

Gel metal-organiko lumineszenteak: MOFen alternatiba diren material sentsoare berriak

(Luminescent Metal-Organic Gels: new sensor materials as an alternative to MOFs)

Maialen Terceño-Carrillo*, Laura Razquin-Bobillo, Javier Cepeda


Kimika aplikatua, Kimikako Fakultatea,
Euskal Herriko Unibertsitatea (EHU)

LABURPENA: Koordinazio-polimeroen artean, sare metal-organikoak (MOF) porositate eta egitura bereizgarriengatik ezagunak dira, baina euren izaera kristalinoak konposatu hauen prozesagarritasuna zailtzen du erabilera praktikoak mugatuz. Horri aurre egiteko, gel metal-organikoak (MOG) garatu dira. Hauek, MOFen propietate fisiko-kimikoak mantentzen dituzte, baina moldagarritasun eta prozesagarritasun handiagoa erakusten dute. MOG-ek sare porotsu tridimentsionalak eratzen dituzte, disolbatzailearen presentzian egonkortzen direnak. Disolbatzailea kanporatzean, egitura metal-organikoaren eta analito baten arteko elkarrekintzek gelen propietateetan aldaketak sor ditzakete. Horri esker, MOG-ak material adimendu gisa azaltzen dira, analitoak detektatzeko gai diren sentsoare optikoen garapenerako bereziki egokiak direnak. Horretarako, lantanidoetan oinarritutako MOG-ek propietate lumineszenteak erakusten dituzte, “antena-efektua” deritzon mekanismoaren bidez, kolore biziko lumineszentzia izan dezaketelako, sentsibilitate eta selektibitate handiko detekzio-prozesuak ahalbidetuz. Lan honetan, lantanidoetan oinarritutako MOG materialen sintesia, egitura eta portaera optikoa aztertzen dira, eta europiozko xerogel lumineszente baten adibide praktikoa aurkezten da, sentsoare lumineszente gisa duen potentziala azpimarratuz. Horrela, MOG materialen izaeragatik moldagarritasun eta prozesagarritasun errazagoa eskaini dezakete. Beraz, ikerketa-lerro interesgarri kontsidera daiteke kutsatzaile emergenteen detekzioan eta gailu optiko adimendunen garapenean, material bigunen zientzia eta koordinazio-kimika uztartuz.

GAKO-HITZAK: Gel metal-organikoak, lumineszentzia, material sentsoareak.

ABSTRACT: Among coordination polymers, metal-organic frameworks (MOFs) are well known for their porosity and distinctive structures, but their rigidity and poor processability limit their practical applications. To address this, metal-organic gels (MOGs) have been developed. These materials retain the physicochemical properties of MOFs but exhibit greater adaptability and processability. MOGs form three-dimensional porous networks that are stabilized in the presence of a solvent. Upon removal of the solvent, the interactions between the metal-organic framework and an analyte can induce changes in the properties of the gels. Consequently, MOGs emerge as smart materials that are particularly suitable for the development of optical sensors capable of detecting the presence of target molecules. Furthermore, lanthanide-based MOGs exhibit

1

***Harremanetan jartzeko/ Corresponding author:** Maialen Terceño, Kimika Aplikatua Saila, Kimika fakultatea, Manuel Lardizabal Pasalekua 3, 20018 Donostia.  <https://orcid.org/0009-0006-8915-7961>, maialen.ter@gmail.com

Nola aipatu / How to cite: Terceño-Carrillo, Maialen; Razquin-Bobillo, Laura; Cepeda, Javier (2026). << Gel metal-organiko lumineszenteak: MOFen alternatiba diren material sentsoare berriak >>, Ekaia, 50, xx-xx. (<https://doi.org/10.1387/ekaia.28136>)

Jasoa: abenduak 29, 2025; Onartua: apirilak 28, 2026

ISSN 0214-9001-eISSN 2444-3225 / © 2026 UPV/EHU



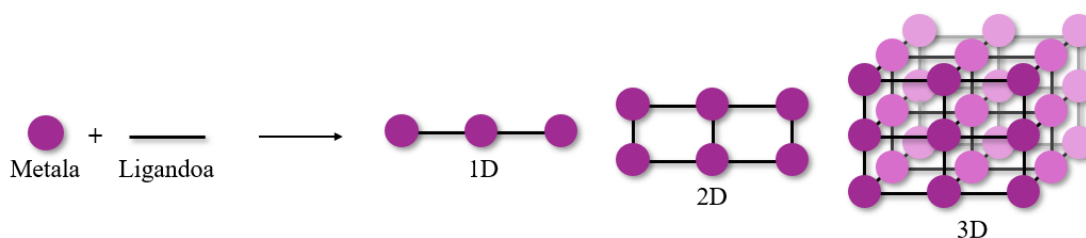
Obra Creative Commons Atribución 4.0 Internacional-en lizentziapean dago

luminescent properties, as they show selective and brightly coloured luminescence through the so-called “antenna effect,” enabling highly sensitive and selective detection processes. This work examines the synthesis, structure, and optical behaviour of lanthanide-based MOG materials, and presents a practical example of a luminescent europium xerogel, highlighting its potential as a luminescent sensor. In this sense, the nature of MOG materials allows them to show easier tunability and processability. Therefore, they may be considered an interesting research line for the detection of emerging pollutants and the development of smart optical devices, combining soft-matter science with coordination chemistry.

KEYWORDS: Metal-organic gels, luminescence, sensor materials.

1. SARRERA

Gizateriaren historia eta bilakaera beti egon dira materialen garapenari estuki lotuta [1]. Hala ere, joan den mendetik aurrera, materialek garapen teknologikoan garrantzi handia erakutsi dute. Materialen Zientziak eta Teknologiak hainbat faktore kontuan hartzen ditu: konposizio kimikoa, egitura kristalinoa, propietate fisiko-kimikoak... Horrela, espezie molekular eta ionikoetatik abiatuz sare antolatuen eraketa aurreikusi eta kontrolatzeko gaitasuna lortzea kimikan eta materialen zientzian helburu nagusi bihurtu da.[1] Interes handiko material hibrido eta ez-organikoen artean koordinazio-konposatuak daude, metal ioien edo klusterren eta estekatzaileen arteko loturaz osatuak. Konposatu hauek egitura polimerikoa erakuts dezakete, koordinazio-loturak dimentsio-bakarrean (1D), bi-dimentsiotan (2D) edo hiru-dimentsiotan (3D) hedatuz, metalaren koordinazio-geometriaren eta estekatzaileen antolaketa espazialaren arabera (ikus 1. Irudia).



1. Irudia. Koordinazio-polimeroak sortzeko erakuntza blokeak. Metalaren eta estekatzaileen arteko loturen arabera, dimentsio ezberdineko koordinazio-polimeroak sortu daitezke.

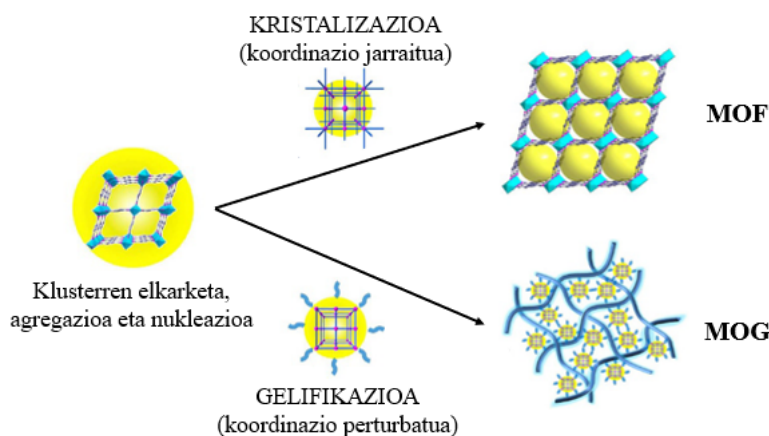
Koordinazio-konposatuak koordinazio entitatez osatuak daude eta bi azpimultzotan bereizi daitezke: (i) koordinazio konplexu diskretuz osatutako egitura kristalinoak eta (ii) koordinazio-polimeroak, zeinak metal eta estekatzaileen artean sortutako koordinazio-lotura infinitoez osatzen diren.[2] Koordinazio-polimeroak (KP) makromolekulak edo material hedatuak dira, metal ioien eta estekatzaile organikoen arteko koordinazio-lotura errepikakorren bidez eratutakoak.[3] Estekatzaileen eta metal ioien arteko konbinazioak infinituak direla eta, topologia eta propietate fisiko-kimiko oso desberdinetako materialak sortzeko aukera dago.

Talde honetan sailkatzen diren sare metal-organikoek (MOF: *metal-organic frameworks*) bereziki interes handia piztu dute azkenaldian. [2] MOF-ak sare kristalino porotsuak dira, non metal ioiak edo klusterrak estekatzaile organikoekin koordinazio-loturen bidez elkartzen diren. Egitura hauek erakusten duten porositate handia eta gainazal espezifiko zabala dela eta, aplikazio interesgarri anitzak eskaintzen dituzte: gasen biltegitratzea; bereizketa eta harrapaketa; detekzioa eta ezagutza; farmakoen askapen kontrolatua; eta ekintza katalitiko heterogeneoa, besteak beste.[4,5]

Hala ere, KP-ak zein MOF-ak normalean hauts mikrokristalino moduan eskuratzen direnez, erabilera praktikoetarako prozesamendu zehatza behar dute. Izan ere, hauts horrek zaildu egiten du materiala gailu optikoetan integratzea, eta horregatik, normalean gainazal espezifikoetan finkatu edota matrize polimerikoetan txertatu behar izaten dira dispositibo erabilgarriak lortzeko. Hori dela eta, beste konposatu maneigarriagoekin nahastuak izan ohi dira, propietate mekaniko hobekak dituzten material hibrido edo konpositeak sortuz.[6] Gainera, askotan zaila da aldi berean lumineszentzia sendoa eta propietate porotsu egokiak egitura kristalino berean gauzatzea, MOF-en propietate porotsuak (barne-azalera eta poro tamainak) nahiko mugatuak baitira erabilitako errektiboen arabera.

Esan beharra dago propietate lumineszente onak dituzten baina porotsuak ez diren KP-ek, gailu argitsuen alorrean aplikagarritasun handia izan dezaketen arren, sentore molekular lumineszente gisa erabiltzeko egitura porotsuek portaera interesgarriagoak erakusten dituztela. Sentore bat ingurunean gertatzen diren aldaketa fisiko zein kimikoak (analito baten presentzia, adibidez) detektatu eta seinale neurgarri bihurtzen dituen gailua da. Kasu honetan, porositatea abantaila nabarmena da; izan ere, egitura porotsuek barne-azalera espezifiko handia eskaintzen dute analitoak materialaren barnean sar daitezen, hauen difusioa hobetuz. Izan ere, poroen baitan ematen diren konposatu-analito elkarrekintzek aldaketa eraginkorrak eragin baitezakete ezaugarri lumineszenteetan.[7] Hala ere, egonkortasun urria aurkeztu ohi dute egoera solidoan edota disolbatzaile desberdinetan, bereziki uretan, kasu askotan konposatuen aplikagarritasuna mugatuago izaten delarik. Horregatik, gaur egungo erronka lantanidoz osatutako material-lumineszenteak emisio eraginkorra izateaz gain, ingurune desberdinetan egonkorra izatea da ere bai, konposatuak disoluziora transferitu ahal izateko.

MOF-en muga hauek gaintzeko, gel metal-organikoak (MOG: *metal-organic gels*) edo metalogelak oso garatuak izan dira azken urteotan, ordenarik gabe hazten diren egitura potentzialki porotsuak eta MOF-en propietate fisiko-kimikoak mantentzen dituzten konposatuak baitira.[8] Era honetan, MOG-en egiturak disolbatzailez okupatutako poro handiak gorde ditzake, molekulen difusioa materialaren barruan asko erraztu daitekeelarik.



2. Irudia. Koordinazio metodo ezberdinak: kristalizazioa MOF-ak lortzeko eta gelifikazioa MOGen eraketarako (irudi moldatua). [8]

Testuinguru honetan, MOGek prozesagarritasun hobe eta egitura moldagarriagoak ahalbidetzen ditu. Gainera, materialen propietate optikoak eta kimikoak fintzeko gaitasuna dutenez, aukera ematen dute sistema adimendun eta multifuntzionalak garatzeko. Lan honetan MOG materialen propietate lumineszenteak eta sentore-ahalmena aurkezten da, bereziki lantanidoetan oinarritutako egituretan zentratuz. Helburu nagusia material hauen portaera optikoa eta egitura berezia ulertzea da, etorkizunean gailu optikoetan, sentoreetan edo energia-arloko aplikazioetan izan dezaketen potentziala azpimarratzeko.

2. GEL METAL-ORGANIKOAK

Gel bat, IUPACen arabera, koloide-sare ez jariakorra edo polimero-sarea da, bolumen osoan zehar fluido baten bidez hedatzen dena. Bertan, bi fase existitzen dira: proportzio handian dagoen fase likido bat (dispertsatzailea) eta fase solido bat (dispertsatua). Gela sortzen denean, koordinazio-polimeroak nanoeskalako partikula primario modura hazten dira eta ausaz elkarrekin lotzen dira erreazio-ingurunean, sare-tridimentsional solidoak eratuz, sintesiko disolbatzailea barruan harrapatzen duena eta elkarrekintza kimiko (lotura kobalenteak) zein fisikoen (hidrogeno-loturak, Van der Waals indar-elektrostatikoak edota interakzio-hidrofobikoak) bidez egonkortzen dena. Honek mikroegitura porotsua sortzen du, zeinetan porositatea sare metal-organikoaren eta estekatzaileen araberakoa den. Geletan, hierarkikoki antolatutako porositatea oso aldakorra da: sareko mikroporoekin batera, disolbatzailea biltzen duten mesoporoak (2-50 nm) eta makroporoak (>50 nm) agertzen dira.[9]

Gelak beraien egitura eta elkarrekintzen ikuspuntutik, era desberdinetan sailka daitezke bibliografian. Argitu beharra dago propietate mekaniko aldakorrak aurkezten dituztela gela osatzen duen

sarearen arabera. Batetik, kate polimerikoen arteko elkarrekintza ahulen bidez eutsitako sareak, kopolimero blokez osatutakoak, egitura laminarretan oinarritutakoak (adibidez, xaboiak, fosfolipidoak eta buztinak) eta egiturazko-desordena handia duten partikulek eratutakoak (adibidez, V_2O_5 -zko gelak eta gel proteikoak) daude. Azken hauetan, partikulek ez dute simetria kristalino errepikakorrik eta norabide guztietan modu irregularrean orientatzen dira, sarea egituratu arren. Bestetik, polimero-sare kobalenteak daude, polimerizazio ez-linealaren bidez sortzen direnak. Horien artean, gel metal-organikoak (MOG-ak) deskribatzen dira dagozkion gelek hurrengo baldintzak betetzen dituztenean: (i) koordinazio-loturak sare solidoaren funtsezko zati bat izatea, (ii) mikroporositatea erakustea sare osoan zehar hedatzen dena, eta (iii) sareak mikroporositate jarraitua izateaz gain, tamaina handiagoko bigarren poro-mota bat edukitzea, gelaren barruko likido gehiena biltzen dutenak.[8]

Era berean, MOGen artean interesgarria da beste sailkapen bat azaltzea, zeinetan lau kategoria nagusi bereizten diren egiturazko osagaien eta gel-egitura sortzeko moduaren arabera:

- i. MOG puruak, zeinak soilik metal ioiez eta estekatzaile organikoz osatuta dauden, eta zeinetan gelaren sorrera metal-estekatzaile arteko elkarrekintza fisiko edo koordinatiboen bidez gertatzen den, beste osagai gelifikatzaile gehigarri behar izan gabe. Adibide argi bat Fe(III) ioiak eta azido bentzenotrikarboxilikoak (BTC) erabiliz lortutako gelak dira. Sentsore gisa, MOG hauek pestizidak detektatzeko erabili izan dira; analitoa poroetan sartzean, gelaren lumineszentzia itzali egiten da (quenching mekanismoa) interakzio elektronikoen ondorioz.[10]
 - ii. MOG hibridoak, zeinetan MOF nanopartikulak txertatuta dauden beste osagai gelifikatzaile batez osatutako matrize batean, hala nola polimeroetan edo bi dimentsiotako materialetan, eta non bien arteko elkarrekintzak, oro har, ahulak eta izaera fisikokoak diren. Adibide berri eta adierazgarri bat polibinil alkohola (PVA) eta zirkoniozko MOFak konbinatuz lortutako hidrogelak dira. Material hauek konposatu organikoak (metileno urdina, adibidez) modu oso eraginkorrean adsorbatzen dituzte MOFaren porositateari esker, polimero soilak baino kargagaitasun handiagoa eta askatze-prozesu motelagoa eskainiz.[11]
 - iii. Elkargurutzaketan oinarritutako MOG-ak, non unitate metal-organikoak elkarrekin lotuta dauden lotura kobalenteen, koordinatiboen edo elkarrekintza fisiko iraunkorren bidez, gehienetan zubi modura jokatuz. Adibide bezala Coumarin-RhMOP gel sistema aurki dezakegu, non lotura koordinatiboen eta kobalenteen bidez egonkortutako MOGa deskribatzen den.[12]
- MOG-etatik eratorritako materialak, hau da, MOG bat aurretik sintetizatutako egitura gisa erabilia lortutako materialak, zeinetan gelifikatutako egitura berriak jatorrizko MOGaren

osagaien transformazioaren ondorioz sortzen diren.. Hauen barruan karbonozko edo oxido metalikozko gelak aurkitzen dira, askotan jatorrizko MOG egituraren ezaugarri batzuk (adibidez, porositate handia) mantentzen dituztenak. Adibidez, aluminiozko gelak (Al-BTC), pirolisi-prozesu batez, karbono porotsu hierarkikoak lortzen dira non jatorrizko gelaren 3D egitura mantentzen den, baina propietate hobekak dituzte (eroankortasun handiagoa eta poro gehiago), kutsatzaileak harrapatzeko edo sentsoare elektrokimiko gisa erabiltzeko.[13]

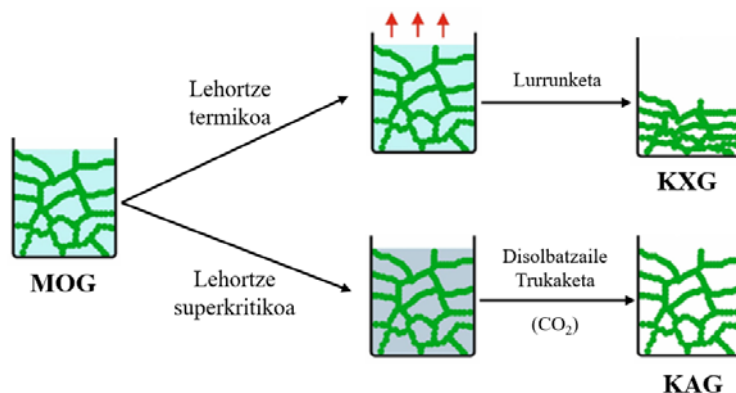
MOG-en eta MOF-en artean dagoen materiala koordinazio gel (KG) bezala defini daiteke, izan ere, termino hau orokorragoa da eta metal-estekatzaile loturen bidez sortutako edozein sare-koloidal egiten dio erreferentzia. MOG-ek, aldiz, MOF-en antzeko ezaugarriak erakutsi behar dituzte: egitura-unitate errepikakorrek eta, batez ere, sareak berezkoa duen mikroporositatea. Horregatik, askotan “koordinazio-gel” terminoa egokiagoa da material hauen dimentsionalitatea ezezaguna denean edo egitura metal-organikoak berezko porositate propiorik aurkezten ez duenean. Azken batean, egitura hauek bi material moten propietateak biltzen ditu. Dena delakoa, KG-aren sintesian erabilitako disolbatzaile guztia (hein handi batean ura izanik) barne hartzen duen egoerari hidrogel deritza. Egoera horretatik, gelaren disolbatzailea lurruntzean, materialaren azken egoera eta porositatea aldatu egiten dira; horrela, fase likidoaren lurruntze-maila eta prozesuaren arabera, xerogelak edo aerogelak sor daitezke.

Alde batetik, disolbatzaile guztia edo gehiena galdu egin dueneko formari, gel lehorrari, koordinazio-xerogel (KXG) deritza, zeinetan sare solidoa nabarmen uzkuertzen den soilik hasierako bolumenaren %15-50 mantentzen duen porositate gutxiko egitura trinkoa sortuz. Lurrunketa hori gainazal baten gainean gertatzen denean, lurrunketa-prozesuan disolbatzaile kopuru handia galtzen denez, sareko partikulak era trinkoan metatzen dira, film mehe eta homogeenak eratuz. Horri esker, xerogelak bereziki interesgarriak dira karakterizazio tekniketarako (difrakzioa edo espektroskopia, adibidez), lagin batetik bestera egon daitekeen aldakortasuna murrizten delako eta emaitza fidagarriagoak eskaintzen dituztelako. Gainera, egitura trinkoak egonkortasun mekaniko eta kimiko handiagoa dakar, eta horrek erabilgarri egiten ditu gainazaleko aplikazioetan edo sentsoare gisa joka dezakeen gainazala, hau da, lortutako filmak beti egitura berdina du lagin batetik bestera egon daitekeen aldakortasuna murriztuz, eta horrek aplikazio teknologikoetan koherentzia eta errepikagarritasuna bermatzen du.

Beste aldetik, 3D mikroegitura ez hondatzeko, disolbatzailea airez edo molekula gaseosoz ordeztatu daiteke lehorketa prozesu berezien bidez, lehorte superkritikoa besteak beste,[14] eta horrela

porositate handiko koordinazio-aerogela (KAG) lortzen da.[15] Egitura ireki eta masa txikikoak izanik, kanpoko estimuluen (argia, tenperatura edo molekula jakin baten presentzia) aurrean erantzun azkarra eta sentsibilitate handia eskaini dezakete, bereziki baliagarria izan daitekeena sentsore optikoen edo gailu lumineszente adimendunen garapenean. Gainera, egitura tridimentsional egonkorra izateak, materialaren prozesagarritasuna errazten du ez baita beharrezkoa ingurune edo euskarri gehigarriak erabiltzea aplikazio funtzionala garatzeko.

Bi egiturek, modu desberdinean, KG lumineszenteen propietate optikoak eta funtzionalak optimizatzeko bide interesgarriak irekitzen dituzte. 3. irudiak aipatutako material porotsu guzti horiek laburtzen ditu.



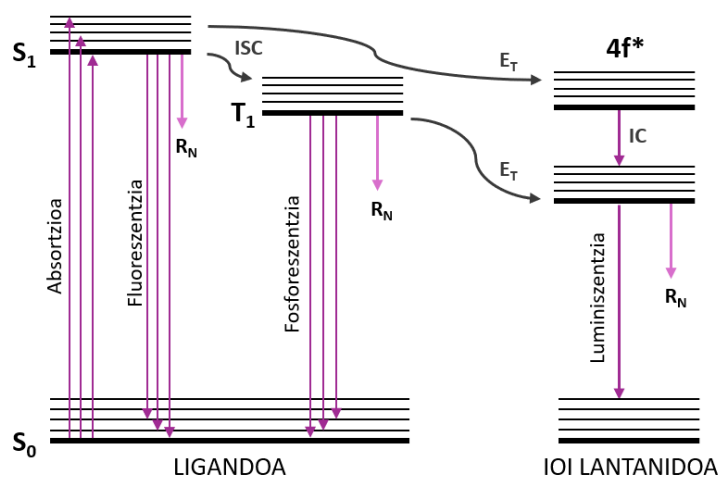
3. irudia. KP, KG, KXG eta KAG materialen sintesi prozesuak (irudi moldatua). [16]

3. LUMINESZENTZIA KOORDINAZIO-KONPOSATUETAN

Lumineszentzia espezie bat elektronikoki kitzikatuta dagoenean argia modu espontaneoan emititzeko gaitasuna da. Fenomeno hori ulertzeko, Jablonski diagrama izeneko eskema erabiltzen da (ikus 4. Irudia). Diagrama horrek azaltzen du nola jokaten duen molekula batek argia absorbatuz bere egitura elektronikoa kitzikatzen denean eta honek jarraitzen duen bidea energia xurgatu eta gero.

Molekula organiko batek (gure kasuan, estekatzailea) argia xurgatzen duenean, energia hori bereganatzen du eta oinarrizko egoera batetik (S_0) egoera kitzikatu batera igarotzen da (S_n). Hori da, nolabait esateko, molekulak “energiar betetzen” deneko unea. Ondoren, energia hori pixkanaka galtzen doa, eta horren ondorioz, molekula jatorrizko egoerara (oinarrizko estatu elektronikora) bueltatzen da. Prozesu horrek bi bide erradiatibo (argi-igorpen bidezkoa) izan ditzake erlaxazio-prozesuan parte hartzen duen energia-egoeren arabera, izan ere, spin-aniztasun desberdina dute. Lehenengoan,

molekulak energia askatzen du berehala, eta fluoreszentzia deritzon argi-igorpena oso bizkorra (nanosegundo gutxi batzuetan gertatzen dena) ematen da. Bigarren bidean, ordea, molekulak triplete egoera (T_1) deituriko egoera energetikora igarotzen da, eta horrek energia askoz motelago askatzea eragiten du. Horrela sortzen da fosforeszentzia, non emisio-prozesua luzeagoa den, mikrosegundoetatik segundo batzuetara bitartekoa.[6]

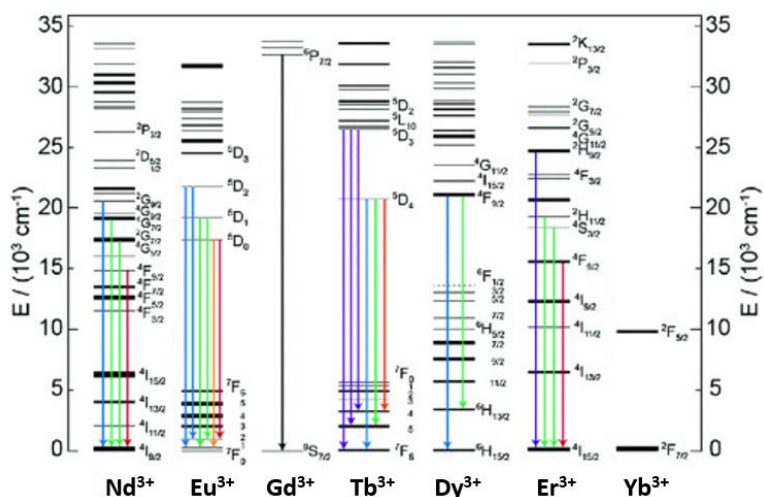


4. Irudia. Jablonski diagrama moldatua non eskematikoki absortzioa, migrazioa, emisioa eta prozesu energetikoak errepresentatzen diren (ISC: sistemen arteko elkargurutzaketa, E_T : energia transferentzia, IC: barne-konbertsioa eta R_N : erlaxazio ez-radiatiboa).

Koordinazio-konposatuetan, lumineszentzia sortzeko mekanismo posible desberdinak daude, baina guztiak oinarri bera dute: estekatzailak energia xurgatu, kitzikatu eta gero argia berriz emititzen du. Prozesu hori estekatzaila-metal karga-transferentziaren (LMCT) bidez gerta daiteke energia estekatzailaren eta metalaren artean transferitzen denean. Konposatu mota hauetan parte hartzen duten ioi metalikoen artean, Ln(III) ioiak (La(III) eta Lu(III) salbu) funtsezko eginkizuna dute lumineszentzian, izan ere, f-f emisioen bidez UV-Vis-IR eremuan argia emititzeko gaitasuna dute. Hala ere, f-f trantsizio horiek Laporte hautaketa-arauen arabera debekatuta daudenez, lantanidoek oso gutxi absorbatzen dute, eta ondorioz, emisio-banda estuak eta intentsitate txikikoak erakusten dituzte. Lantanidoen emisio-banda hauen izaera azaltzeko, hauen energia-mailak hiru elkarreragun nagusiren ondorio direla ulertu behar da. Batetik, elektroien arteko aldarapen elektrostatikoak oinarritzko energia-egoerak ("termino nagusiak") definitzen ditu; bestetik, spin-orbita akoplamenduak egoera horiek J energia-maila desberdinetan banatzen ditu. Gainera, inguruko estekatzailak sortutako eremu kristalinoaren eraginez, J maila horiek mj azpimaila energetikoetan desdoblatzen dira.

Muga hori gainditzeko, "antena-efektu" izenez ezagutzen den mekanismora jotzen da.[17] Efektu hori ere Jablonski diagramaren bidez azaltzen da, lantanido ioi bati eta estekatzaile kromoforo bati aplikatua (ikus 4. Irudia). Kontuan izan behar da lantanidoen 4f orbitalek ez dutela zuzenean parte hartzen konposatuen loturretan eta estekatzailearekiko elkarrekintza nagusiki izaera ionikokoa dela; beraz, bien arteko egoera elektronikoak bereizi daitezke. Prozesu honetan, estekatzaileak energia absorbatzean eta S_0 oinarritzko egoeratik S_1 egoera kitzikatura igarotzen denean; ondoren, molekularen baitan elektroien kokapenaren arabera berrantolaketa ematen da estatu triplete (T_1) bat sortuz, azken pausuan energia T_1 estatutik lantanidoaren 4f egoera kitzikatura transferitzen delarik. Azken egoera horretatik gertatzen dira lantanidoen emisio lumineszente bereizgarriak. Koordinazio-konposatu ezberdinetan emisio-espektroak energia ia berean mantentzen dira, izan ere, estekatzailearen eremuaren eragina txikia da Ln(III) ioien espin-orbita akoplamenduaren ondorioz. Horrela, tulioak (urdin argia), terbioak (berdea), disprobioak (horia-zuria), europioak (gorria) eta samarioak (laranja-gorria) eremu ikuskorrean emititzen dute, eta iterbioak, neodimioak eta erbioak, berriz, infragorri hurbilean.[18,19]

Hala ere, aipatutako lumineszentzia lortzeko, ezinbestekoa da energia-transferentzia prozesua modu eraginkorrean gauzatzea. Estekatzailearen eta lantanidoaren artean transferentzia ez bada oso eraginkorra, estekatzailearen lumineszentzia antzematea posible da, eta, kasu batzuetan, bien emisioa batera ere ikus daiteke. Hori dela eta, egokia da estekatzailearen egoera kitzikatuen energia-mailak lantanidoaren egoera elektronikoekin bat etortzea, energia-transferentzia bultzatzeko eta, horren bidez, koordinazio-konposatuaren lumineszentzia hobetzeko.[20] Hautatutako estekatzailearen eta lantanidoaren arteko elkarrekintza energetiko horrek baldintzatzen du, neurri handi batean, lumineszentzia horren intentsitatea. Izan ere, Ln(III) ioiek, oro har, lumineszentzia erakusten duten arren, ez dute guztiek intentsitate berdinarekin emititzen. Emisioaren intentsitatea baldintzatzen duten faktore nagusiak dira egoera kitzikatu emisoreen populazioaren erraztasuna eta desaktibazio ez-erradiatiboen probabilitatea. Zenbat eta txikiagoa izan egoera igorlearen eta oinarritzko egoerako espin-orbita mailen arteko energia-diferentzia, orduan eta handiagoa da desaktibazio ez-erradiatiboen probabilitatea, adibidez, estekatzailearen bibrazio-mailen bidez.[21] 5. irudian lantanido ioi batzuen energia maila esanguratsuenak agertzen dira.



5. Irudia. Ioi lantanidoen(III) (Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Er eta Yb) estatu elektronikoak eta energiak (irudi moldatua).[22]

4. APLIKAZIOAK: SENTSORE OPTIKOETAN ERABILERA

MOGak, ohiko material kristalinoen alternatiba gisa aurkezten direnak, MOFek aurkezten dituzaketen aniztasun estrukturala eta gel sare tridimentsionalen malgutasuna konbinatzen dituzte. Horrez gain, egituraren eta propietateen arteko harreman estua erakusten dutenez, gelak osatzen dituzten osagai metaliko edo organikoaren ingurune kimikoan egindako aldaketa txikiak lumineszentzia-propietateetan aldaketa esanguratsuak sor ditzakete, sentsore moduan jokatzeko duten material bigun eta moldagarri bihurtuz.[23]

Era berean, aurretik azaldu den bezala, KAGk sare porotsua mantentzen dute egitura tridimentsionala kolapsatu gabe. Horren ondorioz, egonkortasun fisiko-kimiko handia eta azalera espezifiko zabala aurkezten dute, tamaina bakoitzera hobe egokitzen den, difusioa eta analitoaren sarbidea erraztuz. Beste aldetik, KXGk ere interes berezia dute aurretik aipatutako film homogeneoa eskaintzen dutelako. Horri esker, errazago manipula daitezke eta egokiak dira materialaren karakterizazio-kimikoa egiteko, aerogelaren osagai berdina baitituzte.

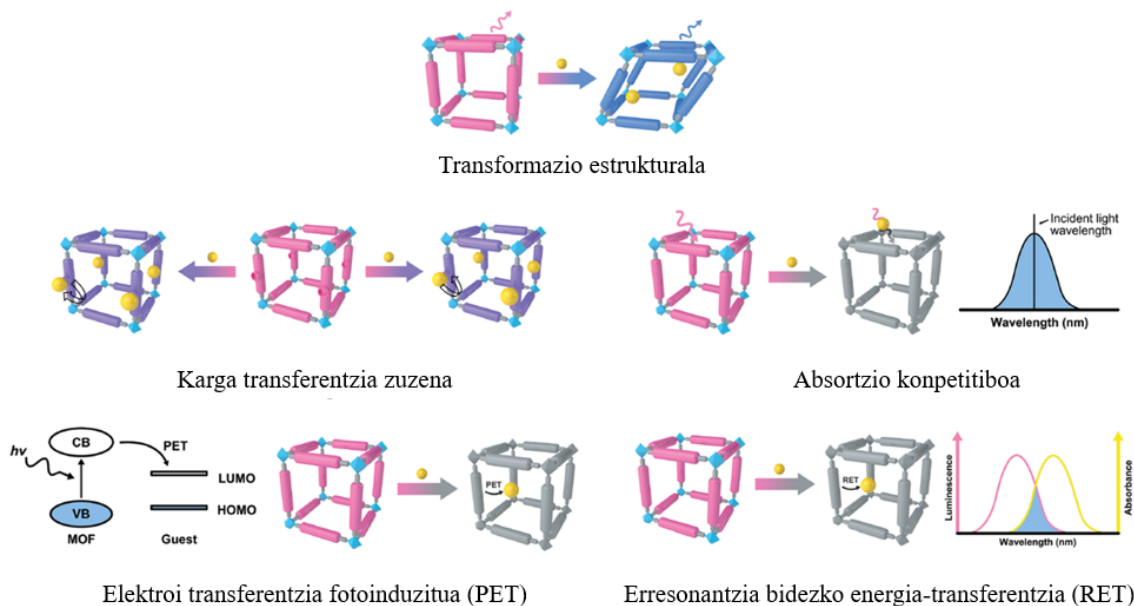
Beraz, MOGetatik eratorritako material solido hauek moldakortasun handia eskaintzen dute sentsore lumineszenteen arloan, izan ere, euren propietate optikoak eta egiturazkoak diseinuaren bidez doitzeko ahalbidetzen dute, detekzio-sistema eraginkorragoen garapena sustatuz. Halaber, molekula gehiago txertatzeko gaitasunak sentikortasun eta erantzun-abiadura handiagoa ekar dezake, baita materiala forma zehatz batean hazteko aukera ere, gelifikazio-etapan materialaren moldagarritasun

handiari esker, prozesamendu-urrats gehigarriak gabe. Horrek MOGak molekula interesgarrien, hala nola kutsatzaile emergenteen, detekzioarako hautagai bikain bihurtzen ditu.

4.1. Detekzio-mekanismoak

Sentsore lumineszenteak detekzio-prozesu ezberdinen bidez funtzionatzen dute, baina, guztiak emisioaren intentsitatea edo kolorea analitoaren presentziarekin aldatzean oinarritzen dira. Detekzio-mekanismoei dagokienez, ohikoena honako hauek dira (ikus 6. Irudia):

- i. Transformazio estrukturala edo egitura-erlidaketa, non analitoaren eta sarearen arteko interakzioak gelaren antolaketa alda dezakeen, haren lumineszentsian eraginez.
- ii. Karga transferentzia zuzena, non analitoaren eta MOGaren emisio-zentroaren artean akoplamendu elektroniko bat gertatzen den.
- iii. Elektroi-transferentzia fotoinduzitua (PET), non gelaren eta analitoaren orbitalen artean bateragarritasuna dagoen, eta horrek emisioaren pizte edo itzaltze-prozesuak eragiten dituen.
- iv. Erresonantzia bidezko energia-transferentzia (RET), barne-iragazketa-efektua bezala ezagutzen dena, non analitoak MOGaren kitzikapen- edo emisio-erradiazioa partzialki edo erabat xurgatzen duen, behatutako seinalean aldaketak sortuz.

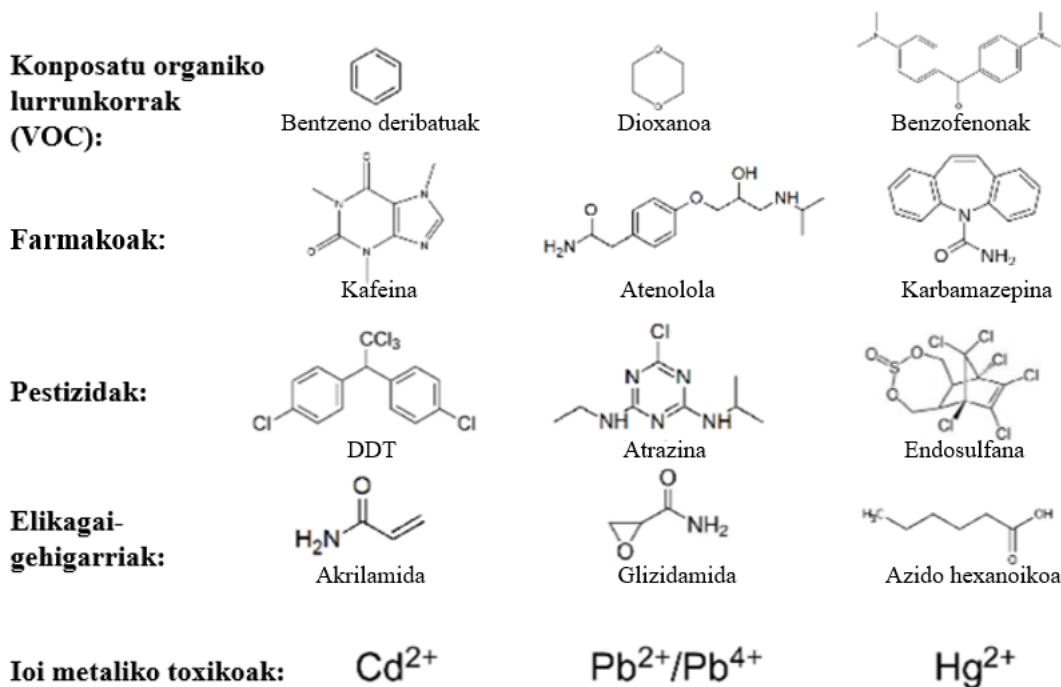


6. Irudia. Detekzio-mekanismo ohikoena erakusten dituzten diagrama eskematikoak (irudi moldatua).[24]

Azaldutako materialetan ohikoenak PET prozesuak eta barne-iragazketa fenomenoak izaten dira, eta horrek emisio-bandetan aldaketak eragiten dituelarik: i) banda baten intentsitatearen jaitsiera edo igoera, kutsatzaile-molekulak sortutako *quenching*-aren ondorioz, edo ii) banden desplazamendua MOG-analito interakzioen ondorioz, edo baita banda berrien sorrera ere, kolore-aldaketa bat eraginez.[25]

4.2. Aplikazio adibideak: ioi metalikoen, gasen, konposatu organiko lurrunkorren edo biomolekulen detekzioa.

Garapen teknologikoak, bizi-kalitatea hobetzeko bilaketan, kutsatzaile berri ezezagunak ekarri ditu, gaur egungo detekzio-prozeduren bidez hautematen ez direnak eta, ondorioz, ingurumenean zabalduz. Konposatu hauei kutsatzaile emergente deritzo, prozesu industrialetatik eratorritakoak (ioi metalikoak, konposatu organiko lurrunkorrek (VOC)), elikagai-industriakoak, produktu farmazeutikoak edota higiene-produktuenak ere izan daitezke (ikus 7. Irudia).[26]



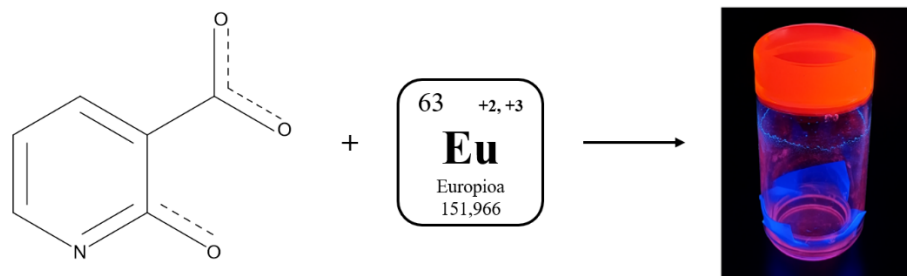
7. Irudia. Kutsatzaile emergente batzuen adibideak haien naturaren arabeko sailkapenean.

Aipatutako arazoari aurre egiteko, kutsatzaile hauekiko sensibilitate lumineszente altua erakusten duten material berrien garapena beharrezkoa da. Aurretik azaldutako KAG-k MOF konbentzional batek baino poro handiagoak erakusten dituztenez, tamaina handiagoko molekulak edo analito-familia batzuk detektatzea errazten dute, hala nola pestizida konplexu batzuk, diametroan

nanometro batzuetako hidrokarburo aromatiko polizikliko handiak, koloratzaile organikoak edo masa molekular handiko antibiotikoak.[23]

5. EUROPIO(III) IOIAN ETA 2-OXONIKOTINATO ESTEKATZAILEAN OINARRITUTAKO GEL LUMINESZENTEA

Gel metal-organiko lumineszente baten adibide garbi bat garatu da ikerketa-taldean 2-hidroksinikotinato estekatzaile eta europio ioiez osatua.[27] Hidrogel hau sintetizatzen, europio(III) nitratoa aipatutako estekatzailearekin nahasten da giro-tenperaturan 1:4 proportzian. Ondoren, disoluzioa basikotzen da pH \approx 10 arte NaOH-aren disoluzio bat gehituz, eta ordu pare bat igaro ondoren hidrogel gardena lortzen da (ikus 8. Irudia). Hidrogel hau koordinazio-gel modura definitu da seguraski ordenik gabeko sare porotsu batez osatuta dagoelako.

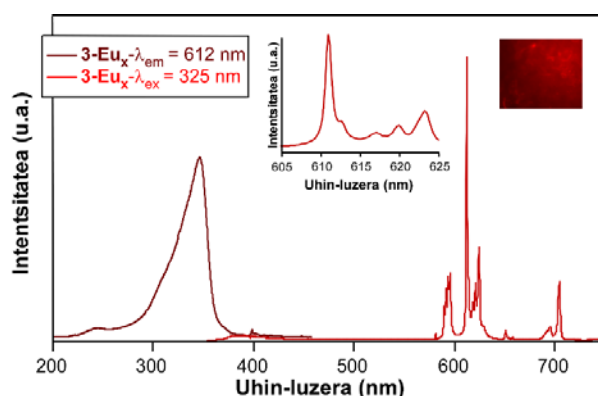


8. Irudia. Europioan oinarritutako hidrogelaren argazkia UV argipean ($\lambda = 365$ nm).

Horrez gain, hidrogel honek sintesian zehar erreaktionatu gabeko errektibo-hondarrak kentzeko, sakonki garbitzen dira proportzio aldakorreko disoluzio akuoso-etanolikoetan denbora batez murgilduz. Izan ere, disolbatzaile batetik bestera (uretik etanolera, kasu honetan) pausu bakarrean pasatzeak shock osmotikoa edo gainazal-tentsioaren bat-bateko aldaketa eragin dezake, sare metal-organikoa kolapsatuz. Horrez gain, etanola erabiltzen da, alde batetik, urak baino gainazal-tentsio txikiagoa duelako, eta bestetik, CO₂ superkritikoarekin nahaskorra delako; aerogela lortzeko erabiltzen dena ondoren azalduko den bezala. Zehazki, garbiketa-prozesua disolbatzailearen osaera eta proportzioa pixkanaka aldatuz egiten da: hiru garbiketa H₂O-rekin, beste hiru garbiketa H₂O:EtOH nahastearekin eta, azkenik, beste hiru garbiketa EtOH puruarekin; disolbatzaile trukearen etapa bakoitza ordu pare batez luzatzen direlarik. Horrela, poroen barruan harrapatuta geratu diren ezpurutasunak (errektibo-molekula askeak) modu eraginkorragoan disolbatu eta ezabatu daitezke. Disolbatzaileen trukaketa errazteko, plastikozko tutuak erabiltzen dira; tutuek gainazal osoan uniformeki banatutako zulo txikiak dituzte, disolbatzailea modu eraginkorrean zati txiki-txikietan banatzen dutelarik.

Ondoren, xerogelak lortzeko, hidrogel garbia giro-tenperaturan lehortzen uzten da gau batez, porositate gabeko film itxurako egitura garden trinkoa lortuz. Bestetik, aerogelak lortzeko, hidrogela baldintza superkritikoetan dagoen CO₂-an barneratzen da, sintesiko disolbatzailea CO₂-arekin trukatu izateko. Kasu honetan, nahiz eta lan honetan soilik xerogelaren propietate lumineszenteen azterketa aurkeztuko den, aerogelaren karakterizazio zehatzak ere interes handia du material porotsuaren propietateak direla eta. Halaber, etorkizuneko lan-lerro gisa, interesgarria litzateke hidrogel hauek lumineszentzia erakusten duten beste lantanido batzuekin ere aztertzea, efektu optiko osagarriak eta aplikazio zabalagoak aztertzeke.

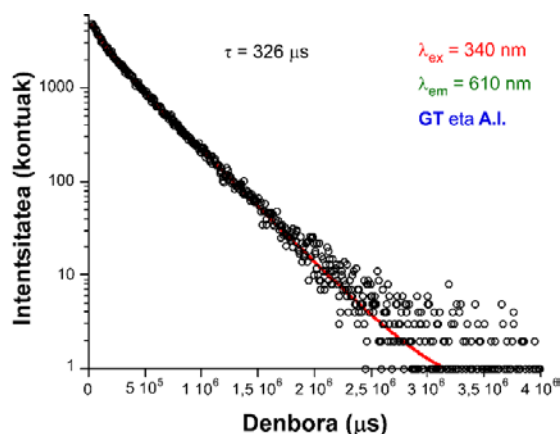
Xerogelaren kasuan, xerogel itxurako materiala izanik ez da formula kimiko teoriko zehatzik lortu. Hala ere, analisi termograbitriko baten bidez proposatutako [Eu(2onic)(OH)₂(H₂O)₁₀(EtOH)] formula (formula garatua EuC₈H₃₄NO₁₆ izanik) XPS datuekin bat dator. [27] Bestetik, material honen propietate lumineszentei dagokionez, konposatuak kolore gorri intentsoa emititzen du (ikus 10. Irudia mikro-PL argazkia), aukeratutako estekatzaila Eu(III) ioiarekin sentzibilitate ona duela berretsiz. Horrez gain, materialaren fluoreszentzia espektroa neurtu da (ikus 9. Irudia).



9. Irudia. Emisio- eta kitzikapen-espektroa europiozko KXG-rentzat giro-tenperaturan eta atmosfera irekian neurtua. Argazkia konposatuaren mikro-PL irudia da UV argipean aterata (λ_{ex} = 365 nm).

Uhin-luzera altuetan emisio-espektroa ageri da, zeinetan Eu(III)-aren f-f trantsizioek sortutako bandak azaltzen diren, horien artetik 612 nm-takoa intentsoena delarik (banda hipersentikorra). Banda honen forma asimetrikoa Eu(III) zentro desberdinak daudenaren seinale da, egitura anarkiko baten aurrean gaudela islatuz. Bestetik, emisioa banda hipersentikorrean finkatuz kitzikapen-espektroa neurtu da. Kitzikapen-espektroa uhin-luzera baxueneko eremuan azaltzen da, non 343 nm inguruan banda zabal bat erakusten duen, estekatzailan zentratutako (LC) kitzikapenari dagokiona, hau da, materialak argia gehien xurgatzen duen uhin-luzera.

Beste alde batetik, igorpen fosforeszentearen indargabetze-kurba neurtu da denbora-bizitza balioa lortzeko (ikus 10. Irudia). Neurketa hau estekatzailean oinarritutako kitzikapenean ($\lambda_{ex} = 343$ nm) egin da. Lortutako balorea ondorengoa izan da: 326 μ s. Bukatzeko, aipatu beharra dago konposatu honen etekin kuantikoa baxua dela ($\Phi = \% 11$).



10. Irudia. Indargabetze-kurba europio eta 2-hidroxinikotinatozko xerogelarentzat giro-tenperaturan (GT) eta atmosfera irekian (A.I.).

Datu hauen arabera, xerogelaren efektibotasun lumineszentea ez da oso altua bibliografian plazaratuta dauden beste hainbat koordinazio-polimero lumineszenteekin alderatuz.[6] Hala ere, azpimarratu beharra dago jarduera lumineszentea oso interesgarria izan daitekeela materialaren izaera kontuan hartuta. Hortaz, bere aerogel forman horrelako propietateak mantentzeko aukera izanez gero, bere natura porotsuarekin konbinatuz funtzionaltasun itzela aurkeztu dezakeela auresan daiteke, sensore lumineszenteen alorrean aplikazio praktikoetarako hainbat abantaila eskainiz, besteak beste materiala bere horretan erabil ahal izateko aukera zabalagoa, material kristalinoen prozesaketan (hibridoak sortzeko) eman beharreko urrats gehigarriak saihestuz.

6. ONDORIOAK

Koordinazio-polimero lumineszenteen arloan egin diren aurrerapenak direla eta, egitura zurrune materialak garatzen badira ere, gero eta interes handiagoa piztu dute egitura malguagoak dituzten konposatuek; metal-organiko sare tradizionaletatik (MOF) abiatuta, gel metal-organiko malguagotara (MOG).

MOG lumineszenteen izaera berezia sensore optiko moduan erabiltzeko aukera ematen du, izan ere, egituraren aldaketek zuzenean eragina izan dezakete haien lumineszentzia-propietateetan. Hau da, ingurunean gertatzen diren aldaketak antzeman ditzake haien kolore edo argi-igorpenaren

intentsitatearen arabera. Gainera, material hauek erakusten duten abantaila nagusia prozesagarritasun errazagoa dutela da MOF-ekin konparatuta, sistema optikoetan errazago integratzea ahalbidetzen duena. Horregatik, material hauek sentzore optiko adimenduak garatzeko potentziala dute, adibidez kutsatzaile emergenteak detektatzeko edo ingurumenaren kalitatea monitorizatzeko. Horrek erakusten du, nahiz eta material hauek oraindik garapen-fasean egon, etorkizun interesgarria dutela material adimendunen eta teknologia berrien esparruan.

ESKER ONAK

Artikulu hau Eusko Jaurlaritzatik jasotako talde-kontsolidatuen finantzazioari (IT1755-22) esker egin da. Bestetik, egileek, SGIkerren (UPV/EHU/ FEDER, EU) laguntza teknikoa eta giza babesa eskertzen dituzte.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] DARIO BRAGA, FABRIZIA GREPIONI, A. G. O. 1999. <<Crystal Engineering: From Molecules and Crystals to Materials>>. *Crystal Engineering: From Molecules and Crystals to Materials*, **538**, 421–441.
- [2] JIAO, L., SEOW, J. Y. R., SKINNER, W. S., WANG, Z. U., JIANG, H. L. 2019. <<Metal–organic frameworks: Structures and functional applications>>. *Materials Today*, **27**, 43–68.
- [3] BATTEN, S. R., CHAMPNESS, N. R., CHEN, X.-M., GARCIA-MARTINEZ, J., KITAGAWA, S., ÖHRSTRÖM, L., O'KEEFFE, M., SUH, M. P., REEDIJK, J. 2013. <<Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)>>. *Pure and Applied Chemistry*, **85**, 1715–1724.
- [4] KUPPLER, R. J., TIMMONS, D. J., FANG, Q. R., LI, J. R., MAKAL, T. A., YOUNG, M. D., YUAN, D., ZHAO, D., ZHUANG, W., ZHOU, H. C. 2009. <<Potential applications of metal-organic frameworks>>. *Coordination Chemistry Reviews*, **253**, 3042–3066.
- [5] ZHAO, Y., ZENG, H., ZHU, X. W., LU, W., LI, D. 2021. <<Metal–organic frameworks as photoluminescent biosensing platforms: mechanisms and applications>>. *Chemical Society Reviews*, **50**, 4484–4513.
- [6] BINNEMANS, K. 2009. <<Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials>>. *Chemical Reviews*, **109**, 4283–4374.
- [7] MEHER, N., BARMAN, D., PARUI, R., IYER, P. K. 2022. <<Recent development of the fluorescence-based detection of volatile organic compounds: a mechanistic overview>>. *Journal of Materials Chemistry C*, **10**, 10224–10254.
- [8] WYCHOWANIEC, J. K., SAINI, H., SCHEIBE, B., DUBAL, D. P., SCHNEEMANN, A., JAYARAMULU, K. 2022. <<Hierarchical porous metal-organic gels and derived materials: from fundamentals to potential applications>>. *Chemical Society Reviews*, **51**, 9068–9126.
- [9] ALEMÁN, J., CHADWICK, A. V., HE, J., HESS, M., HORIE, K., JONES, R. G., KRATOCHVÍL, P., MEISEL, I., MITA, I., MOAD, G., PENCZEK, S., STEPTO, R. F. T. 2007. <<Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007)>>. *Pure and Applied Chemistry*, **79**, 1801–1829.
- [10] WANG, Y., GUO, R., HOU, X., LEI, M., ZHOU, Q., XU, Z. 2019. <<Highly Sensitive and Selective Fluorescent Probe for Detection of Fe³⁺ Based on Rhodamine Fluorophore>>. *Journal of Fluorescence* 2019 29:3, **29**, 645–652.

- [11] VERMA, P., BANNON, M. S., KUENEN, M. K., RAJ, S., DHAKAL, A., STONE, K., NICHOLS, A. W., MACHAN, C. W., COLÓN, Y. J., LETTERI, R. A., GIRI, G. 2024. <<Expanding the Design Space of Polymer–Metal Organic Framework (MOF) Gels by Understanding Polymer–MOF Interactions>>. *Chemistry of Materials*, **36**, 9356–9369.
- [12] BURKE, D. W., YAMASHITA, M., WANG, Z., KUZUMOTO, M., URAYAMA, K., SAITO, K., FURUKAWA, S. 2025. <<Mechanically tunable porous gels constructed via the dual coordination/covalent polymerization of coumarin-functionalized rhodium–organic cuboctahedra>>. *Chemical Science*, **16**, 8509–8522.
- [13] XIA, W., QIU, B., XIA, D., ZOU, R. 2013. <<Facile preparation of hierarchically porous carbons from metal-organic gels and their application in energy storage>>. *Scientific Reports 2013 3:1*, **3**, 1935.
- [14] GUO, T., MASHHADIMOSLEM, H., CHOOPANI, L., SALEHI, M. M., MALEKI, A., ELKAMEL, A., YU, A., ZHANG, Q., SONG, J., JIN, Y., ROJAS, O. J. 2024. <<Recent Progress in MOF-Aerogel Fabrication and Applications>>. *Small*, **20**, 2402942.
- [15] CIRUELA, A., REALIZADO, Z. 2024. <<TRABAJO FINAL DE MÁSTER Preparación y modificación post- sintética de aerogeles metal-orgánicos para su aplicación en fotocatalisis>>.
- [16] LI, L., XIANG, S., CAO, S., ZHANG, J., OUYANG, G., CHEN, L., SU, C. Y. 2013. <<A synthetic route to ultralight hierarchically micro/mesoporous Al(III)-carboxylate metal-organic aerogels>>. *Nature Communications*, **4**, 1774.
- [17] BÜNZLI, J. C. G. 2015. <<On the design of highly luminescent lanthanide complexes>>. *Coordination Chemistry Reviews*, **293–294**, 19–47.
- [18] BÜNZLI, J. C. G. 2010. <<Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging>>. *Chemical Reviews*, **110**, 2729–2755.
- [19] ANDRES, J., CHAUVIN, A. S. 2020. <<Colorimetry of Luminescent Lanthanide Complexes>>. *Molecules*, **25(17)**, 4022.
- [20] GAMONAL RUIZ-CRESPO, A. 2015. <<Síntesis de sistemas poliazaheterocíclicos y sus complejos luminescentes de lantanidos en marcaje de oligonucleótidos, como sondas luminescentes y para la preparación de materiales metalo orgánicos (MOFs).>>. [Doktoretesia, Madrilgo Unibertsitate Autonomoa (UAM)].
- [21] BEEBY, A., CLARKSON, I. M., DICKINS, R. S., FAULKNER, S., PARKER, D., ROYLE, L., DE SOUSA, A. S., WILLIAMS, J. A. G., WOODS, M. 1999. <<Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states>>. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, **2**, 493–504.
- [22] AHMAD, M. Z., AHMAD, S. H., CHEN, R. S., ISMAIL, A. F., HAZAN, R., BAHARUDDIN, N. A. 2022. <<Review on recent advancement in cathode material for lower and intermediate temperature solid oxide fuel cells application>>. *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 1103–1120.
- [23] HOU, J., SAPNIK, A. F., BENNETT, T. D. 2020. <<Metal–organic framework gels and monoliths>>. *Chemical Science*, **11**, 310–323.
- [24] ZHAO, Y., ZENG, H., ZHU, X. W., LU, W., LI, D. 2021. <<Metal–organic frameworks as photoluminescent biosensing platforms: mechanisms and applications>>. *Chemical Society Reviews*, **50**, 4484–4513.
- [25] CHEN, L., LIU, D., PENG, J., DU, Q., HE, H. 2020. <<Ratiometric fluorescence sensing of metal-organic frameworks: Tactics and perspectives>>. *Coordination Chemistry Reviews*, **404**, 213113.
- [26] GEISSEN, V., MOL, H., KLUMPP, E., UMLAUF, G., NADAL, M., VAN DER PLOEG, M., VAN DE ZEE, S. E. A. T. M., RITSEMA, C. J. 2015. <<Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management>>. *International Soil and Water Conservation Research*, **3**, 57–65.

- [27] TERCEÑO-CARRILLO MAIALEN. 2025. <<Lantanido(III) Ioietan Eta 2-Oxonikotinato Estekatzailean Oinarritutako-Polimero Eta Gel Lumineszenteak>>. [Gradu Amaierako Lana, Euskal Herriko Unibertsitatea (EHU)].