

---

## Inmovilización de nanopartículas de plata en la red metal-orgánica UiO-66 y ensayo de su actividad contra contaminantes ambientales microbiológicos

Lozano, Luis A.<sup>1\*</sup> Chiericatti, C.<sup>2</sup> Zamaro, Juan M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Fisicoquímica, Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE-CONICET), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, (3000) Santa Fe, Argentina.

<sup>2</sup>Cátedra de Microbiología, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829 (3000) Santa Fe, Argentina

\*E-mail: llozano@fiq.unl.edu.ar.

**Palabras Claves:** UiO-66, Ag, Citrato, *P. roqueforti*, Antifúngico

---

### Resumen

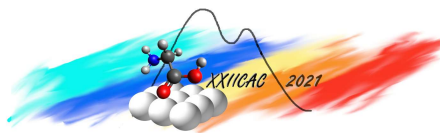
En este trabajo se estudia la inmovilización de nanopartículas de plata en la red UiO-66, utilizando un método de impregnación basado en un dispersante de citrato de sodio y un precursor de nitrato de plata para obtener un material antifúngico. Mediante caracterizaciones por XRD, FTIR, TGA y TEM se analizó la síntesis de UiO-66 y el efecto de las proporciones de dispersante y precursor en el tipo, tamaño y dispersión de las especies de plata depositadas en el MOF. Se determinó un tratamiento de activación de estos cristales de UiO-66 con altas cargas de Ag (10% p/p) para obtener el nanomaterial Ag//UiO-66. Luego, los sólidos se ensayaron en un test de actividad antifúngica y en general todos exhibieron un buen desempeño en la inhibición del crecimiento de *P. roqueforti*. Sin embargo, se encontró el mejor desempeño para el sólido sintetizado con una relación AgNO<sub>3</sub>/Citrato de 0,75 que logró reducir en 5 Log el desarrollo de las colonias, debido a la mejor dispersión, menor tamaño de partículas de Ag<sub>2</sub>O presente en el MOF. El estudio realizado aporta información sobre un nuevo material basado en especies de plata dispersas en UiO-66 que presentan una elevada actividad antifúngica.

---

### Abstract

In this work, the immobilization of silver nanoparticles in the metal-organic framework UiO-66 is studied, using an impregnation method based on a sodium citrate dispersant and a silver nitrate precursor to obtain an antifungal material. Through characterizations by XRD, FTIR, TGA and TEM, the synthesis of UiO-66 and the effect of the proportions of dispersant and precursor on the type, size and dispersion of the silver species deposited in the MOF were analyzed. An activation treatment of these UiO-66 crystals with high Ag loads (10% w/w) was determined to obtain the nanomaterial Ag/UiO-66. Then, the solids were tested in the antifungal activity and in general all exhibited a good performance in inhibiting the growth of *P. roqueforti*. However, the best performance was found for the solid synthesized with an AgNO<sub>3</sub>/Citrate ratio of 0.75 that allowed to reduce the development of the colonies by 5 Log, due to the better dispersion and smaller size of Ag<sub>2</sub>O species present in the MOF. The study carried out provides information on a new material based on silver species dispersed in UiO-66 that have a high antifungal activity.

---



## Introducción

Es creciente la problemática de contaminación por mohos en la industria alimenticia ya sea en aire del medioambiente como también en las superficies de procesamiento, siendo muchos de éstos microorganismos patógenos para la salud humana [1]. Por tanto, es actualmente un tema de activa investigación el desarrollo de procesos de control de este tipo de contaminación y una de las alternativas es el empleo de materiales conteniendo metales de transición. Entre dichos metales, la plata se ha reconocido como uno de los más efectivos [2], pero existen problemáticas para su vehiculización ya que las nanopartículas de plata libres pierden efectividad, por lo que se ha propuesto su dispersión en matrices inorgánicas. La irrupción de las redes metal-orgánicas (MOFs) en los últimos años como nuevos materiales microporosos, ha despertado un gran interés en diversos campos aplicados y muy recientemente en el de control microbiológico. En particular, el MOF UiO-66 es una red formada por clústers de circonio ligados por moléculas de bencenodicarboxilato (BDC) en una estructura cristalina con poros de 8 Å y 11 Å. Cuenta con buena estabilidad térmica, química y mecánica, habiéndose utilizado en diversas aplicaciones entre ellas de control de contaminación medioambiental por productos químicos [3]. Por otra parte, uno de los microorganismos más ampliamente diseminado como contaminante es *P. roqueforti*, un moho modelo, que es habitual en procesos de la industria alimenticia. Los mohos son microorganismos ubicuos en el ambiente y se han identificados en numerosos reservorios, resaltando que sus esporas fúngicas están adaptadas para la fácil diseminación. Por otra parte, se ha observado que especies de plata incorporada en matrices microporosas o composites son muy eficaces contra este tipo de mohos, llegando a inhibir totalmente su crecimiento [4]. Dado que la red UiO-66 ha demostrado capacidad de incorporar altas cargas metálicas en forma muy dispersa, sin cambiar la conectividad e integridad estructural del MOF [3], surge la propuesta aquí presentada. El objetivo de este trabajo es estudiar la inmovilización de especies plata, con un buen grado de dispersión, en la red UiO-66 de tal forma de generar un nanomaterial eficaz para el control de la contaminación fúngica. Se analiza la metodología de dispersión de especies de plata en el MOF, efectuando la caracterización fisicoquímica de los materiales obtenidos y luego se evalúa su comportamiento frente a la inhibición del desarrollo de *P. roqueforti*.

## Experimental

### *Reactivos*

Para la síntesis de UiO-66 se utilizó ácido bencendicarboxílico (BDC, Aldrich, 98%),  $ZrCl_4$  (Aldrich, 98%) y acetona (Cicarelli, 99,5%). Como precursor de plata se empleó  $AgNO_3$  (Andes laboratorio, 99%) y como aditivo se utilizó  $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$  (Cicarelli, 99%). Para la actividad antifúngica se empleó una cepa de *P. roqueforti* conservada en el cepario de la FIQ-UNL y un caldo de extracto de malta (Biokar 2.0%), peptona (Merk 0,1%), glucosa (Cicarelli, 2%), agar bacteriológico (Biokar) y agua destilada.

### *Síntesis de UiO-66*

La preparación del MOF se siguió un protocolo reportado por los autores [3]. Brevemente, se preparó 70 ml de una mezcla con relación molar BDC: $ZrCl_4$ :acetona:1:1:1622 homogenizada por 35 min a temperatura ambiente. Luego, la solución se colocó en una autoclave y se trató en un equipo microondas marca Milestone flexiWAVE por 6 h a 80 °C bajo agitación. Tras esto, se recuperaron los sólidos, se lavaron dos veces con etanol y se secaron en estufa (80 °C) hasta su posterior funcionalización.

### *Incorporación de plata en UiO-66*

La incorporación de plata se efectuó mediante impregnación húmeda, empleando citrato de sodio como aditivo acomplejante. Se adicionó una carga nominal de metal como para en caso de retener toda la plata incorporada, se obtenga un 10 % p/p referido a la masa total del material. El procedimiento consistió en preparar una mezcla  $AgNO_3$ -dispersante y colocarla por 1h en baño ultrasónico, para luego adicionar el UiO-66 sintetizado (evacuado a 120 °C por 15 h) y dejar en contacto por 2 h a temperatura

ambiente. Posteriormente, el sólido se recuperó por filtración, se lavó con agua y se secó a 120 °C toda la noche. Se efectuaron variaciones empleando diferentes proporciones molares de  $\text{AgNO}_3$ /dispersante (2,5; 1; 0,75; 0,62; 0,5; 0,05 y 0). Las muestras se denominaron indicando el metal (Ag), luego el soporte UiO-66 (denominado U) y entre paréntesis la relación molar precursor/complejo utilizada.

#### Caracterizaciones fisicoquímicas

Los materiales se analizaron por difracción de rayos X (XRD) en un equipo Empyrean PANalytical ( $2^\circ \text{ min}^{-1}$ ;  $\text{Cu K}\alpha \lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ; 40 kV, 45 mA). Se tomaron espectros de infrarrojo (FTIR) de sólidos diluidos en KBr con un equipo Shimadzu Prestige-21 ( $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ ; 40 scans; res.  $2 \text{ cm}^{-1}$ ). Se determinó el contenido de Ag por fluorescencia de rayos X (FRX) con espectrómetro Shimadzu modelo EDX-720. Se efectuaron análisis termogravimétricos (TGA) en un equipo Hi-Res TGA Q500 marca TA Instruments (30 a 800 °C,  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ,  $\text{N}_2$ ) detectando los gases eluidos con espectrómetro de acoplado TA Instruments Discovery. Se adquirieron imágenes por microscopía electrónica de transmisión (TEM) con un microscopio con emisión de campo JEOL 2100 Plus.

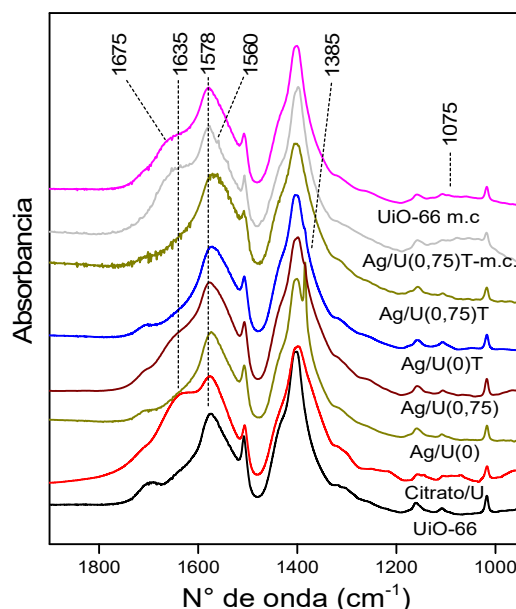
#### Ensayos de actividad antifúngica

Los ensayos se realizaron suspendiendo 100 mg del material en 100 ml de caldo de extracto de malta (CEM). Las suspensiones se distribuyeron en tubos con siembra de inóculos fúngicos, que se incubaron en condiciones de baja tensión de oxígeno a 28 °C y se evaluó la acción del material entre 0 a 72 h. En todos los casos se efectuaron ensayos de control, sin la adición de material activo. Luego, para efectuar el recuento de las unidades formadoras de colonias (UFC), se empleó el método de diluciones seriadas con siembra en profundidad en agar extracto de malta (AEM), en placas que se incubaron por 5 días. Finalmente, se hizo el recuento de las UFC por triplicado.

## Resultados y discusión

#### Análisis de las especies de plata y estructura de Ag-UiO-66

En primera instancia se comprobó la síntesis de UiO-66 con el protocolo utilizado, detectándose todas las señales XRD indexadas para este MOF [3]. Se calculó la cristalinidad de los sólidos obtenidos con las diferentes proporciones precursor/dispersante (Tabla 1) y se analizaron las especies de plata incorporadas en la red. Se observó que al no usar dispersante, Ag/U(0), el patrón XRD se mantuvo intacto observándose intensas señales de  $\text{Ag}_2\text{O}$  (ICDD 00-012-0793). Por otra parte, en los sólidos obtenidos con agregado de citrato se observó una disminución del tamaño de la cristalita de las especies de plata (Tabla 1). Conforme disminuyó la relación  $\text{AgNO}_3$ /citrato la intensidad de los picos de  $\text{Ag}_2\text{O}$  disminuyeron al igual que el tamaño de cristalita (Tabla 1). Además, se observó una disminución de la cristalinidad relativa del MOF y al emplear relaciones menores a 1 este parámetro bajó notoriamente como también la masa de sólido recuperada (Tabla 1). Esto se explica porque al utilizar altas proporciones de citrato de sodio, aumenta el pH de la solución ( $\text{pH} > 7,6$ ) y desestabiliza la estructura de UiO-66 [5]. Se pudo observar que existe un óptimo en la relación precursor/dispersante de 0,75, que brinda cristalitas pequeñas de  $\text{Ag}_2\text{O}$  y buena cantidad de material. Los sólidos se analizaron por FTIR (Fig. 1), observándose



**Figura 1:** FTIR. Muestras con diferentes proporciones de precursor/dispersante en UiO-66. Se incluyen también espectro de muestras tratada térmicamente (T), en contacto con medio de cultivo (m.c.) y conteniendo sólo citrato.

los modos vibracionales típicos de UiO-66, que en general preservó su arquitectura de enlace [3]. No obstante, al incrementar la dosis de citrato se observó un ensanchamiento de la señal a  $1578\text{ cm}^{-1}$  del grupo carboxilato, asociado a la pérdida de cristalinidad por efecto del pH sobre el MOF [6]. También, se observó nitrato libre ( $1385\text{ cm}^{-1}$ ) y especies citrato (hombro a  $1635\text{ cm}^{-1}$ ). Los espectros indican la necesidad de realizar un tratamiento térmico para eliminar ambos compuestos, escogiéndose un método térmico en flujo de inerte. Previo a esto, se analizó la estabilidad térmica de los materiales por TGA.

**Tabla 1:** Caracterización de los materiales frescos, luego de la impregnación

Muestra	Crist. (%) <sup>a</sup>	Intensidad XRD (u.a.) $\text{Ag}_2\text{O}^b$	Tc (nm) $\text{Ag}_2\text{O}^c$	Masa (%) <sup>d</sup>	pH solución
Ag/U(2,5)	88	1541	41,2	95,5	7,15
Ag/U(1)	68	1370	41,2	95,0	7,56
Ag/U(0,75)	45	1346	30,0	83,2	7,75
Ag/U(0,62)	56	1344	37,2	83,4	7,78
Ag/U(0,5)	47	1108	36,2	62,2	7,86
Ag/U(0,05)	46	1577	38,8	50,0	7,91
Ag/U(0)	84	2162	55,2	95,3	5,10

<sup>a</sup> Cristalinidad relativa, considerando la suma del área integrada de las principales señales XRD (planos (111), (200) y (600)). Se tomó 100 % de cristalinidad para el sólido UiO-66 sin plata ni citrato.

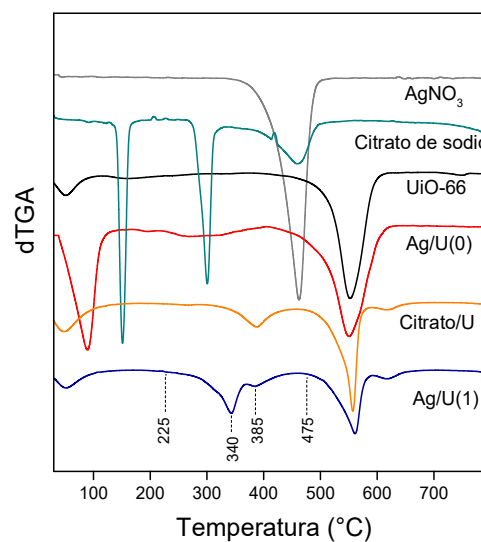
<sup>b</sup> Suma de la intensidad de las principales señales XRD de  $\text{Ag}_2\text{O}$  ( $27,9^\circ$ ;  $32,3^\circ$ ; y  $46,2^\circ$ ).

<sup>c</sup> Tamaño de cristalita calculada con la ecuación de Scherrer. Se corrigió con un patrón de silicio y se reporta el promedio con los valores calculados para cada señal principal de  $\text{Ag}_2\text{O}$  ( $27,9^\circ$ ;  $32,3^\circ$ ; y  $46,2^\circ$ ).

<sup>d</sup> Porcentaje de sólido recuperado después de la impregnación (respecto a la masa inicial de MOF).

#### Estabilidad térmica (TGA-masas) en atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ )

Se analizó la incorporación del precursor de plata y dispersante en UiO-66, cada uno por separado y luego con los sólidos obtenidos con precursor/dispersante (Fig. 2). Los cristales de UiO-66 presentaron un perfil TGA característico [3], con una estabilidad térmica hasta  $475\text{ }^\circ\text{C}$ . Por otro lado, al comparar los TGA de los precursores nitrato y citrato por sí solos y de éstos impregnados en el MOF, se descartó que causen una desestabilización de UiO-66. Dichos precursores podrían estar depositados en forma dispersa en el MOF, ya que se observaron menores temperaturas de descomposición que las de sus estados másicos. La muestra Ag/U(1) mostró que a temperaturas menores a  $130\text{ }^\circ\text{C}$  evacua agua fisisorbida y luego a partir de  $225\text{ }^\circ\text{C}$  comenzaron a liberarse los citratos (máx. en  $265\text{ }^\circ\text{C}$ ). Los nitratos empezaron a evolucionar a partir de  $275\text{ }^\circ\text{C}$ , tal como indican las señales  $\text{O}_2$ ,  $\text{OH}$  y  $\text{NO}_2^-$  en el espectro de masas de los gases eluidos (no mostrado). Por otra parte, el dispersante promovería la aparición de especies de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en el MOF. La descomposición de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  se evidencia por una señal de  $\text{CO}_2$  (masas) coincidente con el máximo dTGA en  $340\text{ }^\circ\text{C}$ . En el mismo rango de temperatura se reduciría parte de  $\text{Ag}_2\text{O}$  a  $\text{Ag}^{(0)}$  liberando  $\text{O}_2$  (máx. dTGA a  $365\text{ }^\circ\text{C}$ ), mientras que la descomposición de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  correspondería al máx. en  $385\text{ }^\circ\text{C}$ . Luego, a partir de  $475\text{ }^\circ\text{C}$  comenzó la descomposición del ligando con el colapso estructural de UiO-66. Basados en las evoluciones observadas, se decidió realizar un tratamiento térmico post-impregnación a  $275\text{ }^\circ\text{C}$  en flujo de He por 4 h. Esta condición, es una situación de compromiso para preservar la estructura del MOF a la vez de eliminar la mayor cantidad de residuos. Por FTIR se pudo verificar la eficacia de este tratamiento térmico (Fig. 1). Al comparar la



**Figura 2:** Derivada del TGA (dTGA)

muestra Ag/U(0,75)T con su respectiva muestra sin tratar Ag/U(0,75), se evidencia que el hombro del ion citrato ( $1635\text{ cm}^{-1}$ ) desapareció y la señal del ion nitrato ( $1385\text{ cm}^{-1}$ ) disminuyó notoriamente. Otra observación importante del tratamiento térmico se derivó de los patrones XRD; la intensidad de las señales XRD de  $\text{Ag}_2\text{O}$  disminuyeron a costa de la aparición de plata metálica, cuya intensidad aumentó conforme la dosis del agente dispersante fue mayor. Este efecto puede atribuirse a que el citrato de sodio es un agente reductor débil y que durante el tratamiento a  $275\text{ }^\circ\text{C}$  esta acción reductora se vería promovida. Además, tras el tratamiento térmico no se observaron cambios significativos en el tamaño de cristalita de  $\text{Ag}_2\text{O}$  (ver valores en Tabla 1 y Tabla 2).

Se efectuó este mismo tratamiento térmico para todas las muestras con diferentes relaciones precursor/dispersante y luego se determinó por XRF el porcentaje másico de plata incorporada en los sólidos. Pudieron observarse cargas metálicas cercanas al 10 % p/p, que fue el teórico utilizado considerando que todo el precursor de plata quedara en el sólido. Esto indica que, a pesar de haber utilizado un método de impregnación húmeda, casi toda la carga de plata de la solución de impregnación quedó fijada en la estructura del MOF. Este hecho refleja el alto grado de interacción entre los precursores de plata y la estructura de UiO-66 durante la impregnación.

**Tabla 2:** Caracterización de los materiales impregnados luego del tratamiento térmico.

Muestra	Crist. (%) <sup>a</sup>	Intensidad (u.a) <sup>b</sup>		Tc (nm) <sup>c</sup>		Contribución especie (%) <sup>d</sup>		[Ag] (%p/p) <sup>e</sup>
		$\text{Ag}_2\text{O}$	$\text{Ag}_{(0)}$	$\text{Ag}_2\text{O}$	$\text{Ag}_{(0)}$	$\text{Ag}_2\text{O}$	$\text{Ag}_{(0)}$	
Ag/U(2,5)T	67	1196,8	82,6	42,1	22,8	92,2	7,8	8,2
Ag/U(1)T	72	1089,2	168,9	38,9	27,3	83,6	16,4	9
Ag/U(0,75)T	56	1162,4	175,7	30	29,7	86,5	13,5	10,8
Ag/U(0,75)T-m.c	56	1025,7	238,8	28,1	31	79,6	20,4	-----
Ag/U(0,62)T	69	1032,5	197,9	40,6	25	75,5	24,5	-----
Ag/U(0,5)T	48	880,5	178,6	35,7	37,8	76,2	23,8	-----
Ag/U(0)T	73	1899,9	-----	49,4	-----	100	0	9,1

<sup>a</sup> Cristalinidad relativa (%) del sólido, calculada de la misma manera que se indica al pie de la Tabla 1.

<sup>b</sup> Suma de la intensidad XRD para las principales señales de  $\text{Ag}_2\text{O}$  ( $27,9\text{ }^\circ$ ;  $32,3\text{ }^\circ$ ; y  $46,2\text{ }^\circ$ ) y de  $\text{Ag}_{(0)}$  ( $38,1\text{ }^\circ$ ).

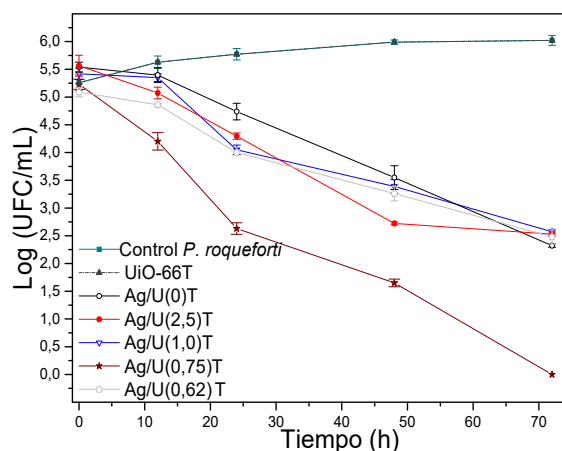
<sup>c</sup> Calculada con la ecuación de Sherrer, de forma similar a como se explica al pie de la Tabla 1.

<sup>d</sup> Calculada con la suma de las áreas de las señales XRD de  $\text{Ag}_2\text{O}$  ( $27,9\text{ }^\circ$ ;  $32,3\text{ }^\circ$ ; y  $46,2\text{ }^\circ$ ) y  $\text{Ag}_{(0)}$  ( $38,1\text{ }^\circ$ )

<sup>e</sup> Promedio del % másico (p/p) de Ag obtenido de varias mediciones de fluorescencia de rayos X (FRX).

#### Desempeño de Ag/UiO-66 como antifúngico

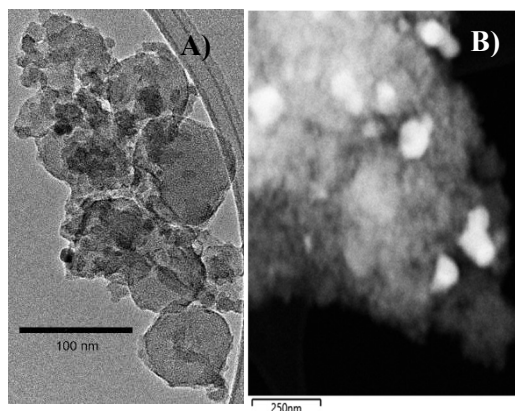
Se verificó que UiO-66 por sí mismo no presentó acción fungicida, teniendo la colonia un desarrollo igual a la del control sin agregado de MOF. Además, es importante destacar que UiO-66 fue estable durante el período de incubación en el medio de cultivo (Fig. 1). Al analizar el desempeño de la muestra con plata y sin agregado de dispersante (Ag/U(0)T), pudo observarse que tuvo una actividad aceptable disminuyendo 3,3 Log tras 72 h. En los materiales sintetizados con empleo de dispersante, las muestras con relaciones 2,5 y 1 mostraron una ligera mejora durante las primeras 24 h pero su actividad fue disminuyendo y finalmente fue similar a la de Ag/U(0)T. Los mejores resultados se obtuvieron con la muestra con una relación 0,75, que logró alcanzar una disminución de las colonias de 5 Log tras 72 h de incubación, lo que implica un excelente comportamiento antifúngico. Se considera que un material



**Figura 3:** Curva de inhibición del *P. roqueforti* con Ag/UiO-66.

posee buena acción antifúngica cuando logra bajar en 4 Log el crecimiento de las colonias. Es posible que el comportamiento de este sólido se deba a que con dicha relación precursor/dispersante se logró la mejor dispersión y menor tamaño de partícula de  $\text{Ag}_2\text{O}$ , siendo más efectiva la liberación de iones activos  $\text{Ag}^+$ . Por otra parte, al aumentar la relación (0,62), empeoró nuevamente el desempeño dada la menor cantidad de especies  $\text{Ag}_2\text{O}$  y mayor contribución de  $\text{Ag}^{(0)}$  (Tabla 2).

Dado que el material  $\text{Ag}/\text{U}(0,75)\text{T}$  presentó un notable desempeño, éste se analizó por TEM (Fig. 4a). Se pudo observar que el MOF conservó su forma poliédrica original con un tamaño de partícula de 80 nm, formando agregados globulares. Adicionalmente, junto a estos cristales, se observaron nanoclusters de unos 20 nm (Fig 4a). La imagen en modo campo oscuro revela que éstos tienen un mayor brillo, diferenciándose del MOF y el análisis de sus distancias interplanares mostró que están conformados por una mezcla de  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}^{(0)}$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .



**Figura 4:** Micrografías TEM de  $\text{Ag}/\text{U}(0,75)\text{T}$ . A) TEM B) Imagen en campo oscuro.

## Conclusiones

Se demostró que el uso de citrato Na puede incorporar, en el UiO-66, altas cargas (10 %p/p) de especies de Ag, con menor tamaño, mejor su dispersión y mantener la estructura del MOF. El uso del complejo dispersante a base de citrato de Na, puede generar una pérdida estructural del MOF, con lo cual se debe optimizar dichas dosis. El material  $\text{Ag}/\text{U}(0,75)\text{T}$  mostró buen desempeño en la inhibición del *P. roqueforti*, considerándolo como alternativa para materiales antifúngicos. Su caracterización mostró que están conformado por nanocluster esféricos de especies  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}^{(0)}$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sobre la superficie del MOF, que se conserva la morfología original del soporte y que es estable ante las condiciones de los ensayos de actividad antifúngica.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero recibido para la realización de este trabajo, por parte de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT 2241) y de la Universidad Nacional del Litoral (CAI+D 071LI). También al CONICET por su apoyo institucional.

## Referencias

- [1] J. Basilico, C. Chiericatti, M. Zapata, G. Vinderola; Lett. Appl. Microbiol. 32 (2001) 419-423.
- [2] V. Sharma, R. Yngard, Y. Lin; Adv. Colloid Interface Sci. 145 (2009) 83-96.
- [3] L. Lozano, A. Devard, M. Ulla, J. Zamaro; J. Environ. Chem. Eng. 8 (2020) 104332-104341.
- [4] C. Chiericatti, L. Lozano, J. Zamaro; ChemistrySelect 5 (2020) 10391-10400.
- [5] D. Bůžek, J. Demel, K. Lang; Inorg. Chem. 57 (2018) 14290-14297.