRAIG G. A. eta MURRIE M. 2015. «3d single-ion magnets». *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 2135-2147.

- [5] HORCAJADA R.; GREF R.; BAATI T.; ALLAN P. K.; MAURIN G.; COUVREUR P.; FÉREY G.; MORRIS R. E. eta SERRE C. 2012. «Metal-Organic Frameworks in Biomedicine». *Chem. Rev.*, **112**, 1232-1268.
- [6] a) CUI Y.; YUE Y.; QIAN G. eta CHEN B. 2012. «Luminescent Functional Metal-Organic Frameworks». *Chem. Rev.*, **112**, 1126-1162. b) WANG X.; XIONG Y.; LIU X.; LIU G.; LIN H.; eta WANG X. 2018. «Four new Zn(II)-coordination polymers based on a bi-methylene-bridged pyridylamide and various polycarboxylates and their luminescence property». *Polyhedron*, **151**, 264-272.
- [7] KUPPLER R. J.; TIMMONS D. J.; FANG Q. R.; LI J. R.; MAKAL T. A.; YOUNG M. D.; YUAN D.; ZHAO D.; ZHUANG W. eta ZHOU H. C. 2009. «Potential applications of metal-organic frameworks». *Coord.Chem. Rev.*, **253**, 3042-3066.
- [8] a) LUSTIG W. P.; MUKHERJEE S.; RUDD N. D.; DESAI A. V.; LI J. eta GHOSH S. K. 2017. «Metal-organic frameworks: functional luminescent and photonic materials for sensing applications». *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 3242-3285. b) CEPEDA J. eta RODRIGUEZ-DIEGUEZ A. 2016. «Tuning the luminescence performance of metal-organic frameworks based on d10 metal ions: from an inherent versatile behaviour to their response to external stimuli». *CrystEngComm*, **18**, 8556-8573. c) HU Z.; DEIBERT B. J. eta LI J. 2014. «Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection». *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5815-5840.
- [9] a) WILLIAMS J. A. G. 2007. «Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Platinum». *Top. Curr. Chem.*, **281**, 205-268. b) LOWRY M. S. eta BERNHARD S. 2006. «Synthetically Tailored Excited States: Phosphorescent, Cyclometalated Iridium (III) Complexes and Their Applications». *Chem.–Eur. J.*, **12**, 7970-7977.
- [10] WERTS M. H. V.; JUKES R. T. F. eta VERHOEVEN J. W. 2002 «The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu³⁺ in luminescent lanthanide complexes». *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1542-1548.
- [11] a) SECO J. M.; RODRIGUEZ-DIEGUEZ A.; PADRO D.; GARCIA J. A.; UGALDE J. M.; SAN SEBASTIAN E. eta CEPEDA J. 2017 «Experimental and Theoretical Study of a Cadmium Coordination Polymer Based on Aminonicotinate with Second-Timescale Blue/Green Photoluminescent Emission». *Inorg. Chem.*, **56**, 3149-3152. b) YANG Y.; WANG K.-Z. eta YAN D. 2017 «Lanthanide doped coordination polymers with tunable afterglow based on phosphorescence energy transfer». *Chem. Commun.*, **53**, 7752-7755.
- [12] a) SOLOV'ED K. N. eta BORISEVICH E. A. 2005. «Intramolecular heavy-atom effect in the photophysics of organic molecules». *Phys.-Usp.*, **48**, 231-253. b) NYOKONG T. 2007. «Effects of substituents on the photochemical and photophysical properties of main group metal phthalocyanines». *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 1707-1722. c) RODRIGUEZ-DIEGUEZ A.; SALINAS-CASTILLO A.; SIRONI A.; SECO J. M. eta COLACIO E. 2010 «A chiral

- diamondoid 3D lanthanum metal-organic framework displaying blue-greenish long lifetime photoluminescence emission». *CrystEngComm*, **12**, 1876-1879.
- [13] NIKO Y.; HIROSHIGE Y.; KAWAUCHI S. eta KONISHI G. 2012. «Fundamental photoluminescence properties of pyrene carbonyl compounds through absolute fluorescence quantum yield measurement and density functional theory». *Tetrahedron*, **68**, 6177-6185.
- [14] WU S.; PAN Z.; CHEN R. eta LIU X. 2017. *Long Afterglow Phosphorescent Materials*. Springer, Switzerland.
- [15] PAJUELO-CORRAL O.; RODRIGUEZ-DIEGUEZ A.; GARCIA J. A.; SAN SEBASTIAN E.; SECO J. M. eta CEPEDA J. 2018. «Chiral coordination polymers based on d10 metals and 2-aminonicotinate with blue fluorescent/green phosphorescent anisotropic emissions». *Dalton Trans.*, **47**, 8746-8754.
- [16] PAJUELO-CORRAL O.; RODRIGUEZ-DIEGUEZ A.; BEOBIDE G.; PEREZ-YAÑEZ S.; GARCIA J. A.; SAN SEBASTIAN E.; SECO J. M. eta CEPEDA J. 2019. «Alkaline-Earth and Aminonicotinate Based Coordination Polymers with Combined Fluorescence/Long-Lasting Phosphorescence and Metal Ions Sensing Response». *J. Mater. Chem. C*, **7**, 6997-7012.