

Luminiscencia del enrejado metalorgánico de plata(I) con ácido piromelítico dopado con terbio(III)

Robles Aguilera José Antonio, Cruz Estrada Leonardo Enrique, Flores Álamo Marcos, Castillo Blum Silvia Elena*

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX 04510.

Fecha de recepción: 28 de noviembre de 2023 - Fecha de aceptación: 19 de enero de 2026

Resumen

Se sintetizó un polímero de coordinación tipo MOF ($[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$), a partir de nitrato de plata(I) y ácido piromelítico (H_4btec), mediante un método modificado en el que se precipitó el material. El objetivo de este estudio fue usar este MOF como antena para aumentar la intensidad de emisión del ion Tb^{3+} . Se analizaron las propiedades luminiscentes del MOF, obteniendo sus espectros de absorción, excitación y emisión en estado sólido, y posteriormente se dopó empleando diferentes proporciones estequiométricas de nitrato de terbio(III) pentahidratado. Se caracterizaron los nuevos materiales mediante difracción de rayos X de polvos y monocristal (sólo del MOF), resonancia magnética nuclear de ^{13}C en estado sólido, espectroscopía IR, análisis elemental. El MOF obtenido como polvo microcristalino y el monocristal presentan la misma fase cristalográfica. Mejoró la luminiscencia del ion Tb^{3+} en el MOF dopado con este ion, siendo la proporción de dopaje más emisiva aquella donde el Tb^{3+} se encuentra en la proporción molar de 0.4:1.0 ($\text{Ln}^{3+}:\text{MOF}$). Esto es relevante ya que al dopar el material se utiliza una mínima cantidad de ion lantánido, haciendo el material más económico.

Palabras clave:

MOF, plata(I), luminiscencia, terbio(III), estructura cristalina

Luminescence of silver(I) metal-organic framework with pyromellitic acid doped with terbium(III)

Abstract

A MOF-type coordination polymer, $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$, was synthesized from silver(I) nitrate and pyromellitic acid (H_4btec) through a modified precipitation method. The objective of the study was to utilize this MOF as an antenna to enhance the emission of the Tb^{3+} ion. The study involved analyzing the luminescent

*blum@unam.mx

properties of the MOF, obtaining its absorption, excitation, and emission spectra in the solid state, and subsequently doping it with different stoichiometric proportions of terbium(III) nitrate pentahydrate. The new materials were characterized using X-ray powder and single-crystal diffraction (for MOF only), solid-state ^{13}C nuclear magnetic resonance, IR spectroscopy, and elemental analysis. It was demonstrated that the microcrystalline powder of the MOF and the single crystal exhibited the same crystallographic phase. The luminescence of the Tb^{3+} ion in the MOF doped with this ion was enhanced, with the most emissive doping ratio being that where Tb^{3+} is present in the molar ratio of 0.4:1.0 (Ln^{3+} :MOF). This finding is significant as it allows the use of a minimal amount of lanthanide when doping the material, making it more economical.

Keywords:

Metal-organic framework, silver(I), luminescence, terbium(III), crystal structure

Introducción

Las redes metal orgánicas o MOFs (por sus siglas en inglés *Metal-Organic Frameworks*) son materiales extensamente estudiados ya que pueden emplearse en diversas aplicaciones que resultan ser muy útiles como, por ejemplo, almacenamiento, purificación y separación de gases por medio de su adsorción, catálisis heterogénea (Czaja et al. 2009), adsorción de contaminantes en agua, intercambio y detección de iones (Mon et al. 2018), dosificación de medicamentos (Wu y Yang 2017) y en aplicaciones relacionadas con la luminiscencia (Cui et al. 2012).

La luminiscencia es un campo en el cual los MOFs pueden tener potenciales aplicaciones, por ejemplo, en el área de iluminación con dispositivos en el estado sólido, ya que, de acuerdo con el Departamento de Energía de los Estados Unidos, el implemento de tipos de iluminación basados en dispositivos de estado sólido lograría ahorrar 6.9 trillones de Kw/h equivalente a 710 billones de dólares, y disminuir la generación de 2 billones de toneladas métricas de emisiones de CO_2 para el 2035 (Karmakar y Li, 2022) es por ello que se necesitan nuevos materiales con destacadas propiedades luminiscentes que puedan aplicarse en la construcción de estos dispositivos, por ejemplo, en los LEDs (*Light emitting diodes*).

Por otra parte, la mayoría de los compuestos de los iones lantánidos de europio(III), terbio(III), samario(III) y disprosio(III) presentan propiedades luminiscentes y se han aplicado en la fabricación de LEDs, láseres, y tintas fluorescentes (Armela et al. 2010). Sin embargo, su luminiscencia es poco intensa debido a que las transiciones f-f están prohibidas por la regla de selección de Laporte (Manku 1985), al ser transiciones donde participan orbitales con la misma simetría, lo que dificulta observar su emisión. Para solucionar este problema, se utilizan algunos ligantes cromóforos o matrices inorgánicas que pueden absorber radiación electromagnética y posteriormente transferir esta energía a un ion lantánido sensibilizando su luminiscencia. Este fenómeno se conoce como efecto antena y es muy útil para mejorar la intensidad las transiciones f-f de los lantánidos (Pershagen y Borbas 2014).

Anteriormente se han diseñado compuestos de coordinación tipo MOF que han servido como antenas para observar las emisiones de los iones europio(III) y terbio(III) y se ha logrado modular el color de la emisión dada la contribución emisiva de los iones lantánidos involucrados. También se ha desarrollado un prototipo de LED utilizando estos materiales, empleando el catión zinc(II) y ligantes como la 1,4-bipiridina y acetato de zinc (Peña-Rodríguez et al. 2019, 2021).

Para sintetizar un MOF con propiedades luminiscentes, es importante que el ion metálico que une a los ligantes no presente transiciones d-d que interfieran en la transferencia de energía, si se quiere utilizar como antena para sensibilizar un ion lantánido. Un ejemplo de estos iones es la plata(I), cuya configuración electrónica es de capa llena ($[\text{Kr}]4d^{10}$), y usualmente sus compuestos no tienen color; adicionalmente, algunos estudios han revelado que la argentofilia, (interacciones Ag-Ag) puede afectar la intensidad de la emisión en compuestos luminiscentes de plata (Schmidbaur y Schier 2015; Zheng et al. 2014). Adicionalmente, el ion plata(I) ya se ha coordinado a diferentes ligantes policarboxilados formando MOFs con estructuras variadas cuyas propiedades luminiscentes no se han estudiado (Sun et al. 2004).

Debido a los resultados con estos ligantes y las diferentes geometrías de coordinación que

presenta el ion plata(I), se propone reproducir el MOF con ácido piromelítico (H_4btec) y plata(I) usando un nuevo método de obtención por precipitación y doparlo con el ion terbio(III) para estudiar sus propiedades luminiscentes y evaluar si el MOF modifica eficientemente la luminiscencia del ion terbio(III). Por otra parte, el método de síntesis a partir de un dopaje mejora la luminiscencia ya que evita los procesos de relajación cruzada observada en lantánidos, además de emplear pequeñas cantidades del ion, reduciendo costos de producción.

Metodología

A continuación, se enlistan todos los reactivos y equipos utilizados en este trabajo. Todos los reactivos y disolventes se utilizaron sin purificación adicional.

Tabla 1: Reactivos utilizados en este trabajo.

Reactivo	Marca	Pureza
Ácido 1,2,4,5-bencentetracarboxílico (ácido piromelítico)	Sigma Aldrich	96%
Hidróxido de sodio	J. T. Baker	99.3%
Nitrato de plata(I)	Sigma Aldrich	99%
Nitrato de terbio(III) pentahidratado	Sigma Aldrich	99.9%
Nitrato de lantano(III) hexahidratado	Sigma Aldrich	99.9%

Tabla 2: Equipos utilizados en este trabajo.

Técnica	Equipo
Difracción de Rayos X de monocristal	Gemini Diffractometer marca Oxford Diffraction equipado con un detector Atlas Detector de la marca Agilent Technologies
Difracción de Rayos X de polvos	D8 Advance Diffractometer con el detector DAVINCI Detector ambos de la marca Bruker
Espectroscopia de Absorción en estado sólido	Espectrómetro DT1000CE marca Ocean Optics
Espectroscopia de Emisión y Excitación	Espectrómetro Fluorescence Spectrometer FL8500 de la marca Perkin-Elmer
Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido	Espectrómetro VnmrS 4000 MHz 9.4 T NMR marca Varian

A continuación se enlistan las metodologías de síntesis utilizadas que se llevaron a cabo en este trabajo. Dos de éstas se extrajeron de la literatura y una se realizó por primera vez en este trabajo.

Obtención de los cristales de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ según Sun D. et al. 2004: En un vial de fondo plano de 30 mL se depositaron tres disoluciones de manera que formaran tres fases diferentes; la primera consistió en 32.1 mg (0.125 mmol) de ácido piromelítico y 11.8 mg (0.295 mmol) de hidróxido de sodio disueltos en 3 mL de agua desionizada, la segunda en 20 mL de una mezcla de metanol y agua desionizada en proporción 3:2, y la tercera en 84.2 mg (0.495 mmol) de nitrato de plata(I) disueltos en 3 mL de metanol. El sistema se mantuvo resguardado de la luz durante un mes. No se calculó el rendimiento de esta síntesis.



Esquema 1. Reacción de formación del MOF $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$.

Dopaje del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ con el ion terbio(III) según Li M. et al, 2021 (Esquema 2): Dado que no es posible conocer el peso molecular exacto de un MOF, debido a que es un compuesto polimérico, se propone utilizar el peso molecular de la unidad asimétrica como el peso molecular de un equivalente del MOF, ya que la unidad asimétrica representa la unidad estructural del MOF. Por lo tanto, en un tubo Falcon de plástico con capacidad de 15 mL se dispersó un equivalente del MOF, 0.3408 g (1 mmol) en 5 mL

Nuevo método de síntesis de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ (Esquema 1): En un vaso de precipitados de 500 mL se disolvieron con agitación 0.6072 g (15.18 mmol) de hidróxido de sodio y 1.9639 g (7.42 mmol) de ácido piromelítico en 300 mL de agua desionizada, posteriormente se agregó gota a gota una disolución de 5.0200 g (29.26 mmol) de nitrato de plata(I) en 100 mL de agua desionizada. El sistema se mantuvo en agitación y resguardado de la luz durante 24 horas, el sólido formado se separó por filtración al vacío y se lavó con 300 mL de etanol. El rendimiento se calculó a partir del peso molecular de la unidad asimétrica del cristal del MOF, y considerando como reactivo limitante el ácido piromelítico, obteniendo un resultado del 72%.

de DMF y se sometió a sonicación a 55 kHz durante 20 minutos. Posteriormente se agregaron 5 mL gota a gota y bajo agitación, de una disolución de nitrato de terbio(III) pentahidratado en DMF, conforme se indica en la tabla 3. El sistema se mantuvo en agitación durante 72 horas, el sólido formado se separó por filtración al vacío y se lavó con 50 mL de metanol a 2°C. El rendimiento másico del dopaje se calculó a partir de la diferencia en peso del MOF y el MOF dopado y fue del 55% para la proporción (0.4:1.0).

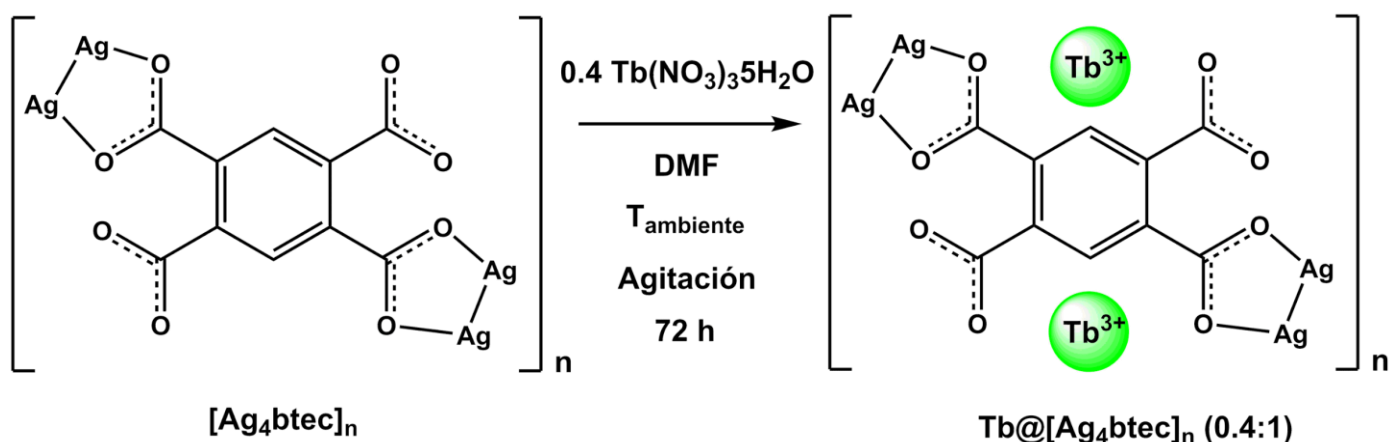
Esquema 2. Proceso de dopaje de $[Ag_4btec]_n$ con el ion terbio(III).

Tabla 3: Masa medida de nitrato de terbio agregado a cada fracción del MOF

Proporción de dopaje	Cantidad de $[Ag_4btec]_n$ [g]	Cantidad de $Tb(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [g]
$Tb@[Ag_4btec]_n$ (0.2:1.0)	0.3446	0.0882
$Tb@[Ag_4btec]_n$ (0.4:1.0)	0.3473	0.1783
$Tb@[Ag_4btec]_n$ (0.6:1.0)	0.3418	0.2674
$Tb@[Ag_4btec]_n$ (0.8:1.0)	0.3466	0.3500
$Tb@[Ag_4btec]_n$ (1.0:1.0)	0.3401	0.4366

Caracterización.

Los cristales de $[Ag_4btec]_n$ se analizaron mediante difracción de rayos X de monocristal, montando un cristal adecuado en una fibra de vidrio. Los datos cristalográficos se recogieron a 130 K con una longitud de onda de 0.71073 Å y monocromador de grafito utilizando los paquetes de software *CrysAlisPro* y *CrysAlis RED* para la recopilación e integración de datos. Los datos se analizaron por el método de doble escaneo para excluir cualquier ruido. Las constantes finales de celda se determinaron mediante un refinamiento global. Los datos recolectados se corrigieron para la absorbancia mediante el uso de corrección

analítica numérica de absorción. La resolución y el refinamiento estructural se llevó a cabo con los paquetes *SHELXS-2014* y *SHELXL-2014* del software *WinGX v2020.1*. El refinamiento de los datos cristalográficos se hizo con el método de mínimos cuadrados de matriz completa y se llevó a cabo minimizando $(F_o^2 - F_c^2)^2$. Todos los átomos diferentes al hidrógeno fueron refinados anisotrópicamente. Los átomos de H unidos a los átomos de C se colocaron en posiciones geoméricamente idealizadas.

El sólido blanco obtenido del nuevo método de precipitación fue analizado mediante difracción de

rayos X de polvos, midiendo las reflexiones a temperatura ambiente. El tiempo de adquisición para este análisis fue de 47 minutos. Posteriormente, se analizaron sus propiedades espectroscópicas: los espectros de absorción se realizaron mediante la técnica de reflectancia difusa; los espectros de excitación se midieron a una longitud de onda de emisión de 522 nm y los espectros de emisión a una longitud de onda de excitación de 354 nm, todos a temperatura ambiente.

Para analizar las propiedades luminiscentes, se midieron los espectros de emisión de todas las mezclas de $\text{Tb}@\text{[Ag}_4\text{btec]}_n$. Adicionalmente, se analizó mediante difracción de rayos X de polvos la muestra de $\text{Tb}@\text{[Ag}_4\text{btec]}_n$ (0.4:1.0) (debido a que en esta proporción se observa la máxima emisión), y se comparó con el difractograma de $\text{[Ag}_4\text{btec]}_n$. Se midieron los espectros de absorción y excitación de esta muestra, este último empleando una longitud de onda de emisión de 544 nm.

Para conocer el ambiente químico de los carbonos del MOF dopado, se realizó el estudio de resonancia magnética nuclear de ^{13}C en estado sólido. Para este análisis se empleó la misma metodología de dopaje, pero en lugar de utilizar una sal de terbio(III) se utilizó lantano(III), ya que este ion es diamagnético y permite utilizar la técnica de RMN ya que el ion terbio(III) es paramagnético, y complica la interpretación de los espectros de RMN. Los espectros de RMN de $\text{[Ag}_4\text{btec]}_n$ y $\text{La}@\text{[Ag}_4\text{btec]}_n$ (0.4:1.0) se obtuvieron en estado sólido y a temperatura ambiente utilizando la técnica *CPMAS*.

Resultados y discusión

El nuevo método de síntesis permite obtener el MOF $\text{[Ag}_4\text{btec]}_n$ de una forma más sencilla, rápida y cuantitativa que el método anteriormente informado en la literatura, aunque los productos de ambos métodos de síntesis tienen apariencias

diferentes, los análisis realizados y discutidos más adelante confirman que se trata del mismo compuesto.

Espectroscopía de infrarrojo y análisis elemental

El espectro de infrarrojo del compuesto obtenido por precipitación muestra bandas en 3015 cm^{-1} (ν C-H), 1514 cm^{-1} (ν_{as} C=O) y 1322 cm^{-1} (ν_{s} C=O), que coinciden con las bandas informadas en la literatura (Sun D., et.al. 2004) para estas vibraciones. El análisis elemental calculado a partir de la fórmula mínima presentada en la literatura tiene buen ajuste con el obtenido experimentalmente, cuyos valores son: %C = 17.62, %H = 0.30 (calc.); %C = 17.51, %H = 0.36 (exp.).

Difracción de Rayos X de monocristal de $\text{[Ag}_4\text{btec]}_n$

La Figura 1 muestra la celda unitaria del MOF obtenido mediante el método de cristalización, la cual está constituida por cuatro unidades secundarias de construcción y cuatro unidades asimétricas. Los datos cristalográficos, presentados en la Tabla 4, muestran que el MOF cristaliza en un sistema monoclinico con un grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$. La unidad asimétrica del MOF, mostrada en la Figura 2, está conformada por la mitad de los átomos que conforman al ligante y dos átomos de Ag(I). Para balancear las cargas dentro de la unidad asimétrica, los dos carboxilatos provenientes del ligante, cada uno con carga 1-, compensan su carga con dos cationes plata(I). La unidad asimétrica contiene dos átomos de plata(I) diferentes, con geometrías de pirámide de base cuadrada distorsionada, ambos con un valor $\tau_5 = 0.14$. En este MOF se observa que existe una interacción argentofílica, donde la distancia $\text{Ag1} \cdots \text{Ag2}$ es de $2.966\text{ \AA}$, ver Figura 3. Estos datos indican que se obtuvo el cristal del MOF de plata(I) y ácido piromelítico informado por Sun y colaboradores (Sun D., et.al. 2004).

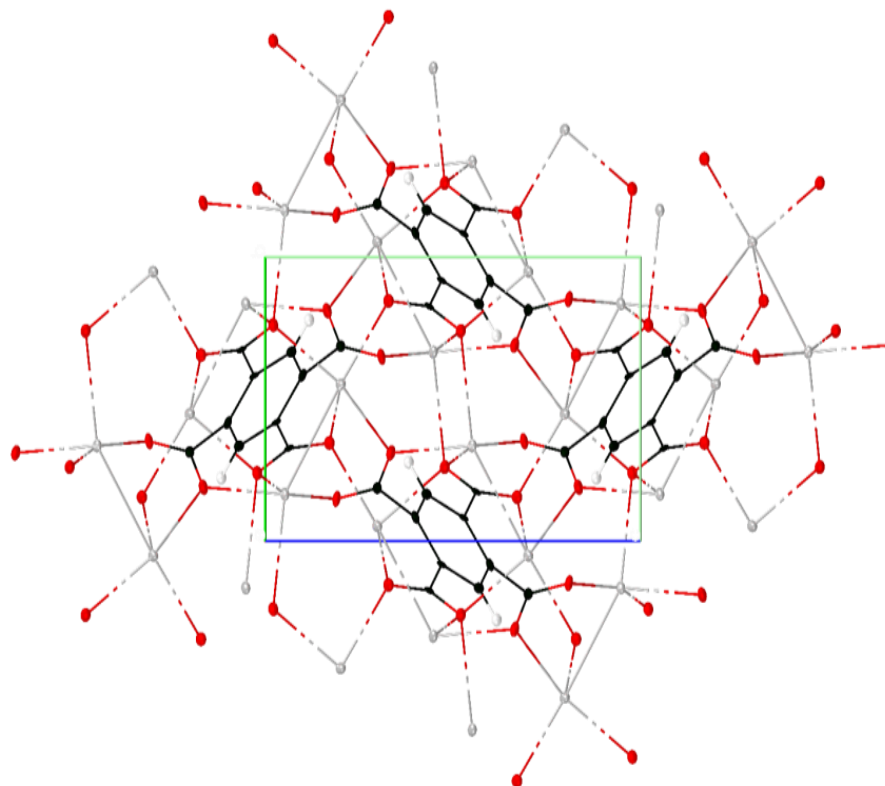


Figura 1. Celda unitaria del cristal de $[Ag_4btec]_n$ vista desde el eje cristalográfico a, elipsoides térmicos al 50% de probabilidad.

Tabla 4. Datos cristalográficos del cristal de $[Ag_4btec]_n$.

Fórmula Mínima	$C_5HAg_2O_4$
Peso Fórmula	340.80 g/mol
Sistema Cristalino	Monoclínico
Z	4
Grupo Espacial	$P2_1/c$
Bondad de ajuste	1.229
Índices R Finales	$R1 = 0.0222$, $wR2 = 0.0501$
Índices R Totales	$R1 = 0.0253$, $wR2 = 0.051$

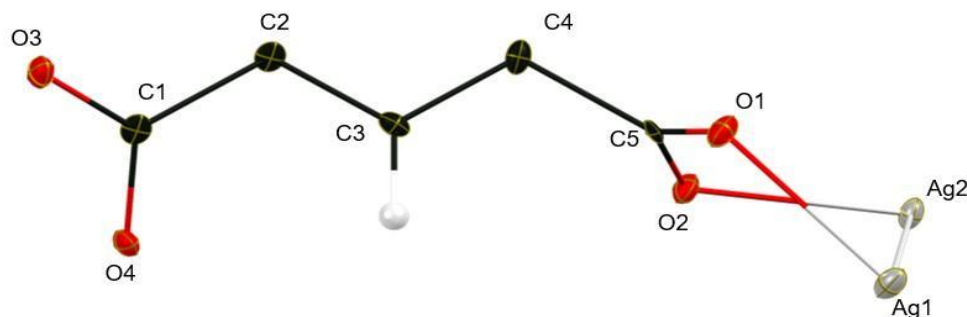


Figura 2. Unidad asimétrica del cristal de $[Ag_4btec]_n$, elipsoides térmicos al 50% de probabilidad.

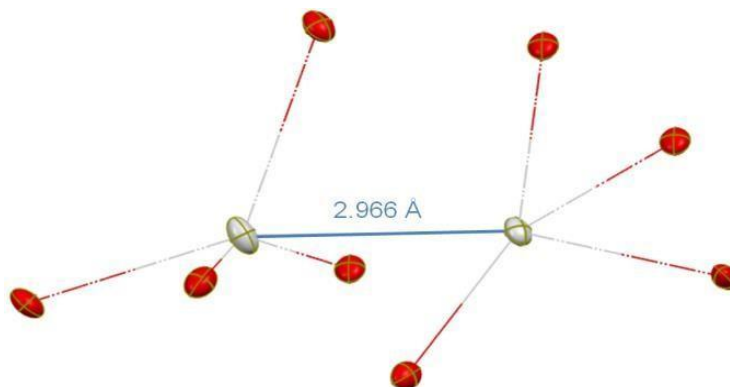


Figura 3. Entorno de coordinación y distancia de los iones plata(I) en la estructura del MOF.

Difracción de Rayos X de polvos de $[Ag_4btec]_n$.

El difractograma de polvos, calculado a partir de los datos del cristal del MOF, presenta el mismo número de picos y en la misma posición (2θ) que el difractograma de polvos del sólido obtenido en la síntesis por precipitación, sin embargo, las intensidades relativas de los picos en ambos difractogramas difieren. Esta diferencia se debe a que mediante la técnica de monocristal se puede medir en forma precisa la intensidad de las reflexiones observadas, mientras que al medir los polvos la difracción de un plano específico en diferentes cristalitos de una muestra policristalina hace que se pierda información espacial de las reflexiones individuales, adicionalmente, se

observan orientaciones preferenciales cuando no son isotrópicos y como consecuencia las intensidades de las picos del polvo dependen de las condiciones en que se llevó a cabo la medición (Poojari y Clearfield, 1996).

Los MOFs obtenidos por las dos técnicas presentan la misma fase, como se observa en la Figura 4. Los picos asociados a los planos con índices de Miller $[1,0,0]$, $[0,2,2]$ y $[3,1,3]$ son los más intensos debido a que en estos planos se encuentran enlaces formados por átomos pesados como la plata(I), que difractan mejor los rayos X (West, A. R., 1998).

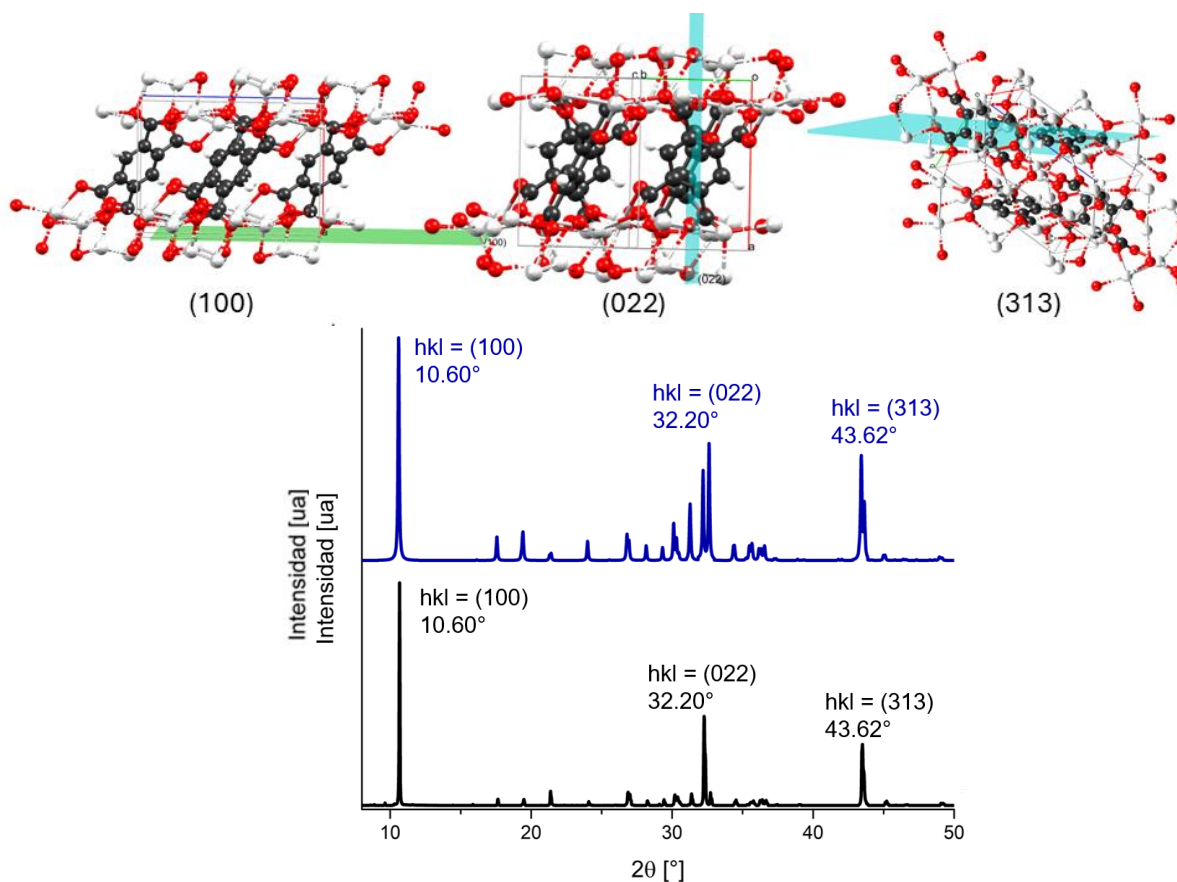


Figura 4. Comparación del difractograma calculado utilizando el programa *Mercury* a partir de los datos cristalográficos del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ (azul) y el difractograma obtenido del sólido blanco obtenido mediante precipitación (negro) Los planos (100), (022) y (313) se muestran en la parte superior.

Espectroscopia de Absorción, Excitación y Emisión en estado sólido de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$.

El MOF presenta una zona de absorción en la región ultravioleta de 250-375 nm, con una absorción centrada en 300 nm. Los estudios de luminiscencia del MOF, mostrados en la Figura 5A, indican un traslape en los máximos de absorción y excitación sugiriendo una pérdida baja por relajación vibracional. Con respecto al espectro de emisión, el

MOF tiene una emisión principalmente en la región del espectro visible, con una banda amplia centrada en 520 nm, consistente en dos emisiones traslapadas; el primer máximo en 480 nm, corresponde a la emisión del ácido piromelítico $S_1 \rightarrow S_0$, mientras que el segundo máximo en 522 nm, corresponde a una transferencia de carga del ligante al metal (TCLM), la cual es muy común en compuestos de plata(I) (Yam W. W. W., 1999).

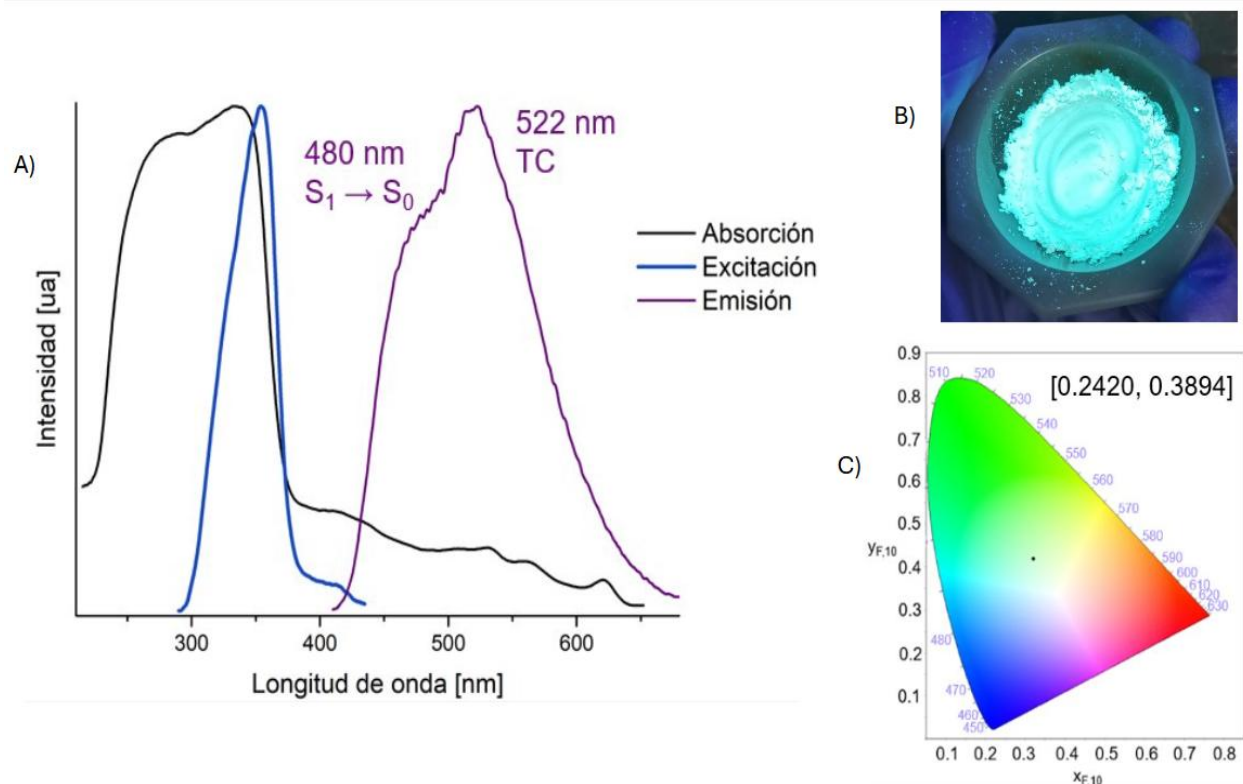


Figura 5. A) Espectros normalizados de absorción, excitación ($\lambda_{em} = 522$ nm) y emisión ($\lambda_{exc} = 354$ nm) de $[Ag_4btec]_n$. B) Fotografía de la emisión de $[Ag_4btec]_n$ observada bajo una lámpara de luz ultravioleta ($\lambda = 365$ nm). C) Emisión de $[Ag_4btec]_n$ ($\lambda_{exc} = 354$ nm) ubicada en un espacio de color CIE 2015 [0.2420, 0.3894] calculada con el programa *LED Color Calculator*.

Espectroscopia de Absorción, Excitación y Emisión en estado sólido de $Tb@[Ag_4btec]_n$.

Al dopar el MOF con el ion terbio(III), pueden observarse las bandas de emisión características de las transiciones 4f-4f del ion terbio(III): $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ y $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$, junto con la banda de emisión del MOF. La intensidad banda de la transición hipersensible del terbio(III) ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) en 544 nm sirvió como referencia para determinar

en qué proporción se llega al máximo de emisión antes de llegar a la relajación cruzada entre los iones terbio(III), la proporción molar en la que se alcanza una emisión más intensa es 0.4:1.0 (Tb:MOF) como se muestra en la Figura 6, esto se debe a que al aumentar la cantidad de terbio(III) en el MOF se promueve la relajación cruzada entre estos iones, causando un apagamiento de la luminiscencia.

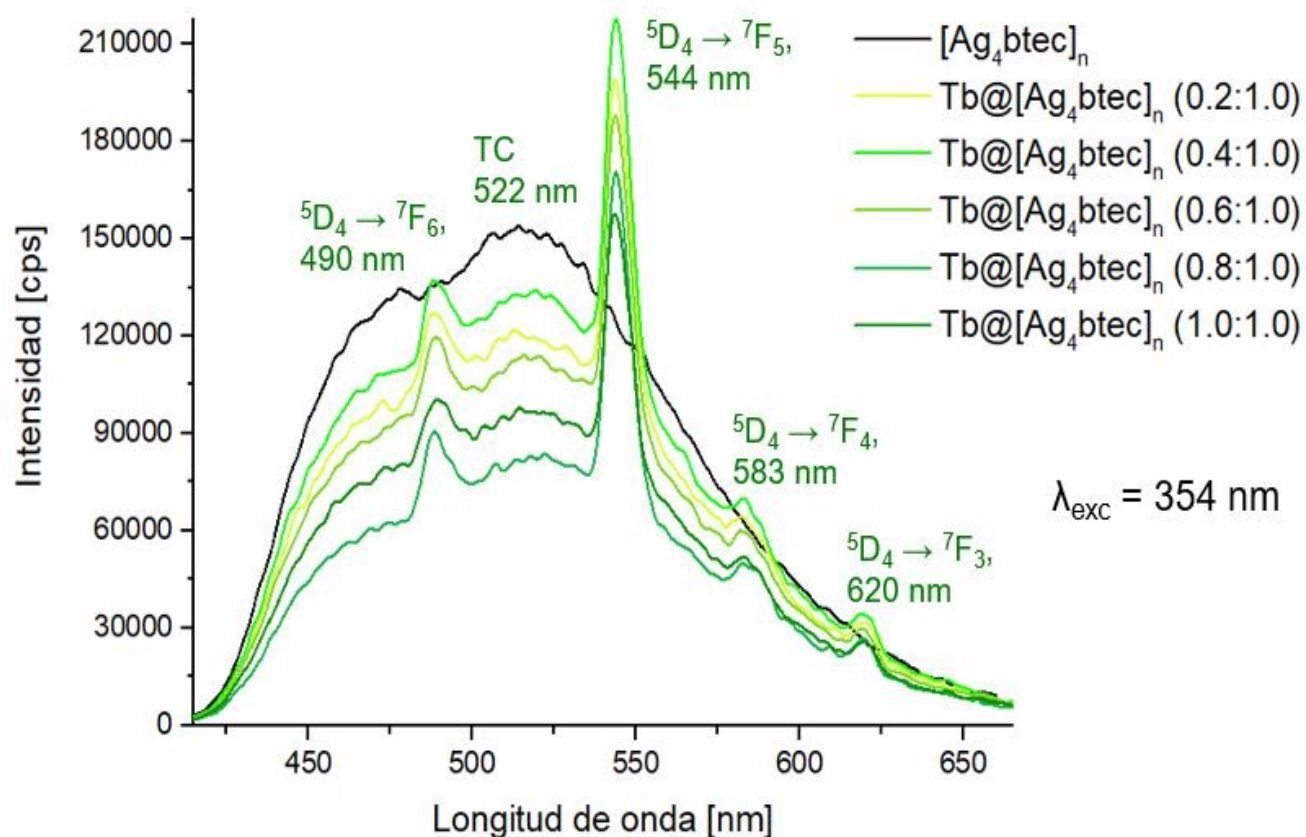


Figura 6. Espectros de emisión ($\lambda_{\text{exc}} = 354 \text{ nm}$) de $\text{Tb}@\text{[Ag}_4\text{btec]}_n$ en diferentes proporciones de dopaje.

Las propiedades luminiscentes del MOF dopado $\text{Tb}@\text{[Ag}_4\text{btec]}_n$ (0.4:1.0) se estudiaron más a fondo a continuación se muestran sus espectros de absorción, excitación y emisión.

El MOF dopado presenta una absorción en la región ultravioleta muy similar a la que tiene el MOF sin dopar, al igual que su espectro de excitación tampoco varía significativamente, lo que es un indicativo de que el proceso de absorción de energía no cambia cuando se dopa el material, ver Figura 7. En el espectro de emisión, se

observan las bandas características de las transiciones 4f-4f del ion terbio(III), con un máximo en 544 nm, además de las dos bandas características de la emisión del $\text{[Ag}_4\text{btec]}_n$, pero con una intensidad menor, esto es una evidencia de que este MOF sirve como una antena para sensibilizar la luminiscencia del ion terbio(III), pero el hecho de que no haya desaparecido por completo la emisión del MOF también indica que su transferencia de energía no es completamente eficaz.

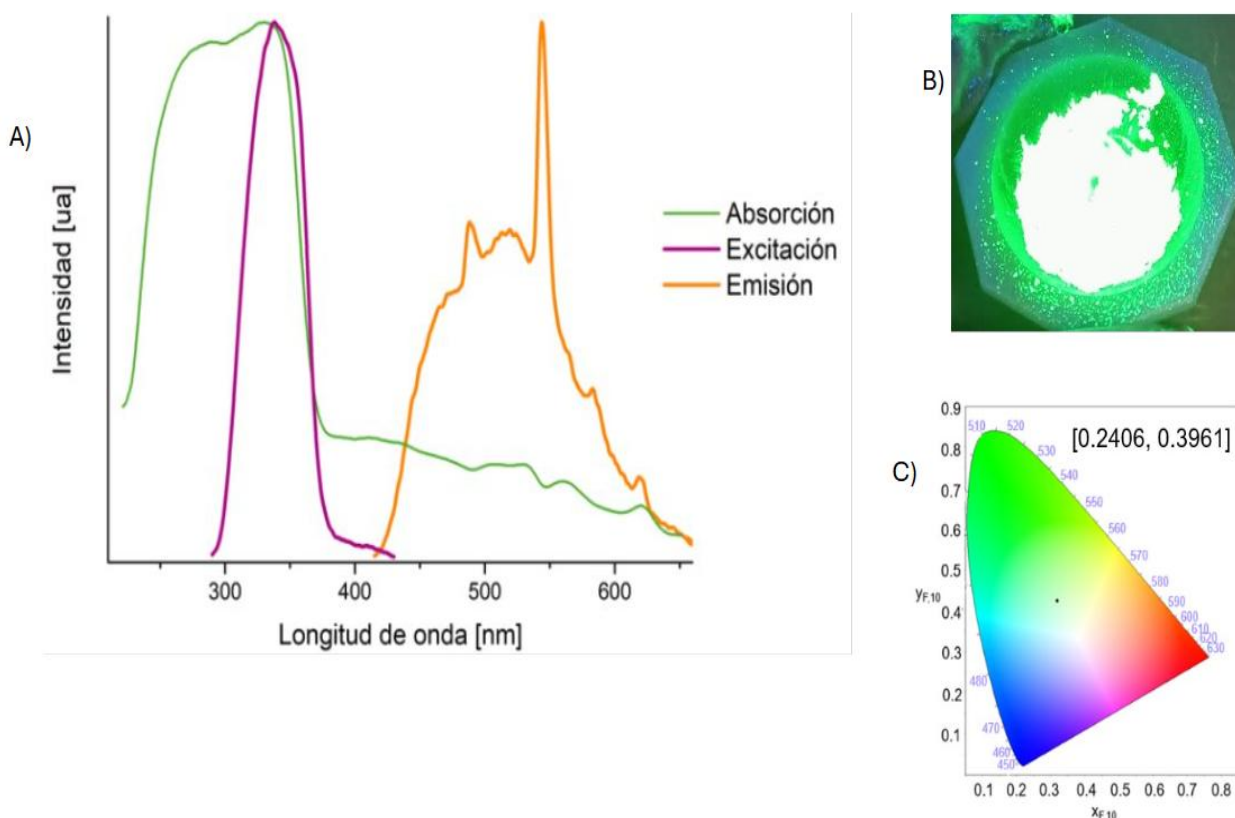


Figura 7. A) Espectros normalizados de absorción, excitación ($\lambda_{em} = 544$ nm) y emisión ($\lambda_{exc} = 338$ nm) de $Tb@[Ag_4btec]_n$ (0.4:1.0) B) Fotografía de la emisión de $Tb@[Ag_4btec]_n$ (0.4:1.0) observada bajo una lámpara de luz ultravioleta ($\lambda = 365$ nm). C) Emisión de $Tb@[Ag_4btec]_n$ (0.4:1.0) ($\lambda_{exc} = 338$ nm) ubicada en un espacio de color CIE 2015 [0.2406, 0.3961] calculado con el programa *LED Color Calculator*.

Difracción de Rayos X de Polvos de $Tb@[Ag_4btec]_n$

En el difractograma de polvos del MOF dopado con terbio(III), mostrado en la Figura 8, se puede observar que aún se conserva la misma fase que en el MOF sin dopar, lo que es un indicativo de que el proceso de dopaje no afecta la cristalinidad del $[Ag_4btec]_n$, sin embargo, cambian las intensidades relativas de algunos picos, lo que sugiere en qué regiones del material podrían depositarse los átomos de terbio(III).

Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C CPMAS en estado sólido de $La@[Ag_4btec]_n$.

Se asignaron las señales en el espectro con base al desplazamiento químico esperado para los diferentes grupos funcionales. En los espectros del MOF y el MOF dopado, tanto el desplazamiento químico como la intensidad de las señales es muy semejante como se muestra en la Figura 9, lo que indica que no existe una interacción significativa entre el ion lantánido y el MOF sino que dicho ion se adsorbe en la superficie del material, esto explica los resultados observados con respecto a la luminiscencia.

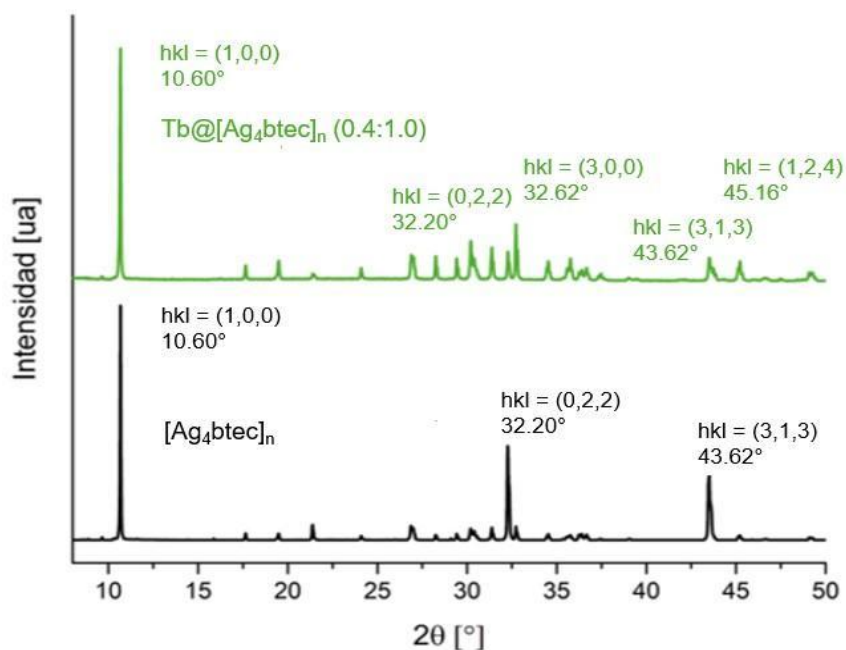


Figura 8. Comparación de los difractogramas obtenidos para Tb@[Ag₄btec]_n (0.4:1.0) y [Ag₄btec]_n

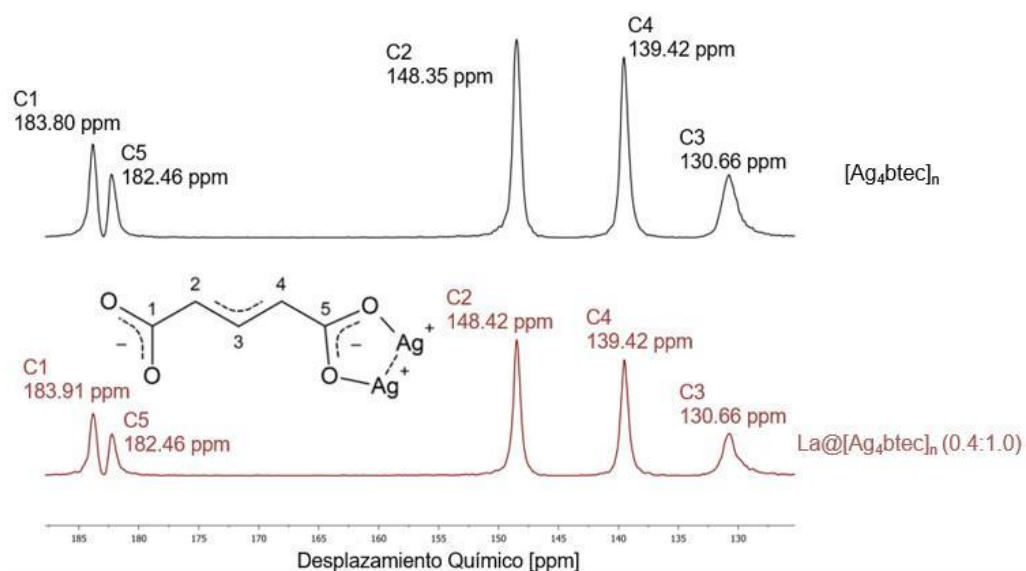


Figura 9. Comparación de los espectros de ¹³C RMN en estado sólido obtenidos para La@[Ag₄btec]_n (0.4:1.0) y [Ag₄btec]_n

Prospectivas

En el mismo artículo desde donde se extrajo la metodología, Sun y colaboradores (Sun D., et.al. 2004). también reportan otros MOFs de Ag(I) con el ácido trimésico y el ácido tereftálico; estos MOFs también presentan interacciones argentofílicas. Jaber y colaboradores (Jaber F., et.al. 1997) también reportan un MOF de Ag(I) con ácido piromelítico, sin embargo, este MOF no presenta interacciones argentofílicas, y tiene ácidos carboxílicos en su estructura. También, Xia

y colaboradores (Xia C.K., et.al. 2018) han sintetizado nuevos MOFs de Ag(I) y el ácido 1,2,3,5-bencentetracarboxílico. Estos MOFs también presentan argentofilia, propiedades antibacterianas, y luminiscentes. Además, se realizó una búsqueda exhaustiva en la literatura de MOFs construidos con el ion Tb^{3+} y ácido piromelítico, muchos de ellos reportan estructuras que contienen un ligante extra, como se observa en la Tabla 5, por consiguiente, se requieren cantidades molares mayores de Tb^{3+} , aumentando los costos de síntesis.

Tabla 5. Comparación con otros Tb-MOFs con ácido piromelítico

Tb-MOFs	Ligante adicional	Desventaja	Referencia
$[Tb(bta)_{0.5}(ox)_{0.5}(H_2O)_2]_2H_2O$	Ácido oxálico	Moléculas de agua de hidratación y de coordinación	(Ran et al. 2021)
$\{[Tb(HICA)(BTEC)(H_2O)_2] \cdot 2.5H_2O\}_n$	Ácido imidazol-4,5-dicarboxílico	Moléculas de agua de hidratación y de coordinación	(Gao et al. 2024)
$\{[Tb(TCB)_{1/2}(H_2TCB)_{1/2}(H_2O)](H_2O)_2\}_n$	Ninguno	Moléculas de agua de hidratación y de coordinación	(Hu et al. 2004)
$[Tb(BTEC)_{0.5}(HCOO)(H_2O)_2]$	Formiato	Moléculas de agua de coordinación	(Bogale et al. 2017)
$[Tb_2(glu)(bta)(H_2O)_4]H_2O$	Glutamato	Moléculas de agua de hidratación y de coordinación	(Hou et al. 2011)
$\{[Tb(Hbtec)(Hntca)(H_2O)_3] \cdot H_2O\}_n$	Ácido nicotínico	Moléculas de agua de hidratación y de coordinación	(Zhao et al. 2021)
$[Tb(BDC)_{0.5}(BTEC)_{0.5}(H_2O)]$	Tereftalato	Moléculas de agua de coordinación	(Wang et al. 2012)
$Tb_2(BTC)_{1.5}(H_2O)(DMSO)$	Ninguno	Moléculas de agua de coordinación y disolvente DMSO coordinado	(Zhang et al. 2011)
$TbL_{0.5}(H_2L)_{0.5}(H_2O)DMF$	Ninguno	Moléculas de agua de coordinación y disolvente DMF coordinado	(Hou et al. 2020)

El $[Ag_4btec]_n$ presenta una ventaja sobre los otros MOFS informados en la literatura debido a que no

tiene moléculas de disolvente en su estructura que puedan afectar negativamente a su luminiscencia

(Kitadai et al, 2014) y a que puede mejorar la emisión del ion terbio(III) únicamente mediante un proceso de mezcla que requiere cantidades pequeñas de dicho ion lantánido.

Conclusiones

Se obtuvo un MOF luminiscente a partir de plata(I) y ácido piromelítico como polvo microcristalino, mediante un nuevo método de síntesis, y se observó que presenta la misma fase cristalina a la del cristal previamente informado (Sun D. et al. 2004). Este material funciona como sensibilizador de la luminiscencia del ion Tb(III). Los espectros de luminiscencia del MOF y el MOF dopado presentan las emisiones debidas a la TCLM del ácido piromelítico al ion plata(I) y $S_0 \rightarrow S_1$ del ligante. El ion terbio(III) se aloja en la superficie del MOF, como lo indican estudios de RMN ^{13}C en estado sólido. El MOF dopado emite

en verde debido a la banda hipersensible del terbio(III), sin embargo, se propone estudiar el método de dopaje del material para que la transferencia de energía sea más eficiente, por ejemplo, modificando las condiciones del dopaje y el disolvente.

Agradecimientos

Se agradece el financiamiento mediante los proyectos DGAPA PAPIIT UNAM IN221320 y IN227523 y PAIP 50009036; a CONAHCyT por la beca 734200. Se agradece el apoyo técnico de M. Romero Ávila, P. Fierro Ramírez, V. H. Lemus Neri, C. Salcedo Luna, M. Gutiérrez Franco, R. I. del Villar Morales, N. Lopez Balbiaux, M. E. Sosa Torres, F. del Río Portilla, D. A. Contreras Cadena, I. D. Villar Gutiérrez, K. P. Salas Martín.

Referencias

- Armelaio, L., Quici, S., Barigelletti, F., Accorsi, G., Bottaro, G., Cavazzini, M., and Tondello, E. (2010). Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. *“Coordination Chemistry Reviews”*, 254(5–6), 487–505. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.07.025>
- Bogale, R. F., Chen, Y., Ye, J., Yang, Y., Rauf, A., Duan, L., Tian, P., & Ning, G. (2017). Highly selective and sensitive detection of 4-nitrophenol and Fe^{3+} ion based on a luminescent layered terbium (III) coordination polymer. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 245, 171–178. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.01.177>
- Cui, Y., Yue, Y., Qian, G., and Chen, B. (2012). Luminescent functional metal-organic frameworks *“Chemical Reviews”*, 112(2), 1126–1162. <https://doi.org/10.1021/cr200101d>
- Czaja, A. U., Trukhan, N., and Müller, U. (2009). Industrial applications of metal-organic frameworks. *“Chemical Society Reviews”*, 38(5), 1284–1293. <https://doi.org/10.1039/b804680h>
- De Oliveira Silva, J. P., Colaço, M. V., De Souza, L. A., Dos Santos, M. V., Pugina, R. S., y Marques, L. F. (2022). Exploring the Intense Lanthanide Luminescence and High Thermal Stability in a New Mixed $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -Organic Framework Series for Marking in Gunshot Residues. *“Journal of Physical Chemistry C”*, 126(38), 16568–16577. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c05594>

- Fernandes, T. A., Costa, I. F. M., Jorge, P., Sousa, A. C., André, V., Cerca, N., and Kirillov, A. M. (2021). Silver(I) Coordination Polymers Immobilized into Biopolymer Films for Antimicrobial Applications. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 13(11), 12836–12844. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c19446>
- Gao, Y., Zhu, Y., Wang, Y., & Bi, J. (2024). Water-Stable Ln-MOF as a multi-emitting luminescent sensor for the detection of metal ions and pharmaceuticals. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 323, 124915, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.124915>
- Hou, K. L., Bai, F. Y., Xing, Y. H., Wang, J. L., & Shi, Z. (2011). A novel family of 3D photoluminescent lanthanide-bta-flexible MOFs constructed from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid and different spanning of dicarboxylate acid ligands. *CrystEngComm*, 13(11), 3884–3894. <https://doi.org/10.1039/c0ce00707b>
- Hou, L., Song, Y., Lang, F., Wang, Z., & Wang, L. (2020). Fluorometric determination of Fe³⁺ and polychlorinated benzenes based on Tb³⁺-pyromellitic acid coordination polymer. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 90, 145–151. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.07.006>
- Hu, M. L., Zhu, N. W., Li, X. H., & Chen, F. (2004). Hydrothermal synthesis and structure of a novel terbium coordination polymer with packing cavities, {[Tb(TCB)1/2(H₂TCB) 1/2(H₂O)](H₂O)₂}_n (H₂TCB = 1, 2, 4, 5-benzenetetracarboxylic acid). *Crystal Research and Technology*, 39(6), 505–510. <https://doi.org/10.1002/crat.200310218>
- Jaber F., Charbonnier E., and Faure R. (1997). Crystal structure of a silver(I) complex with the 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid (pyromellitic acid). *Journal of Chemical Crystallography*, 27(7), 397–400.
- Karmakar, A., and Li, J. (2022). Luminescent MOFs (LMOFs): recent advancement towards a greener WLED technology. *Chemical Communications*, 58(77), 10768–10788. <https://doi.org/10.1039/d2cc03330e>
- Li M., Shen A., Man D., Hao X., Wang H., Du X., Ma S., Yuan J., Yang Y. (2021) Tb³⁺-Doped-Ag-MOFs for fluorescent detection of formaldehyde in a novel smartphone platform and its removal applications in milk products and wastewater. *RSC Advances*, 11, 34291-34299.
- Peña-Rodríguez, R., Molina-González, J. A., Desirena-Enriquez, H., Armenta-Jaime, E., Rivera, J. M., y Castillo-Blum, S. E. (2021). Doping of a Zn-MOF with Eu³⁺ and Tb³⁺ for application in the manufacture of a WLED. *Journal of Materials Chemistry C*, 9(44), 15891–15899. <https://doi.org/10.1039/d1tc03454e>
- Peña-Rodríguez, R., Molina-González, J. A., Desirena-Enriquez, H., Rivera Villanueva, J. M., y Castillo-Blum, S. E. (2019). Tunable luminescence modulation and warm light emission of Zn-MOF (4,4'-bipyridyl and zinc acetate) doped with Eu³⁺ and Tb³⁺. *Materials Chemistry and Physics*, 223, 494–502. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.11.017>
- Pershagen, E., y Borbas, K. E. (2014). Designing reactivity-based responsive lanthanide probes for multicolor detection in biological systems. *Coordination Chemistry Reviews*, 273–274, 30–46. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.10.012>

- Poojary, D. M., y Clearfield, A. (1997). Application of X-ray Powder Diffraction Techniques to the Solution of Unknown Crystal Structures. *"Accounts of Chemical Research"*, 30, 414–422.
- Ran, J., Zhao, X., Hu, X., Chen, Y., & Tian, Z. (2021). 3D Tb(III) and Eu(III) coordination polymers with mixed dicarboxylate ligands: Synthesis, structure and luminescence properties. *Polyhedron*, 194, 114910. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114910>
- Schmidbaur, H., y Schier, A. (2015). Argentophilic interactions. *"Angewandte Chemie - International Edition"*, 54(3), 746–784. <https://doi.org/10.1002/anie.201405936>
- Silva, M. A., de Campos, N. R., Ferreira, L. A., Flores, L. S., Júnior, J. C. A., dos Santos, G. L., Corrêa, C. C., dos Santos, T. C., Ronconi, C. M., Colaço, M. V., Simões, T. R. G., Marques, L. F., and Marinho, M. V. (2019). A new photoluminescent terbium(III) coordination network constructed from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid: Synthesis, structural characterization and application as a potential marker for gunshot residues. *"Inorganica Chimica Acta"*, 495, 118967–118976. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.118967>
- Sun, D., Cao, R., Bi, W., Weng, J., Hong, M., y Liang, Y. (2004). Syntheses and characterizations of a series of silver-carboxylate polymers. *"Inorganica Chimica Acta"*, 357(4), 991–1001. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2003.10.010>
- Wang, J. L., Hou, K. L., Bai, F. Y., Xing, Y. H., & Shi, Z. (2012). Hydrothermal synthesis, crystal structure, and photoluminescence of novel lanthanide metal organic frameworks constructed from 1,4-benzene-dicarboxylic acid and 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid as ligands. *Structural Chemistry*, 23(1), 275–285. <https://doi.org/10.1007/s11224-011-9870-4>
- West, A. R. (1998). Solid State Chemistry and its Applications. John Wiley & Sons.
- Wu, M. X., and Yang, Y. W. (2017). Metal–Organic Framework (MOF)-Based Drug/Cargo Delivery and Cancer Therapy. *"Advanced Materials"* 29(23), 1606134 <https://doi.org/10.1002/adma.201606134>
- Xia, C. K., Min, Y. Y., Yang, K., Sun, W., Jiang, D. L., & Chen, M. (2018). Syntheses, Crystal Structures, and Properties of Three Novel Silver–Organic Frameworks Assembled from 1,2,3,5-Benzenetetracarboxylic Acid Based on Argentophilic Interactions. *Crystal Growth and Design*, 18(4), 1978–1986. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01319>
- Yam, V. W. W. y Lo K. K. W. (1999). *Chemical Society Reviews*, 28, 323–334.
- Zhang, H. Bin, Tian, C. Bin, Wu, S. T., Lin, J. Di, Li, Z. H., & Du, S. W. (2011). Synthesis, structures and physical properties of new 3D lanthanide coordination polymers constructed from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid. *Journal of Molecular Structure*, 985(2–3), 355–360. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.11.020>
- Zhao, X. Y., Wang, J., & Yang, Q. S. (2021). Highly sensitive and selective sensing of ascorbic acid in water with a three-dimensional terbium(III)-based coordination polymer. *European Polymer Journal*, 160, 110771, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110771>

Zheng, J., Yu, Y. D., Liu, F. F., Liu, B. Y., Wei, G., and Huang, X. C. (2014). Modulation of argentophilic interactions by bridging amine ligands: Photoluminescence tuneable by excitation energy or temperature. “*Chemical Communications*”, 50(64), 9000–9002. <https://doi.org/10.1039/c4cc01523a>