

RPF-4: UNA NUEVA FAMILIA DE POLÍMEROS DE COORDINACIÓN, CON PROPIEDADES ÓPTICAS Y ACTIVIDAD CATALÍTICA. POLIMORFISMO Y ANÁLISIS TOPOLÓGICO.

F. Gándara^a, A. de Andrés^a, B. Gómez-Lor^a, E. Gutiérrez-Puebla^a, M. Iglesias^a, M. A. Monge^{a*}, D. M. Proserpio^b, N. Snejko^a

^aInstituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Madrid, Spain. ^bDipartimento di Chimica Strutturale e Stereochimica Inorganica, Università di Milano, Milano, Italy.

Texto. En los últimos años, la investigación sobre “metallorganic frameworks” (MOFs) ha experimentado un gran avance¹. Dentro de este campo, los MOFs basados en metales de transición son los más estudiados, mientras que el número de estructura que poseen elementos de tierras raras como centros metálicos es mucho menor. En general, estos elementos son considerados como poco apropiados para la formación de este tipo de materiales debido a su mayor y más variable número de coordinación. Sin embargo, el hecho de que la presencia de estos metales aporte interesantes propiedades está haciendo que la situación cambie.

En los MOFs, la funcionalidad del material viene dada tanto por los metales empleados, como por el tipo de ligando orgánico empleado. Así, cuando se ha empleado como ligando el ácido 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)bisbenzoico (H₂hfipbb), se han obtenido materiales con interesantes propiedades catalíticas o de absorción, con redes con topologías únicas².

Aquí presentamos una nueva familia de polímeros de coordinación, **RPF-4**, sintetizados con lantánidos, y el ligando hfipbb. Utilizando metales de la serie de los lantánidos, desde ytrio hasta yterbio, hemos preparado una serie de compuestos isoestructurales³. La estructura de estos compuestos ha sido determinada por difracción de rayos X de monocristal, en el caso del compuesto sintetizado con Lantano. Se ha encontrado que los cristales están intrínsecamente maclados, con tres componentes. La estructura consiste en cadenas de metales, unidos a través de átomos de oxígeno puente. Estas cadenas, se unen entre ellas a través de las moléculas de ligando, de tal manera que se forma una red tridimensional, con túneles en su estructura (figura 1). Los átomos metálicos se encuentran con número de coordinación nueve, pero sólo están coordinados a átomos de oxígeno provenientes de los grupos carboxílicos del ligando, de manera que en la red no hay ninguna molécula de agua coordinada a los metales. Es sabido que la presencia de enlaces O-H tiene un efecto negativo sobre las propiedades de emisión de compuestos de tierras raras. El hecho de que en esta estructura no haya ningún enlace O-H, junto con la gran separación entre estos metales en dos direcciones, hace que estos materiales sean buenos candidatos para su uso en dispositivos ópticos. Hemos realizado dos medidas de fluorescencia con materiales de esta familia de compuestos, encontrando que algunos de ellos, aquellos con europio o terbio, presentan una gran intensidad de emisión en el visible cuando son irradiados con luz ultravioleta (figura 2).

Otra potencial aplicación de estos materiales es la de uso como catalizadores heterogéneos. También ha sido probada su actividad como catalizadores en reacciones de oxidación. Los compuestos han mostrado actividad catalítica en la oxidación de metilfenilsulfuro.

Por otro lado, hemos encontrado que durante el proceso de síntesis de estos compuestos, aparecen hasta tres polimorfos diferentes. Junto a la estructura arriba descrita, hemos encontrado dos más (**RPF-4'** y **RPF-4''**), que poseen la misma fórmula molecular: L_nL₃ (L=hfipbb). Estas dos nuevas redes también pueden ser descritas como cadenas de metales que se unen a través de los ligandos. La forma en la que se produce esta unión entre cadenas es la

¹ a) Sudik A.C., Cote A.P., Wong-Foy A.G., O'Keeffe M., Yaghi O.M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2528; b) Kondo A., Noguchi H., Kajiro H., Carlucci L., Mercandelli P., Proserpio D. M., Tanaka H., Kaneko K., Kanoh H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25565; c) Rowsell J. L. C., Yaghi O. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1304.; d) Jhung S. H., Lee, Jin-Ho, Cheetham A. K., Ferey G., Chang J.S. *J. Catal.* **2006**, *239*, 97; e) Hong M. *Crystal Growth & Design* **2007**, *7*, 10; f) Vertova A., Cucchi I., Fermo P., Porta F., Proserpio D. M., Rondinini S. *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 2603; g) Janiak C. *Dalton Trans.* **2003**, *14*, 2781; h) Braga D., Polito M., D'Addario D., Grepioni F. *Crystal Growth & Design* **2004**, *4*, 1109; i) Hyde S. T., Delgado-Friedrichs O., Ramsden S. J., Robins V. *Solid State Sciences*, **2006**, 740.

² a) Monge, A.; Snejko, N.; Gutierrez-Puebla, E.; Medina, M.; Cascales, C.; Ruiz-Valero, C.; Iglesias, M.; Gomez-Lor, B. *Chem. Commun.* **2005**, 1291-1293; b) Gándara, F.; Gomez-Lor, B.; Gutiérrez-Puebla, E.; Iglesias, M.; Monge, M. A.; Proserpio, D. M.; Snejko, N. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 72-76.

³ Gándara, F.; Andrés, A. d.; Gómez-Lor, B.; Gutiérrez-Puebla, E.; Iglesias, M.; Monge, M. A.; Proserpio, D. M.; Snejko, N. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 378-380.

gran diferencia entre las tres redes (figura 3). Desde un punto de vista topológico, tenemos tres redes que son uninodales, con nodos penta-conectados. En los tres casos, se trata de ejemplos únicos de redes con tales topologías.

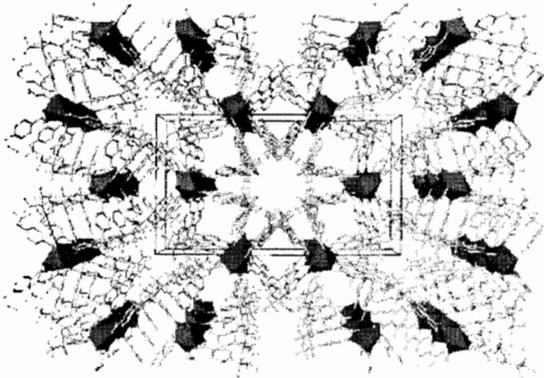


Figura 1: vista en perspectiva de la red RPF-4

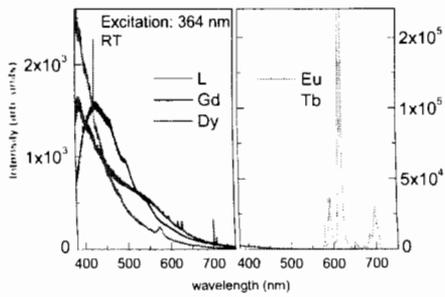


Figura 2: espectro de emisión en la región visible.

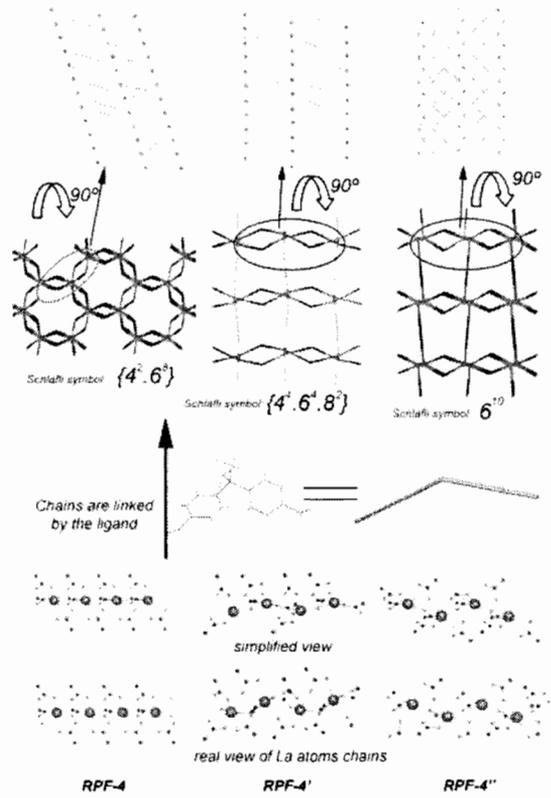


Figura 3: análisis topológico de los tres polimorfos RPF-4