



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

LUMINISCENCIA DE UN POLÍMERO METAL ORGÁNICO
DE PLATA(I) CON ÁCIDO PIROMELÍTICO, MEZCLADO
CON EL ION TERBIO(III)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

P R E S E N T A :

JOSÉ ANTONIO ROBLES AGUILERA

CDMX, 2024





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado Asignado:

PRESIDENTE: Dra Silvia Elena Castillo Blum

VOCAL: Dra Martha Elena Sosa Torres

SECRETARIO: Dr Federico Del Río Portilla

1^{er} SUPLENTE: M en C Zurisadai Padilla Gómez

2^{do} SUPLENTE: Dr Rubén Luis Gaviño Ramírez

Lugar donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 214, División de Estudios de Postgrado, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Edificio B, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

ASESOR DEL TEMA: Dra. Silvia Elena Castillo Blum

SUPERVISOR TÉCNICO: M. en C. Leonardo Enrique Cruz Estrada

SUSTENTANTE: José Antonio Robles Aguilera

Este trabajo fue presentado en el 10° Congreso de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Yucatán *CONFIQ10*

Agradecimientos

Este proyecto fue realizado gracias al apoyo financiero otorgado por el *Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica* proyectos DGAPA-PAPIIT IN221320 y DGAPA-PAPIIT IN227523 y por el *Programa de Apoyo a la Investigación y el Posgrado* proyecto PAIP 50009036.

Índice de abreviaturas

- **A:** Aceptor en estado basal.
- **A*:** Aceptor en estado excitado.
- **a:** Pendiente de la regresión lineal.
- **[Ag₄btec]_n:** MOF que se estudia en este trabajo
- **ATR:** Reflectancia Total Atenuada por sus siglas en inglés *Attenuated Total Reflexion*.
- **b:** Ordenada al origen de la regresión lineal.
- **CS:** Cruce entre sistemas.
- **CI:** Conversión interna.
- **CIE:** Comisión internacional de iluminación, autoridad internacional de luz, iluminación y colores por sus siglas en francés *Commission internationale de l'éclairage*.
- **CPMAS:** Polarización cruzada con giro de Ángulo Mágico por sus siglas en inglés *Cross Polarization Magic Angle Spinning* .
- **CPS:** Cuentas por segundo
- **D:** Donador en estado basal.

- **D***: Donador en estado excitado.
- **⁵D₃**: Quintuplete D tres, estado excitado del ion terbio(III).
- **⁵D₄**: Quintuplete D cuatro, estado excitado del ion terbio(III).
- **DMF**: N,N-dimetilformamida.
- **⁷F₀**: Septuplete F cero, estado basal de mayor energía del ion terbio(III).
- **⁷F₆**: Septuplete F seis, estado basal de menor energía del ion terbio(III).
- **H₄btec**: Ácido benceno-1,2,4,5-tetracarboxílico *ácido piromelítico*.
- **I**: Intensidad.
- **IR**: Infrarrojo.
- **⁵L₁₀**: Quintuplete L diez, estado excitado del ion terbio(III) más cercano a los estados excitados del donador.
- **M**: "*molaridad*" Concentración en unidades de mol por litro
- **m**: Masa.
- **\bar{m}** : Masa molar.
- **MeOH**: Metanol.
- **MOF**: Entramado Metal-Orgánico por sus siglas en inglés "*Metal-Organic Framework*".
- **n**: Cantidad de materia.

- **Na₄btec**: piromelato de sodio.
- **p**: Pureza.
- **R**: Rendimiento
- **RMN**: Resonancia magnética nuclear.
- **S₀**: Estado singulete basal.
- **S₁**: Primer estado singulete excitado.
- **S_n**: Estado singulete excitado superior.
- **T_n**: Estado triplete excitado superior.
- **T₁**: Primer estado triplete excitado.
- **TC**: Transferencia de carga.
- **TE**: Transferencia de energía.
- **ua**: Unidades arbitrarias.
- **UNAM**: Universidad Nacional Autónoma de México.
- **USAI**: Unidad de Servicios de apoyo a la investigación y la industria.
- **WLED**: Diodo Emisor de Luz Blanca por sus siglas en inglés "*White Light Emitting Diode*".
- δ : Vibración de flexión en el plano.
- δ_s : Vibración de flexión simétrica en el plano *Scisoring*.

- ϵ : Coeficiente de extinción molar.

- λ : Longitud de onda.

- λ_{em} : Longitud de onda de emisión.

- λ_{exc} : Longitud de onda de excitación.

- ν : Vibración de estiramiento.

- ν_{as} : Vibración de estiramiento asimétrico.

- ν_s : Vibración de estiramiento simétrico.

- $\bar{\nu}$: Número de onda.

- π : Orbital pi de enlace, proveniente del ligante.

- π^* : Orbital pi de antienlace, proveniente del ligante.

- ρ : Vibración de flexión fuera del plano.

Índice general

Agradecimientos	II
Índice de abreviaturas	III
1. Introducción	1
2. Marco Teórico	2
2.1. Transiciones electrónicas	2
2.2. Luminiscencia	3
2.3. Luminiscencia de los iones lantánidos	5
2.4. Efecto Antena	7
2.5. Diagrama de Jablonski	8
2.6. Mecanismos de Transferencia de Energía	10
2.7. Luminiscencia de los MOF	12
2.8. Química de la plata(I)	14
2.9. Interacciones argentofílicas	16
3. Antecedentes	17
3.1. MOFs como sensibilizadores de la luminiscencia en el grupo de trabajo	17

3.2. MOFs de plata(I) y ácido piromelítico	21
3.3. MOFs de ácido piromelítico como sensibilizadores de la luminiscencia de iones lantánidos	25
4. Objetivos	28
4.1. Objetivo general	28
4.2. Objetivos particulares	28
5. Equipo y Reactivos	29
5.1. Equipo	29
5.2. Reactivos	32
6. Procedimiento Experimental	33
6.1. Obtención de $[Ag_4btec]_n$ mediante cristalización	33
6.2. Obtención de $[Ag_4btec]_n$ mediante precipitación	34
6.3. Mezclas del $[Ag_4btec]_n$	35
6.4. Medición de la difracción de rayos X de monocristal	36
7. Resultados y Discusión	37
7.1. Para el MOF $[Ag_4btec]_n$	37
7.1.1. Síntesis del MOF	37
7.1.2. Difracción de rayos X de Monocristal	38
7.1.3. Análisis elemental	53
7.1.4. Análisis termogravimétrico	54
7.1.5. Difracción de rayos X de polvos	55
7.1.6. Espectroscopía de Infrarrojo	60

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	IX
7.1.7. Resonancia Magnética Nuclear	65
7.1.8. Espectroscopía electrónica	67
7.2. Para las mezclas del MOF [Ag ₄ btec] _n y el ion terbio(III)	70
7.2.1. Proceso de mezcla	70
7.2.2. Análisis termogravimétrico	72
7.2.3. Difracción de rayos X de Polvos	73
7.2.4. Espectroscopía de Infrarrojo	76
7.2.5. Resonancia Magnética Nuclear	78
7.2.6. Espectroscopía electrónica	79
8. Conclusiones	86
A. Anexo	87
Referencias	100

1 Introducción

Desde su descubrimiento en 1965, un tipo de polímeros de coordinación conocidos como *MOF* (por sus siglas en inglés *Metal Organic-Framework*) caracterizados por presentar huecos potenciales en su estructura, se han utilizado ampliamente en diversas aplicaciones industriales como pueden ser: la dosificación de fármacos [1], purificación de agua, el intercambio de iones [2], el almacenamiento, separación y purificación de gases, y la catálisis heterogénea de reacciones orgánicas [3]. En los últimos años ha aumentado el desarrollo de MOFs con propiedades luminiscentes, ya que estos materiales combinan las ventajas de utilizar compuestos orgánicos y matrices inorgánicas como generadores de luminiscencia. Además, en sus huecos pueden albergar moléculas luminiscentes, lo que revela un vasto potencial para aplicaciones en iluminación [4].

En este trabajo se sintetizó un MOF anteriormente informado en la literatura [5], al cual se le denominará de ahora en adelante $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$, con la finalidad de utilizarlo como sensibilizador de la luminiscencia del ion terbio(III). Se encontró que existe una transferencia de energía entre $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ y el ion terbio(III), y que la eficiencia de ésta depende de qué disolvente se use en el proceso de mezcla.

2 Marco Teórico

2.1. Transiciones electrónicas

Se denomina *transición electrónica* al cambio de estado energético de los electrones. Las transiciones electrónicas están determinadas por las leyes de la mecánica cuántica, por lo que no todas tienen la misma probabilidad de ocurrir.

Existen dos reglas de selección que determinan si puede ocurrir una transición electrónica: la *regla de selección de espín* indica que las transiciones permitidas son aquellas donde no cambia la multiplicidad de espín del sistema, y la *regla de selección de Laporte* indica que están permitidas las transiciones entre orbitales con paridad diferente.

En un *espectro electrónico* es posible observar la diferencia de energía asociada a una transición, relacionada con la *longitud de onda* (λ) y su probabilidad de ocurrir, relacionada con el *coeficiente de extinción molar* (ϵ); en la tabla 2.1 se muestra el valor aproximado del coeficiente de extinción molar de las transiciones afectados por cada regla de selección.

Tabla 2.1: Valores aproximados de los coeficientes de extinción molar para las transiciones electrónicas afectadas por cada regla de selección, adaptado de Manku G. S. [6].

Tipo de transición	$\epsilon(dm^3mol^{-1}cm^{-1})$
Prohibida por espín y Laporte	0.01
Permitida por espín, prohibida por Laporte	1
Prohibida por espín, permitida por Laporte	10
Permitida por espín y Laporte	1000

Hay casos donde no se cumplen las reglas de selección, por ejemplo, las transiciones prohibidas por espín ocurren cuando los estados electrónicos que confieren al sistema una multiplicidad diferente tienen una energía cercana a la de los estados permitidos y pueden poblarse; por otro lado, las transiciones prohibidas por Laporte pueden ocurrir debido a que la simetría de los orbitales cambia temporalmente debido a cambios en el campo electromagnético inducidos por el entorno químico [6].

2.2. Luminiscencia

La *luminiscencia* es el fenómeno donde la materia emite luz como resultado de la relajación desde estados electrónicos excitados [7].

La luminiscencia puede clasificarse en varios tipos en función de cómo se proporcione energía al sistema para que sus electrones alcancen estados excitados. La *electroluminiscencia* se produce cuando la energía se transfiere en forma de corriente eléctrica, mientras que la *bioluminiscencia* ocurre cuando la energía proviene de un proceso bioquímico, en la *quimio-*

luminiscencia las sustancias en su estado excitado son el producto de reacciones químicas y en la *triboluminiscencia* la energía se transfiere cuando los enlaces del material se rompen como resultado de una fractura mecánica [8]. El tipo de luminiscencia que se estudia en este trabajo es la *fotoluminiscencia* donde la energía es proporcionada mediante radiación electromagnética en el intervalo del ultravioleta y el visible [9].



Figura 2.1: Esquema donde se muestran diferentes ejemplos de luminiscencia adaptado de Helms-tine A. [10].

2.3. Luminiscencia de los iones lantánidos

Los iones *lantánidos*, que corresponden a los elementos 58 a 71 de la tabla periódica y su estado de oxidación más común es 3+, son un ejemplo de sustancias fotoluminiscentes. En virtud de esta propiedad, tienen una amplia gama de aplicaciones como son las sondas luminiscentes, la imagenología óptica, los sistemas láser, las fibras ópticas y los dispositivos LED. Los iones lantánidos con emisiones en el intervalo visible más estudiados son el europio(III), que emite en color rojo, y el terbio(III), que emite en color verde [11].



Figura 2.2: Esquema de las áreas de aplicación de los iones lantánidos adaptado de Armelao L. et al. [11].

Los iones lantánidos son de especial interés en la luminiscencia ya que sus emisiones son más finas, más estables y menos afectadas por las condiciones de su entorno como pueden ser temperatura, presión, pH o entorno bioquímico, debido a que los niveles f se encuentran

apantallados por los niveles s y p. En la figura 2.3 se muestran los espectros de emisión normalizados de varios iones lantánidos, en ella se aprecian dichas características.

Sin embargo, la luminiscencia de los iones lantánidos también se caracteriza por ser poco eficiente, debido a que ésta se debe a transiciones entre niveles f que están prohibidas por la regla de selección de Laporte [12].

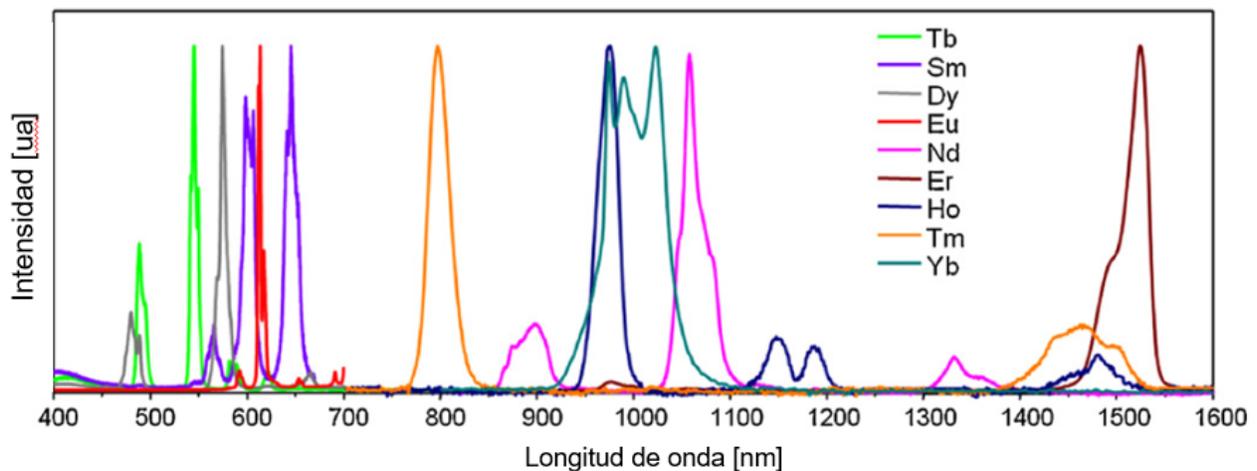


Figura 2.3: Espectro de emisión normalizado de varios iones lantánidos en su estado de oxidación 3+ adaptado de Uh H. et al. [12]

Derivado del estudio de los espectros electrónicos, Diecke y su grupo de trabajo construyeron un diagrama en el que se muestran los niveles energéticos de los iones lantánidos que sirve para explicar las transiciones f-f que se observan en dichos iones [13]. En la figura 2.4 se muestra el diagrama de Diecke del ion terbio(III).

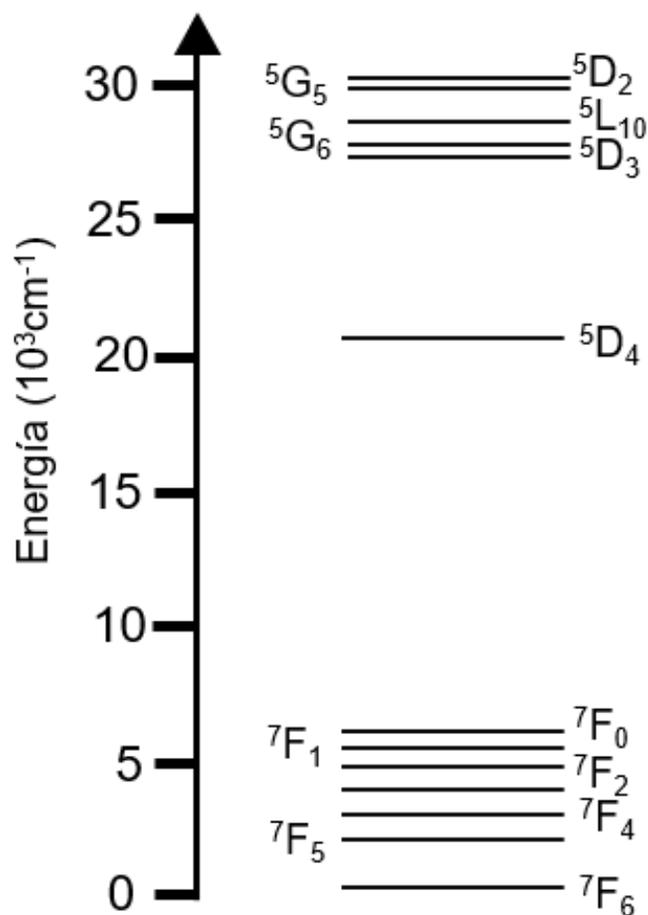


Figura 2.4: Diagrama de Diecke del ion terbio(III) adaptado de Cotton S. [14]

2.4. Efecto Antena

Para mejorar la luminiscencia de los iones lantánidos se recurre al *efecto antena*, éste consiste en un sistema de dos sustancias que se encuentran a una distancia controlada, las cuales llevan a cabo un proceso de tres pasos: la absorción, la transferencia de energía y la emisión; el *donador* es la sustancia que absorbe la energía, y el *aceptor*, es la que emite luz, [15], en la figura 2.5 se representa este mecanismo.

En el caso de los iones lantánidos el donador o *sensibilizador* suele ser una sustancia con un elevado coeficiente de absortividad molar y con estados electrónicos excitados de energía cercana o mayor a los estados excitados de los iones lantánidos, haciendo que su emisión característica sea más intensa y de mayor tiempo de vida por lo que el proceso también puede ser llamado *sensibilización de la luminiscencia*[16].

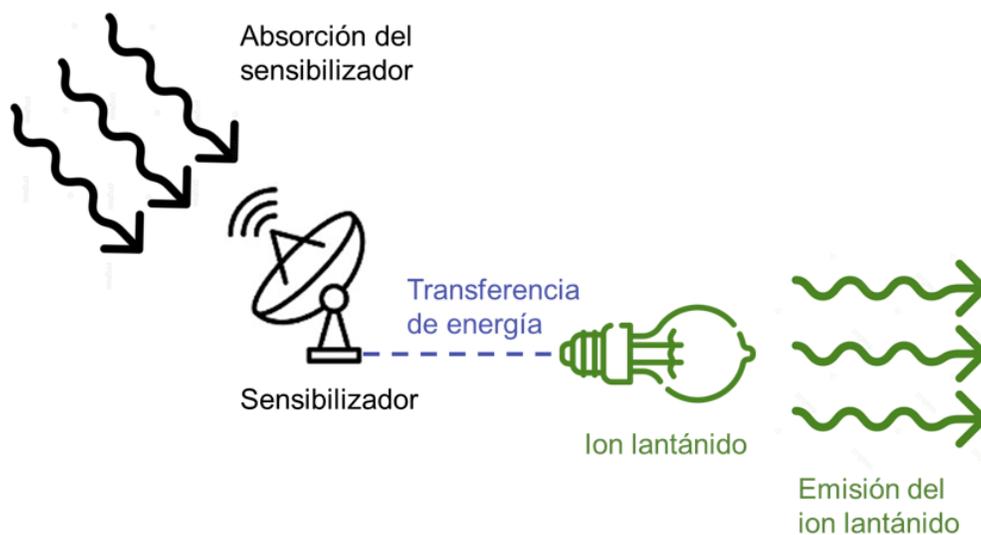


Figura 2.5: Representación esquemática del efecto antena adaptado de Peña Rodríguez R. et al. [17]

2.5. Diagrama de Jablonski

El modelo que puede emplearse para explicar tanto la fotoluminiscencia como el efecto antena es el *Diagrama de Jablonski* el cual se muestra en la figura 2.6 [18].

En el diagrama de Jablonski se representan los niveles energéticos y las transiciones por los que pasa un electrón durante el proceso de la luminiscencia, a continuación, se explican dichos mecanismos.

El electrón se encuentra inicialmente en su estado basal, denominado S_0 , cuando es irradiado

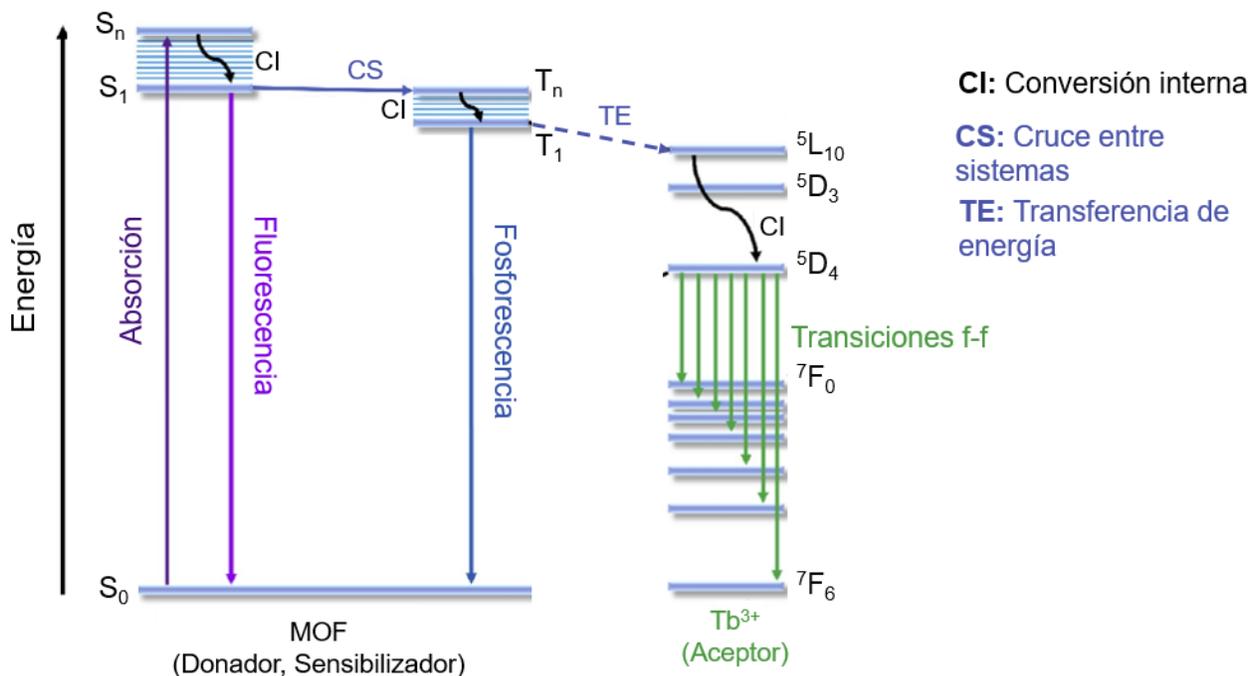


Figura 2.6: Diagrama de Jablonski adaptado de Peña Rodríguez R. et al. [17]

con luz es promovido a un estado excitado denominado S_n , en un proceso llamado *absorción*. Desde el estado S_n el electrón puede liberar energía de manera vibracional en un proceso denominado *conversión interna* para alcanzar el estado excitado de menor energía S_1 , desde el cual se puede relajar de dos maneras: mediante una relajación *radiativa*, es decir, con emisión de luz, denominada *fluorescencia*, o bien mediante otra relajación *no radiativa*, llamada *cruce entre sistemas*, cuando éste alcanza un estado de menor energía que, al poblarse, confiere al sistema una multiplicidad de espín diferente a la del estado basal, denominado T_1 , desde el cual puede ocurrir una relajación radiativa, denominada *fosforescencia*. Fenomenológicamente, ambas relajaciones radiativas pueden distinguirse por sus *tiempos de vida* siendo el de la fluorescencia menor a 10^{-5} s y el de la fosforescencia mayor a 10^{-5} s [19].

Como se muestra en el diagrama de Jablonski, la sensibilización de la luminiscencia de los iones lantánidos se da generalmente por una relajación no radiativa desde el estado T_1 del sensibilizador hacia los estados excitados del ion lantánido, dicho proceso se denomina *transferencia de energía*. La razón de esto es que el estado T_1 tiene un tiempo de vida largo, y la coordinación al ion lantánido favorece su formación [20]. Hay que tener en cuenta que la eficiencia de este proceso depende de los mecanismos de relajación del sensibilizador, por lo que un indicativo de la eficiencia de este proceso es que se puedan observar las emisiones del ion lantánido pero no las del sensibilizador [21].

Otra consideración sobre el Diagrama de Jablonski es la brecha energética que se representa entre el estado basal y los estados excitados, esto se debe a que generalmente el máximo del espectro de emisión se observa a una longitud de onda mayor que el máximo del espectro de absorción, dicha diferencia se denomina *desplazamiento de Stokes*.

Por último, la razón por la cual las relajaciones radiativas se representan como provenientes de los niveles S_1 o T_1 es que, empíricamente, la emisión de mayor rendimiento cuántico se ha asignado a la transición electrónica entre el estado excitado de menor energía y el estado basal, dicho principio se llama *Regla de Kasha* [22].

2.6. Mecanismos de Transferencia de Energía

Existen dos mecanismos mediante los cuales un *donador* puede transferir energía a un *aceptor* los cuales se denominan *Transferencia de Energía por Resonancia de Förster* o FRET y *Transferencia de Energía de Dexter* o DET [23].

En la *Transferencia de Energía por Resonancia de Förster* el donador en su estado excitado se relaja de manera vibracional, la energía liberada en ese proceso es transferida al aceptor mediante el *acoplamiento dipolar* que existe entre donador y aceptor, de tal manera que el aceptor alcanza su estado excitado. Para que ocurra este mecanismo el espectro de absorción del aceptor debe traslaparse con el espectro de emisión del donador, además de que el donador y aceptor deben de estar a una distancia de 10 a 100 Å [24]. Este mecanismo se ilustra en la figura 2.7.

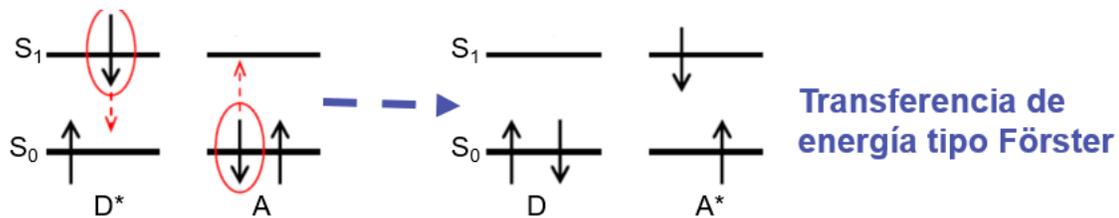


Figura 2.7: Representación esquemática de la Transferencia de energía por resonancia de Förster adaptado de Chang C. W. [25]

En la *Transferencia de Energía de Dexter* el donador intercambia un electrón de su estado excitado por un electrón del estado basal del aceptor, de tal manera que el aceptor queda en estado excitado y el donador en estado basal. Para que este mecanismo ocurra, la *función de onda* del donador debe traslaparse con la del aceptor, es decir, donador y aceptor deben de estar a distancia de enlace [26]. La figura 2.8 representa una transferencia de Energía de Dexter.

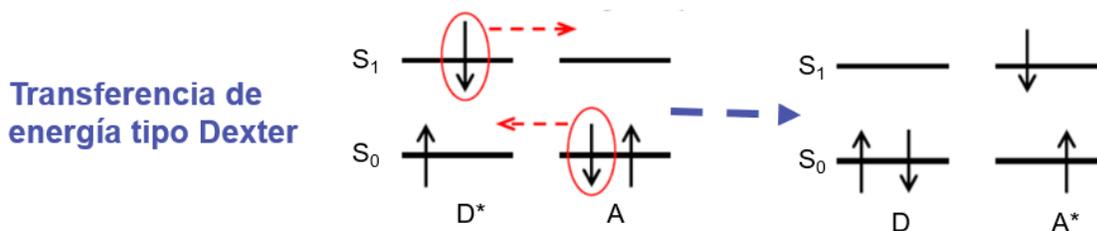
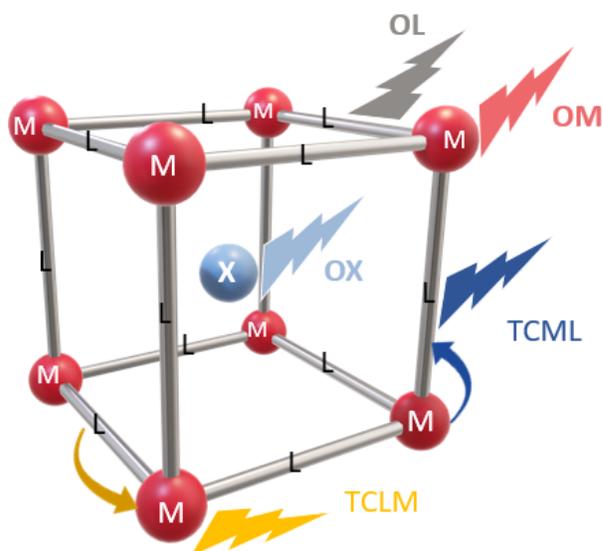


Figura 2.8: Representación esquemática de una Transferencia de Energía de Dexter adaptado de Chang C. W. [27]

2.7. Luminiscencia de los MOF

Un *polímero de coordinación* es un compuesto de coordinación cuyos componentes se repiten periódicamente en el espacio. Un tipo de polímeros de coordinación son las *redes de coordinación* que se caracterizan por ser arreglos bi o tridimensionales producidos por el entrecruzamiento de polímeros de coordinación unidimensionales. Un *Entramado Metal-Orgánico* o *MOF* por sus siglas en inglés que significan *Metal-Organic Framework*, es un tipo de red de coordinación en cuya estructura se presentan huecos potenciales [28].

La luminiscencia de los MOFs tiene diferentes orígenes como pueden ser los ligantes con sistemas π conjugados, por lo que son emisiones *originadas en el ligante*, metales con su capa d o f semillena, para las emisiones *originadas en el metal*, sustancias luminiscentes alojadas en los huecos del MOF, que se denominan *originadas en el huésped*, o bien producidas por interacciones entre el metal y los ligantes, *transferencia de carga ligante-metal* y viceversa [29]. En las figuras 2.9 y 2.10 se representan estos mecanismos de luminiscencia.



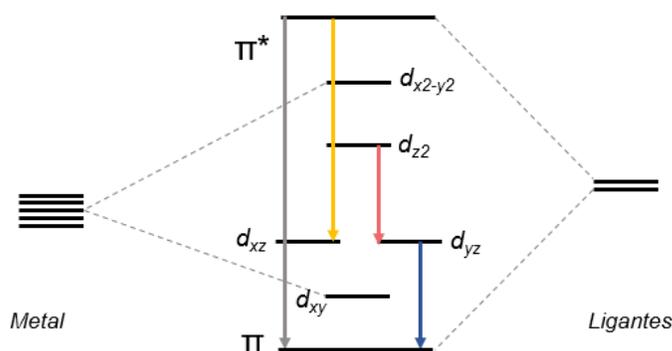
Tipos de emisión

- OL: originada en el ligante
- OM: originada en el metal
- OX: originada en el huésped
- TCLM: transferencia de carga ligante metal
- TCML: transferencia de carga metal ligante

Figura 2.9: Representación de las emisiones que puede tener un MOF adaptada de Chen L. et al.

[30]

Para una geometría de pirámide de base cuadrada donde el átomo central no se encuentra en el mismo plano que los ligantes:



Tipos de emisión

- OL: originada en el ligante
- OC: originada en el metal
- TCLM: transferencia de carga ligante metal
- TCML: transferencia de carga metal ligante

Figura 2.10: Representación en un diagrama de orbitales moleculares para geometría de pirámide de base cuadrada de las emisiones que puede tener un MOF, adaptada de Dong J. et al. [31]

Se ha determinado que los MOFs cuya luminiscencia es más eficiente son aquellos donde la emisión está originada en el ligante y no hay emisiones originadas en el metal ya que se ha observado que de no cumplirse esto, los metales pueden reabsorber la luz emitida por el ligante apagando la emisión del MOF, razón por la cual se prefiere utilizar metales con configuraciones electrónicas d^{10} y d^0 para generar MOFs luminiscentes [32].

Un MOF presenta ventajas sobre otros tipos de materiales luminiscentes, como las moléculas o los sólidos inorgánicos, dada su estructura rígida pierden menos energía mediante relajaciones vibracionales que moléculas discretas, conservando las ventajas que proporcionan los cromóforos orgánicos, que suelen ser utilizados en la fabricación de MOFs debido a que tienen múltiples sitios de coordinación y sistemas pi conjugados, además de que tienen una alta estabilidad térmica lo que es deseable para aplicaciones de luminiscencia [33].

2.8. Química de la plata(I)

La plata es un elemento ampliamente distribuido en la naturaleza, generalmente se encuentra como un metal blanco, lustroso, suave y maleable, que tiene las conductividades térmica ($429 \frac{W}{mK}$) y eléctrica ($63 \times 10^6 \frac{S}{m}$) más altas que se conocen [34]. El estado de oxidación más común de la plata es 1+ con una configuración electrónica $[Kr]4d^{10}$, y forma principalmente sales binarias [35].

En química de coordinación, el ion plata(I) es considerado un metal versátil ya que se conocen compuestos con una gran variedad de números de coordinación y geometrías para este ion que se muestran en la imagen 2.11, aunque las más estudiadas han sido las geometrías planas, esta propiedad hace de la plata(I) un ion apto para la síntesis tanto de cúmulos metálicos como polímeros de coordinación en una, dos o tres dimensiones [36].

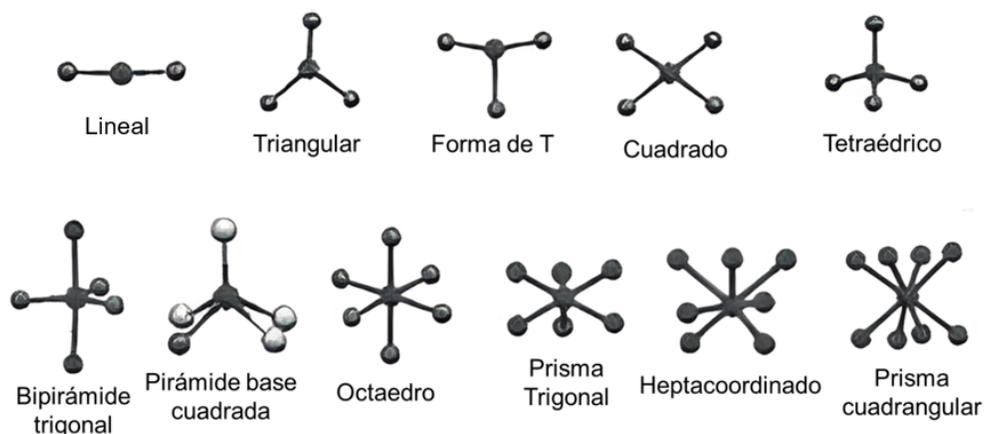
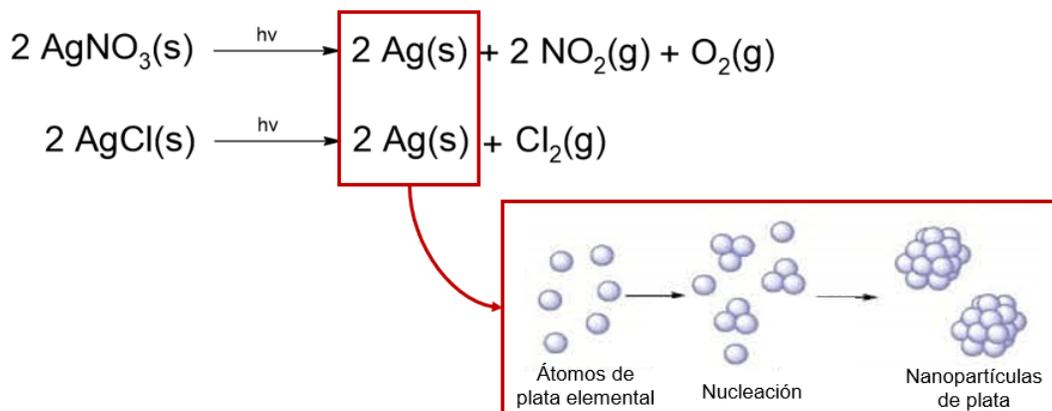


Figura 2.11: Geometrías de los compuestos de coordinación de plata(I) tomado de Harmata M. [36]

También es conocido que varias sales de plata(I) que inicialmente son de color blanco se oscurecen en presencia de luz solar, en un proceso llamado *fotodescomposición*, esto se debe a que la plata(I) puede reducirse a plata elemental en un proceso *fotoquímico*, que se muestra en el esquema 2.1, donde también se representa el proceso de formación de nanopartículas de plata elemental, las cuales son de color negro.

Debido a la *fotosensibilidad* de los compuestos de plata(I) se puede pensar que el estudio sus propiedades luminiscentes representa un reto, sin embargo, este comportamiento no depende únicamente del ion plata(I), esto se comprueba observando el comportamiento de los haluros de plata donde el yoduro de plata ($E^{\circ}_{I_2/I^-} = 0.54 \text{ V}$) es más sensible que el cloruro de plata ($E^{\circ}_{Cl_2/Cl^-} = 1.36 \text{ V}$)[37].



Esquema 2.1: Reacciones fotoquímicas involucradas en el oscurecimiento de las sales de plata adaptada de Monge M. [38]

2.9. Interacciones argentofílicas

Otra propiedad importante de los compuestos de plata(I) es la *argentofilia*, la cual es una interacción entre estos iones, cuya naturaleza es objeto de debate pues no se espera que dos cationes puedan enlazarse entre sí dada la repulsión coulombica. La argentofilia fue estudiada por primera vez hacia finales de la década de 1980 cuando se estudiaron diversos compuestos de plata(I) mediante difracción de rayos X de monocristal y se observó que la distancia entre los átomos de plata era menor que la suma de sus radios de Van der Waals (3.44 \AA , $r_{vdw_{Ag}} = 1.72 \text{ \AA}$), lo que sugiere una interacción no covalente [39]. Existen una variedad de propiedades emergentes de compuestos que presentan interacciones argentofílicas de entre las que destacan la fotosensibilidad, la conductividad eléctrica, el color, la luminiscencia (caracterizada por tener un máximo de absorción alrededor de 270 nm y un máximo de emisión alrededor de 500 nm), la contracción térmica y la compresibilidad lineal negativa[40].

3 Antecedentes

3.1. MOFs como sensibilizadores de la luminiscencia en el grupo de trabajo

Anteriormente en el grupo de trabajo se han estudiado MOFs como sensibilizadores de la luminiscencia de iones lantánidos. A continuación, se muestran los resultados más importantes de esas investigaciones.

Se utilizó un MOF de 4,4'-bipiridina y acetato de zinc; cuya estructura se muestra en la figura 3.1, para sensibilizar la luminiscencia de los iones Eu^{3+} , Tb^{3+} [17] Dy^{3+} e Yb^{3+} [41].

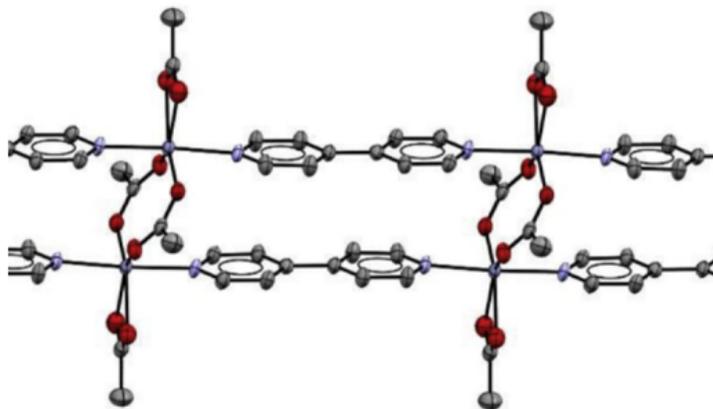


Figura 3.1: Estructura del MOF de zinc, acetato y 4,4'-bipiridina tomada de Peña Rodríguez R. et al. [17]

En el caso de los iones Eu^{3+} y Tb^{3+} el MOF se mezcló con diferentes proporciones de dichos iones para modular el color de la emisión del verde del Tb^{3+} al rojo del Eu^{3+} , y se logró obtener una amplia gama de colores de emisión como se muestra en la figura 3.2.

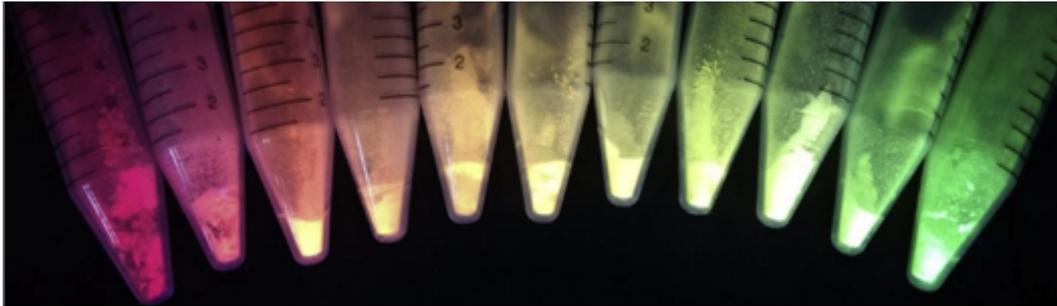


Figura 3.2: Gama de colores de emisión obtenida para las diferentes fracciones de MOF de zinc dopado con los iones Eu^{3+} y Tb^{3+} tomada de Peña Rodríguez R. et al. [17]

Para los iones Dy^{3+} y Yb^{3+} se observó que el MOF pudo sensibilizar la emisión del disprosio, pero no la del iterbio, mientras que en la mezcla de iterbio y disprosio sólo se vieron intensificadas las emisiones del disprosio, lo cual puede observarse en la figura 3.3. Además se informó que los iones lantánidos se alojan en la cavidad de este MOF, formada por los átomos de zinc y los iones acetato como se muestra en la figura 3.4.

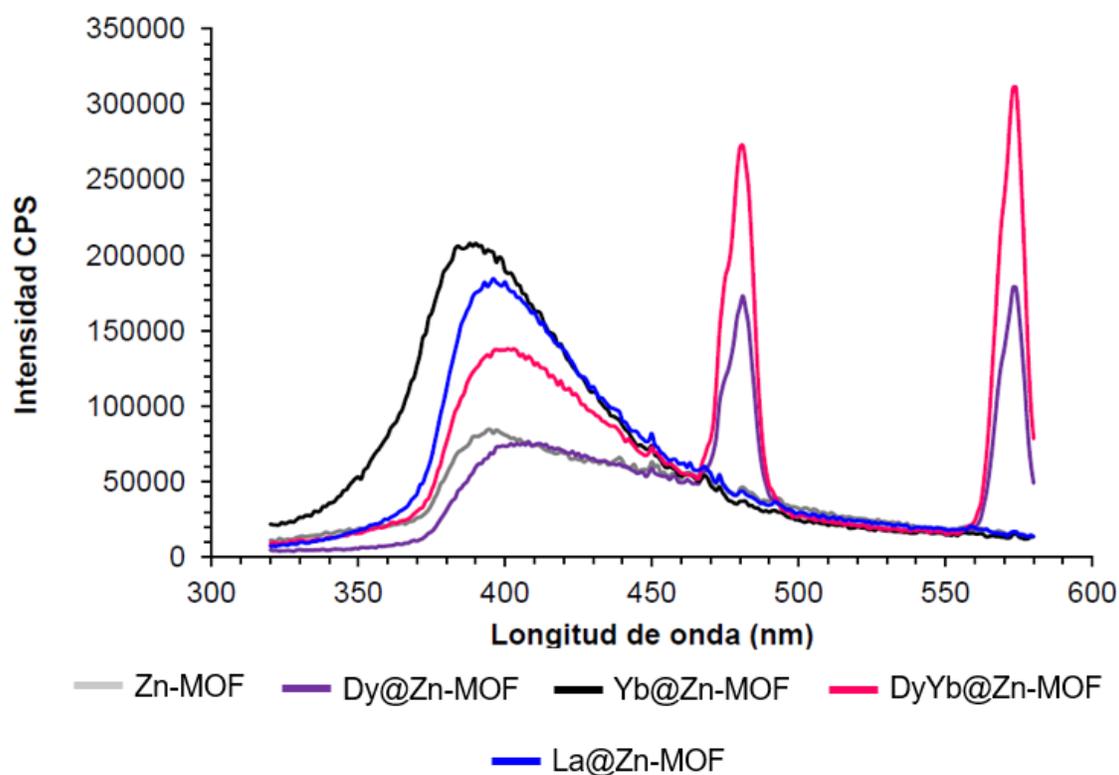


Figura 3.3: Comparación de los espectros de emisión del MOF de zinc dopado con los iones Dy^{3+} y Yb^{3+} , una mezcla de ellos y sin dopar tomada de Maza Martínez A. B. [41]

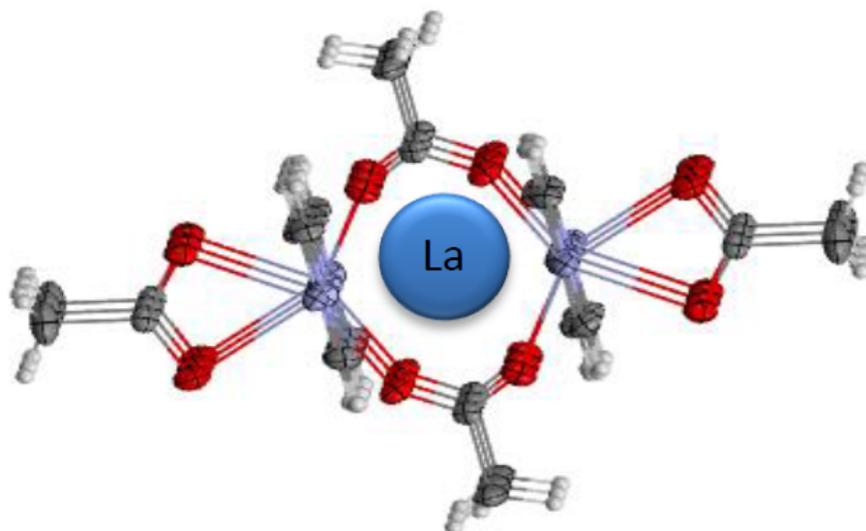


Figura 3.4: Representación del ion lantánido en la cavidad formada por los iones acetato y los átomos de zinc en el MOF de zinc tomada de Maza Martínez A. B. [41]

Un MOF sintetizado a partir de zinc y ácido fórmico cuya estructura se muestra en la figura 3.5, caracterizado por tener una emisión en el azul, se utilizó para sensibilizar la luminiscencia de una mezcla de los iones Eu^{3+} y Tb^{3+} , su espectro de emisión se muestra en la figura 3.6. Se observaron las tres emisiones debido a que los iones lantánidos se depositaron en la superficie del MOF, haciendo que la transferencia de energía no fuese tan efectiva, esta mezcla fue utilizada como un fósforo convertor para poder transformar un LED comercial azul en un WLED [42].

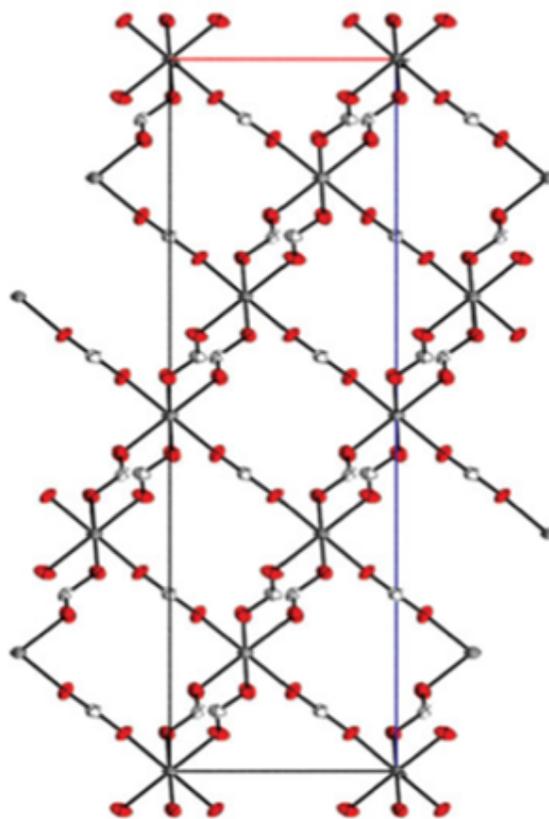


Figura 3.5: Estructura del MOF de zinc y ácido fórmico que sirvió como sensibilizador de la luminiscencia de los iones Eu^{3+} y Tb^{3+} tomada de Peña Rodríguez R. et al. [42]

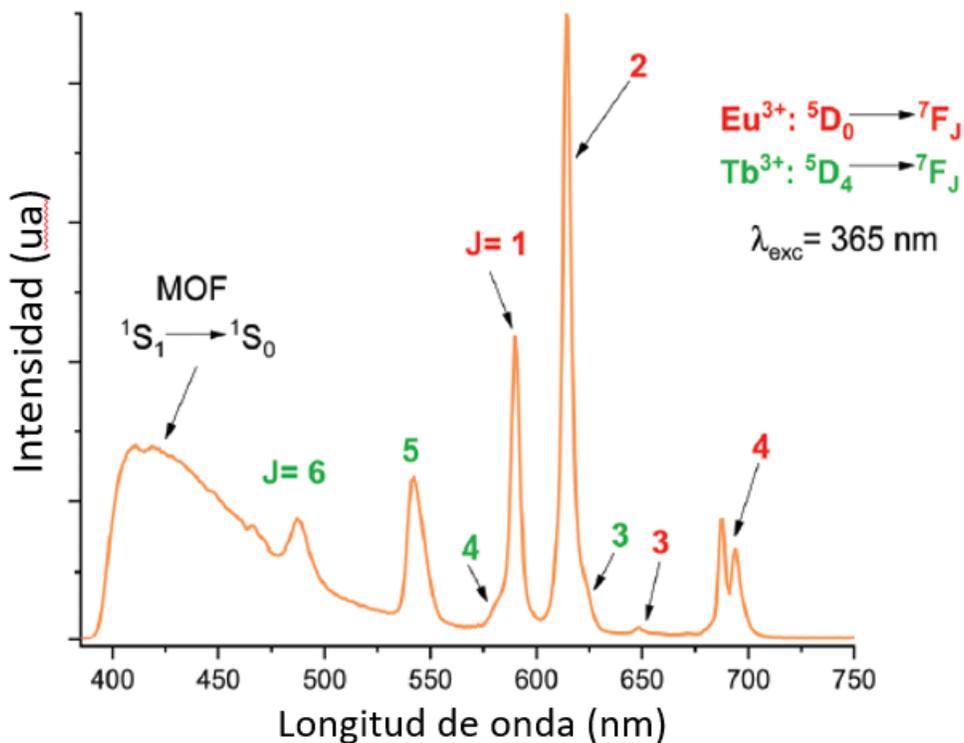


Figura 3.6: Espectro de emisión del MOF de zinc y ácido fórmico dopado con los iones Eu^{3+} y Tb^{3+} tomada de Peña Rodríguez R. et al. [42]

3.2. MOFs de plata(I) y ácido piromelítico

En la literatura se han informado varios MOFs de plata(I) y ácido piromelítico (H_4btec), pero nunca se ha hecho un estudio exhaustivo de sus propiedades luminiscentes.

El primer MOF de plata(I) y H_4btec fue informado en 1997 [43] y se sintetizó a partir de H_4btec y Ag_2O . Este MOF sólo fue estudiado mediante difracción de rayos X de monocristal y se determinó que los átomos de plata(I) tenían una geometría de coordinación de bipirámide trigonal, no se observaron interacciones argentofílicas y dos de los grupos ácido están protonados. Su estructura se muestra en la figura 3.7.

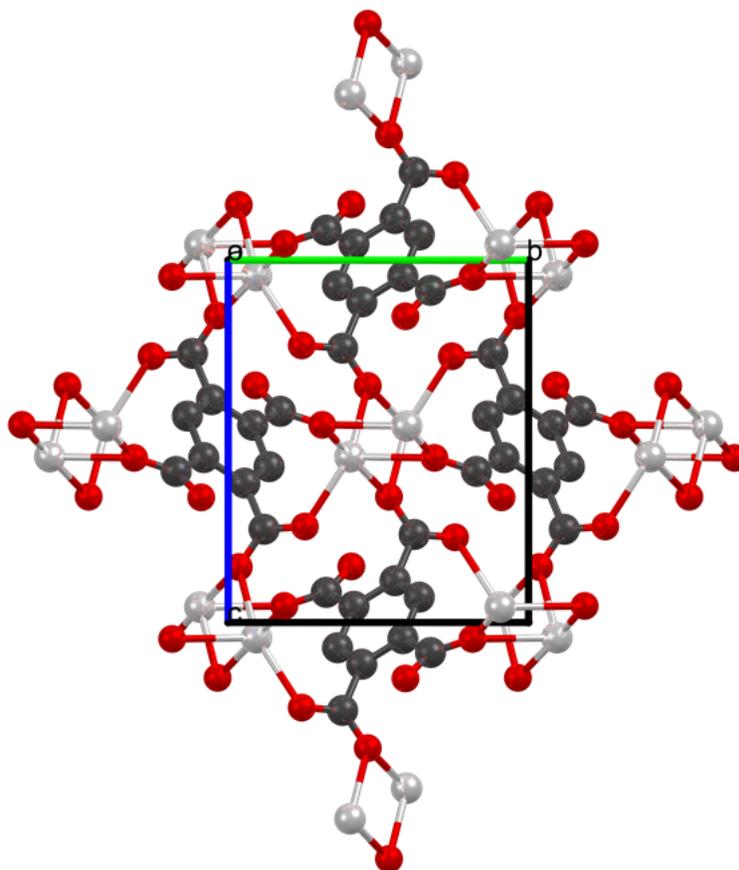


Figura 3.7: Celda unitaria del MOF de plata(I) y H_4btec reportado en 1997 vista desde el eje cristalográfico a , tomada de Jaber F. et al. [43]

En 2004 se publicó un artículo donde se muestran las estructuras y el método de síntesis de varios polímeros de coordinación de plata(I) con diferentes ácidos policarboxílicos [5]. El compuesto que se estudia en el presente trabajo fue informado por primera vez en dicho artículo.

Este MOF, llamado originalmente $[Ag_2(btec)_{\frac{1}{2}}]_n(3)$, fue sintetizado a partir de anhídrido piro-melítico, $AgNO_3$ y $NaOH$, obteniendo un rendimiento de 55 %, y se caracterizó por presentar interacciones argentofílicas, además de que todos los grupos ácido del H_4btec se encuentran desprotonados, lo que lo hace un material atractivo para aplicaciones de luminiscencia, en la figura 3.8 se muestra su estructura.

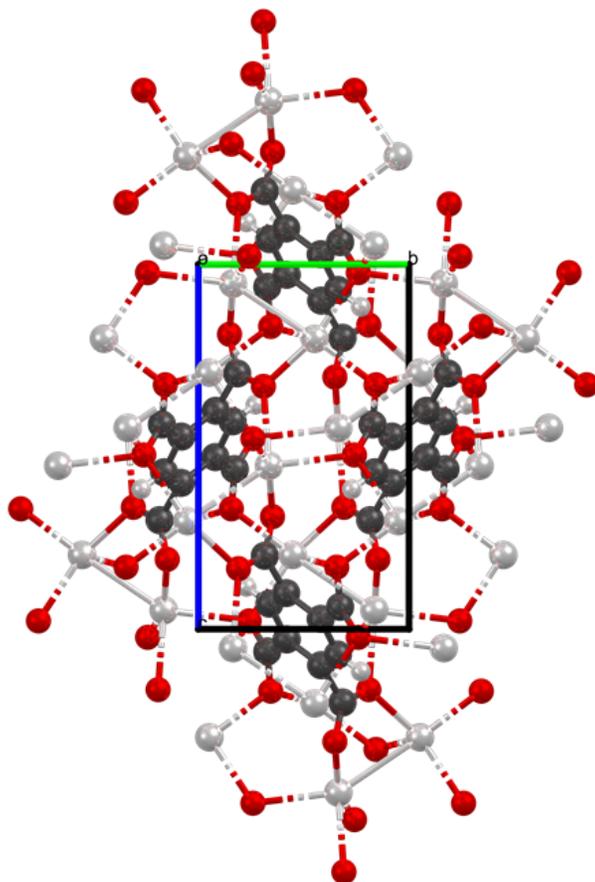


Figura 3.8: Celda unitaria del MOF $[Ag_2(btec)_{\frac{1}{2}}]_n(3)$ vista desde el eje cristalográfico a, tomada de Sun D. et al. [5]

En 2014 otro grupo de trabajo estudió la actividad antimicrobiana del MOF $[Ag_2(btec)_{\frac{1}{2}}]_n(3)$, que inhibió la proliferación de bacterias *E. coli* durante ocho meses, además de determinar que este material se descompone a 310°C y obtener imágenes de su estructura microscópica las cuales se muestran en la figura 3.9 [44].

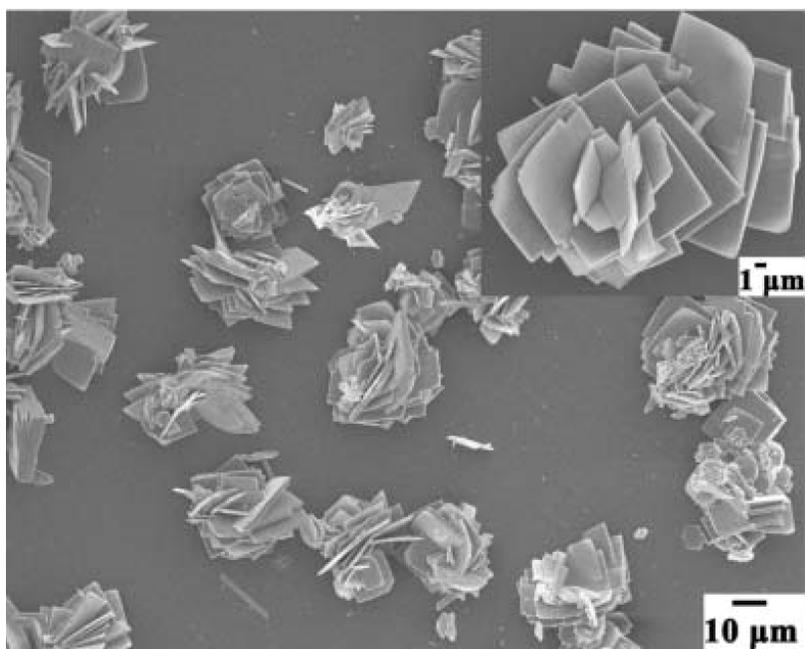


Figura 3.9: Microscopía electrónica de barrido del $[Ag_4btec]_n$ tomada de Li W. et al. [44]

Un último MOF de plata y ácido piromelítico que vale la pena mencionar es uno que fue sintetizado a partir de H_4btec , $AgNO_3$, utilizando como base NH_3 y N,N -dimetiletanolamina como plantilla con un rendimiento del 60%. En este MOF no todos los grupos ácido del H_4btec están desprotonados y no hay interacciones argentofílicas. Este MOF fue utilizado como antimicrobiano logrando una inhibición del crecimiento de bacterias de diferentes cepas de hasta el 99.99% [45].

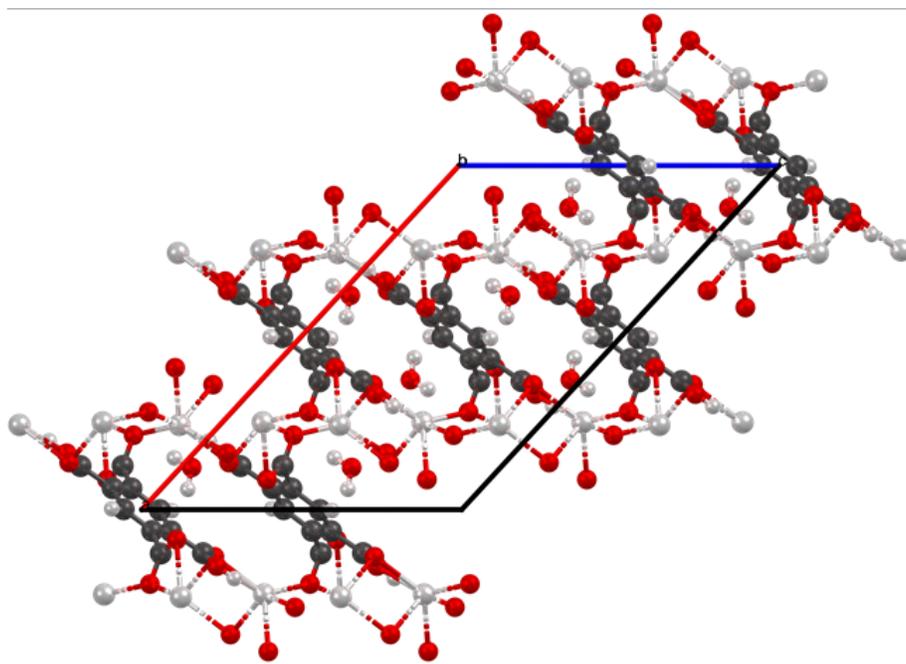


Figura 3.10: Celda unitaria del MOF sintetizado a partir de ácido piromelítico, nitrato de plata, amoníaco y N,N-dimetiltanolaminaamina vista desde el eje cristalográfico b, tomada de Fernández T. A. et al. [45]

3.3. MOFs de ácido piromelítico como sensibilizadores de la luminiscencia de iones lantánidos

El H_4btec ha sido utilizado anteriormente como sensibilizador de la luminiscencia de iones lantánidos en MOFs formados por este ligante y dichos iones.

Un ejemplo de esto son los MOFs sintetizados a partir de Na_4btec y cloruros de los iones Tb^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} y Dy^{3+} donde la sensibilización fue efectiva ya que en el espectro de excitación se observó una banda característica del ligante, mientras que en el espectro de emisión sólo se observaron las transiciones características de los iones lantánidos, dichos espectros se muestran en la figura 3.11 [46].

Otro trabajo que vale la pena mencionar es uno donde primero se informó la síntesis de un

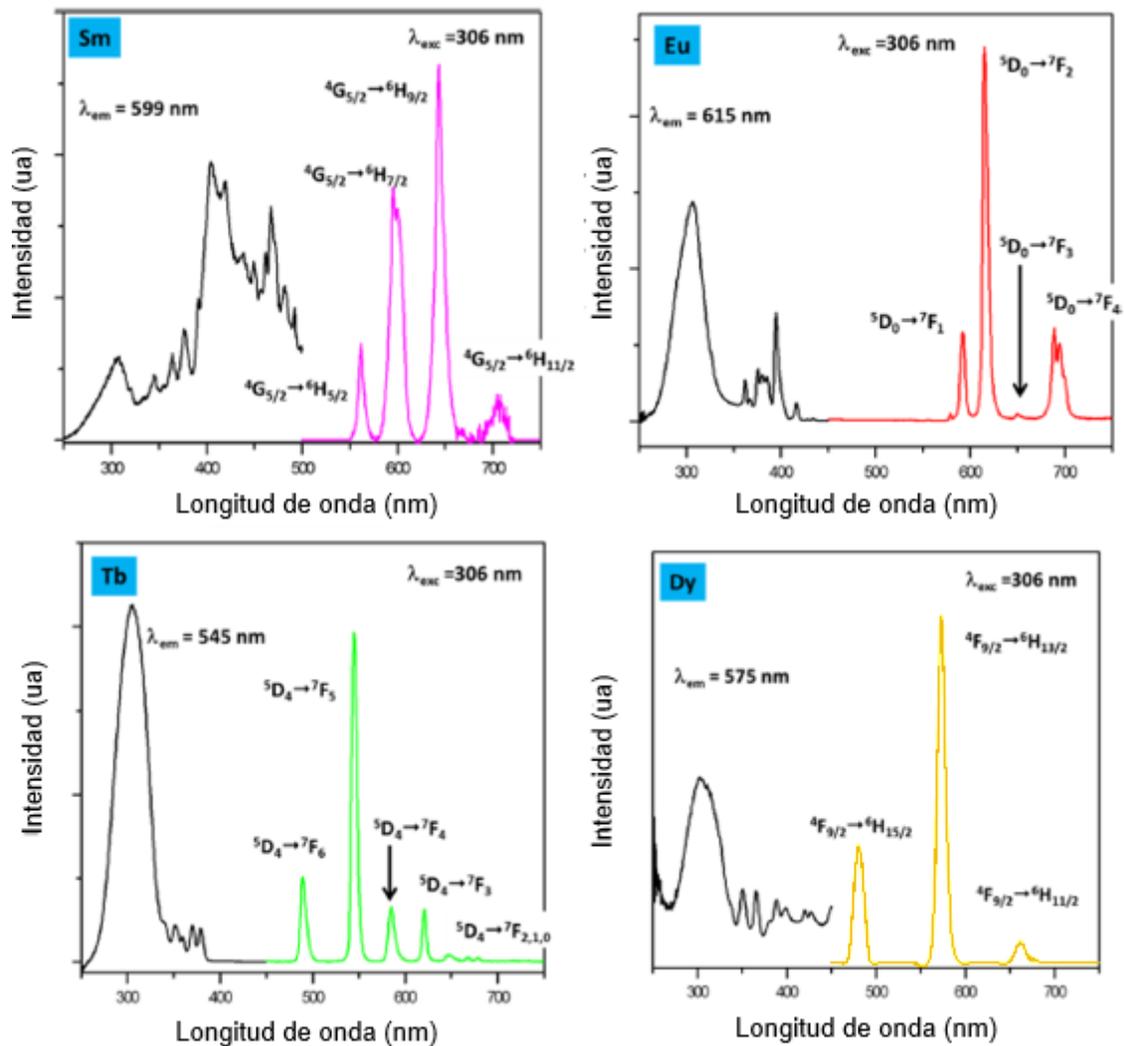


Figura 3.11: Espectros de excitación y emisión de los MOF con los iones lantánidos Tb³⁺, Eu³⁺, Sm³⁺ y Dy³⁺ tomados de Freslon S. et al. [46]

MOF de terbio(III) y H₄btec observando una sensibilización óptima de la luminiscencia del ion terbio(III)[47]. Posteriormente se sintetizó una variedad de MOFs isoestructurales y heterometálicos utilizando diferentes proporciones de Tb³⁺ y Eu³⁺ (figura 3.12) en los que sólo se pudo observar la emisión característica del europio(III), pero mejorada por una transferencia de energía proveniente del ligante y del ion terbio(III)[48].

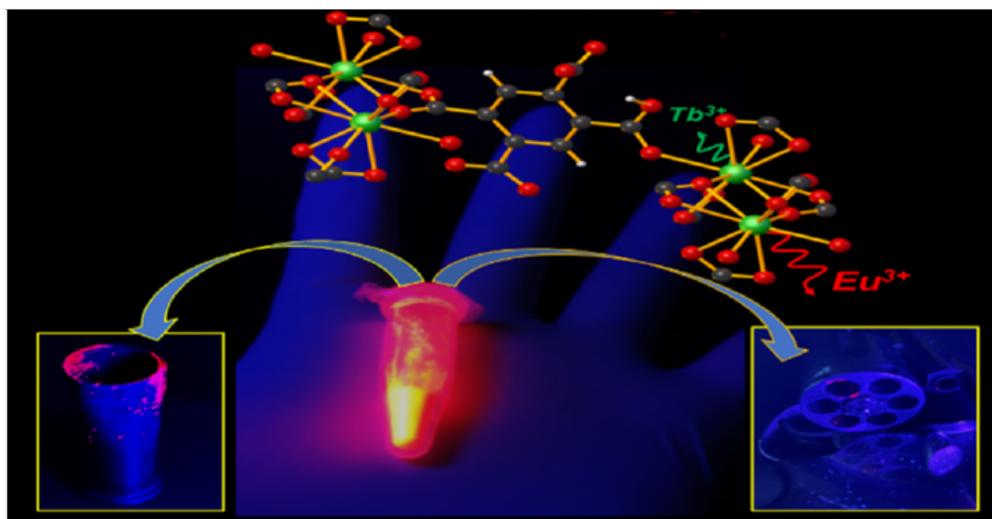


Figura 3.12: Emisión característica de los MOF sintetizados con los iones lantánidos Tb^{3+} y Eu^{3+} tomada de de Olivera Silva J. P. et al. [48]

4 Objetivos

4.1. Objetivo general

Determinar si el MOF $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ es un sensibilizador de la luminiscencia del ion terbio(III).

4.2. Objetivos particulares

- Sintetizar el MOF $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ mediante un método de precipitación partiendo de H_4btec y AgNO_3 y NaOH .
- Caracterizar el $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ mediante las técnicas de análisis elemental, análisis termogravimétrico, espectroscopia IR, difracción de rayos X de monocristal y de polvos, y resonancia magnética nuclear en estado sólido, y evaluar sus propiedades luminiscentes.
- Mezclar el $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ con diferentes proporciones de nitrato de terbio(III), mediante un método anteriormente informado, utilizando DMF como disolvente y caracterizar la mezcla de mayor intensidad de emisión.
- Evaluar la influencia del disolvente empleado en el proceso de mezcla al realizar y caracterizar la mezcla de mayor emisión utilizando agua desionizada.

5 Equipo y Reactivos

5.1. Equipo

Técnica	Marca	Modelo	Ubicación
Análisis Elemental	Perkin- Elmer	2400 Series II CHNS/O	USAII, Edificio H, Facultad de Química, UNAM
Análisis Termogravimétrico	Perkin- Elmer	TGA 4000	USAII, Edificio H, Facultad de Química, UNAM
Difracción de rayos X de Monocristal	Oxford Diffraction	Gemini Diffractometer	USAII, Edificio H, Facultad de Química, UNAM
Difracción de rayos X de Monocristal	Agilent Technologies	Atlas Detector	USAII, Edificio H, Facultad de Química, UNAM

Técnica	Marca	Modelo	Ubicación
Difracción de rayos X de Polvos	Bruker	D8 Advance Diffractometer	USAI, Edificio H, Facultad de Química, UNAM
Difracción de rayos X de Polvos	Bruker	DAVINCI Detector	USAI, Edificio H, Facultad de Química, UNAM
Espectroscopía de Infrarrojo	Thermo Scientific	Nicolet FTIR Spectrometer	Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Edificio B, Facultad de Química, UNAM
Espectroscopía de Infrarrojo	Perkin- Elmer	Spectruc RXI FTIR System	USAI, Edificio H, Facultad de Química, UNAM
Espectroscopía de Infrarrojo lejano	Perkin-Elmer	Spectrum 400 FTIR/FIR	USAI, Edificio H, Facultad de Química, UNAM
Espectroscopía electrónica de absorción en estado sólido	Ocean Optics	DT1000 CE	Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Edificio B, Facultad de Química, UNAM

Técnica	Marca	Modelo	Ubicación
Espectroscopía electrónica de emisión en estado sólido	Perkin-Elmer	Fluorescence Spectrometer FL8500	Departamento de Química Orgánica, Edificio B, Facultad de Química, UNAM
Espectroscopía electrónica de excitación en estado sólido	Perkin-Elmer	Fluorescence Spectrometer FL8500	Departamento de Química Orgánica, Edificio B, Facultad de Química, UNAM
Punto de descomposición	Bibby Scientific	SMP10 Melting Point Apparatus	Departamento de Química Inorgánica y Nuclear Facultad de Química, UNAM
Resonancia Magnética Nuclear	Varian	VnmrS 4000 MHz 9.4 T NMR spectrometer	USAI, Edificio H, Facultad de Química, UNAM

5.2. Reactivos

Todos los reactivos fueron comprados y se utilizaron sin una purificación previa.

Compuesto	Marca	Pureza
Ácido 1,2,4,5-bencentetracarboxílico	Aldrich	96.0 %
Nitrato de plata(I)	Merck	99.0 %
Hidróxido de sodio	J. T. Baker	99.3 %
Etanol	J. T. Baker	99.0 %
Nitrato de terbio(III) pentahidratado	Aldrich	99.9 %
Nitrato de lantano(III) hexahidratado	Aldrich	99.9 %
Metanol	J. T. Baker	99.0 %
N,N-dimetilformamida	J. T. Baker	99.0 %

6 Procedimiento Experimental

6.1. Obtención de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ mediante cristalización

Se pesaron 0.3210 g (0.12 mmol) de H_4btec y 0.1180 g (0.29 mmol) de NaOH y se disolvieron en 3 mL de agua desionizada, la disolución se transfirió a un vial de 40 mL. Posteriormente se agregaron 25 mL de una mezcla de metanol y agua desionizada en proporción 3:2, de manera lenta y por las paredes del vial con la finalidad de formar dos fases. Finalmente se agregó de la misma manera una disolución de 0.8420 g (0.49 mmol) de AgNO_3 en 3 mL de metanol, con la finalidad de formar una tercera fase. El vial se dejó en oscuridad y a temperatura ambiente durante un mes. En la figura 6.1 se muestra un esquema del sistema de cristalización empleado.

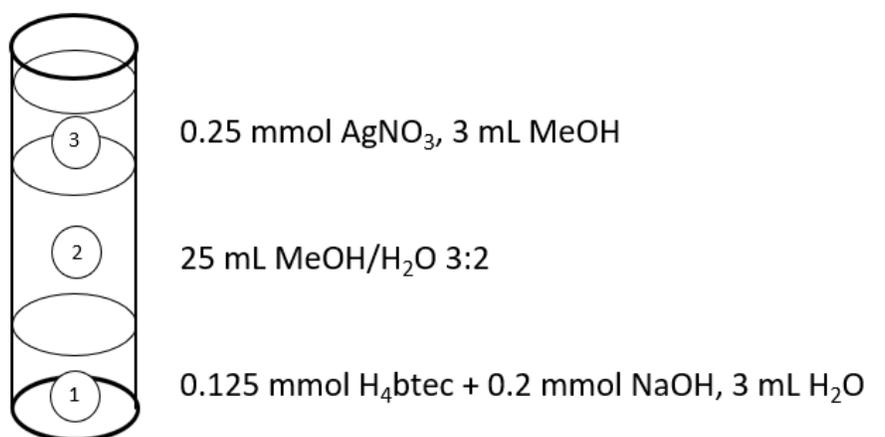
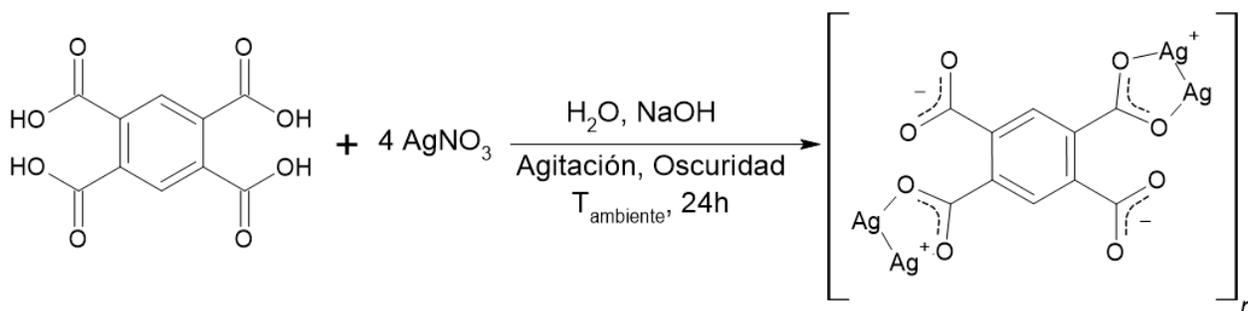


Figura 6.1: Sistema de cristalización utilizado para obtener los cristales del MOF

6.2. Obtención de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ mediante precipitación

Se pesaron 0.6072 g (15.18 mmol) de NaOH y se disolvieron en 300 mL de agua desionizada en agitación, luego se pesaron 1.9639 g (7.42 mmol) de H_4btec y se agregó a la disolución. Finalmente se pesaron 5.0200 g (29.26 mmol) de AgNO_3 y se disolvieron en 100 mL de agua desionizada, para añadirlos gota a gota a la disolución anteriormente mencionada. La mezcla resultante se mantuvo en agitación a temperatura ambiente y protegida de la luz durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo se observó la formación de un sólido blanco que se separó por filtración al vacío y se lavó con 300 mL de etanol.



Esquema 6.1: Síntesis del MOF de plata y ácido piromelítico

6.3. Mezclas del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$

Cada mezcla se realizó agregando 1.00 mmol de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ en un tubo falcon de plástico con capacidad de 15 mL, posteriormente se añadieron 5 mL de disolvente formando una dispersión que se homogeneizó mediante una sonicación a 55 KHz a temperatura ambiente durante 20 min, transcurrido este tiempo se agregó gota a gota y en agitación 5 mL de una disolución de nitrato de terbio(III) pentahidratado de concentración correspondiente en el mismo disolvente. La mezcla resultante se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 72 h, el sólido obtenido se separó por filtración al vacío y se lavó con 50 mL de metanol helado. En la tabla 6.1 se muestran los disolventes y la cantidad de nitrato de terbio(III) pentahidratado utilizados en cada mezcla

Tabla 6.1: Masa medida de nitrato de terbio y concentración de la disolución de éste agregada a cada fracción de MOF

Mezcla	Disolvente	Cantidad de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ [g]	Cantidad de $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [g]
$\text{Tb}@[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ (0.2:1.0)	DMF	0.3446	0.0882
$\text{Tb}@[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ (0.4:1.0)	DMF	0.3473	0.1783
$\text{Tb}@[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ (0.4:1.0)	Agua	0.3387	0.1747
$\text{Tb}@[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ (0.6:1.0)	DMF	0.3418	0.2674
$\text{Tb}@[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ (0.8:1.0)	DMF	0.3466	0.3500
$\text{Tb}@[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ (1.0:1.0)	DMF	0.3401	0.4366

6.4. Medición de la difracción de rayos X de monocristal

Se montó un monocristal adecuado de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ en una fibra de vidrio y se recogieron datos cristalográficos a 130 K con un difractómetro Gemini Atlas (Oxford-diffraction) con $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0,71073 \text{ \AA}$ y monocromador de grafito. Se utilizaron los paquetes de software *CrysAlisPro* y *CrysAlis RED* para la recopilación e integración de datos. Se utilizó 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* contenidos dentro del software *WinGX v2020.1*. El refinamiento de mínimos cuadrados de matriz completa 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 geométricamente idealizadas.

7 Resultados y Discusión

7.1. Para el MOF $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$

7.1.1. Síntesis del MOF

La obtención del MOF mediante un método de cristalización, fue adaptada de un proceso informado anteriormente en la literatura, con la variación de que se utilizó H_4btec en lugar de anhídrido piromelítico. De esta reacción se obtuvieron cristales pequeños e incoloros, como se esperaba según lo informado en la literatura [5].

La síntesis de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ mediante el método de precipitación presenta una ventaja ya el método de cristalización que requiere de mucho tiempo (dos semanas como mínimo) y de un minucioso cuidado en el procedimiento experimental (el sistema de cristalización deber ser resguardado de la luz y del movimiento durante todo el tiempo de reacción, las disoluciones deben añadirse de tal manera que se formen tres fases, y el vial donde se realice debe tener el suficiente volumen para poder agregar el mayor volumen de mezcla de agua y metanol, pero lo suficientemente fino para que la difusión de los reactivos sea lenta); en cambio el método de precipitación es más sencillo de realizar (simplemente hay que disolver los reactivos en agua desionizada y mantener el recipiente donde se realiza la reacción resguardado de la luz y en agitación), permite realizar una mayor cantidad de compuesto en una reacción (14.64

mmol en comparación a los 0.03 mmol que se obtienen en el método de cristalización) y además demostró tener un mejor rendimiento (72 % en comparación al 50 % informado en la literatura) en un menor tiempo de reacción (24 horas).

Sin embargo, el producto obtenido de la reacción fue un sólido blanco y no cristalino como lo que se había informado anteriormente en la literatura, por lo que fue necesario caracterizar tanto los cristales como el sólido obtenido con la finalidad de comprobar que se tratara de la misma sustancia. Se pudo comprobar que los cristales y el sólido blanco se trataron del mismo material, ya que tenían la misma fase cristalina y el mismo análisis elemental.

7.1.2. Difracción de rayos X de Monocristal

A continuación se muestran los datos cristalográficos del MOF $\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ obtenido por el método de cristalización.

Tabla 7.1: Datos cristalográficos del cristal de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$

Fórmula Mínima	$\text{C}_5\text{HAg}_2\text{O}_4$
Peso Fórmula	$340.80 \frac{g}{mol}$
Temperatura	130(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$\text{P}2_{1/c}$

Continúa en la página siguiente

	$a = 8.3120(5) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$
Dimensiones de la celda unitaria	$b = 6.2838(4) \text{ \AA}, \beta = 90.219(6)^\circ$
	$c = 10.9087(7) \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$
Volumen de la celda unitaria	$569.77(6) \text{ \AA}^3$
Z	4
Densidad (calculada)	3.953 Mg/m^3
Coefficiente de absorción	6.815 mm^{-1}
F(000)	628
Tamaño del cristal	0.270 mm x 0.160 mm x 0.050 mm
Intervalo θ de colección de datos	de 3.736° a 29.463°
Intervalos de los índices	$-11 \leq h \leq 11, -8 \leq k \leq 8, -15 \leq l \leq 15$
Reflecciones obtenidas	10314
Reflexiones independientes	1497 [R(int) = 0.0375]
Completitud a $\theta = 25.242^\circ$	99.9%
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de matriz completa en F^2
Datos/Restricciones/parámetros	1497 / 1 / 94
Bondad de ajuste	1.229
Índices R Finales	$R1 = 0.0222, wR2 = 0.0501$
Índices R Totales	$R1 = 0.0253, wR2 = 0.0514$
Residuales Mínimo y Máximo	0.693 y $-1.243 \text{ e \AA}^{-3}$

Los cristales de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ tienen un sistema cristalino *monoclínico*, con el grupo espacial $P2_1/c$, y una fórmula mínima $\text{C}_5\text{HAg}_2\text{O}_4$ con una masa molar de $340.80 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ lo que coincide con lo informado en la literatura[5]. Sin embargo, algunos valores de los parámetros cristalográficos obtenidos fueron diferentes a los informados, por ejemplo: la *bondad de ajuste* (1.206 para el informado y 1.229 para el obtenido) y los *factores de desacuerdo* ($R1 = 0.0505$ y $wR2 = 0.1213$ para el informado y $R1 = 0.0222$ y $wR2 = 0.0501$ para el obtenido), para considerar que los datos cristalográficos son de calidad la bondad de ajuste debe ser cercana a 1 y los factores de desacuerdo menores a $R1 = 0.05$ y $wR2 = 0.10$ respectivamente [49].

A continuación, se muestra la estructura de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ tal y como se muestra en los datos cristalográficos utilizando el programa *Mercury* desarrollado por *Cambridge Crystallographic Data Centre* en representación de elipsoides térmicas al 50 % de probabilidad.

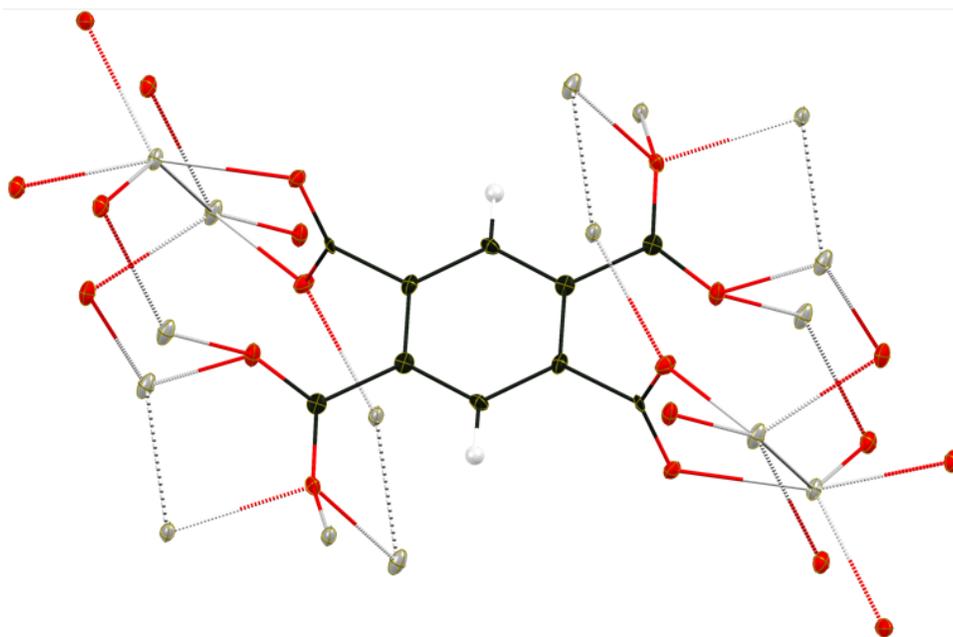


Figura 7.1: Estructura del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ determinada mediante difracción de rayos X de monocristal en representación de elipsoides térmicas al 50 % de probabilidad

Las elipsoides térmicas tienen volúmenes muy pequeños, lo que significa que se pueden conocer con exactitud las distancias y ángulos de enlace de los átomos de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$. Se observa que todos los grupos ácido del H_4btec están desprotonados y que en dos de los cuatro grupos carboxilatos se unen dos iones plata(I).

A continuación se muestra la celda unitaria del cristal de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ desde diferentes perspectivas.

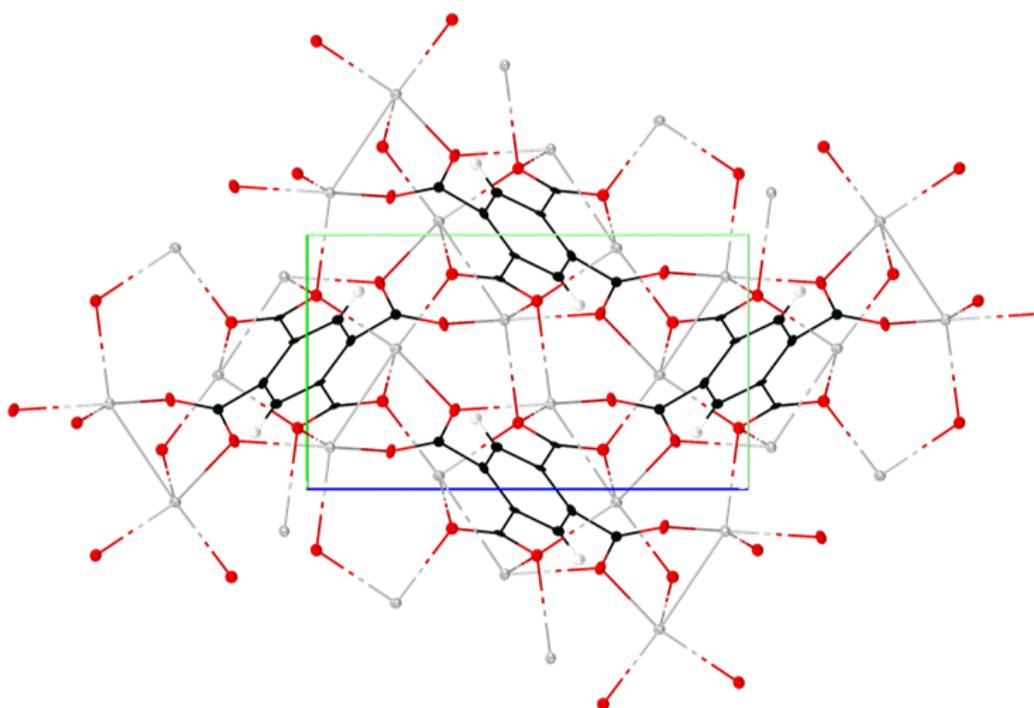


Figura 7.2: Celda unitaria del cristal de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ vista desde el eje cristalográfico a

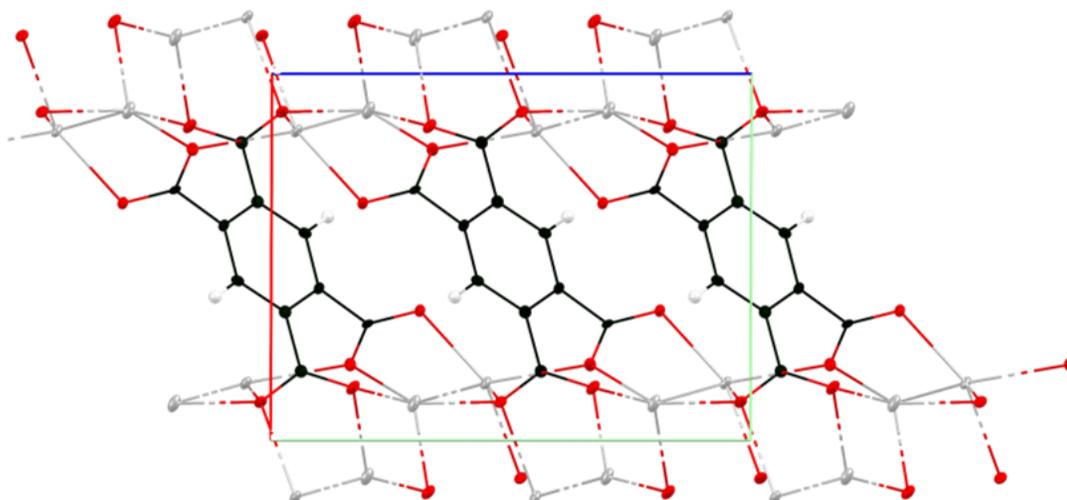


Figura 7.3: Celda unitaria del cristal de $[Ag_4btec]_n$ vista desde el eje cristalográfico b

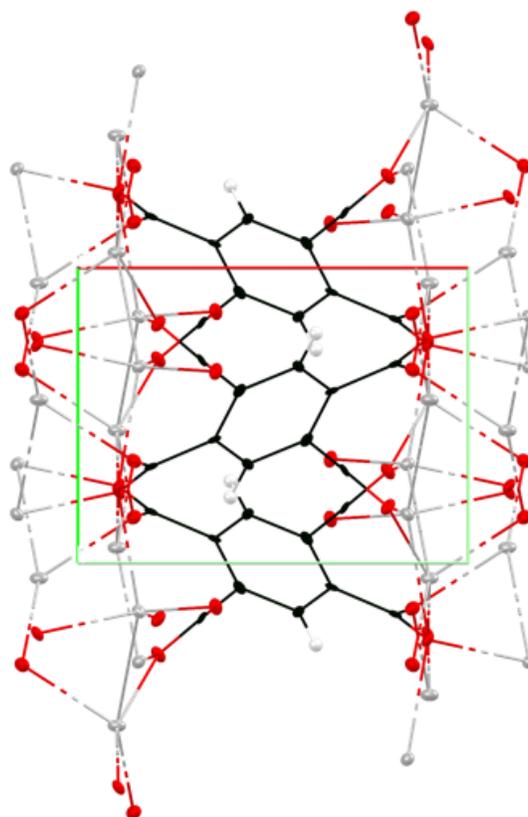


Figura 7.4: Celda unitaria del cristal de $[Ag_4btec]_n$ vista desde el eje cristalográfico c

En la figura 7.2 se puede observar que ninguna unidad secundaria de construcción del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ cabe por completo en la celda unitaria, pues ésta consta de cuatro mitades de cuatro diferentes unidades secundarias de construcción.

En la figura 7.3 se observa un arreglo paralelo de los anillos aromáticos provenientes del H_4btec , sin embargo, desde las otras perspectivas se puede ver que no todos los anillos aromáticos en el $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ se disponen de esa manera.

En las figuras 7.4 y 7.3 se puede observar que los átomos de oxígeno y plata se encuentran dispuestos en regiones específicas del MOF $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ formando planos paralelos, entre los cuales se localiza la parte orgánica del material.

A continuación, se muestra la unidad asimétrica del cristal de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$.

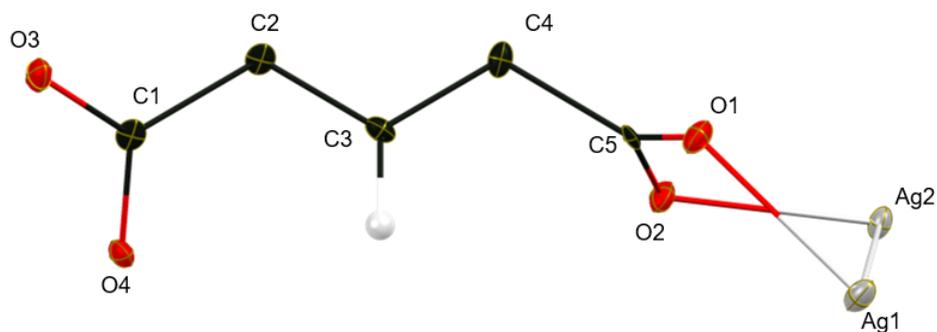


Figura 7.5: Unidad asimétrica del cristal de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ junto con la nomenclatura de sus átomos determinada mediante difracción de rayos X de monocristal en representación de elipsoides térmicas al 50% de probabilidad

Se observa que la unidad asimétrica corresponde a la mitad de la unidad secundaria de construcción del MOF $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$, dado que la unidad secundaria de construcción es simétrica y sólo basta una mitad de ella para construir todo el motivo del cristal.

La carga en la unidad asimétrica se neutraliza debido a que en ella hay dos cargas positivas provenientes de los dos iones plata(I) y dos cargas negativas provenientes de dos grupos carboxilato, pero como los dos iones metálicos se enlazan a un sólo grupo funcional, se implica que la carga en el material se neutraliza por interacciones iónicas entre diferentes unidades secundarias de construcción.

A continuación, se muestra el entorno de coordinación de los dos iones plata(I) del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$.

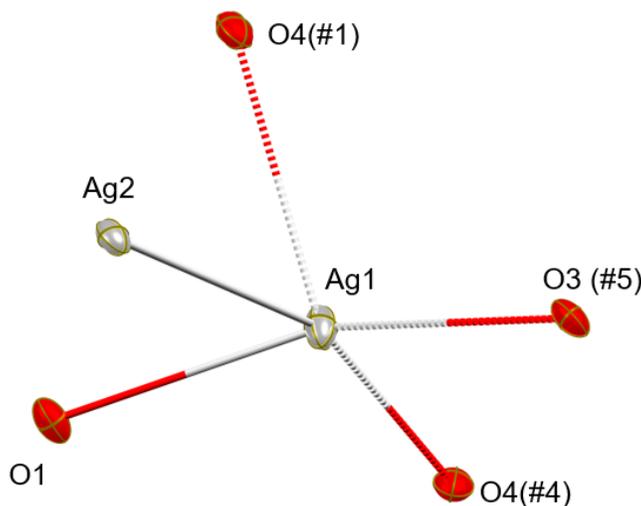


Figura 7.6: Entorno de coordinación del átomo de Ag1.

Tabla 7.2: Distancias de enlace en el entorno de coordinación del átomo Ag1

Átomos	Distancia [Å]
Ag1-Ag2	2.9656(4)
Ag1-O1	2.280(2)
Ag1-O4(#4)	2.335(2)
Ag1-O3(#5)	2.362(2)
Ag1-O4(#1)	2.420(2)

Tabla 7.3: Ángulos de enlace en el entorno de coordinación del átomo Ag1

Átomos	Ángulo [°]
O1-Ag1-O4(#4)	95.00(8)
O1-Ag1-O3(#5)	153.31(8)
O4(#4)-Ag1-O3(#5)	93.14(7)
O1-Ag1-O4(#1)	92.88(8)
O4(#4)-Ag1-O4(#1)	129.14(4)
O3(#5)-Ag1-O4(#1)	101.54(7)
O1-Ag1-Ag2	75.12(6)
O4(#4)-Ag1-Ag2	161.80(5)
O3(#5)-Ag1-Ag2	89.69(5)
O4(#1)-Ag1-Ag2	67.53(5)

Se observa que la distancia entre los átomos de plata de la unidad asimétrica es menor a la suma de sus radios de Van der Waals (3.44 Å) lo que significa que en $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ hay una interacción argentofílica, pues no se observa que haya interacciones con átomos de plata de otras unidades secundarias de construcción.

Las longitudes de los enlaces Ag-O son mayores cuando el átomo de plata se enlaza a átomos de oxígeno de otras unidades asimétricas ($d_{\text{Ag1-O1}} = 2.280 \text{ \AA}$ y $d_{\text{Ag1-O4(\#1)}} = 2.420 \text{ \AA}$) lo que presenta una evidencia de que las interacciones entre los átomos de plata y de oxígeno son de diferente naturaleza dependiendo de la unidad asimétrica a la que pertenezcan los átomos de oxígeno, siendo más covalente la interacción con el oxígeno de la misma unidad asimétrica y más iónica la interacción con oxígenos de otras unidades secundarias de construcción.

Para el análisis de los ángulos de enlace se recurrió al parámetro τ_5 , ya que éste es un parámetro ampliamente usado para describir la geometría de compuestos de coordinación pentacoordinados [50], para lo cual se tomaron en cuenta los dos ángulos más amplios que hay en la estructura, que corresponden a los ángulos $\text{O4(\#4)-Ag1-Ag2} = 161.80^\circ$, al cual se denomina β , y $\text{O1-Ag1-O3(\#5)} = 153.31^\circ$, al que se denomina α ; y siguiendo el procedimiento mostrado en la ecuación 7.1 se determinó que el parámetro τ_5 del átomo de plata 1 es de 0.14, lo que significa que este átomo tiene una geometría de coordinación de *pirámide de base cuadrada distorsionada*.

$$\tau_5 = \frac{\beta - \alpha}{60} = \frac{161.80^\circ - 153.31^\circ}{60} = 0.14 \quad (7.1)$$

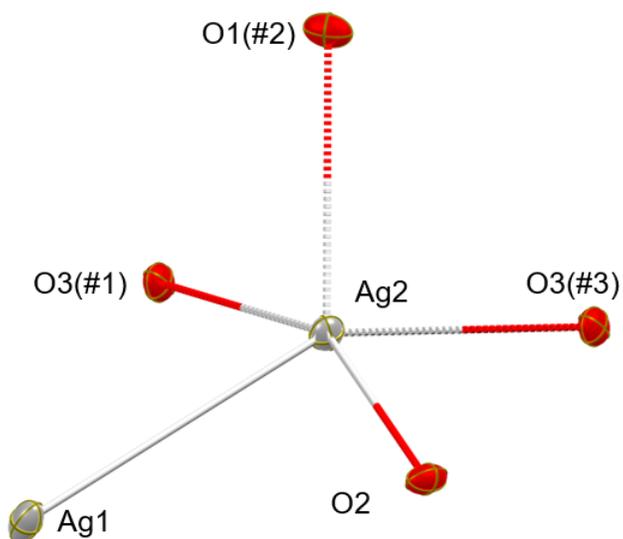


Figura 7.7: Entorno de coordinación del átomo de Ag2

Tabla 7.4: Distancias de enlace en el entorno de coordinación del átomo Ag2

Átomos	Distancia [Å]
Ag2-O2	2.225(2)
Ag2-O3(#1)	2.347(2)
Ag2-O1(#2)	2.412(2)
Ag2-O3(#3)	2.600(2)
Ag2-Ag1	2.9656(4)

Tabla 7.5: Ángulos de enlace en el entorno de coordinación del átomo Ag2

Átomos	Ángulo [°]
O2-Ag2-O3(#1)	156.19(8)
O2-Ag2-O1(#2)	122.53(8)
O3(#1)-Ag2-O1(#2)	79.34(7)
O2-Ag2-O3(#3)	99.38(8)
O3(#1)-Ag2-O3(#3)	90.00(7)
O1(#2)-Ag2-O3(#3)	88.00(7)
O2-Ag2-Ag1	77.50(6)
O3(#1)-Ag2-Ag1	82.93(6)
O1(#2)-Ag2-Ag1	121.01(6)
O3(#3)-Ag2-Ag1	147.85(5)

Una observación interesante es que la distancia de enlace Ag-O entre el átomo de plata 2 y el de oxígeno 2 es menor a la distancia entre los átomos de plata 1 y de oxígeno 1 ($d_{Ag1-O1} = 2.280 \text{ \AA}$, $d_{Ag2-O2} = 2.225 \text{ \AA}$), a pesar de los cuatro pertenecen a la misma unidad asimétrica, esto significa que el átomo de plata 2 corresponde al ion plata(I) que neutraliza la carga del ion carboxilato.

Para el cálculo del parámetro τ_5 se determinó que el ángulo β era O2-Ag2-O3(#1) = 156.19° y el ángulo α O3(#3)-Ag2-Ag1 = 147.85°, y se determinó que el átomo de plata 2 presenta geometría de coordinación de *pirámide de base cuadrada distorsionada*.

$$\tau_5 = \frac{\beta - \alpha}{60} = \frac{156.19^\circ - 147.85^\circ}{60} = 0.14 \quad (7.2)$$

A continuación, se muestran las distancias entre átomos de hidrógeno y oxígeno del MOF que indican la presencia de un puente de hidrógeno.

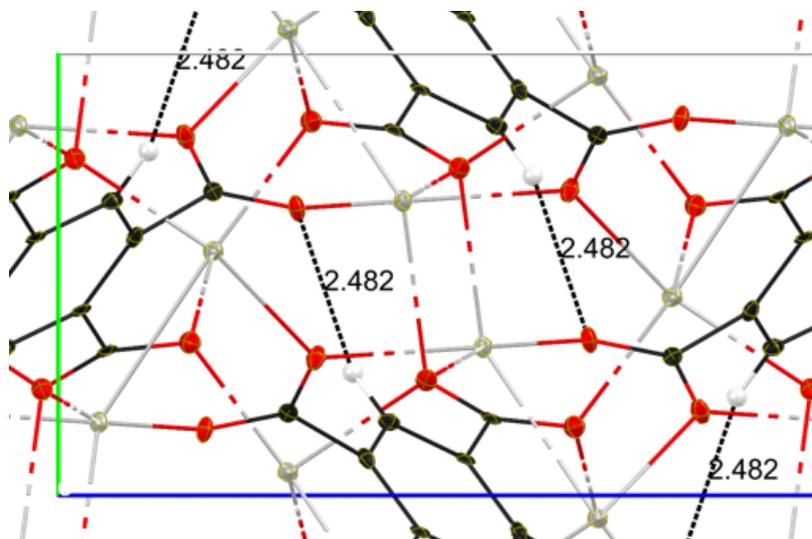


Figura 7.8: Distancia de enlace en Årmstrong de los puentes de hidrógeno que presenta el $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ vistos desde el eje cristalográfico a

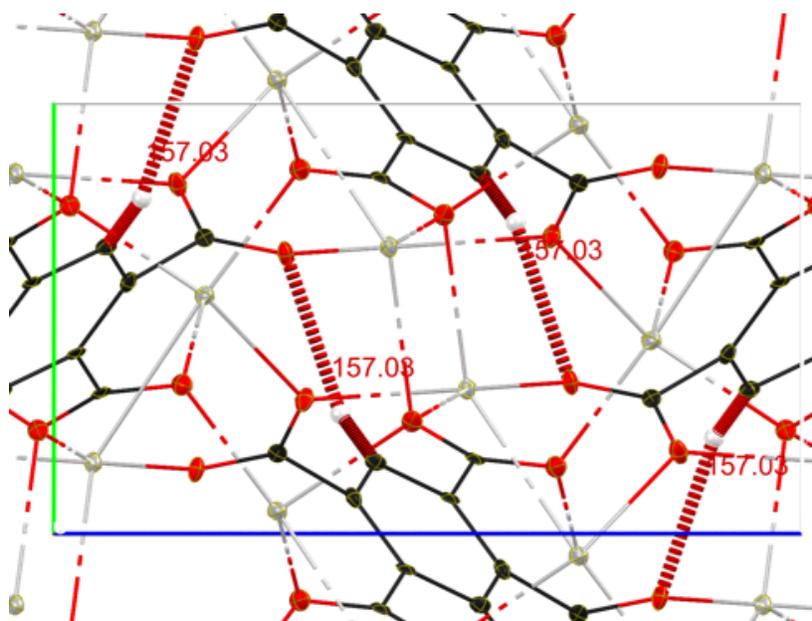


Figura 7.9: Ángulo de enlace en grados de los puentes de hidrógeno que presenta el $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ vistos desde el eje cristalográfico a

En la figura 7.8 se observa que la distancia de la interacción O-H fue de 2.482 Å y en la figura 7.9 que el ángulo de enlace C-H-O fue de 157.03° lo que, según lo que está informado en la literatura, corresponde a puentes de hidrógeno de fuerza media [51].

A continuación, se muestran las direcciones de crecimiento del MOF $[\text{Ag}_4\text{btcc}]_n$.

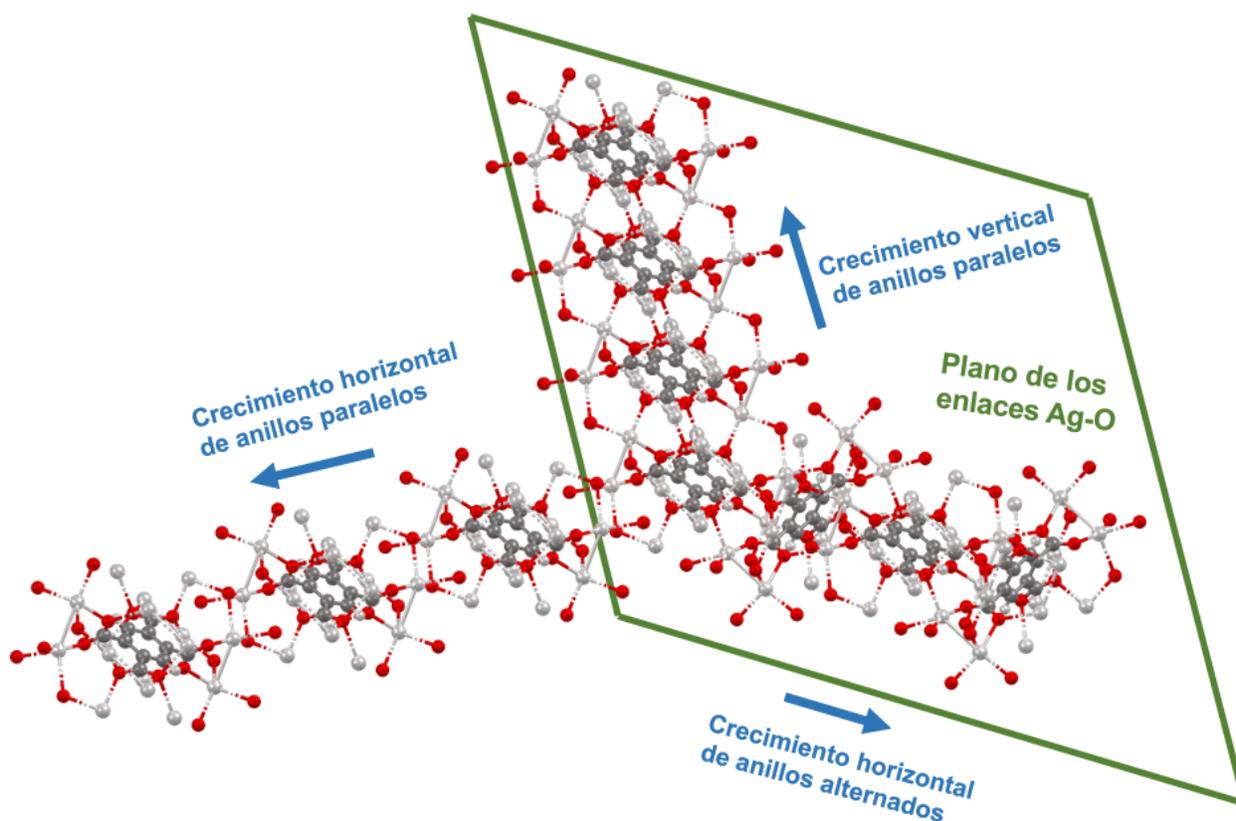


Figura 7.10: Representación de las direcciones de crecimiento del MOF $[\text{Ag}_4\text{btcc}]_n$

Se puede observar que hay tres direcciones de crecimiento entrelazadas que, individualmente, pueden considerarse como polímeros de coordinación unidimensionales, como era de esperarse en un MOF.

La primera de éstas corresponde al *crecimiento vertical con los anillos aromáticos paralelos*, que coincide con la vista mostrada en la figura 7.3, la cual es paralela a los planos formados por los átomos de oxígeno y plata.

El *crecimiento horizontal con los anillos aromáticos alternados* es la dirección sobre la que crecen los puentes de hidrógeno en el material, también es paralela a los planos donde se acomodan los átomos de oxígeno y plata, formando junto con la dirección de crecimiento anteriormente nombrada, un plano donde se concentra la parte orgánica del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$.

Por último, el *crecimiento horizontal de anillos aromáticos paralelos* es un indicativo de la repetición periódica de las unidades secundarias de construcción en un plano perpendicular al delimitado por los átomos de oxígeno y plata, y es un indicativo de que dichos planos se repiten a través de la estructura de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$.

Se utilizó el programa *Mercury* para estimar el tamaño del hueco del MOF $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$, simulando esferas con un radio cada vez mayor [52], siendo la esfera con un radio de 0.832 Å la más grande que pudo caber en el hueco del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ lo que es un indicativo de su tamaño, en la imagen 7.11 se puede observar una representación de estas esferas.

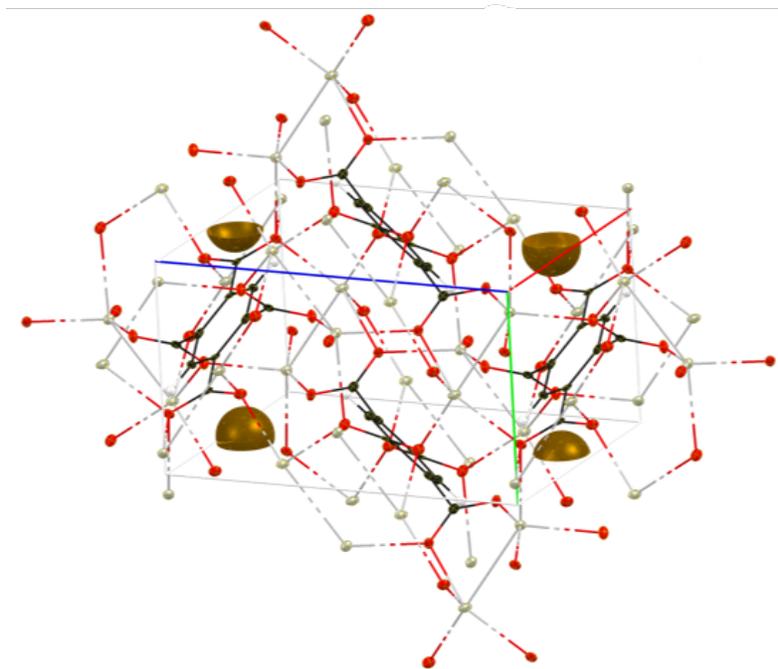


Figura 7.11: Esferas con un radio de prueba de 0.832 \AA que caben en la celda unitaria de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$

Se determinó que en la celda unitaria de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ no cabe completa ninguna esfera con un radio de 0.832 \AA completa, sino que su volumen (que representa el 0.9% del volumen total de la celda unitaria) está repartido en la celda en cuatro fracciones, que equivalen al volumen de dos esferas, los cuales se encuentran en la parte central del eje a de la celda unitaria y en los extremos de los otros dos ejes. Que el radio de la esfera mayor sea de 0.832 \AA implica que el ion terbio(III) (cuyo radio iónico es de 0.923 \AA) no es capaz de entrar en los huecos del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$.

Los datos de las distancias y ángulos de todos los átomos obtenidos de este análisis se muestran en el anexo.

7.1.3. Análisis elemental

Se realizó un estudio mediante la técnica de análisis elemental al $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ obtenido mediante precipitación para conocer su composición. En la tabla 7.6 se muestra la comparación los valores obtenidos con los calculados tomando en cuenta la fórmula mínima obtenida de la difracción de Rayos X de monocristal ($\text{C}_5\text{HAg}_2\text{O}_4$) (figura 7.12).

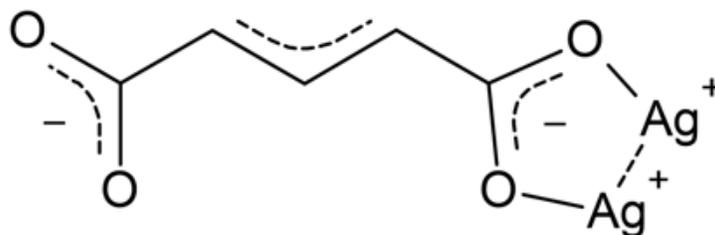


Figura 7.12: Estructura química de la unidad asimétrica del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$

Tabla 7.6: Comparación del análisis elemental obtenido experimentalmente y calculado para el $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$

	%C	%H
Calculado	17.62	0.30
Experimental	17.51	0.36

Puede observarse que el análisis elemental experimental coincidió con el calculado, lo que significa que el $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ tiene la misma composición cuando se obtiene por cristalización o por precipitación.

7.1.4. Análisis termogravimétrico

En la figura 7.13 se los resultados del análisis termogravimétrico realizado al $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ obtenido mediante precipitación.

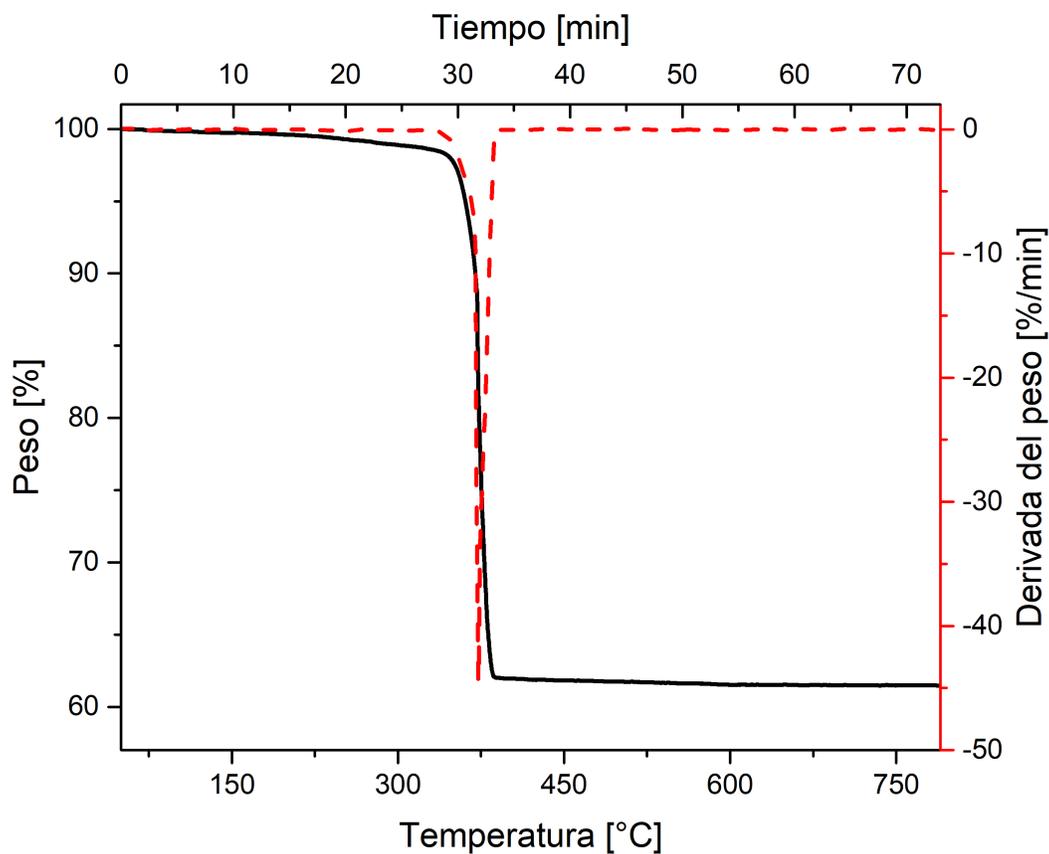


Figura 7.13: Análisis termogravimétrico del sólido blanco obtenido en atmósfera de aire, con una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto, en un intervalo de 50 a 800 °C para el $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$.

Se puede observar que hay una única pérdida de masa alrededor de 340 °C que representó la pérdida del 38.5% del peso total, la cual puede atribuirse a la descomposición de la parte orgánica de la unidad asimétrica que representa el 36.7% de la masa de ésta y la formación de óxido de plata. Esto significa que el material es estable a temperaturas menores a 340 °C.

7.1.5. Difracción de rayos X de polvos

El $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ obtenido por el método de precipitación se analizó mediante difracción de rayos X de polvos, a continuación se muestran los resultados de este análisis.

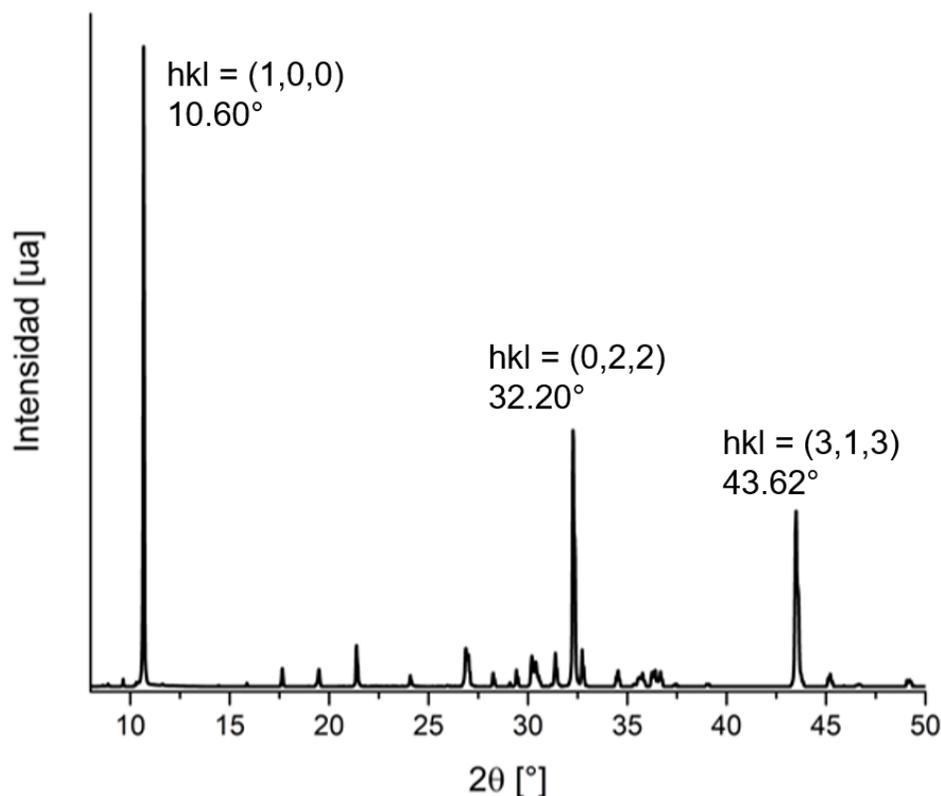


Figura 7.14: Difractograma de rayos X de polvos de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ obtenido midiendo las reflexiones a temperatura ambiente y con un tiempo de adquisición de 47 minutos.

En el difractograma hay tres picos que tienen una intensidad mayor a los demás: el observado a un ángulo de 10.60° que corresponde al plano (100) que se muestra en la figura 7.15, el que aparece a 32.20° que corresponde al plano (022) mostrado en la figura 7.16 y el que aparece a 43.62° que corresponde al plano (313) que se muestra en la figura 7.17, este comportamiento indica que en el $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ no existe una distribución homogénea de los átomos, sino que la mayoría de estos se concentra en estos planos lo que se conoce como *Orientación Preferida* [53].

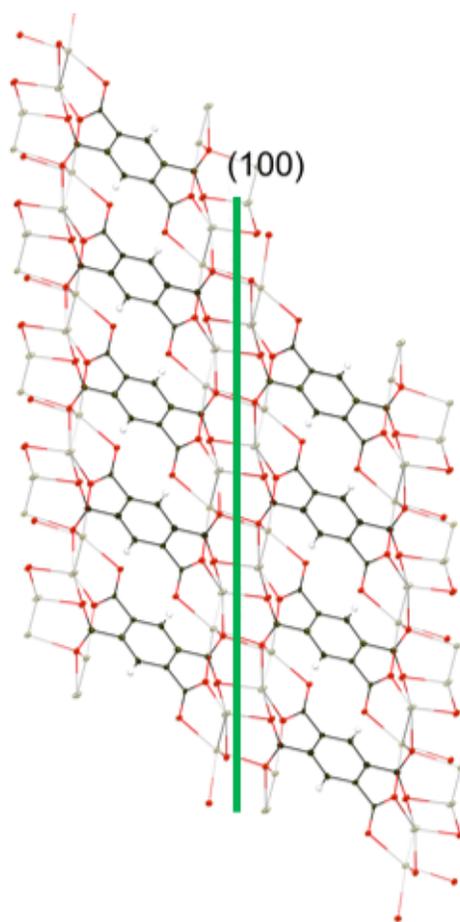


Figura 7.15: Representación del plano (100)

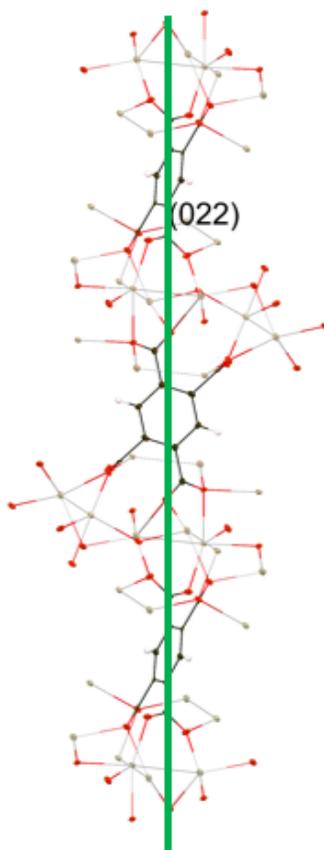


Figura 7.16: Representación del plano (022)

Se puede observar que el pico correspondiente plano (100) es el más intenso de todo el difractograma, corresponde al plano donde se sitúan todos los enlaces Ag-O en el $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ en una dirección paralela a la dirección de crecimiento vertical de anillos paralelos, esto se debe a que esa zona del MOF concentra la mayor densidad electrónica, este pico también fue reportado como el más intenso en la literatura [44].

El plano (313) también pasa por los enlaces Ag-O, pero en una orientación diferente.

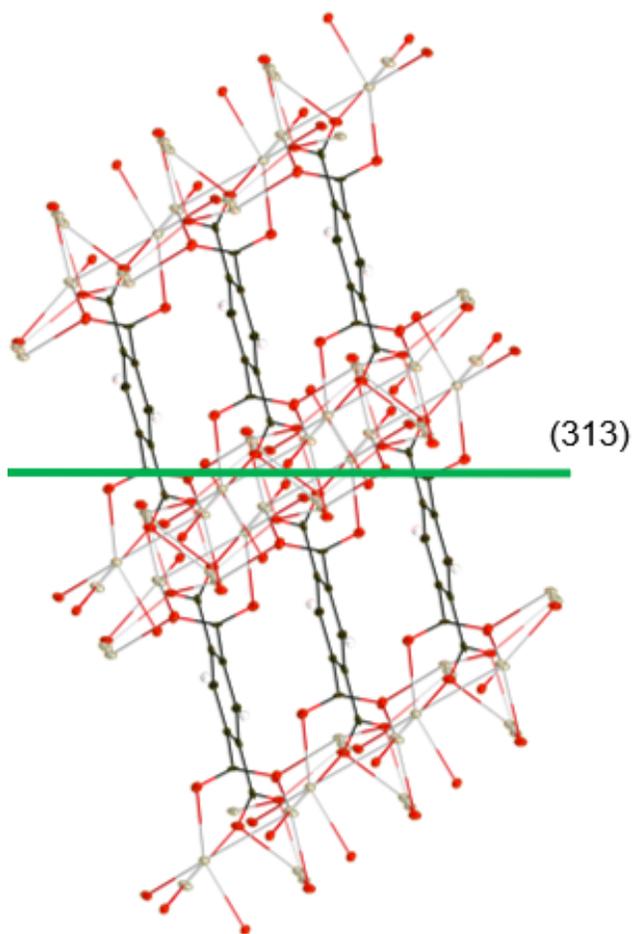


Figura 7.17: Representación del plano (313)

El plano (022), sigue la dirección de crecimiento horizontal de anillos alternados, que ese plano sea parte de la orientación preferencial era esperable teniendo en cuenta que en esa dirección de crecimiento es donde los átomos de la parte orgánica del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ se encuentran más cercanos debido a los puentes de hidrógeno.

Para comprobar que el $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ obtenido por el método de precipitación y por el método de cristalización tenían la misma fase cristalográfica, se comparó el difractograma obtenido con un difractograma calculado con el programa *Mercury* a partir de los datos obtenidos de la difracción de rayos X de monocristal. A continuación, se muestra la comparación de ambos difractogramas.

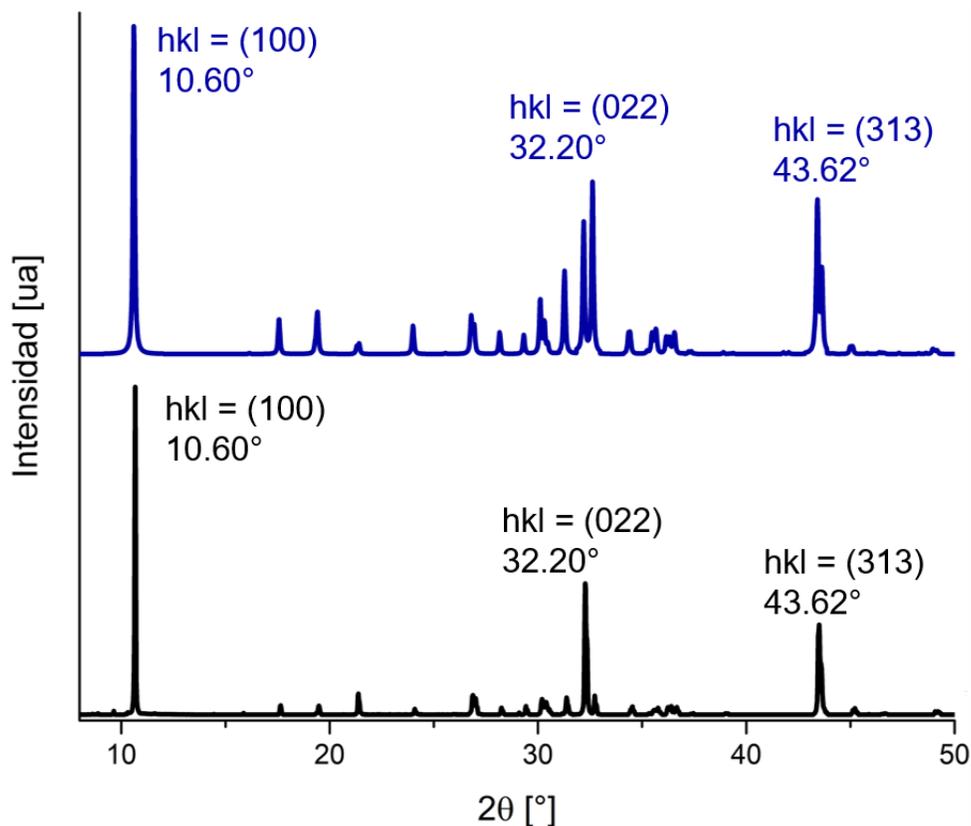


Figura 7.18: Comparación de los difractogramas obtenido (negro) y el calculado (azul) para el $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$

En la comparación se observa que el $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ tiene la misma fase cristalográfica sin importar el método con el que se obtuvo, ya que se observan los mismos picos al mismo ángulo en ambos difractogramas. La diferencia entre ambos difractogramas reside en la intensidad de los picos, lo cual se debe a que en el cálculo no se toman en cuenta los efectos de la orientación preferencial.

7.1.6. Espectroscopía de Infrarrojo

El $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ obtenido mediante el método de precipitación se analizó mediante espectroscopia de infrarrojo, a continuación, se muestran los resultados de este análisis.

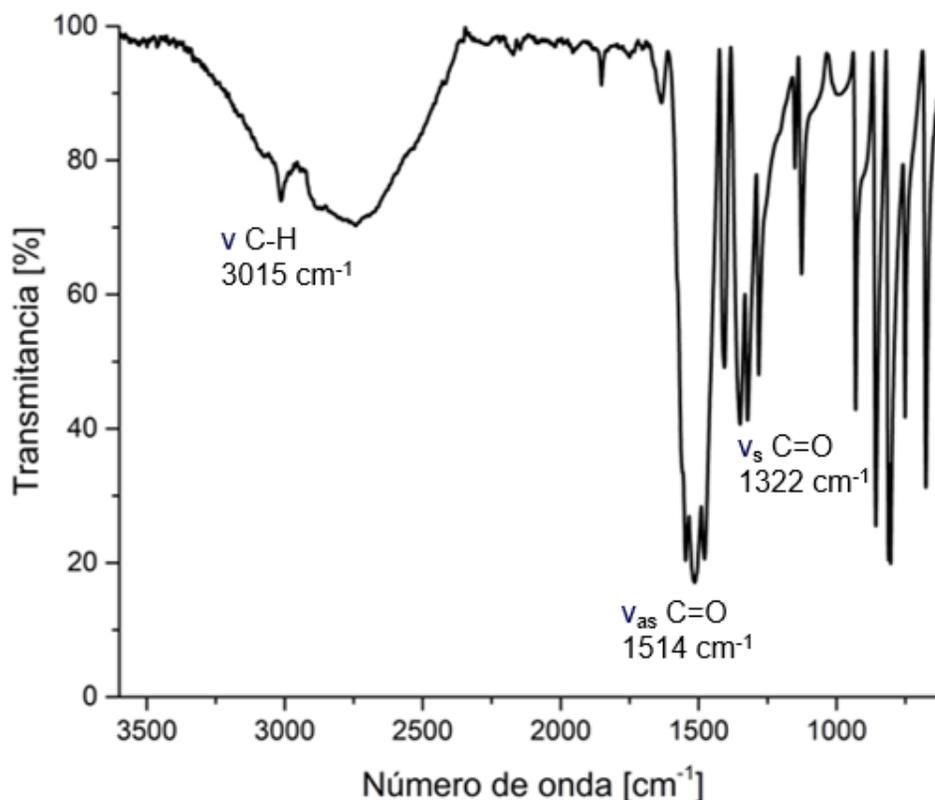


Figura 7.19: Espectro de IR-ATR de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ obtenido en estado sólido y a temperatura ambiente

Las bandas más importantes que se observan en el espectro son: la que aparece a 3015 cm^{-1} que se asignó al estiramiento del enlace C-H del anillo aromático, en esa misma zona se observa una banda intensa y amplia que en la literatura [54] atribuyen a los estiramientos de los puentes de hidrógeno presentes en el $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$; y las bandas que aparecen a 1514 cm^{-1} y 1322 cm^{-1} que se asignaron a el estiramiento simétrico y asimétrico, respectivamente, de los enlaces C=O del grupo carboxilato del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$.

Para contrastar las diferencias entre la estructura del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ y el H_4btec , se compararon sus espectros de IR-ATR, el resultado se muestra a continuación.

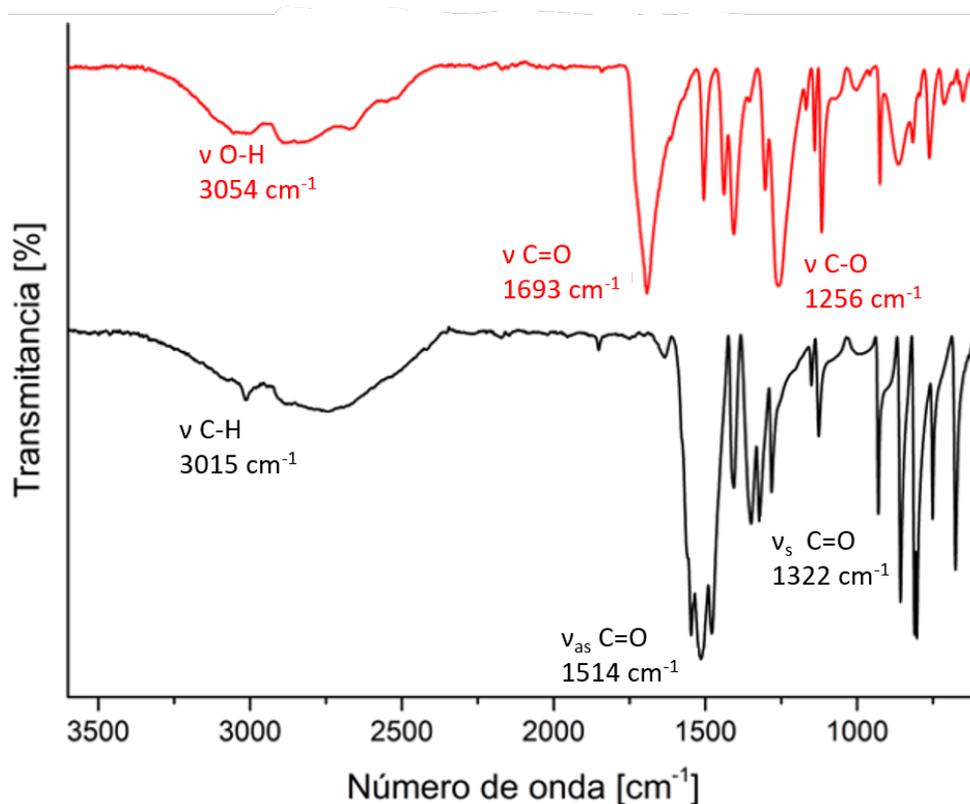


Figura 7.20: Comparación de los espectros IR-ATR obtenidos en estado sólido y a temperatura ambiente para el $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ (negro) y el H_4btec (rojo)

Las principales diferencias que se observan son: la desaparición de la banda correspondiente al estiramiento O-H, que aparece a 3054 cm^{-1} , y de la banda correspondiente al estiramiento del enlace C-O, que aparece a 1256 cm^{-1} , lo que es una evidencia de la desprotonación de todos los grupos ácido en el $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$; y el desplazamiento hacia un menor número de onda de la banda correspondiente al estiramiento del enlace C=O (de 1693 en el H_4btec a 1514 en el $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$) lo que es un indicativo de la coordinación del ion plata(I) en este grupo funcional.

A continuación, se muestra la comparación de los espectros IR-ATR del Na_4btec y el $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$.

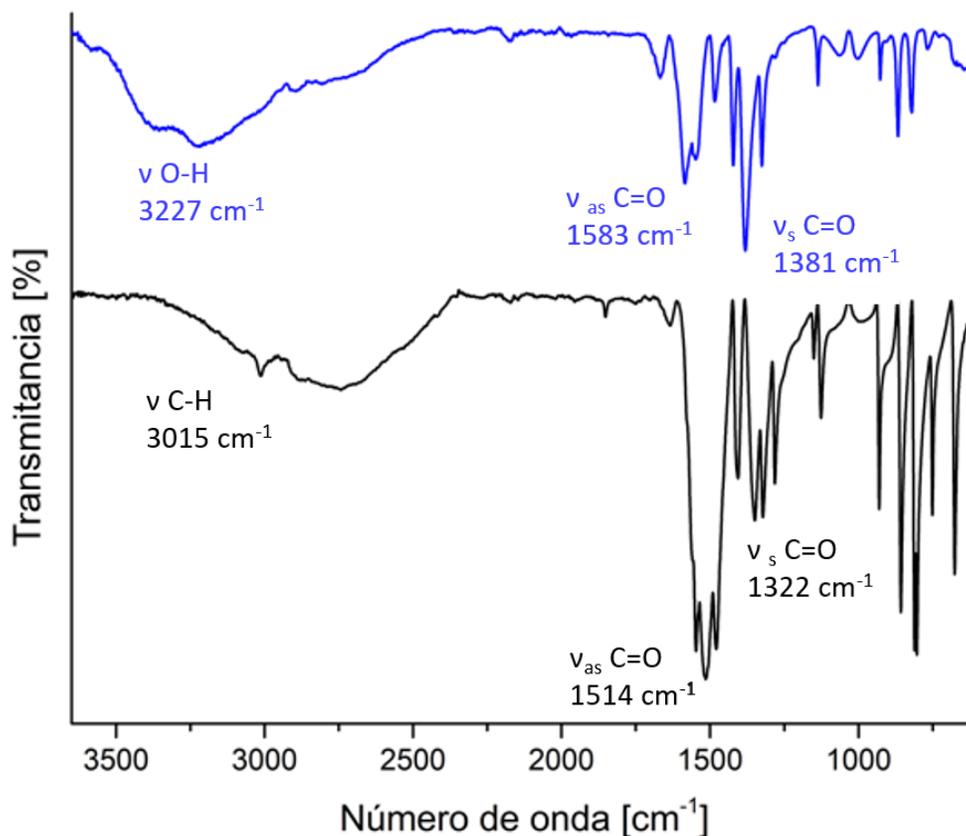


Figura 7.21: Comparación de los espectros IR-ATR de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ (negro) y de Na_4btec (azul) obtenidos en estado sólido y a temperatura ambiente

El objetivo de comparar los espectros de estas dos sustancias es comparar la diferencia del número de onda al que aparecen las bandas correspondientes al estiramiento de los enlaces C=O en cada compuesto; ya que se ha informado en la literatura que se puede conocer la forma de coordinación del ligante carboxilato a un ion metálico mediante la comparación de esta diferencia en la forma iónica del ligante y en el compuesto de coordinación [55] (en la figura 7.22 se observan las diferentes formas de coordinación). La diferencia en Na_4btec fue de 202 cm^{-1} y en $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ fue de 191 cm^{-1} lo que es un indicativo de la forma III de coordinación, el cálculo de esto se muestra en la ecuación 7.3.

Otra banda importante del espectro de Na_4btec es aquella que aparece en 3227 cm^{-1} que se asignó al estiramiento del enlace O-H del agua, la cual está presente debido a que dicha sal es altamente higroscópica.

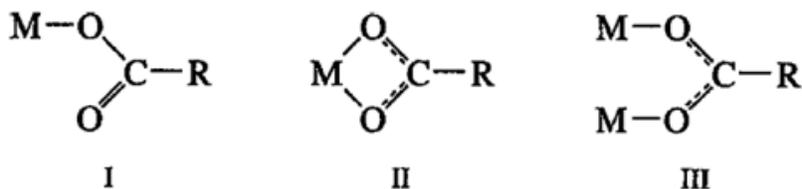


Figura 7.22: Formas de coordinación del ion carboxilato en un compuesto de coordinación tomada de Nakamoto K. [55]

$$\begin{aligned} \Delta\bar{\nu}_{\text{Na}_4\text{btec}} &= 1583\text{ cm}^{-1} - 1381\text{ cm}^{-1} = 202\text{ cm}^{-1} \\ \Delta\bar{\nu}_{[\text{Ag}_4\text{btec}]_n} &= 1513\text{ cm}^{-1} - 1322\text{ cm}^{-1} = 191\text{ cm}^{-1} \end{aligned} \tag{7.3}$$

A continuación, se muestra el espectro de infrarrojo lejano del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ obtenido en estado sólido y a temperatura ambiente.

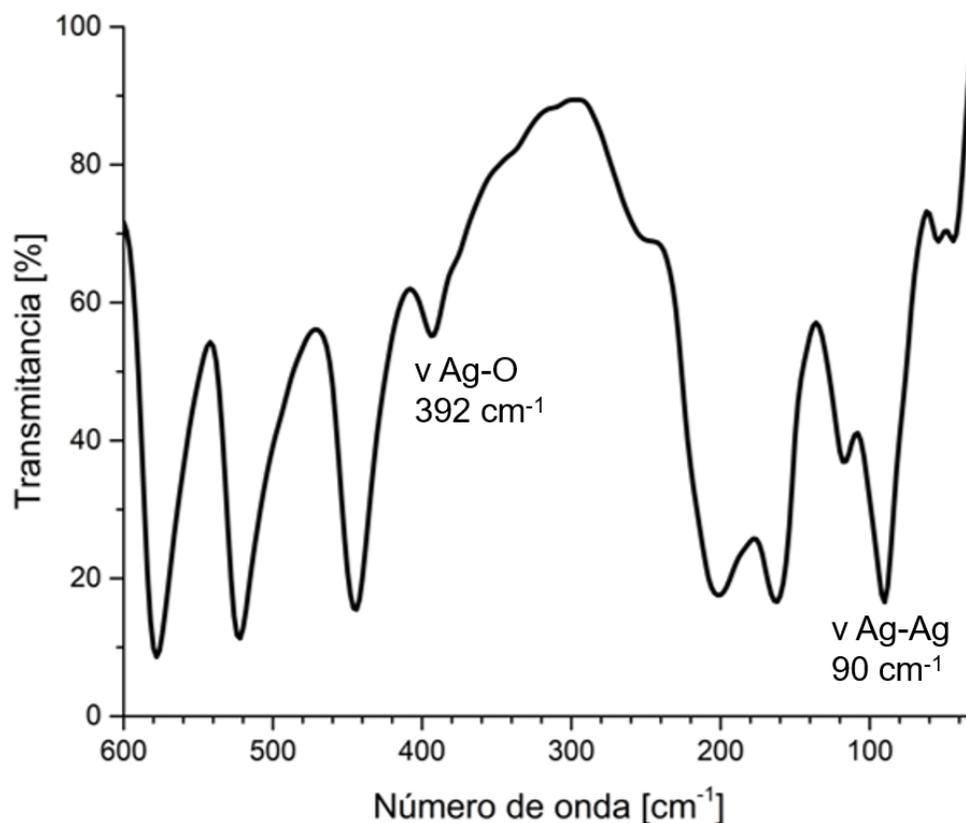


Figura 7.23: Espectro de IR lejano del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$

Las bandas de vibración más importantes de este espectro son: la que aparece en 392 cm^{-1} que se asignó al estiramiento del enlace Ag-O con base en un estudio previamente publicado [56] y la banda que aparece en 90 cm^{-1} asignada al estiramiento del enlace Ag-Ag con base en el estudio de compuestos que presentan argentofilia [57], la aparición de estas bandas comprueba la existencia de un enlace de coordinación Ag-O y de una interacción argentofílica en el $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$.

También se obtuvo el espectro del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ en pastilla de KBr para contrastar las bandas observadas con las informadas en la literatura [5]. En este espectro se observaron las mismas bandas reportadas a un número de onda muy similar, lo que es evidencia de que se obtuvo la misma sustancia,

7.1.7. Resonancia Magnética Nuclear

A continuación, se muestra el Espectro de RMN de ^{13}C del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ obtenido mediante la técnica de precipitación.

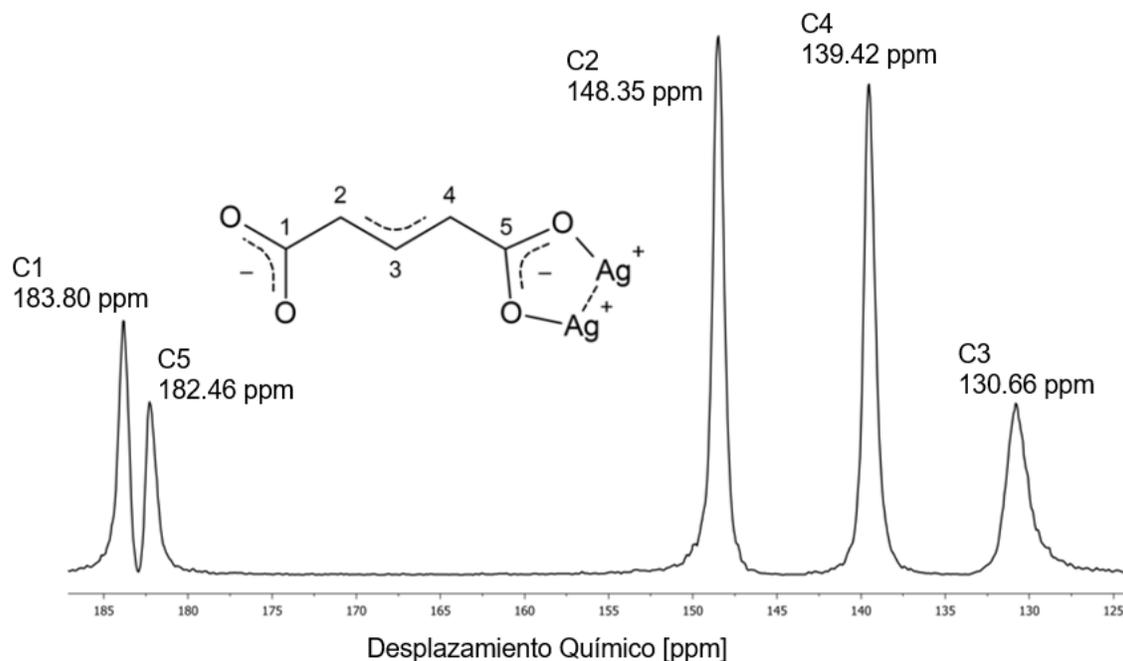


Figura 7.24: Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ obtenido mediante la técnica CPMAS en estado sólido y a temperatura ambiente

En el espectro se observan cinco señales correspondientes a los cinco átomos de carbono de la unidad asimétrica del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$, éstas aparecen en dos regiones: alrededor de 130 ppm, que se asignaron a los tres carbonos del anillo aromático; y alrededor de 180 ppm, que se asignaron a los dos carbonos de los grupos carboxilato del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$, según los valores asignados en la literatura para esos grupos funcionales [58].

La existencia de dos señales diferentes a 183.80 ppm y a 182.46 ppm es evidencia de que el entorno químico en cada uno de los grupos carboxilato es diferente, debido a la coordinación de los átomos de plata en sólo uno de estos grupos funcionales. Se asignó el carbono 1 a la señal de mayor desplazamiento químico debido a que ese grupo carboxilato queda cargado negativamente y se espera que debido a efectos inductivos ese sea el átomo más desprotegido, mientras que el carbono 5 se asignó a la señal que aparece a 182.46 ppm, ya que pertenece al grupo carboxilato al que se coordinan los átomos de plata y se espera que esté más protegido que el carbono 1.

Siguiendo el mismo razonamiento de a asignación anterior, las señales que aparecen a 148.35 ppm y 129.42 ppm a los átomos de carbono 2 y 4 respectivamente, debido a que se encuentran enlazados a los átomos de carbono 1 y 5, y presentan la misma tendencia. Por último, el carbono 3 se asignó a la señal que aparece a un menor desplazamiento químico (130.66 ppm) debido a que es el átomo de carbono que se encuentra a una distancia mayor de los átomos de oxígeno en el material, que son los que causan la desprotección de los demás átomos de carbono.

7.1.8. Espectroscopía electrónica

A continuación, se muestran los espectros de absorción, excitación y emisión del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$.

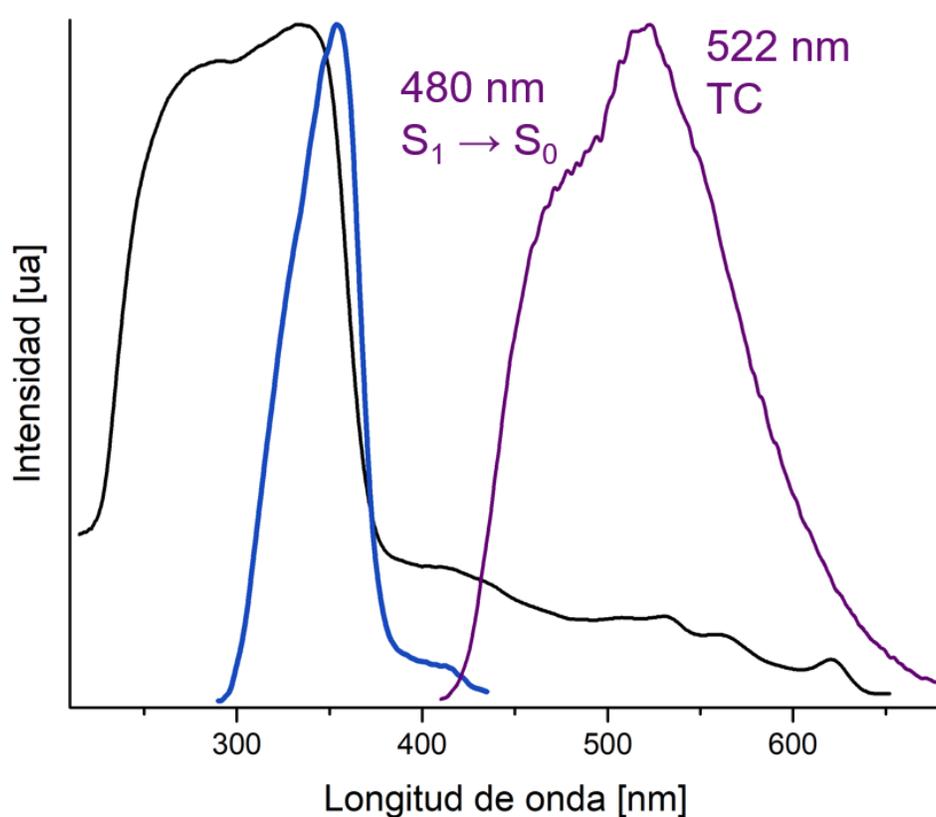


Figura 7.25: Espectros de absorción (negro), excitación obtenido a $\lambda_{em} = 522$ nm (azul) y emisión obtenido a $\lambda_{exc} = 354$ nm (morado) del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ medidos en estado sólido y a temperatura ambiente

En el espectro de absorción del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ se observaron dos bandas: una alrededor de 270 nm, la cual se ha observado anteriormente en compuestos que presenta interacciones argentofílicas [59], pero se requieren de más estudios para asignarla en este sistema, y otra, la más intensa a 330 nm, que puede asignarse como una transición $S_0 \rightarrow S_1$ proveniente del H_4btec , ya que en su espectro de absorción (mostrado en el anexo) se observa la misma banda.

El espectro de excitación fue obtenido a una longitud de onda de emisión de 522 nm, tuvo una única banda con un máximo en 354 nm, la cual se asignó con base en el espectro de absorción a la transición entre los niveles $S_0 \rightarrow S_1$ provenientes del ligante. Este espectro es muy similar al espectro de absorción, esto se debe a que la geometría de un MOF no cambia cuando alcanza su estado excitado, como sí ocurre en las moléculas discretas[60], lo que se comprueba al observar lo diferentes que son los espectros de absorción y excitación del H_4btec .

El espectro de emisión fue obtenido a una longitud de onda de excitación de 354 nm, se observaron dos bandas: la primera a 480 nm se asignó a la transición $S_1 \rightarrow S_0$ proveniente del ligante, ya que en el espectro de emisión éste puede observarse la misma banda, y la segunda banda se observa a 522 nm, y se asignó a una transferencia de carga característica de compuestos de coordinación con interacciones argentofílicas [61], es necesario hacer más estudios para determinar qué orbitales están involucrados en ella.

Estos espectros no cumplen con la regla de la imagen especular [62], debido a que en el espectro de excitación sólo se ve una banda y en el de emisión se ven dos, lo cual puede deberse a que existen dos mecanismos diferentes de relajación desde el estado excitado para el $[Ag_4btec]_n$.

El desplazamiento de Stokes de $[Ag_4btec]_n$ fue de 168 nm y corresponde a una energía de 7.38 eV, el cálculo de esta energía se muestra en el anexo [63].

Se empleó el programa *LED ColorCalculator*, para ubicar el color de la emisión del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ en un espacio de color CIE, el resultado se muestra a continuación.

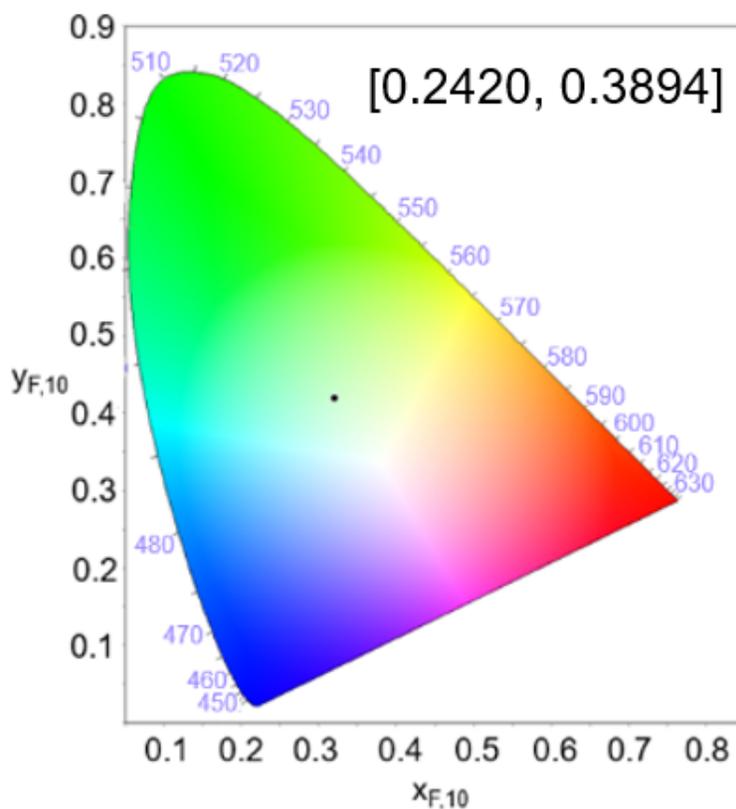


Figura 7.26: Color de la emisión de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ obtenida a una longitud de onda de excitación de 354 nm ubicada en un espacio de color CIE 2015 $10^\circ x,y$ $[0.2420,0.3894]$

Se observa que el color de la emisión es cercano al blanco con una tendencia hacia el verde, esto se debe a que esta emisión abarcó gran parte del intervalo visible del espectro electromagnético, teniendo su máximo en el color verde del espectro.

7.2. Para las mezclas del MOF $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ y el ion terbio(III)

7.2.1. Proceso de mezcla

El proceso de mezcla empleado en este trabajo buscó reproducir uno informado previamente en la literatura [64], donde se tomó la masa molar de la unidad asimétrica del cristal de MOF para calcular las proporciones de mezcla, se empleó DMF como disolvente para realizar la mezcla y una sonicación de 20 minutos para homogeneizar la dispersión de MOF. Sin embargo, las condiciones del proceso informado podrían no ser óptimas, ya que es conocido que se puede formar un compuesto de coordinación estable entre DMF y plata(I) [65], además de que se observó que 20 minutos no fueron suficientes para homogeneizar la dispersión de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$; por lo cual se decidió realizar una modificación a esta metodología utilizando agua desionizada como disolvente y sonicando por más tiempo para homogeneizar la dispersión, esta modificación fue realizada en la proporción de mezcla más emisiva ($\text{Tb}@[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ (0.4:1.0)), a continuación se contrastan los resultados de ambos métodos. Del proceso de mezcla utilizando DMF se obtuvo un sólido de color café claro, diferente al $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ sin mezclar, y el disolvente se enturbió y se volvió de color café. Mientras del proceso de mezcla utilizando agua desionizada, el $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ no cambió de apariencia, además de que el disolvente se mantuvo transparente e incoloro, esto puede tomarse como evidencia de que el DMF reacciona con el $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$.

A continuación, se muestran los resultados del rendimiento másico del proceso de mezcla en cada uno de los disolventes y de dispersar el $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ en cada uno de esos disolventes durante el mismo tiempo que duró la mezcla.

Tabla 7.7: Comparación del rendimiento másico obtenido para los dos procesos en mezcla del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ con el ion terbio(III)

	$[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$	$\text{Tb}@\text{Ag}_4\text{btec}$ (0.4:1.0)
DMF	93 %	66 %
H₂O	84 %	60 %

Los rendimientos obtenidos cuando se utilizó DMF como disolvente fueron mayores a los obtenidos utilizando agua desionizada, sin embargo, no se puede decir que sea un mejor método de mezcla, debido a los cambios observados en los materiales, además de que en la caracterización se encontró que en el método utilizando agua se encontró que el ion lantánido puede interaccionar mejor con la estructura del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$.

Derivado de los resultados anteriores, se pudo calcular la cantidad de terbio(III) presente en el agua desionizada una vez finalizado el proceso de mezcla, mediante un análisis espectrofotométrico que se muestra en el anexo, se determinó que en el disolvente se quedaron disueltos 0.1372 g de nitrato de terbio(III) pentahidratado, lo que significa que el 78.5 % del lantánido agregado no interaccionó con la estructura del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$.

7.2.2. Análisis termogravimétrico

Se realizó un análisis termogravimétrico a la mezcla $\text{Tb}@[Ag_4\text{btec}]_n$ (0.4:1.0) realizada en DMF, con la finalidad de evaluar su estabilidad térmica y determinar si existen aguas de hidratación en su estructura, los resultados de este estudio se muestran en la figura 7.27.

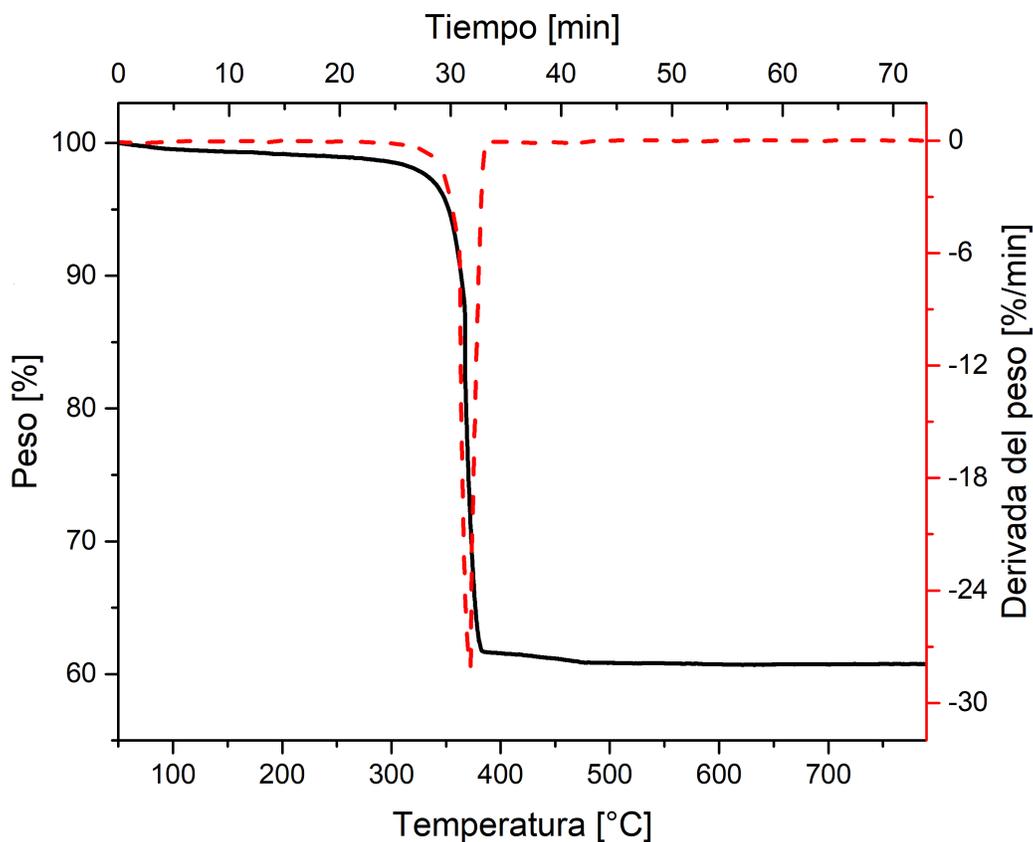


Figura 7.27: Análisis termogravimétrico realizado en atmósfera de aire, con una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto, de la mezcla $\text{Tb}@[Ag_4\text{btec}]_n$ (0.4:1.0) realizada en DMF

Se observa una única pérdida alrededor de 340°C que correspondió al 39.2% de la masa total, este valor es muy similar a la pérdida de masa observada en el $[Ag_4\text{btec}]_n$ (38.5%), se esperaba observar más pérdidas debido a que la sal de terbio(III) utilizada tenía cinco aguas de hidratación, esto es evidencia de que la cantidad de lantánido que se mezcló con el $[Ag_4\text{btec}]_n$ es mínima.

7.2.3. Difracción de rayos X de Polvos

A continuación, se muestra la comparación de los difractogramas obtenidos para el $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ y $\text{Tb}@\text{[Ag}_4\text{btec}]_n$ (0.4:1.0).

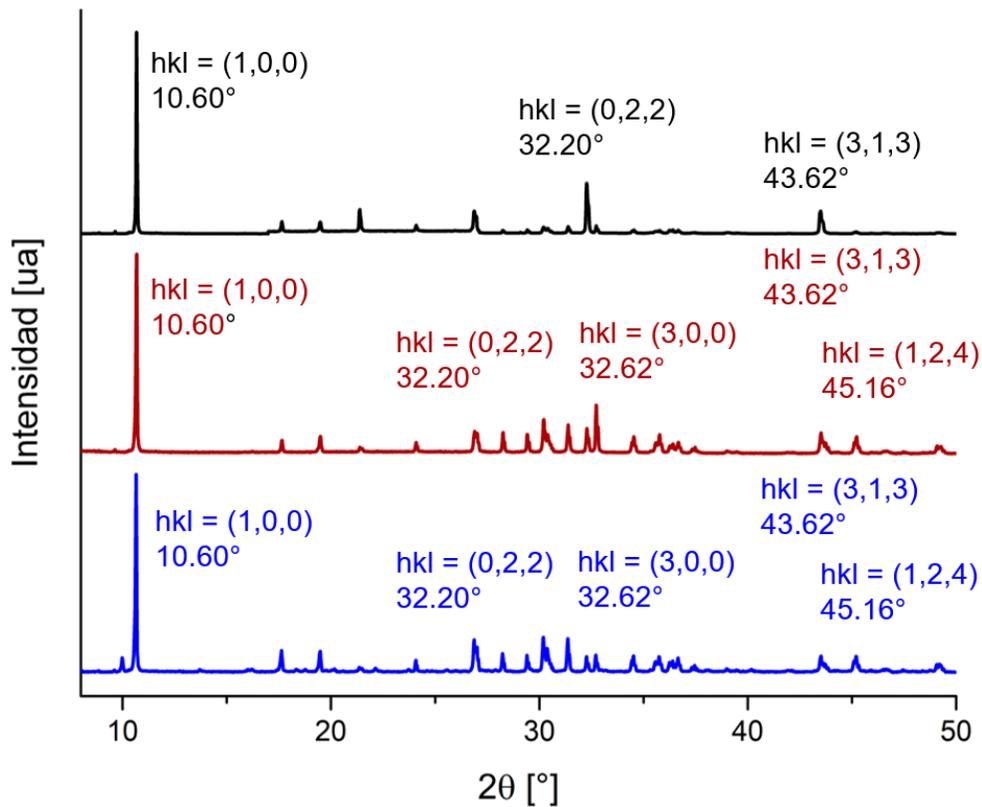


Figura 7.28: Comparación del difractograma obtenido midiendo las reflexiones a temperatura ambiente y con un tiempo de adquisición de 47 minutos para $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ (negro) y para la mezcla $\text{Tb}@\text{[Ag}_4\text{btec}]_n$ (0.4:1.0) realizada tanto en agua (azul) como en DMF (rojo)

Se observan los mismos picos al mismo ángulo en los tres difractogramas, lo que es indicativo de que el proceso de mezcla con el ion lantánido no afecta la cristalinidad del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$, sin importar tampoco qué disolvente se emplee en dicho proceso. La única diferencia que se aprecia entre los difractogramas de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ y la mezcla $\text{Tb}@[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ (0.4:1.0) reside en la intensidad los picos que aparecen a un ángulo de 32.63° que corresponde al plano (300) que se muestra en la figura 7.29 y el que aparece a 45.16° que corresponde al plano (313) que se muestra en la figura 7.30.

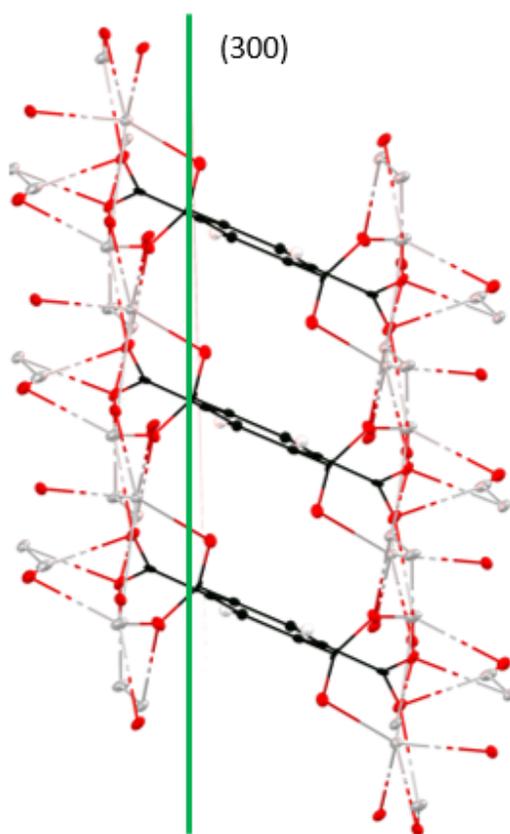


Figura 7.29: Representación del plano (300)

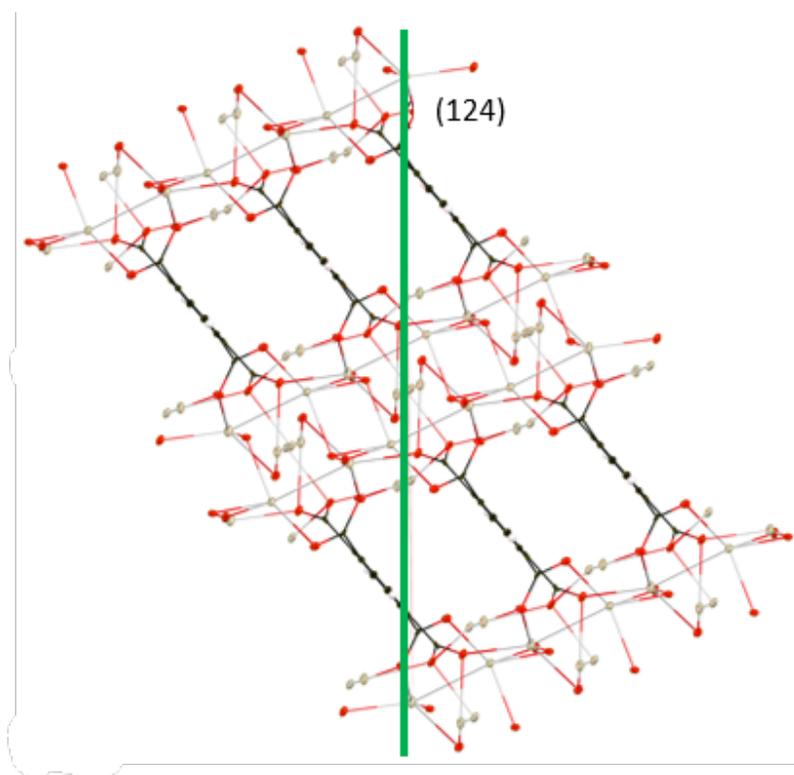


Figura 7.30: Representación del plano (124)

Se observa que ambos planos que pasan por la zona donde se concentran los átomos de oxígeno en el material, y como el aumento en la intensidad de los picos se debe al aumento de densidad electrónica en ese plano, se puede sugerir que en esa región del $[Ag_4btec]_n$ se depositan los iones terbio(III).

Adicionalmente, en el difractograma de la mezcla $Tb@[Ag_4btec]_n$ (0.4:1.0) realizada en agua, se observa un pico de baja intensidad en un ángulo de 9.37° el cual no aparece en el difractograma calculado a partir de los datos cristalográficos de $[Ag_4btec]_n$, lo que sugiere que utilizar este disolvente puede cambiar de cierta manera la fase cristalina del MOF.

7.2.4. Espectroscopía de Infrarrojo

A continuación, se muestra la comparación de los espectros IR-ATR de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ y la mezcla $\text{Tb}@[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ (0.4:1.0) realizada tanto en agua como en DMF.

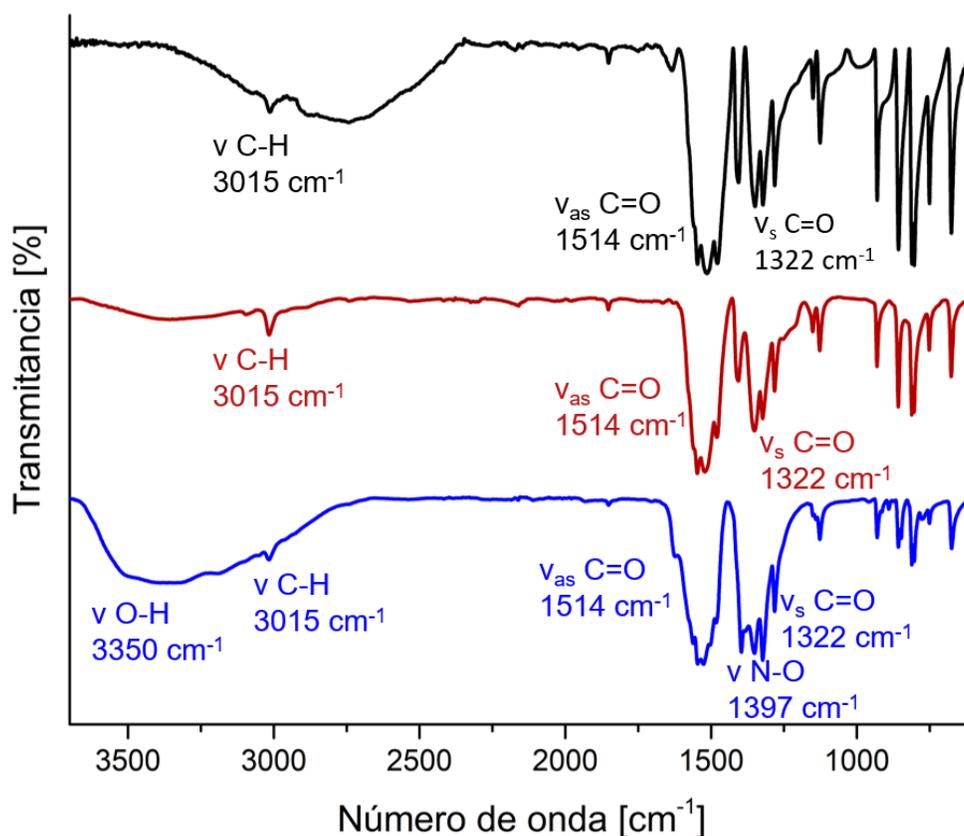


Figura 7.31: Comparación de los espectros IR-ATR obtenidos para el $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ (negro) y la mezcla $\text{Tb}@[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ (0.4:1.0) realizada en DMF (rojo) y agua desionizada (azul) medidos en estado sólido y a temperatura ambiente

Los espectros de la $\text{Tb}@[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ (0.4:1.0) no fueron significativamente diferentes al espectro del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$, esto significó que el proceso de mezcla no afectó la estructura del MOF, las principales diferencias que se aprecian son la desaparición de la banda correspondiente a los puentes de hidrógeno del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ y, para el espectro de la mezcla realizada

utilizando agua como disolvente, la aparición de una banda correspondiente al estiramiento de los enlaces O-H del agua a 3350 cm^{-1} y la intensificación de la banda correspondiente al estiramiento del enlace N-O a 1397 cm^{-1} , proveniente de los iones nitrato del $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$, lo que presenta evidencia de que con este método de mezcla se incorpora una mayor cantidad de la sal del lantánido a la estructura del MOF, en comparación con el método utilizando DMF como disolvente, en cuyo espectro no pueden apreciarse esas bandas.

A continuación, se muestra la comparación de los espectros de IR lejano de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ y la mezcla $\text{Tb}@[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ (0.4:1.0) realizada en DMF.

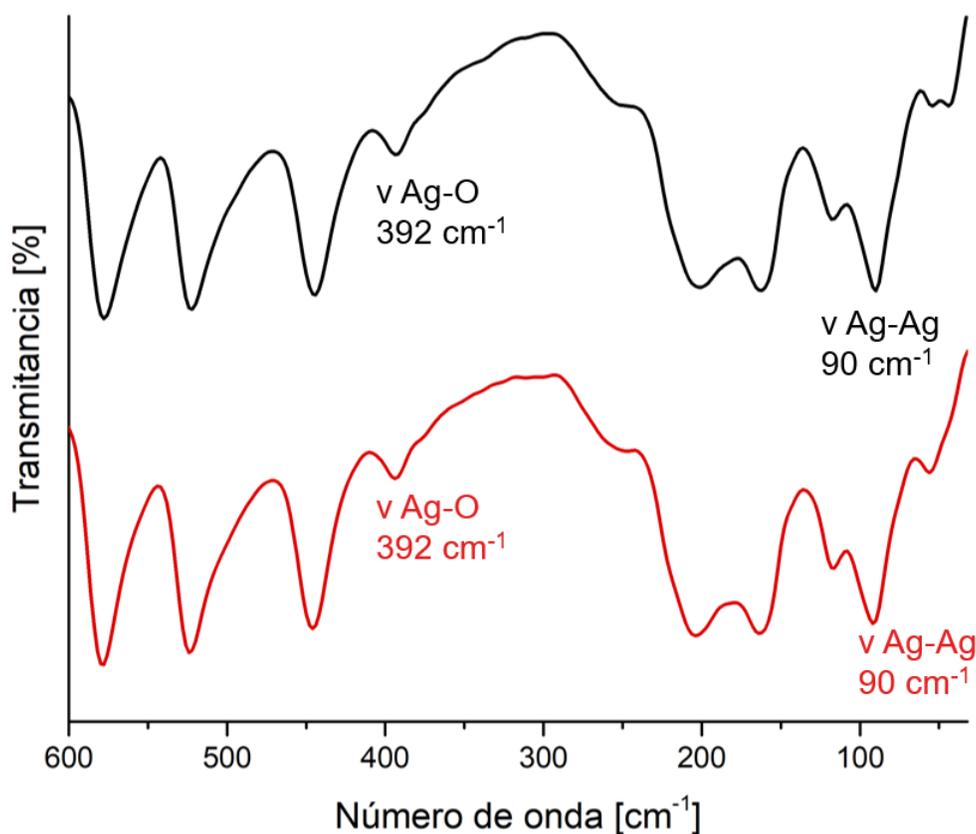


Figura 7.32: Comparación de los espectros de IR lejano del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ (negro) y el $\text{Tb}@[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ (0.4:1.0) (rojo) medidos en estado sólido y a temperatura ambiente

El espectro del $\text{Tb}@[Ag_4\text{btec}]_n$ (0.4:1.0) fue idéntico al espectro del $[Ag_4\text{btec}]_n$, esto es un indicativo de que el proceso de que le proceso de mezcla no afectó a los enlaces Ag-Ag y Ag-O, sin embargo se esperaba observar una banda correspondiente estiramiento Tb-O alrededor de 310 cm^{-1} [66], lo cual no ocurrió.

7.2.5. Resonancia Magnética Nuclear

Para realizar este estudio el MOF se mezcló con nitrato de lantano(III) hexahidratado en una proporción (0.4 La : 1.0 $[Ag_4\text{btec}]_n$), debido a que el ion terbio(III) es paramagnético. En la figura 7.33 se muestra la comparación de los espectros de RMN ^{13}C de $[Ag_4\text{btec}]_n$ y de la mezcla $\text{La}@[Ag_4\text{btec}]_n$ (0.4:1.0) realizada en DMF y en agua.

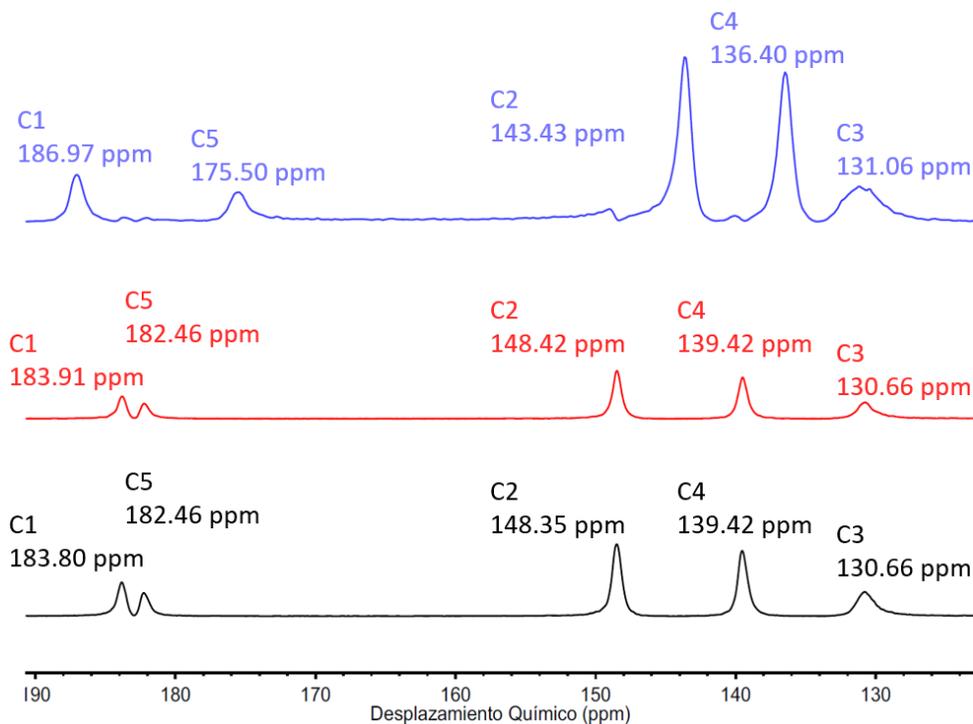


Figura 7.33: Comparación de los espectros de RMN ^{13}C de $[Ag_4\text{btec}]_n$ y la mezcla $\text{La}@[Ag_4\text{btec}]_n$ (0.4:1.0) obtenidos mediante la técnica CPMAS a temperatura ambiente

Se observa que el proceso de mezcla utilizando DMF como disolvente no afectó a la estructura del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$, ya que se observan las mismas señales al mismo desplazamiento químico que en el MOF sin mezclar, sin embargo, el espectro de la mezcla obtenida utilizando agua como disolvente presentó cambios en el desplazamiento de todas las señales, moviéndose las señales correspondientes a los carbonos 2, 3, 4 y 5 a una zona de mayor protección mientras que el carbono 1 se movió a una zona de mayor desprotección. Este comportamiento es evidencia de que cuando se utiliza agua en el proceso de mezcla el ion lantánido puede interaccionar de mejor manera con el MOF, lo cual puede deberse a que el agua al tener un menor tamaño que el DMF puede permitir que el lantánido solvatado se introduzca de mejor manera en la estructura del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$, sin embargo este proceso no es efectivo debido a que se siguen observado las señales que se observan en el MOF sin mezclar.

7.2.6. Espectroscopía electrónica

En la figura 7.34 se muestran los espectros de emisión de todas las mezclas $\text{Tb}@A[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ realizadas utilizando DMF como disolvente.

En todos los espectros se observaron las bandas características de las transiciones f-f del ion terbio(III), observando una tendencia creciente en la intensidad de la transición hipersensitiva (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$), desde la proporción mínima hasta la proporción $\text{Tb}@[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ (0.4:1.0) y decreciente al aumentar la proporción de terbio(III) después de este punto, lo que significa que esa es la cantidad máxima de terbio(III) que puede haber en el material antes de que su luminiscencia se apague debido a la relajación cruzada entre dichos iones, lo que se conoce como *concentración de saturación* [67].

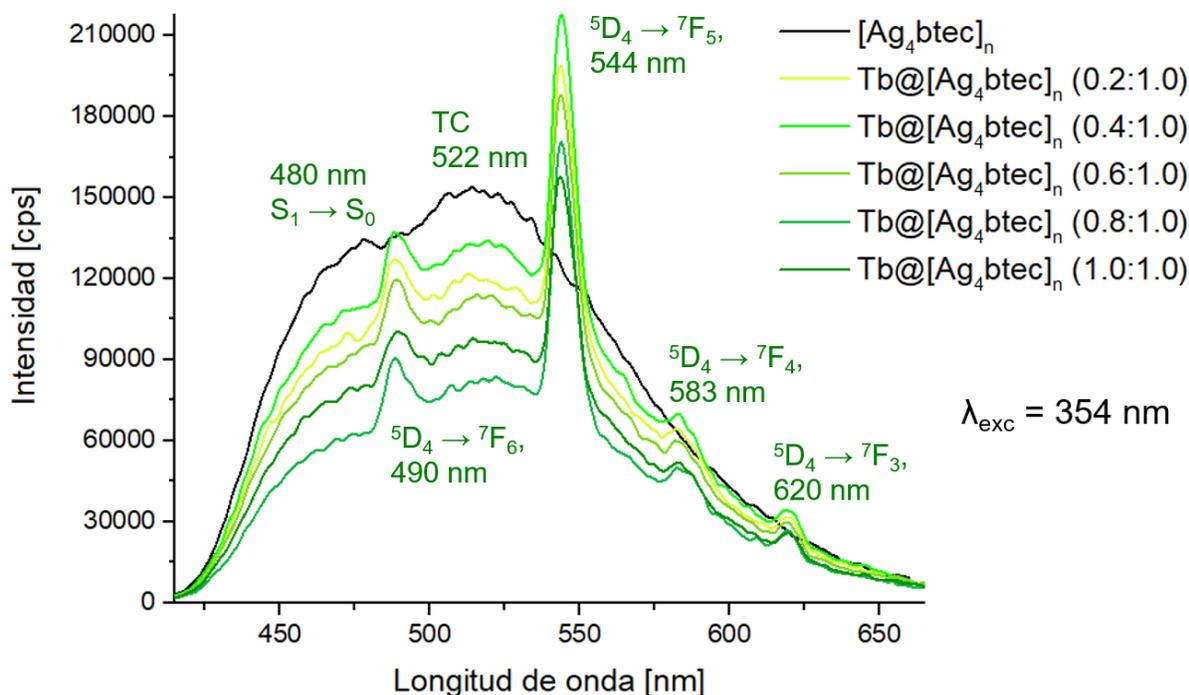


Figura 7.34: Comparación de los espectros de emisión medidos en estado sólido y a temperatura ambiente de todas las mezclas Tb@A[Ag₄btec]_n realizadas utilizando DMF como disolvente

También se observaron las bandas características de la emisión del [Ag₄btec]_n en los espectros de todas las mezclas, sin embargo la intensidad de estas bandas decrece conforme la cantidad de terbio(III) en la mezcla aumentaba, esto es una evidencia de que existe una transferencia de energía del MOF hacia el ion lantánido, sin embargo el hecho de que estas bandas no desaparezcan por completo también indica que esta transferencia no es óptima, esto puede deberse a que, en la mezcla realizada utilizando DMF como disolvente, el ion terbio(III) no interacciona de forma significativa con la estructura del [Ag₄btec]_n, se puede sugerir, con base en el comportamiento informado para el MOF de zinc y ácido fórmico anteriormente mencionado [42], y en los resultados de la caracterización de la mezcla que el ion terbio(III) se depositó en la superficie del [Ag₄btec]_n, pero es necesario realizar más estudios para determinar si es cierto.

A continuación, se muestran los espectros de absorción, excitación y emisión de la mezcla $\text{Tb}@[Ag_4\text{btec}]_n$ (0.4:1.0) realizada en DMF en la figura 7.35 y en agua en la figura 7.36.

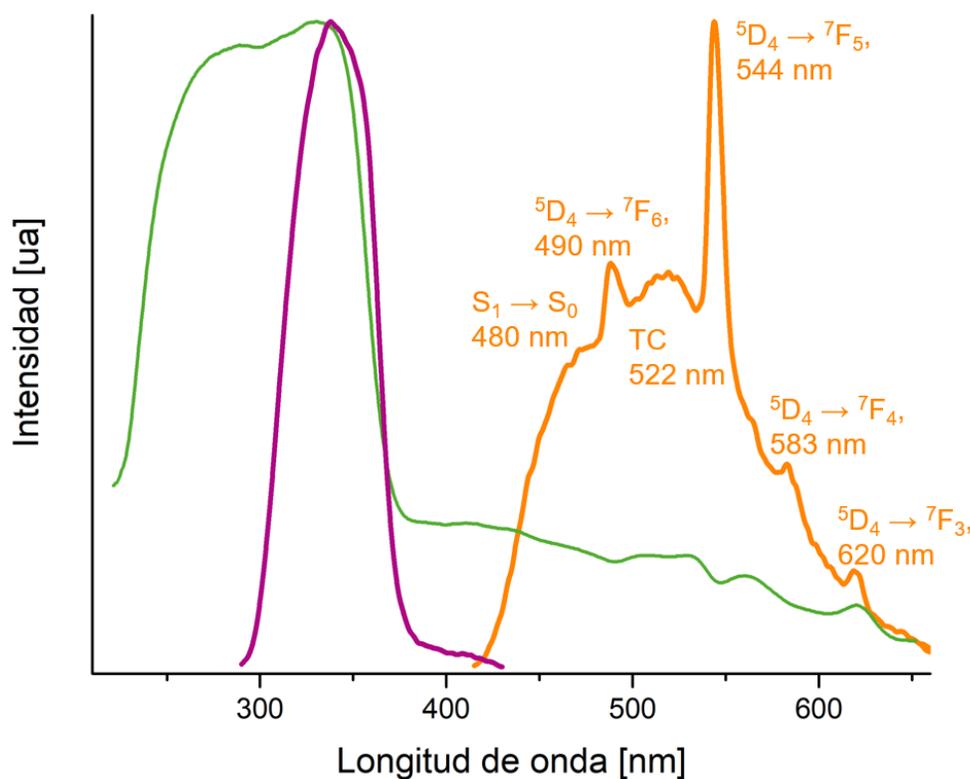


Figura 7.35: Espectros de absorción (verde), excitación obtenido a $\lambda_{em} = 544$ nm (morado) y emisión obtenido a $\lambda_{exc} = 338$ nm (morado) medidos en estado sólido y a temperatura ambiente para el $\text{Tb}@[Ag_4\text{btec}]_n$ realizado en DMF

El espectro de absorción fue muy parecido al del $[Ag_4\text{btec}]_n$ pues de igual manera tuvo dos bandas que aparecen en 289 nm y 333 nm que se asignaron a una transición propia de compuestos que presentan interacciones argentofílicas y a una transición $S_0 \rightarrow S_1$ del ligante, respectivamente.

El espectro de excitación fue obtenido a una longitud de onda de emisión de 544 nm y presentó una única banda con un máximo en 338 nm. Este espectro fue muy similar al de $[Ag_4\text{btec}]_n$, por lo que de igual manera se asignó a una transición $S_0 \rightarrow S_1$ del ligante.

El espectro de emisión presentó las bandas características del MOF correspondientes a las transiciones $S_1 \rightarrow S_0$ del ligante en 480 nm y a la emisión característica de compuestos con interacciones argentofílicas en 522 nm, además de las transiciones del estado 5D_4 en los estados 7F_6 en 490 nm, 7F_6 en 544 nm, 7F_4 en 583 nm y 7F_3 en 620 nm las cuales son características del ion terbio(III).

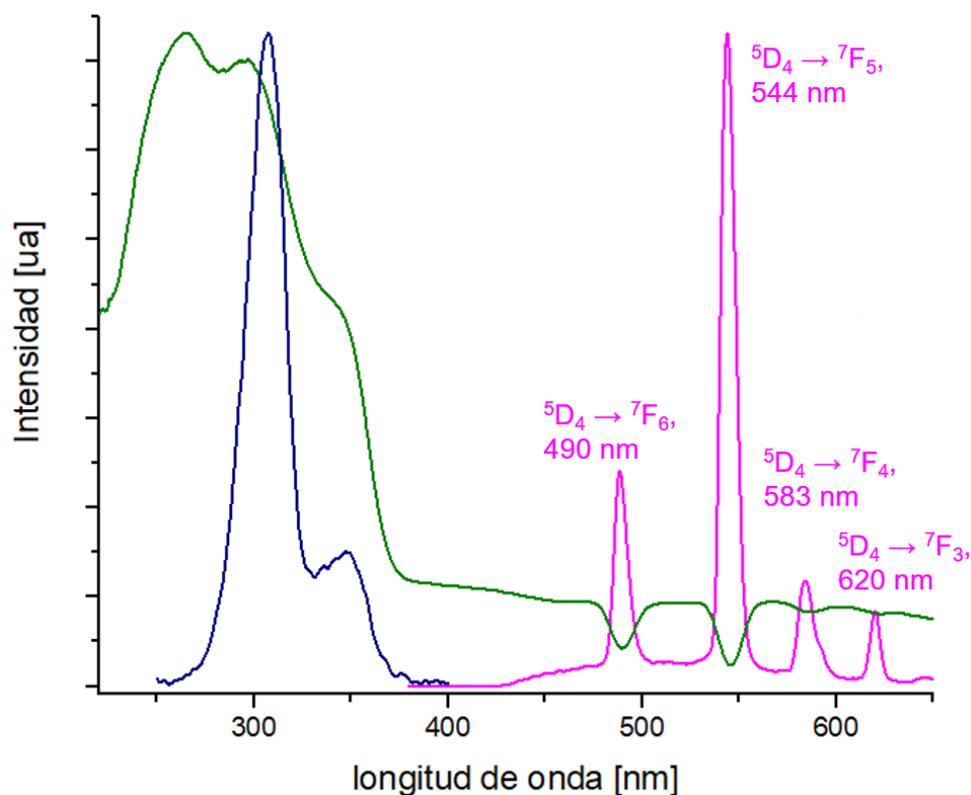


Figura 7.36: Espectros de absorción (verde), excitación obtenido a $\lambda_{em} = 544$ nm (azul) y emisión obtenido a $\lambda_{exc} = 308$ nm (rosa) medidos en estado sólido y a temperatura ambiente para el $Tb@[Ag_4btec]_n$ (0.4:1.0) realizado en agua desionizada

En el espectro de absorción fue distinto al de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ y el de la mezcla obtenida utilizando DMF como disolvente, ya que presentó tres bandas en 260 nm, 302 nm y 348 nm, las dos primeras son similares a las bandas observadas en el espectro de absorción del $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$, mostrado en el anexo, por lo que puede suponerse que se deben a las transiciones propias del ion terbio(III) y la tercera a la transición $S_0 \rightarrow S_1$ del ligante.

El espectro de excitación fue obtenido a una longitud de onda de emisión de 544 nm y presentó dos bandas una en 308 nm y otra en 352 nm. Este espectro fue distinto al espectro de excitación de la misma mezcla realizada con DMF, lo que significa que realizar la mezcla en agua favorece que la luminiscencia se lleve a cabo mediante un mecanismo diferente.

El espectro de emisión tuvo las mismas bandas que el espectro de emisión de la mezcla realizada en DMF, sin embargo pudo observarse que las bandas correspondientes a la emisión característica del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ disminuyeron drásticamente su intensidad, esta observación es evidencia de que el mecanismo por el que se da la luminiscencia en la mezcla cambia dependiendo del disolvente que se utilice.

Otro dato importante derivado de este experimento es que la emisión de la mezcla realizada en agua fue mucho mayor que la de la mezcla realizada en DMF, tanto que no pudieron ser medidos bajo las mismas condiciones, por lo que se puede decir que para obtener una mayor sensibilización de la luminiscencia del ion terbio(III) es mejor realizar la mezcla en agua.

Se empleó el programa *LED ColorCalculator* para ubicar el color de las emisiones de los MOF mezclados utilizando ambos métodos de mezcla en un espacio de color CIE 2015, los resultados se muestran a continuación.

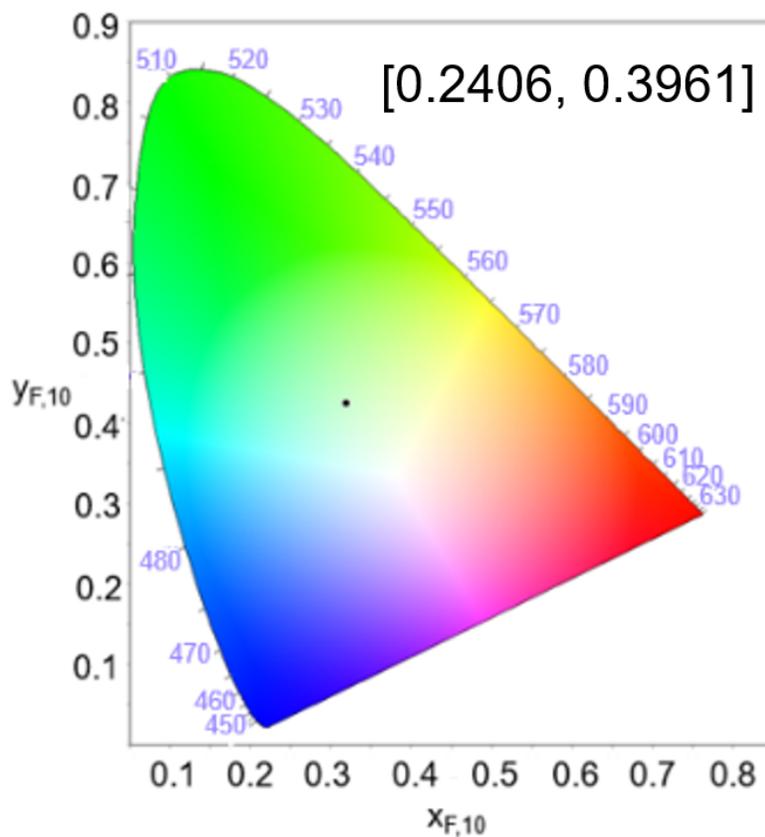


Figura 7.37: Emisión de la mezcla $Tb@[Ag_4btec]_n$ (0.4:1.0) realizada en DMF obtenida a una longitud de onda de 338 nm, ubicada en un espacio de color CIE 2015 $10^{\circ}x,y$ [0.2406,0.3961]

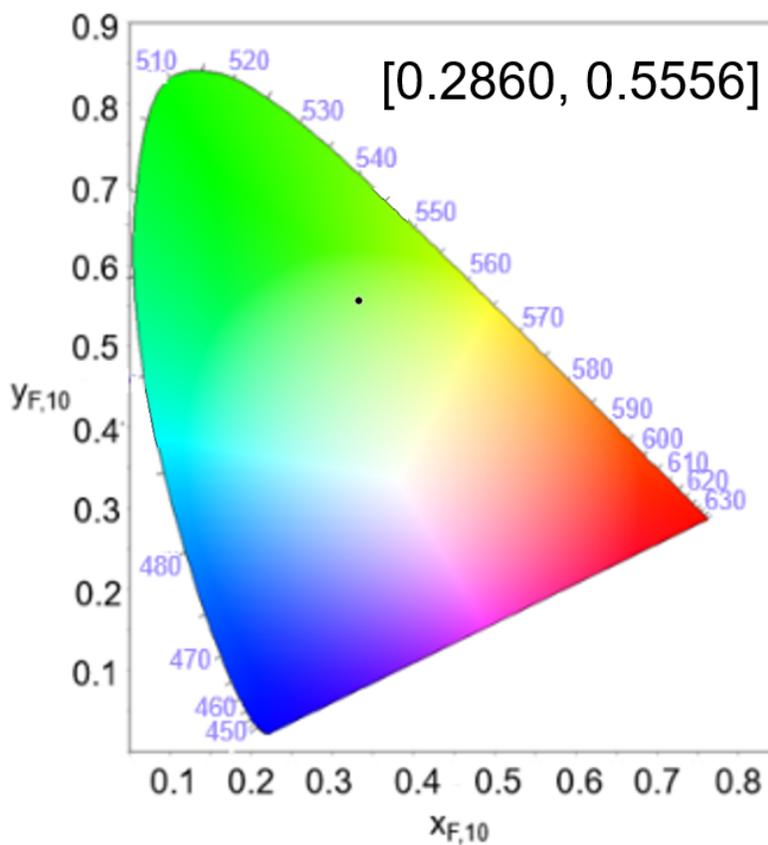


Figura 7.38: Emisión de la mezcla $\text{Tb}@[Ag_4\text{btec}]_n$ (0.4:1.0) realizada en agua, obtenida a una longitud de onda de excitación de 308 nm, ubicada en un espacio de color CIE 2015 $10^\circ x,y$ [0.2860,0.5556]

Se observó que el color de la emisión en la mezcla realizada en agua fue más cercano al color verde, mientras que la mezcla realizada en DMF que tiene una emisión más cercana al color blanco, pero con una tendencia mayor al verde que el $[Ag_4\text{btec}]_n$, esto se debe a que la emisión de la mezcla realizada en agua está determinada por las bandas características del ion terbio(III) mientras que la emisión de la mezcla realizada en DMF tiene una aportación importante de las bandas provenientes del $[Ag_4\text{btec}]_n$. Esto es otra evidencia de que la transferencia de energía es más efectiva cuando la mezcla se realiza en agua desionizada como disolvente.

8 Conclusiones

- Se desarrolló un nuevo método para la síntesis de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ que resultó más eficiente y su estructura se estudió a mayor profundidad.

Ag_4btec_n presenta propiedades luminiscentes indicativas de interacciones argentofílicas por lo que podría pensarse en su aplicación en dispositivos de iluminación, entre otras.

Ag_4btec_n fue un sensibilizador eficiente de la luminiscencia del ion terbio(III) al mezclarse con dicho ion.

- El medio en el que se realizan las mezclas de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ es fundamental para su luminiscencia, la intensidad de emisión de $\text{Tb}^{\text{III}}@[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ fue mucho mayor cuando el proceso se realizó utilizando agua. Esto indica que el ion terbio(III) interactúa más eficientemente con el $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ cuando se prepara con este disolvente.

A Anexo

En las tablas siguientes se muestran los datos de la posición, distancias y ángulos obtenidos de la difracción de rayos X de monocristal del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$.

Tabla A.1: Coordenadas ($\times 10^{-4}$) de los átomos de la unidad asimétrica del cristal del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ag1	1557(1)	1650(1)	520(1)
Ag2	996(1)	5521(1)	2014(1)
O3	8960(2)	2604(4)	4787(2)
O1	2060(3)	3104(4)	3349(2)
O4	8570(3)	1547(4)	6712(2)
O2	3531(3)	1485(4)	1901(2)
C5	8123(4)	1739(5)	5628(3)
C1	3170(3)	1864(5)	2988(3)
C4	6505(4)	822(5)	5292(3)
C2	4141(4)	833(5)	4006(3)
C3	5650(4)	1654(5)	4301(3)

Tabla A.2: Distancias de enlace de todos los átomos de la unidad asimétrica del cristal del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$

Átomos	Distancia [\AA]
Ag2-O2	2.225(2)
Ag2-O3(#1)	2.347(2)
Ag2-O1(#2)	2.412(2)
Ag2-O3(#3)	2.600(2)
Ag2-Ag1	2.9656(4)
Ag1-O1	2.280(2)
Ag1-O4(#4)	2.335(2)
Ag1-O3(#5)	2.362(2)
Ag1-O4(#1)	2.420(2)
O3-C5	1.275(4)
O1-C1	1.272(4)
O4-C5	1.245(4)
O2-C1	1.248(4)
C5-C4	1.506(4)
C1-C2	1.516(4)
C4-C3	1.393(4)
C4-C2(#6)	1.400(5)
C2-C3	1.393(4)
C3-H3	0.9500

Tabla A.3: Ángulos de enlace de todos los átomos de la unidad asimétrica del cristal del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$

Átomos	Ángulo [°]
O2-Ag2-O3(#1)	156.19(8)
O2-Ag2-O1(#2)	122.53(8)
O3(#1)-Ag2-O1(#2)	79.34(7)
O2-Ag2-O3(#3)	99.38(8)
O3(#1)-Ag2-O3(#3)	90.00(7)
O1(#2)-Ag2-O3(#3)	88.00(7)
O2-Ag2-Ag1	77.50(6)
O3(#1)-Ag2-Ag1	82.93(6)
O1(#2)-Ag2-Ag1	121.01(6)
O3(#3)-Ag2-Ag1	147.85(5)
O1-Ag1-O4(#4)	95.00(8)
O1-Ag1-O3(#5)	153.31(8)
O4(#4)-Ag1-O3(#5)	93.14(7)
O1-Ag1-O4(#1)	92.88(8)
O4(#4)-Ag1-O4(#1)	129.14(4)
O3(#5)-Ag1-O4(#1)	101.54(7)
O1-Ag1-Ag2	75.12(6)
O4(#4)-Ag1-Ag2	161.80(5)
O3(#5)-Ag1-Ag2	89.69(5)
O4(#1)-Ag1-Ag2	67.53(5)

Continúa en la página siguiente

Átomos	Ángulo [°]
C5-O3-Ag2(#7)	110.14(18)
C5-O3-Ag1(#3)	111.84(18)
Ag2(#7)-O3-Ag1(#3)	112.15(9)
C5-O3-Ag2(#5)	114.81(18)
Ag2(#7)-O3-Ag2(#5)	90.00(7)
Ag1(#3)-O3-Ag2(#5)	115.96(9)
C1-O1-Ag1	119.4(2)
C1-O1-Ag2(#8)	118.13(19)
Ag1-O1-Ag2(#8)	121.09(10)
C5-O4-Ag1(#4)	122.3(2)
C5-O4-Ag1(#7)	115.3(2)
Ag1(#4)-O4-Ag1(#7)	102.48(8)
C1-O2-Ag2	117.08(18)
O(4)-C(5)-O(3)	124.2(3)
O(4)-C(5)-C(4)	117.2(3)
O(3)-C(5)-C(4)	118.5(3)
O(2)-C(1)-O(1)	126.0(3)
O2-C1-C2	119.1(3)
O1-C1-C2	114.9(3)
C3-C4-C2(#6)	120.5(3)
C3-C4-C5	119.8(3)

Continúa en la página siguiente

Átomos	Ángulo [°]
C2(#6)-C4-C5	119.7(3)
C3-C2-C4(#6)	119.7(3)
C3-C2-C1	119.2(3)
C4(#6)-C2-C1	120.9(3)
C4-C3-C2	119.8(3)
C4-C3-H3	120.1
C2-C3-H3	120.1

A continuación, se muestra el espectro de IR del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$ medido en pastilla de KBr.

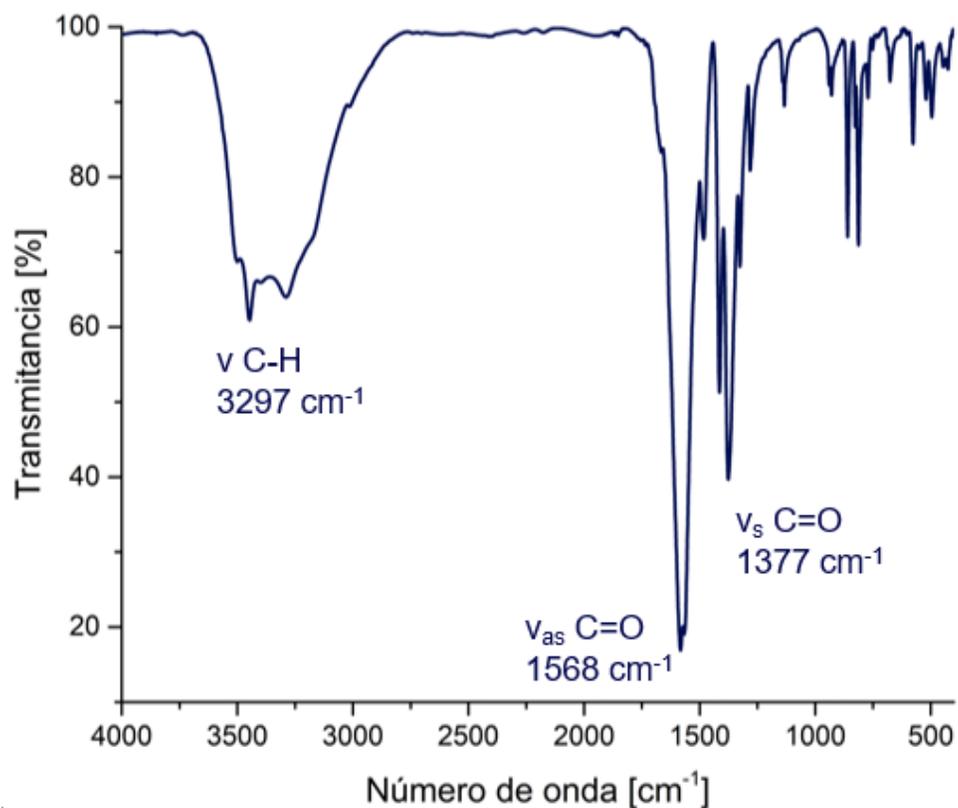


Figura A.1: Espectro de pastilla de KBr obtenido para el $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$

A continuación, se muestran todas las vibraciones observadas en los espectros de IR mostrados en este trabajo expresadas en cm^{-1} , todos fueron asignados con base en los valores reportados para estas vibraciones en la literatura [55] [68] [69].

	ν O-H	ν C-H	ν_{as} C=O	δ_s C-O-H	δ C-H	ν N=O	ν_s C=O	ν C-O	ρ C-H	δ_s O=C=O
H ₄ btec	3054		1693	1438	1404			1256	925	762
Na ₄ btec	3227		1583		1421		1381		928	
[Ag ₄ btec] _n (KBr)		3297	1566		1414		1371		939	760
[Ag ₄ btec] _n (ATR)		3015	1514		1406		1322		930	751
Tb@Ag ₄ btec (0.4:1.0) (DMF)	3356	3015	1548		1406		1351		931	752
Tb@Ag ₄ btec (0.4:1.0) (H ₂ O)	3402	3014	1546			1396	1351		931	752

A continuación, se muestra el espectro de absorción, excitación y emisión del ácido piro-melítico, cabe destacar que el espectro de excitación tuvo dos máximos que llevaron a obtener dos diferentes espectros de emisión, pero el espectro de excitación para ambos espectros de emisión fue el mismo.

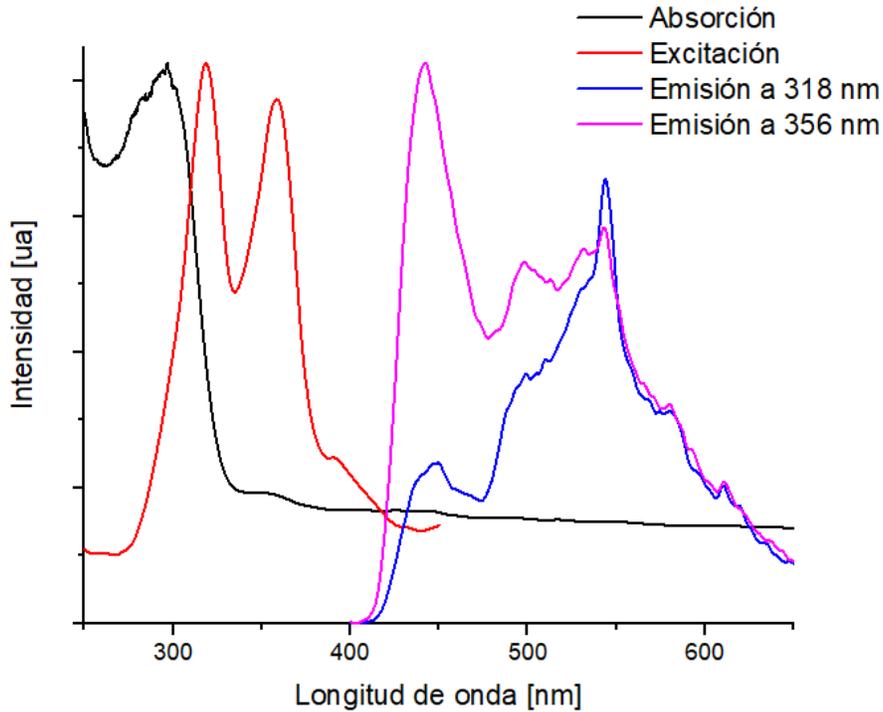


Figura A.2: Espectros de absorción, excitación y emisión del H_4btec obtenidos en estado sólido y a temperatura ambiente

A continuación, se muestra el cálculo de la energía asociada al desplazamiento de Stokes del MOF $[Ag_4btec]_n$.

$$h = 4.1357 \times 10^{-15} \text{ eVs}, \quad c = 2.9979 \times 10^{17} \frac{\text{nm}}{\text{s}}, \quad \Delta\nu = 168 \text{ nm}$$

$$E = \frac{h \cdot c}{\Delta\nu} = \frac{4.1357 \times 10^{-15} \text{ eVs} \cdot 2.9979 \times 10^{17} \frac{\text{nm}}{\text{s}}}{168 \text{ nm}} = 7.38 \text{ eV}$$

A continuación, se muestran los cálculos del rendimiento másico:

Para el método utilizando DMF como disolvente

$$m_{[Ag_4btec]_n} = 0.3402 \text{ g (inicial)}, \quad m_{[Ag_4btec]_n} = 0.3169 \text{ g (final)}$$

$$\frac{0.3402 \text{ g}}{0.3169 \text{ g}} = \frac{100 \%}{R}$$

$$R = 93 \%$$

$$m_{[Ag_4btec]_n} = 0.3473 \text{ g}, \quad m_{Tb(NO_3)_3} = 0.1783 \text{ g}, \quad m_{total} = 0.5256 \text{ g}, \quad m_{mezcla} = 0.3450 \text{ g},$$

$$\frac{0.5256 \text{ g}}{0.3450 \text{ g}} = \frac{100 \%}{R}$$

$$R = 66 \%$$

Para el método utilizando agua como disolvente

$$m_{[Ag_4btec]_n} = 0.3340 \text{ g (inicial)}, \quad m_{[Ag_4btec]_n} = 0.2805 \text{ g (final)}$$

$$\frac{0.3340 \text{ g}}{0.2805 \text{ g}} = \frac{100 \%}{R}$$

$$R = 84 \%$$

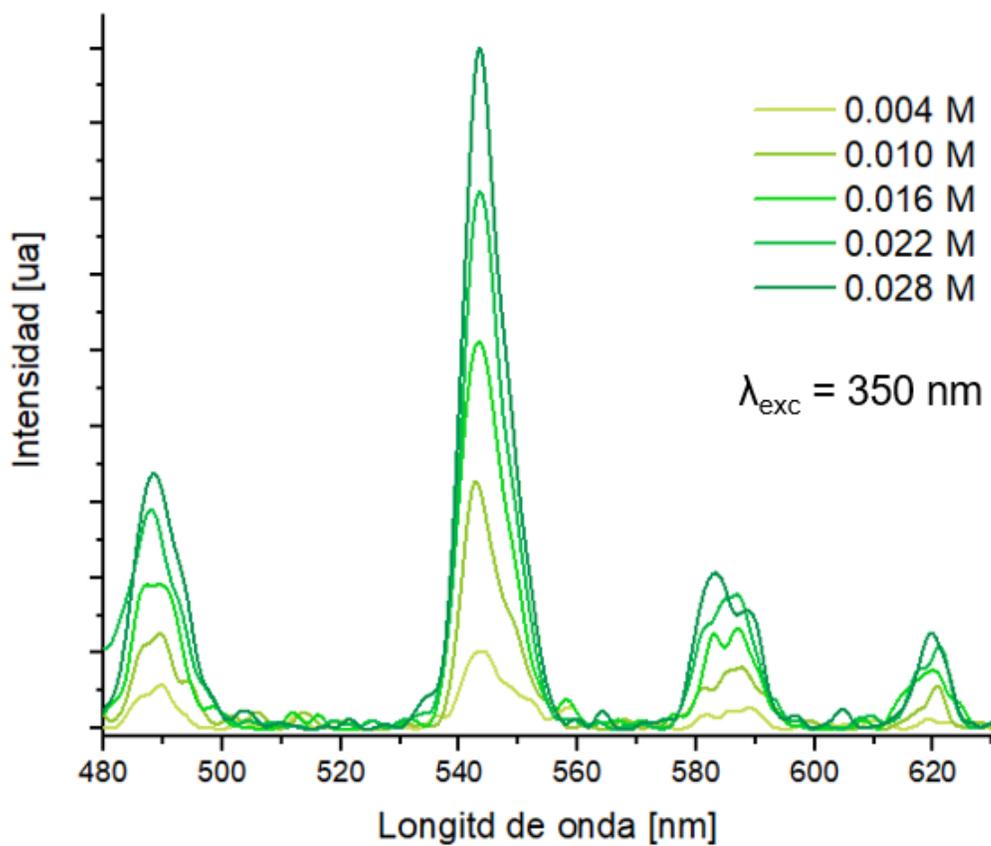
$$m_{[Ag_4btec]_n} = 0.3396 \text{ g}, \quad m = 0.1739 \text{ g}, \quad m_{total} = 0.5135 \text{ g}, \quad m_{mezcla} = 0.3101 \text{ g},$$

$$\frac{0.5135 \text{ g}}{0.3101 \text{ g}} = \frac{100 \%}{R}$$

$$R = 60 \%$$

A continuación, se muestra el método de cálculo de la cantidad de nitrato de terbio(III) en el agua donde se realizó la mezcla:

Se realizó una curva de calibración con diferentes disoluciones de nitrato de terbio(III) pentahidratado, la gráfica se muestra a continuación.



La regresión lineal se realizó tomando en cuenta la intensidad de la banda que aparece a 543 nm. A continuación, se muestra la regresión lineal.

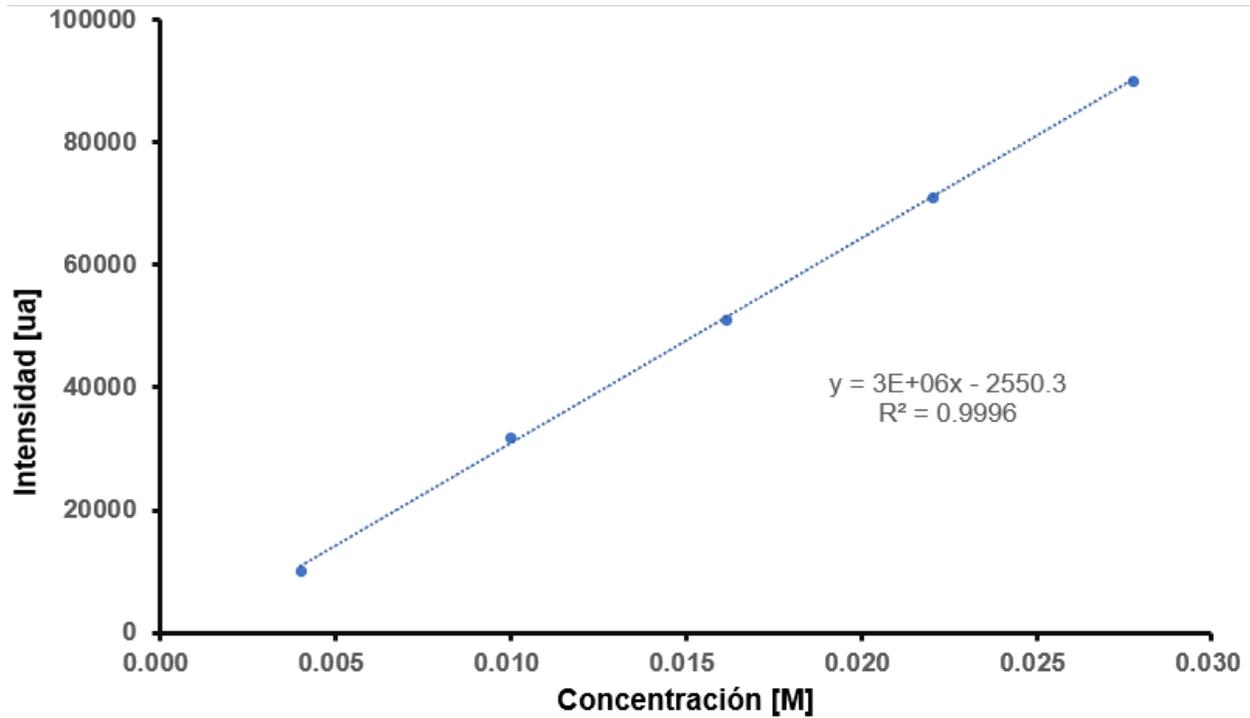


Figura A.3: Regresión lineal realizada a partir de los datos de la curva de calibración.

$$a = 3341100.19 \frac{ua}{M}, \quad b = -2550.297807 \quad ua$$

Con base en los datos obtenidos anteriormente se calculó la cantidad de nitrato de terbio(III) pentahidratado en un volumen de 50 mL de agua, que corresponde al volumen al que fue llevado el volumen de agua que se utilizó al hacer la mezcla.

$$I_{Tb@Ag_4btec(0.4:1.0)} = 16416 \quad ua, \quad V = 50 \quad mL, \quad \bar{m}_{Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O} = 435.02 \quad \frac{g}{mol}, \quad p_{Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O} = 99\%$$

$$\begin{aligned}
 [Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O] &= \frac{(I_{Tb@Ag_4btec(0.4:1.0)} - b) \cdot V \cdot \bar{m}_{Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O}}{a \cdot \rho_{Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O}} \\
 &= \frac{(16416 \text{ ua} + 2550.297807 \text{ ua}) \cdot 0.05L \cdot 435.02 \frac{g}{mol}}{3341100.19 \frac{uaL}{mol} \cdot 0.99} = 0.1372 \text{ g}
 \end{aligned}$$

A continuación, se muestra el traslape que hay entre el espectro de absorción del nitrato de terbio(III) y el espectro de emisión del MOF.

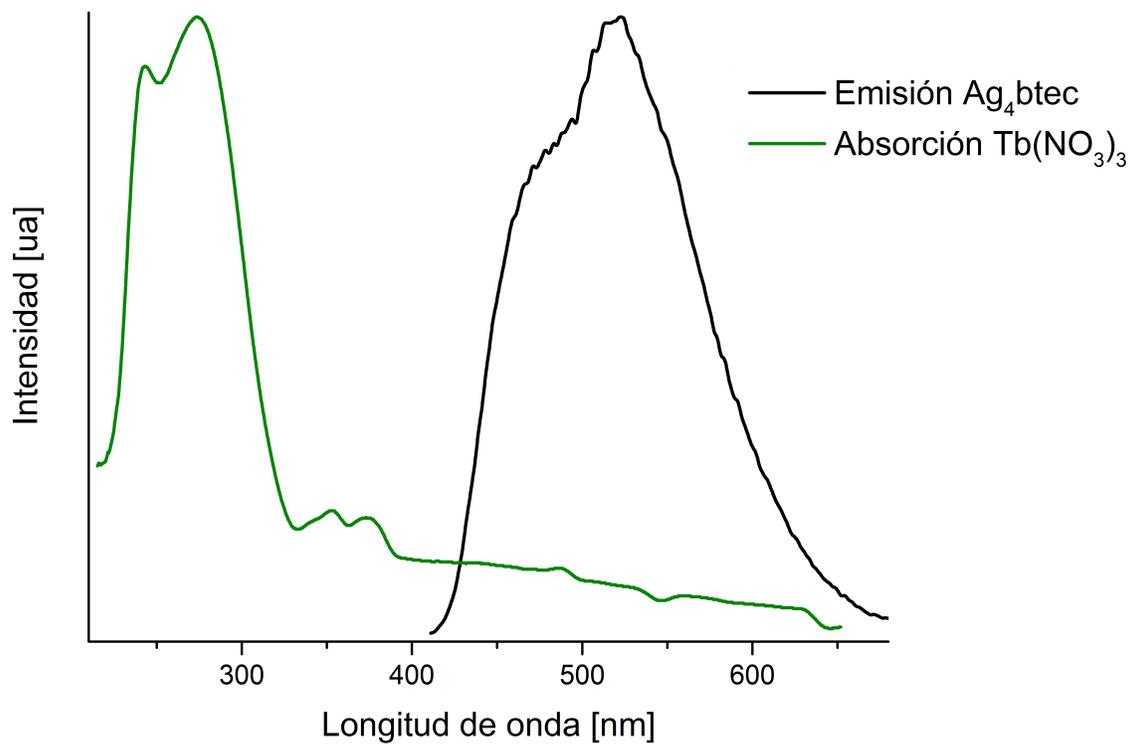


Figura A.4: Traslape entre el espectro de absorción del Tb(NO₃)₃ y el espectro de emisión del [Ag₄btec]_n ($\lambda_{exc} = 354nm$) obtenidos en estado sólido y a temperatura ambiente.

A continuación, se presenta la comparación de los espectros de emisión del $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$, la mezcla $\text{Tb}@\text{Ag}_4\text{btec}(0.4:1.0)$ y el $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$.

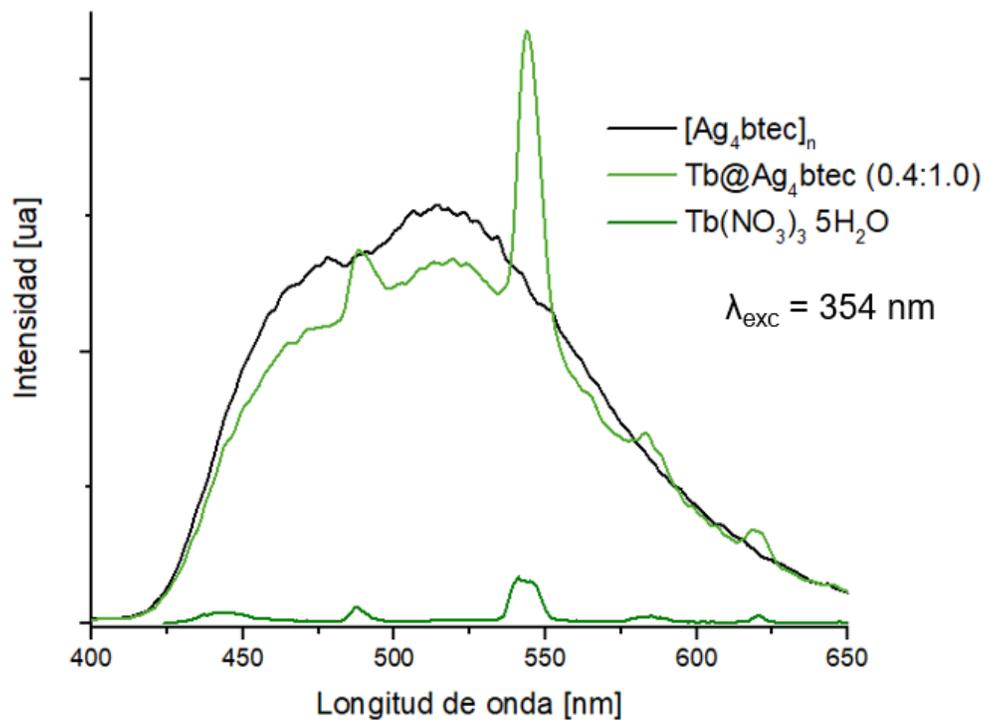


Figura A.5: Comparación de los espectros de emisión de $[\text{Ag}_4\text{btec}]_n$, $\text{Tb}@\text{Ag}_4\text{btec}(0.4:1.0)$ y $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ medidos en las mismas condiciones

A continuación, se muestran los cálculos para asignar las pérdidas de masa del análisis termogravimétrico:

$$\begin{aligned}\bar{m}_{[Ag_4btec]_n} &= 340.80 \frac{g}{mol} \\ \bar{m}_{C_5HO_4} &= 125.06 \frac{g}{mol} \\ \frac{340.80 \frac{g}{mol}}{125.06 \frac{g}{mol}} &= \frac{100\%}{X} \\ X &= 36.70\%\end{aligned}$$

La reacción de descomposición propuesta es:



Referencias

- [1] Livesy T. C., Mahmoud L. A. M., Katsikogianni M. G. y Nayak S., *Pharmaceutics* **2023**, *15*, 274-338.
- [2] Rasheed T., *Chemosphere* **2023**, *313*, 137607-137625.
- [3] Czaja A. U., Trukhan N. y Müller U., *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1284-1293.
- [4] Cui Y., Yue Y. y Quian G., *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 1126-1162.
- [5] Sun D., Cao R., Bi W., Weng J., Hong M. y Liang Y., *Inorganica Chimica Acta* **2004**, *357*, 991-1001.
- [6] Manku G. S., *Theoretical Principles of Inorganic Chemistry*, 1.^a ed., Tata McGraw-Hill Publishing Company limited, Estados Unidos, **1980**, págs. 487-490.
- [7] Valeur B. y Berberan-Santos M. N., *Journal of Chemical Education* **2018**, *88*, 731-738.
- [8] Demas J. E. y Demas S. E. en *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, (ed.: M. R. A.), Academic Press, Estados Unidos, **2003**, págs. 789-823.
- [9] Bravslavsky S. E., *Pure and Applied Chemistry* **2007**, *79*, 293-475.
- [10] Helmenstine A., Luminiscence definition and examples, (ed.: S. Notes), <https://sciencenotes.org/luminescence-definition-and-examples/> (visitado 13-11-2023).

- [11] Armelao L., Quici, S., Barigelletti F., Accorsi G., Bottaro G, Cavazzinni M. y Tondello E., *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254*, 487-505.
- [12] Uh H. y Petoud S., *Comptes Rendus Chimie* **2010**, *13*, 668-680.
- [13] Wegh R. T., Meijerink A., Lamminmäki R. J. y Hölsä J., *Journal of Luminiscence* **2000**, *87*, 1002-1004.
- [14] Cotton S., *Lanthanide and Actinide Chemistry*, 1.^a ed., John Wiley & sons Ltd, Gran Bretaña, **2006**, págs. 65-76.
- [15] Lehn J. M., *Angewandte Chemie International Edition English* **1990**, *29*, 1304-1319.
- [16] Zhao S. N., Wang G., Poelman D. y Van der Voort P., *Materials* **2018**, *11*, 572-598.
- [17] Peña Rodríguez R., Molina González J. A., Desirena Enrriquez H., Rivera Villanueva J. M. y Castillo Blum S. E., *Materials chemistry and Physics* **2019**, *223*, 494-502.
- [18] Atkins P., de Paula J. y Keeler J., *Atkins Physical Chemistry*, 11.^a ed., Oxford University Press, Gran Bretaña, **2018**, págs. 470-472.
- [19] Ballesteros García P., Claramut Vallespi R. M. y Sanz del Castillo D., *Química Orgánica Avanzada*, 1.^a ed., UNED, España, **2013**, págs. 416-417.
- [20] Cui X., Zhao J., Mohmood Z. y Zhang C., *The Chemical Record* **2016**, *16*, 173-188.
- [21] Bünzli J. C. G. y Piguet C., *Chemical Society Reviews* **2005**, *34*, 1048-1077.
- [22] Lackowitz J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3.^a ed., Springer Science Business Media, Estados Unidos, **2006**, págs. 3-8.
- [23] Beltrán Leyva M. J., Páez Hernández D. y Arratia Pérez R., *Inorganiic Chemistry* **2018**, *57*, 5120-5132.
- [24] Förster T., *Annalen der Physik* **1948**, *437*, 55-75.

- [25] Chang C. W., Fluorescence Resonance Energy Transfer, (ed.: L. Chemistry), [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Fundamentals/Fluorescence_Resonance_Energy_Transfer](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Fundamentals/Fluorescence_Resonance_Energy_Transfer) (visitado 21-09-2023).
- [26] Dexter D. L., *Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 836-850.
- [27] Chang C. W., Dexter Energy Transfer, (ed.: L. Chemistry), [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Fundamentals/Dexter_Energy_Transfer](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Fundamentals/Dexter_Energy_Transfer) (visitado 21-09-2023).
- [28] Batten S. R., Öhrström L. y Champness N. R., *Pure and Applied Chemistry* **2013**, *85*, 1715-1724.
- [29] Farrusseng D., *Metal-Organic Frameworks*, 1.^a ed., Wiley-VCH Verlag & Co., Singapur, **2011**, págs. 269-293.
- [30] Chen L., Liu D., Peng J., Du Q. y He H., *Coordination Chemistry Reviews* **2020**, *404*, 213113-213131.
- [31] Dong J., Zhao D. y Sun W. Y., *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7*, 22744-22767.
- [32] Allendorf M. D., Bauer C. A., Bakhta R. K. y Houk R. J. T., *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1330-1352.
- [33] Zhang L., Kang Z., Xin X. y Sun D., *CrystEngComm* **2015**, *18*, 193-206.
- [34] Berger L. I. en *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, (ed.: Lide D. L.), CRC Press, Estados Unidos, **1994**, págs. 43-163.

- [35] Cotton F. A., Wilkinson G. y Murillo C. A., *Advanced Inorganic Chemistry*, 5.^a ed., John Wiley & sons Ltd, Estados Unidos, **1988**, págs. 1084-1090.
- [36] Harmata M., *Silver in Organic Chemistry*, 1.^a ed., John Wiley & Sons Inc, Singapur, **2010**, págs. 329-352.
- [37] Franco Mariscal A. J., *Enseñanza de las ciencias* **2009**, *27*, 137-148.
- [38] Monge M., *Annales de Química* **2009**, *105*, 33-41.
- [39] Jasaal A. K., *Inorganic Chemistry Frontiers* **2020**, *7*, 3735-3764.
- [40] Schmidbaur H. y Schier A., *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 746-784.
- [41] Maza Martínez A. B., Tesis de maestría., Universidad Nacional Autónoma de México, **2021**.
- [42] Peña Rodríguez R., Molina González J. A., Desirena Enríquez H., Rivera Villanueva J. M., Armenta Jaime E. y Castillo Blum S. E., *Journal of Materials Chemistry C* **2021**, *9*, 15891-15899.
- [43] Jaber F., Charbonnier F. y Faure R., *Journal of Chemical Crystallography* **1997**, *27*, 397-400.
- [44] Li W., Zhou S., Gao S., Chen S., Huang M. y Cao R., *Advanced Materials Interfaces* **2015**, *2*, 1400405-1400410.
- [45] Fernández T. A., Costa I. F. M., Jorge P., A. Sousa A. C., Cerca N. y Kirillov A. M., *Applied Materials & Interfaces* **2021**, *13*, 1283612844.
- [46] Freslon S., Luo Y., Daigebonne C., Calvez G., Bernot K. y Guillou O., *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 794802.

- [47] Silva M. A., de Campos N. R., Ferreira L. A., Flores L. S., Junior J. C. A., dos Santos G., Correa C. C., dos Santos T. C., Ronconi C. M., Colaço M. V., Simoes T. R. G., Marques L. F. y Marinho M. V., *Inorganica Chimica Acta* **2019**, *495*, 118967-118976.
- [48] de Olivera Silva J. P., Colaço M. V., de Souza L. A., dos Santos M. V., Pugina R. S. y Marques L. F., *The Journal of Physical Chemistry C* **2022**, *126*, 16568-16577.
- [49] Giacovazzo C., Monaco H. L., Diterbo D., Scordari F., Gilli G., Zanotti G. y Catti M., *Fundamentals of Crystallography*, 1.^a ed., Oxford University Press, Gran Bretaña, **1992**, págs. 109-112.
- [50] Okuniewski A., Rosiak D., Chojnacki J. y Becker B., *Polyhedron* **2015**, *90*, 47-57.
- [51] Steed J. W. y Atwood J. L., *Supramolecular Chemistry*, 3.^a ed., John Wiley & Sons Ltd, Singapur, **2022**, págs. 42-47.
- [52] Macrae C. F., Bruno I. J., Crisholm J. A., Edgington P. R., McCabe P., Pidcock E., Rodríguez Monge L., Taylor R., Van de Streek J. y Wood P. A., *Applied Crystallography* **2008**, *41*, 466-470.
- [53] Lavina B., *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* **2014**, *78*, 1-31.
- [54] Kleeberg H., Klein D. y Luck W. A. P., *The Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91*, 3200-3203.
- [55] Nakamoto K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B: Applications in coordination, organometallic and bioinorganic chemistry*, 6.^a ed., John Wiley & Sons Ltd, Estados Unidos, **2009**, págs. 64-67.
- [56] Peng M. R. y Reut Robey J. E., *The Journal of Physical Chemistry* **1985**, *89*, 305-311.
- [57] Baker M. D., Ozin G. A. y Godver J., *Surface Science Letters* **1995**, *336*, 755-761.

- [58] Friebolin H., *Basic One and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, 4.^a ed., Wiley VCH, Alemania, **2005**, págs. 60-69.
- [59] Che C. M., Tse M. C., Chan M. C W., Cheung K. K., Phillips D. L. y Leung K. H., *Journal of American Chemical Society* **2000**, *122*, 2464-2468.
- [60] Klessinger M. y Michl J., *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, 1.^a ed., Wiley VCH, Estados Unidos, **1995**, págs. 44-48.
- [61] Yam V. W. W. y Lo K. K. W., *Chemical Society Reviews* **1999**, *28*, 323-334.
- [62] Catalán J., *Journal of Physical Organic Chemistry* **2019**, *33*, 4034-4039.
- [63] Resch Genger U., Hoffmann K. y Pauli J. en *Comprehensive Biomedical Physics*, (ed.: Brahme A.), Elsevier, Inglaterra, **2014**, págs. 15-26.
- [64] Mengwen L., Ao S. y Yunxu Y., *RSC Advances* **2021**, *11*, 34291-34299.
- [65] Luehrs D. C., *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry* **1971**, *33*, 2701-2703.
- [66] Misumi S. e Iwasaki N., *Buletin of the Chemical Society of Japan* **1967**, *40*, 550-554.
- [67] Fischer S., Bronstein N. D., Swabek J. K., Chan E. M. y Alivisatos A. P., *Nano Letters* **2016**, *16*, 7241-7247.
- [68] Stuart B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 1.^a ed., John Wiley y Sons, Estados Unidos, **2004**, págs. 45-79.
- [69] Silverstein R. M., Webster F. X. y Kiemble D. J., *Spectrometric identification of organic compounds*, 7.^a ed., John Wiley y Sons, Estados Unidos, **2005**, págs. 72-101.