



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Síntesis, caracterización y evaluación de redes metalo- orgánicas (MOFs) como posibles sensores de metano

Juan Camilo Cárdenas Saavedra

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia

2019

Síntesis, caracterización y evaluación de redes metalo- orgánicas (MOFs) como posibles sensores de metano

Juan Camilo Cárdenas Saavedra

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Doctor en Ciencias – Química

Director:

César A. Sierra, Ph.D

Línea de Investigación

Química Orgánica

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación en Macromoléculas

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá, Colombia

2019

“Yo , pues, dediqué mi corazón a conocer sabiduría, y a ver la obra que se hace sobre la tierra (porque hay quien ni de noche ni de día ve sueño en sus ojos); y he visto todas las obras de Dios, que el hombre no puede alcanzar la obra que debajo del sol se hace; por mucho que trabaje el hombre buscándola, no la hallará; aunque diga el sabio que la conoce, no por eso podrá alcanzarla.”

Eclesiastés 8: 16-17

“No hay nada nuevo bajo el sol. Hay a veces algo que alguien dirá: “mira esto que algo nuevo es ello”; pero ya existía desde siempre, ya existía, antes que nosotros.”

Cohélet – Eclesiastés 1: 9-10

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis mediante la reacción de Heck y la caracterización de 10 ligantes fenilvinileno (FV) que presentan notables propiedades de emisión de fluorescencia. Se estudiaron las estructuras cristalinas de algunos de ellos y junto con la caracterización espectroscópica se logró confirmar que la metodología de síntesis empleada es adecuada para la obtención de moléculas *trans* – configuracionalmente puras, lo cual favorece el flujo de electrones a través de un sistema π conjugado. Adicionalmente se estudió la relación entre la estructura supramolecular y el color presentado por estos ligantes, encontrando una relación directa entre las fuerzas intermoleculares y la agregación con el desplazamiento batocrómico que presentan los diferentes polimorfos de los sistemas FV. Los ligantes FV sintetizados fueron utilizados para la obtención de MOFs con diferentes centros metálicos, encontrando mucha dificultad para la obtención de redes cristalinas debido principalmente a la baja solubilidad de los FV y a la rigidez estructural y topología que estos presentan. Sin embargo, se obtuvieron dos MOFs con ligantes FV en su estructura, de los cuales uno es novedoso (UN-MOF-2) y se destaca por tener únicamente ligantes FV como parte fundamental de la red. El otro MOF obtenido (UN-MOF-1) tiene un ligante FV como antena, y se estudió la variación en la fluorescencia de este material en presencia de metano, encontrando que bajo condiciones controladas de laboratorio es posible la detección de este gas utilizando la fluorescencia como técnica analítica.

Palabras clave: MOF, fenilvinileno, fluorescencia, detección de metano.

Abstract

In this work, we present the synthesis of 11 phenylenevinylene (PV) linkers with excellent fluorescence emission properties through the Heck reaction and its characterization. The crystal analysis of some of these PVs along with the spectroscopic characterization, confirmed that the synthetic methodology used is suitable for the yield of configurationally trans pure PVs. The relationship between supramolecular structure and colors in one of these linkers (**I**) was also studied, finding a direct relation between the intermolecular forces with the red shift of the different polymorphs of this compound. All these PV linkers were used to obtain MOFs with different metallic centers, finding great difficulty in obtaining crystalline networks due mainly to the low solubility of the PVs and to the structural rigidity and topology that they present. However, two MOF were obtained with PV linkers in its structure, one of them is a novel structure (UN-MOF-2) and it stands out as having PV linkers as a fundamental part of the network. The other MOF obtained (UN-MOF-1) has a PV linker as antenna and the variation in the fluorescence of this material in the presence of methane was studied, finding that under controlled laboratory conditions the detection of methane using the fluorescence as an analytical technique is possible.

Keywords: MOF, phenylenevinylene, fluorescence, methane sensing.

Contenido

	Pág.
Resumen.....	VII
Lista de Símbolos y abreviaturas.....	XI
Introducción	1
1. Estado del arte.....	5
1.1 Metano: Generalidades y principales métodos de detección	5
1.2 Redes metalo – orgánicas (MOFs).....	8
1.2.1 Estructura de los MOFs	8
1.2.2 Síntesis y caracterización de MOFs	10
1.2.3 Procesos de adsorción en MOFs.....	19
1.2.4 Luminiscencia en MOFs	20
1.2.5 Uso de MOFs luminiscentes como sensores.....	24
1.3 Sistemas fenilenvinileno (FV)	25
2. Síntesis y caracterización de ligantes fenilenvinileno (FVs).....	29
2.1 Materiales y métodos generales.....	32
2.2 Síntesis de precursores.....	34
2.2.1 Síntesis de 4-vinilbenzoato de metilo (A).....	34
2.2.2 Síntesis de 1,4-diyodo-2,5-dimetilbenceno (B).....	34
2.2.3 Síntesis de 1,4-diyodo-2,5-dimetoxibenceno (C).....	35
2.3 Síntesis de fenilenvinilenos	36
2.3.1 Síntesis de dibenzoato de 4,4'-((1E,1'E)-(2,5-dimetil-1,4-fenilen)bis(eten-2,1-diilo)) (D).....	36
2.3.2 Síntesis de di benzoato de 4,4'-((1E,1'E)-(2,5-dimetoxi-1,4-fenilen)bis(eten-2,1-diilo)) (E).....	36
2.3.3 Síntesis de 4,4'-((1E,1'E)-(2,5-dimetil-1,4-fenilen) bis(eten-2,1-diil)) dibencensulfonato de sodio (F).....	37
2.3.4 Síntesis de 4,4'-((1E,1'E)-(2,5-dimetoxi-1,4-fenilen) bis(eten-2,1-diil)) dibencensulfonato de sodio (G)	38
2.3.5 Síntesis de ácido 4,4'-((1E,1'E)-(2,5-dimetil-1,4-fenilen)bis(eten-2,1-diil)) dibenzoico (H)	39
2.3.6 Síntesis de ácido 4,4'-((1E,1'E)-(2,5-dimetoxi-1,4-fenilen)bis(eten-2,1-diil)) dibenzoico (I).....	39
2.3.7 Síntesis de (2E,2'E)-3,3'-(2,5-dimetoxi-1,4-fenilen)-diacrilato de dibutilo (J)	40
2.3.8 Síntesis de (2E,2'E)-3,3'-(2,5-dimetil-1,4-fenilen)-diacrilato de dibutilo (K)	41

X Síntesis, caracterización y evaluación de redes metalo-orgánicas (MOFs) como posibles sensores de metano

2.3.9	Síntesis de ácido (2 <i>E</i> ,2' <i>E</i>)-3,3'-(2,5-dimetoxi-1,4-fenilen)-diacrílico (L)	41
2.3.10	Síntesis de ácido (2 <i>E</i> ,2' <i>E</i>)-3,3'-(2,5-dimetil-1,4-fenilen)-diacrílico (M)	42
2.4	Estudio de las propiedades optoelectrónicas de los ligantes FV	43
2.5	Determinación de la estructura cristalina de D	48
2.6	Estudio de las propiedades optoelectrónicas y estructurales de los polimorfos de I	50
3.	Síntesis de MOFs y su evaluación como posibles sensores de metano	58
3.1	Métodos generales	58
3.2	Consideraciones experimentales sobre la síntesis de MOFs	63
3.3	Síntesis del UN-MOF-1	65
3.4	Síntesis del UN-MOF-2	68
3.5	Estudio de las variaciones de la fluorescencia en el UN-MOF-1	71
4.	Conclusiones y recomendaciones	75
	Bibliografía	77

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
T	Temperatura	K	Ley cero de la termodinámica
h	hora	s	DF
m	masa	kg	Masa
Hz	Frecuencia	Hz	$1/t$
cm^{-1}	Número de onda	cm^{-1}	$1/\lambda$
mg	miligramos	kg	masa
mL	mililitros	m^3	$\int dr^3$
c	Concentración	mol/m^3	$\frac{n}{V}$
M	Concentración molar	mol/L	$\frac{n}{V}$
$mmol$	milimoles	mol	1×10^{-3} mol
ppm	Partes por millón	-	mg/kg
J	Constante de acoplamiento	Hz	

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI
λ	Longitud de onda	m
2θ	Ángulo de incidencia	Radián
δ	Desplazamiento químico	ppm
μL	microlitro	m^3

Abreviaturas

Abreviatura	Término
<i>ACN</i>	Acetonitrilo
<i>d</i>	Doblete
<i>dd</i>	Dobledoblete
<i>DMA</i>	N,N-Dimetilacetamida
<i>DMF</i>	N,N-Dimetilformamida
<i>DMSO</i>	Dimetilsulfóxido
<i>DRX</i>	Difracción de rayos X
<i>EtOH</i>	Etanol
<i>Eq</i>	Equivalente en mol
<i>FV</i>	Fenilvinileno
<i>FT-IR</i>	Espectroscopia Infrarroja (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
<i>GC</i>	Cromatografía de gases (Gas chromatography)
<i>HPLC</i>	Cromatografía líquida de alta eficiencia (High Performance Liquid Chromatography)
<i>m</i>	multiplete
<i>MOF</i>	Red metal-orgánica (Metal-Organic Framework)
<i>NIR</i>	Infra rojo cercano (near-IR)
<i>nd</i>	No detectado
<i>nr</i>	No reportado
<i>RMN</i>	Resonancia magnética nuclear
<i>SBU</i>	Unidad de construcción secundaria (Secondary building unit)
<i>SEM</i>	Microscopía electrónica de barrido
<i>OLED</i>	Diodos orgánicos emisores de luz (organic light-emitting diodes)
<i>t</i>	triplete
<i>TGA</i>	Análisis termogravimétrico
<i>TDLAS</i>	Espectroscopía de absorción con diodo láser (Tunable diode-laser absorption spectroscopy)

Introducción

De acuerdo con recientes consideraciones y estudios del Ministerio de Minas y Energía,¹ durante las últimas décadas la actividad minera colombiana ha registrado un importante crecimiento en el volumen y el valor de la producción, y por ende, su aporte al crecimiento global de la economía colombiana ha sido significativo.

Según este ministerio, el panorama minero colombiano tiene dos componentes generales: El primero, caracterizado por una actividad minera formal y de gran escala; el segundo, por una actividad minera que se desarrolla a escalas menores en forma tradicional y artesanal, con una reconocida carencia de tecnología adecuada y definida en muchos casos por la informalidad y el carácter de subsistencia, lo que la hace poco rentable, no competitiva, ambientalmente no sostenible y principalmente muy insegura.¹

Así mismo, en el corto y mediano plazo las minas subterráneas, principalmente las de carbón, se presentan como muy promisorias económicamente en Colombia debido a su relativa abundancia y a su facilidad de explotación. Sin embargo, el aprovechamiento de éstas trae consigo riesgos inminentes para los trabajadores y para la infraestructura que allí se maneja. Entre estos riesgos se destaca que en la gran mayoría de minas subterráneas de carbón y de algunos metales de alto valor e interés industrial, la presencia de metano en cantidades alarmantes es un hecho que no puede ser ignorado, ya que, este gas en concentraciones de entre el 5 y el 15% en volumen y en presencia de oxígeno, es muy peligroso debido a que tiene la capacidad de generar explosiones de grandes magnitudes, las cuales frecuentemente desembocan en numerosas pérdidas humanas y económicas.

Para mitigar este riesgo se han tomado diferentes medidas de seguridad como lo son la ventilación controlada de las minas junto con el uso de detectores comerciales de metano. No obstante, estas medidas no son suficientes ya que la ventilación controlada depende de factores externos que en muchos casos son imposibles de controlar, como por ejemplo

lo es el suministro continuo de energía en la zona minera. Además, los detectores de metano empleados actualmente han mostrado una baja eficacia, sin mencionar que algunos pueden llegar a ser muy costosos debido al tipo de materiales de los que están constituidos. Clara muestra de la ineficiencia de estos detectores son los recurrentes accidentes mortales, como los reportados en minas de Colombia, China, México y Estados Unidos, entre otros.²⁻⁷ Todo lo anterior muestra la necesidad latente de desarrollar nuevos sistemas detectores de metano que funcionen en tiempo real, que se puedan emplear de manera sencilla y que tengan la facilidad de ser producidos y operados a bajo costo.

En la actualidad los sensores químicos comerciales de metano involucran compuestos inorgánicos como óxido de niobio u óxido de hafnio entre otros, los cuales aparte de ser bastante costosos como se mencionó previamente, tienen una selectividad limitada hacia el gas de interés. Asimismo, estos sensores requieren de estímulos adicionales al sistema, como irradiación infrarroja y adicionalmente los procesos de detección requieren de una inyección directa del gas al sensor lo cual dificulta su detección en tiempo real.

Es así, que el uso de sistemas novedosos tales como los MOFs (Metal–Organic Frameworks) surgen como una promisoriosa opción para realizar la detección eficiente de metano, ya que entre sus más importantes propiedades cuentan con una gran capacidad de adsorción de gases. Adicionalmente, los MOFs podrían ser enlazados a fibras textiles,⁸⁻¹⁰ razón por la cual su implementación en las minas sería considerablemente simple y con efectos muy prácticos. No obstante, hasta el momento el desarrollo de un sistema tipo MOF prototipo o comercial capaz de detectar metano en concentraciones de peligro está en sus etapas primarias por lo que este trabajo de investigación se presenta como pionero en la búsqueda de una solución invaluable.

Normalmente los MOFs son sintetizados con ligantes orgánicos comercialmente disponibles, sin embargo, dado que en este trabajo se busca utilizar cambios en la fluorescencia como propiedad para la detección de metano por su alta sensibilidad, se decidió utilizar ligantes tipo fenilenvinileno (FV), sistemas ampliamente estudiados en nuestro grupo de investigación, y ya que por su conjugación extendida presentan una alta fluorescencia;¹¹⁻¹⁶ además, las propiedades optoelectrónicas y sensibilidad de varios de estos compuestos ya han sido ensayadas, al punto en que actualmente son utilizados como sensores para analitos volátiles.¹⁷⁻²¹

Teniendo en cuenta lo anterior, en este trabajo se busca combinar y obtener un efecto sinérgico entre la alta capacidad de atrapar gases reportada para los MOFs y la comprobada característica de los sistemas del tipo fenilenvinileno para cambiar sus propiedades optoelectrónicas como respuesta a cambios electrostáticos o estructurales en presencia de analitos de interés, de tal forma que el MOF fluorescente obtenido pueda actuar como sensor químico, y muestre un cambio en su fluorescencia fácilmente apreciable cuando esté bajo la presencia de una atmósfera con determinada concentración de metano. Lo anterior como primer paso para el desarrollo en un futuro cercano de un quimiosensor optoelectrónico portátil y de bajo precio, capaz de detectar metano en minas subterráneas.

1. Estado del arte

1.1 Metano: Generalidades y principales métodos de detección

La detección de metano es extremadamente importante por razones de salud y seguridad, y el monitoreo de este gas es indispensable en muchos sectores, como por ejemplo en plantas de tratamiento de aguas, la industria del gas y el petróleo, los rellenos sanitarios y ambientes comerciales o domésticos, entre otros. Ya que existe un incremento importante en la necesidad de cuantificar el metano que se libera en los procesos de producción, los métodos analíticos cada vez van adquiriendo mayor importancia a medida que las políticas públicas van avanzando hacia el control de gases que influyen en el calentamiento global.²²

El metano es el hidrocarburo más simple y consta de un átomo de carbono con cuatro enlaces covalentes a átomos de hidrógeno, todos con la misma energía y ángulo de enlace intramolecular. Debido a sus propiedades de ignición y alto calor latente, éste es principalmente usado como combustible alrededor del mundo. Sin embargo, se debe tener en cuenta que el metano es un gas altamente peligroso; es el segundo gas de efecto invernadero más abundante después del dióxido de carbono (CO₂),²³ y tiene un gran poder explosivo si no es controlado;²⁴ incluso, concentraciones del 5% de metano en el aire pueden causar una grave explosión.²⁵

Desafortunadamente, detectar metano a estas concentraciones es muy difícil sin el uso de la tecnología, ya que es un gas incoloro e inodoro en pequeñas concentraciones.²⁶ Cuando las concentraciones de metano son muy altas, este gas se caracteriza por tener un olor dulce; sin embargo, es de vital importancia el detectar este gas mucho antes de que se alcancen estas concentraciones tan peligrosas.²² Adicionalmente, la liberación de metano a la atmósfera es una gran preocupación ambiental, ya que de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud, éste permanece en la atmósfera hasta que es degradado por otros compuestos químicos como por ejemplo radicales hidroxilo,²⁷ proceso que puede tardar hasta 12 años.²⁶ En este sentido, también resulta imperativo diseñar estrategias para la detección de metano en la atmósfera.

En los últimos dos siglos la concentración de metano en la atmósfera se ha duplicado. Este dramático cambio se debe al rápido crecimiento de la actividad humana, la cual incrementa la concentración de metano en la atmósfera a través de varias rutas de emisión. En la naturaleza, el metano es el principal componente del gas natural y está presente en yacimientos en la corteza terrestre, así como en las minas de carbón y de varios minerales de alto interés para la industria. Así, la combinación de todas las emisiones naturales alcanza el 35% del total presente en la atmósfera, mientras que las emisiones antropogénicas, como las debidas a la agricultura y rellenos sanitarios entre otros, comprenden el 65% de las emisiones restantes.²⁸

El metano no puede ser absorbido a través de la piel, pero una persona que esté expuesta a este gas experimentará somnolencia, dolor de cabeza y náuseas. Estos síntomas no son causados por el metano *per se*, sino por la atmósfera deficiente en oxígeno cuando hay una gran concentración de metano. Así, el ser humano no debe ingresar a zonas en donde las concentraciones de metano en el aire sean superiores al 1% ya que la inhalación de metano por periodos prolongados de tiempo puede ser fatal.²² Por esta razón es muy importante detectar metano en concentraciones inferiores incluso al 1%. En consecuencia, la reciente preocupación por el aumento de las concentraciones de metano en la atmósfera, así como en los diferentes lugares de trabajo, ha llevado a los investigadores en los últimos años a diseñar estrategias que puedan detectar metano utilizando métodos innovadores, de manera que las entidades regulatorias han impuesto una presión por el desarrollo de sistemas económicos, portátiles y que puedan ser utilizados por personal no especializado fuera del laboratorio. Teniendo en cuenta lo anterior, es muy importante el desarrollo de un detector de metano que pueda ser utilizado directamente en campo y que dé una rápida respuesta analítica.²²

En la actualidad existen diversos métodos para la detección de metano en aire que varían desde la espectroscopia infrarroja hasta la electroquímica, cada uno con ventajas y desventajas inherentes a cada método. A continuación, se resumen algunos de los principales métodos (Tabla 1-1) para la detección de metano:

Tabla 1-1: Algunas técnicas utilizadas para la detección de metano.²²

Técnica	Límite de Detección	Aplicación analítica - Comentarios	Referencia
Espectroscopía IR	2 ppb	La mayoría de los estudios han reportado detección en el NIR debido a su simplicidad y bajo costo	25
Espectroscopía Raman	36 ppm	Involucra medidas de temperatura; excelente resolución espacial	29,30
TDLAS	3,6 - 6 ppm	Escanea una única línea de absorción utilizando un láser; no necesita ser calibrado y puede detectar metano y H ₂ S simultáneamente	31,32
Espectroscopía fotoacústica	0,25 ppm	Absorción óptica indirecta; no invasiva	33
Detección amperométrica	1 ppb	Estudios ambientales. Se requiere un alto potencial anódico para la detección de metano	34
Estado sólido	34 ppb	Estudios ambientales e investigación geológica. Semiconductor; largo tiempo de vida	35
<i>Pellistor</i> (Resistor en pastilla)	-	Monitoreo de gas natural. Se observa variación con la temperatura y baja selectividad	36
Semiconductor	-	Control de metano en ambientes. El semiconductor se adapta como detector para cromatografía de gases a baja escala	37

Teniendo en cuenta todo lo anterior, es claro que la detección de metano a muy bajas concentraciones es muy importante tanto para la prevención de explosiones, así como para evitar la contaminación por liberación de este gas a la atmósfera. Las técnicas espectroscópicas pueden detectar metano cualitativa y cuantitativamente, y generalmente son métodos específicos para la determinación precisa de este gas. Sin embargo, la adquisición de instrumentos espectroscópicos implica altos costos y estos necesitan condiciones especiales para su funcionamiento, por lo cual su uso en campo es muy limitado. En este mismo sentido, ya que el metano es un hidrocarburo muy volátil, la técnica más adecuada para su detección y análisis por su alta sensibilidad sería la cromatografía de gases, pero estos métodos requerirían de costosos equipos de laboratorio, personal

especializado y tampoco podría ser aplicado en campo. Existen también sensores electroquímicos y métodos potenciométricos que eventualmente podrían llegar a ser muy útiles para la detección de metano teniendo en cuenta que son portátiles, económicos y fáciles de usar, sin embargo el alcance de las investigaciones en este campo no es relevante ya que aún se encuentran en sus etapas primarias y a la fecha son pocos los reportes de estos métodos analíticos.²²

1.2 Redes metalo – orgánicas (MOFs)

Las redes metalo – orgánicas (MOFs), son compuestos cristalinos formados por el autoensamblaje de iones metálicos y ligantes orgánicos, y hacen parte de una muy atractiva familia de materiales poliméricos porosos con múltiples aplicaciones.^{38–41} Durante los últimos 15 años los MOFs han captado una amplia atención por parte de la comunidad científica y esto se puede inferir por el creciente número de publicaciones dedicadas a este campo. El alto interés en este tipo de materiales es debido no solo a la enorme variedad de topologías moleculares que exhiben,⁴² sino también a sus singulares propiedades tanto físicas como químicas las cuales les otorgan promisorias aplicaciones tecnológicas como almacenadores de gases,^{43–46} separadores moleculares de mezclas líquidas y gaseosas,^{47–52} catalizadores⁵³ y sensores,^{54–58} entre otras. También pueden ser diseñados como materiales multifuncionales con excelentes propiedades físicas como magnetismo^{59–61} y optoelectrónica.^{62–66} La mayoría de estas aplicaciones están basadas en la habilidad de los MOFs de comportarse como hospederos de otras moléculas debido a su altísima porosidad y la posibilidad de ajustar de manera fina el tamaño del poro construyendo de esta manera sitios de adsorción molecular bien definidos.^{46,48,50,67} Al respecto, muchos MOFs son reportados en la literatura con áreas superficiales que exceden los 5000 m²g⁻¹ como el MIL-101 y el UMCM-1, superando en muchos casos a otros materiales que son considerados de alta porosidad como las zeolitas y el carbón activado.

1.2.1 Estructura de los MOFs

La estructura de un MOF tiene dos componentes principales: Ligantes orgánicos (*linkers*) y centros metálicos. Los ligantes orgánicos (Figura 1) actúan como “vigas” o “espaciadores” que unen los centros metálicos, también denominados unidades

inorgánicas de construcción secundarias (*Secondary Building Units*, SBUs por sus siglas en inglés, Figura 1).^{39,68,69} Estas SBUs se comportan como “uniones” o “nodos” en la arquitectura resultante del MOF. Estos dos componentes están unidos mediante enlaces de coordinación junto con otras posibles interacciones intermoleculares, como los puentes de hidrógeno, para formar una red con topología bien definida.^{42,68,70}

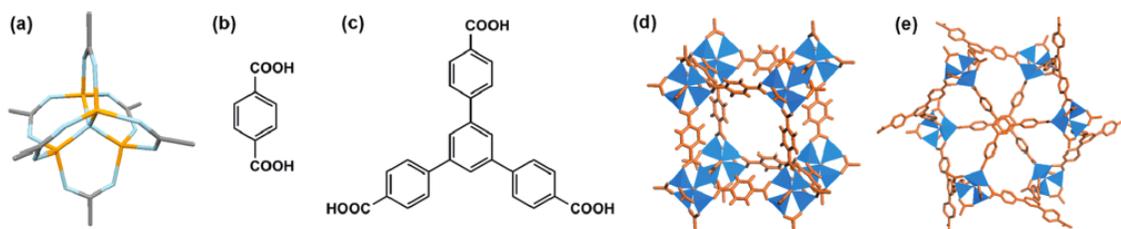


Figura 1. (a) SBU [Zn₄O]. (b) Ligante utilizado en la síntesis del MOF-5. (c) Ligante utilizado en la síntesis del MOF-177. (d) Estructura del MOF-5. (e) Estructura del MOF-177. Tomado de Suh, M. P. *et al.*⁴⁴

Los centros metálicos en la estructura de los MOFs generalmente se encuentran como *clústers* metálicos, como por ejemplo los clústers metal–carboxilato o clústers metal–azolato,^{46,71} aunque algunas veces también se encuentran como átomos metálicos individuales⁴⁶ en donde el número de coordinación y la geometría del centro metálico otorgan la direccionalidad a los nodos inorgánicos en la red.⁴² No obstante, el reto para obtener una red definida mediante reacciones entre el metal y el ligante orgánico está en que los iones metálicos pueden tener muchos sitios de unión posibles y muy poca información direccional.⁴²

Por su parte, los ligantes son moléculas orgánicas con capacidad de hacer uno o más enlaces con el metal, usualmente poseen grupos carboxilatos, azoles y nitrilos, entre otros (Figura 2). Estos ligantes pueden ser diseñados para que se ajusten a los nodos en la red objetivo y pueden ser sintetizados y modificados mediante procedimientos clásicos de síntesis orgánica.^{72,73}

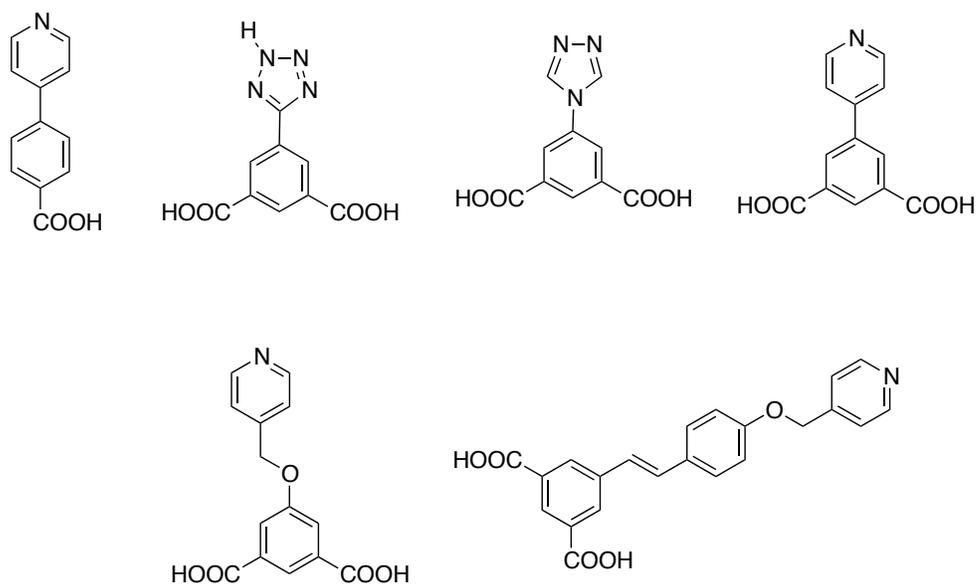


Figura 2. Ejemplos de algunos ligandos con diferentes grupos funcionales utilizados en la síntesis de MOFs.

La funcionalidad y aplicabilidad del MOF está determinada principalmente por las propiedades fisicoquímicas de los centros metálicos y de los *ligandos*, y en segunda medida por el grado de porosidad del material, el tamaño de poro y el área superficial, entre otras propiedades.^{67,70,74} Ahora bien, si los nodos de la red están bien definidos, la estructura del MOF podría ser predicha y esto es esencial para su caracterización. Sin embargo, existe un gran número de posibles estructuras reticulares para cada forma geométrica, lo cual es otro gran reto en la ingeniería de las redes metalo-orgánicas.^{42,68,75}

1.2.2 Síntesis y caracterización de MOFs

La síntesis de MOFs ha sido objeto de atención en las últimas dos décadas debido a la posibilidad de obtener una gran variedad de estructuras estéticamente interesantes, que además pueden ser de gran interés para aplicaciones en numerosos campos en relación con los materiales porosos, las cuales incluyen el almacenamiento de gases, separación de mezclas y reacciones catalizadas, las cuales se basan en el tamaño y forma del poro, así como en las interacciones huésped-hospedador.⁷⁶⁻⁷⁸

El conocimiento de las posibles topologías, los grupos funcionales de los ligantes orgánicos, así como el entendimiento de los ambientes típicos de coordinación al metal o la formación de las SBUs inorgánicas, ayudan a diseñar y direccionar las metodologías sintéticas.⁴²

Así, el objetivo principal en la síntesis de MOFs es establecer las condiciones de reacción que lleven a la formación de las SBUs inorgánicas sin llegar a la descomposición del ligante orgánico. Al mismo tiempo, la cinética de cristalización debe ser apropiada para permitir la nucleación y el crecimiento de la fase deseada. El cumplimiento de todas estas condiciones a la vez, explican por qué sólo se pueden obtener muy pocas series de MOFs isoreticulares (Figura 3) y por qué para el descubrimiento de la mayoría de MOFs, la síntesis exploratoria es ineludible.

Para facilitar el descubrimiento de MOFs, se han desarrollado metodologías de alto rendimiento en donde se manejan los conceptos de miniaturización y automatización, lo cual lleva no sólo al descubrimiento de nuevos MOFs, sino que también facilita la optimización de las metodologías sintéticas y a la vez permite establecer las tendencias estructurales en las redes obtenidas. Desafortunadamente, aunque estos métodos son muy útiles en cuanto a la optimización de condiciones para la formación de un MOF, no permiten un entendimiento claro de los procesos de cristalización.^{42,68}

De acuerdo a lo anterior, se puede inferir que para la síntesis de MOFs existen muchas metodologías, y que a partir de la misma mezcla de reacción se puede llegar a diferentes MOFs. Así, las características específicas de cada metodología pueden tener un impacto significativo en cuanto a los tiempos de reacción, rendimientos, tamaño de partícula y morfología, entre otros.

Los métodos más tradicionales y comúnmente utilizados para el crecimiento de cristales son la evaporación de disolventes y enfriamiento de soluciones saturadas. Sin embargo, la obtención de MOFs no es tan sencilla y una amplia variedad de métodos para la obtención de estos materiales han sido explorados, los cuales pueden ser divididos en tres grupos principales: los métodos de síntesis convencional, los métodos de alto rendimiento y las rutas de síntesis alternativas (Figura 4).

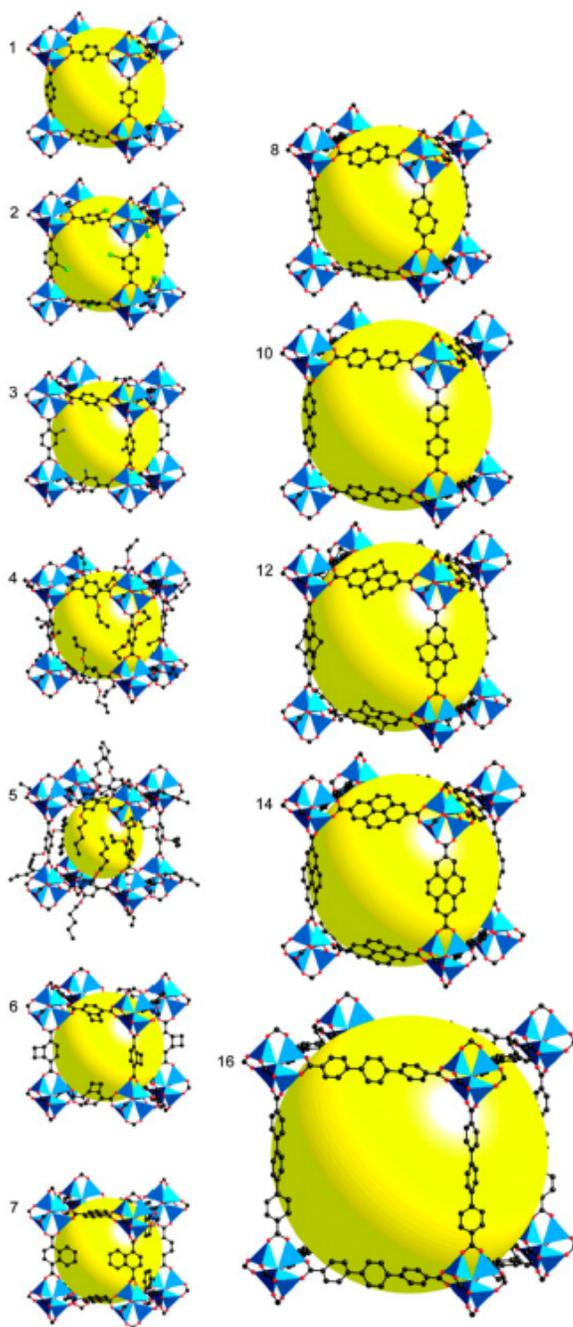


Figura 3. Serie de MOFs isoreticulares IRMOF basados en ligantes dicarboxilatos y SBUs [ZnO₄]. Tomado de Férey, G. *et al.*⁷⁹

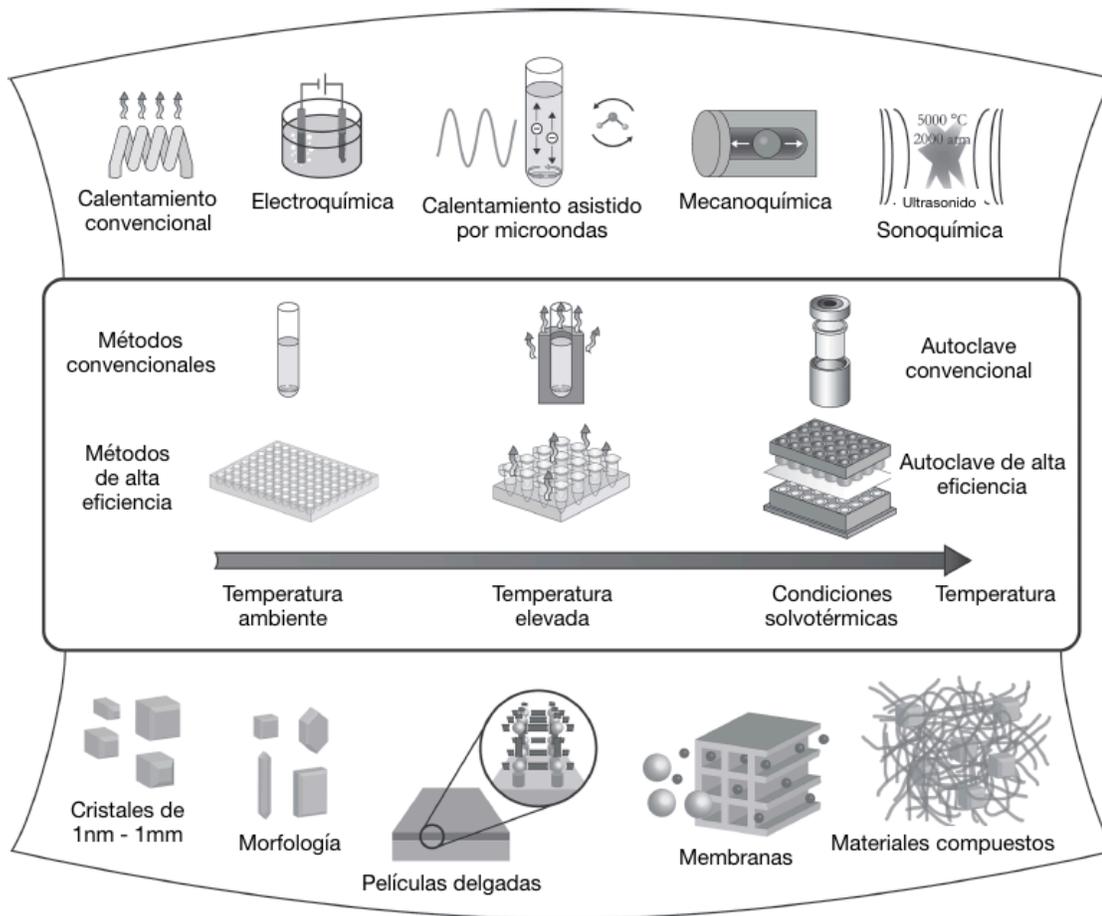


Figura 4. Esquema general de los métodos de síntesis, posibles temperaturas de reacción y productos de reacción en la síntesis de MOFs. Tomado de Stock, N. *et al.*⁴²

- (1) Síntesis Convencionales: Este término es usualmente aplicado a reacciones que son llevadas a cabo mediante calentamiento convencional. La temperatura de la reacción es uno de los parámetros más importantes en la síntesis de MOFs, y normalmente se pueden diferenciar procesos solvotérmicos o no solvotérmicos, de lo cual depende el tipo de montaje a utilizar. Aunque el término “reacción solvotérmica” aún es ambiguo,⁶⁸ normalmente se acepta la definición dada por Rabenau⁸⁰ en donde se establece que son reacciones llevadas a cabo en recipientes cerrados bajo presión autógena y a una temperatura superior al punto de ebullición del solvente. Consecuentemente, las reacciones no solvotérmicas son llevadas a cabo a temperaturas inferiores o iguales al punto de ebullición del solvente y a presión atmosférica, lo cual simplifica los procedimientos sintéticos.

A manera de ejemplo, Hoskins y Robson⁸¹ utilizaron métodos sintéticos a bajas temperaturas. En estos desarrollos primarios para la obtención de MOFs de manera convencional, reportaron una reacción de precipitación seguida por un proceso de recristalización, o la evaporación lenta del solvente. Es bien sabido que estos métodos permiten el crecimiento de cristales iónicos o moleculares porque se pueden ajustar fácilmente las condiciones de reacción, como por ejemplo las velocidades de nucleación y crecimiento del cristal.

Asimismo, para el crecimiento de cristales a partir de soluciones, la concentración de los reactivos tiene que ser ajustada de manera que la concentración crítica para la nucleación sea rebasada; esto normalmente se consigue aumentando la temperatura o mediante la evaporación controlada del solvente. Una vez se forman partículas que han superado el radio crítico, el crecimiento del cristal tiene lugar.⁸² De esta manera, métodos como la evaporación de solvente de soluciones de reactivos, la precipitación controlada por adición de solventes o la difusión lenta de un reactivo sobre otro, llevan a gradientes de concentración que permiten la formación de MOFs. Estos gradientes de concentración necesarios para la formación de MOFs, también pueden ser alcanzados utilizando la temperatura como variable, por ejemplo, aplicando gradientes de temperatura o a través del enfriamiento lento y controlado de la mezcla de reacción. Ocasionalmente, mediante estos métodos se pueden obtener cristales grandes y adecuados para la determinación de su estructura.^{42,68}

Algunos de los MOFs más destacados han sido obtenidos a temperatura ambiente simplemente mezclando los reactivos de partida, por ejemplo, el MOF-5, MOF-74, MOF-177, HKUST-1 o el ZIF-8 entre otros (Figura 5).⁴² Este método es conocido como precipitación directa y demuestra que la síntesis de algunos MOFs puede ser llevada a cabo en rangos de tiempo muy cortos. Sin embargo, la mayoría de las veces es necesario incrementar la temperatura para alcanzar una buena cristalinidad, así como tiempos de reacción convenientes, especialmente si se utilizan iones cinéticamente desfavorables. No obstante, la temperatura también puede tener una influencia marcada en la morfología de los cristales, de forma tal que tiempos prolongados de reacción a temperaturas elevadas puede llevar a la degradación del MOF.⁸³⁻⁸⁵

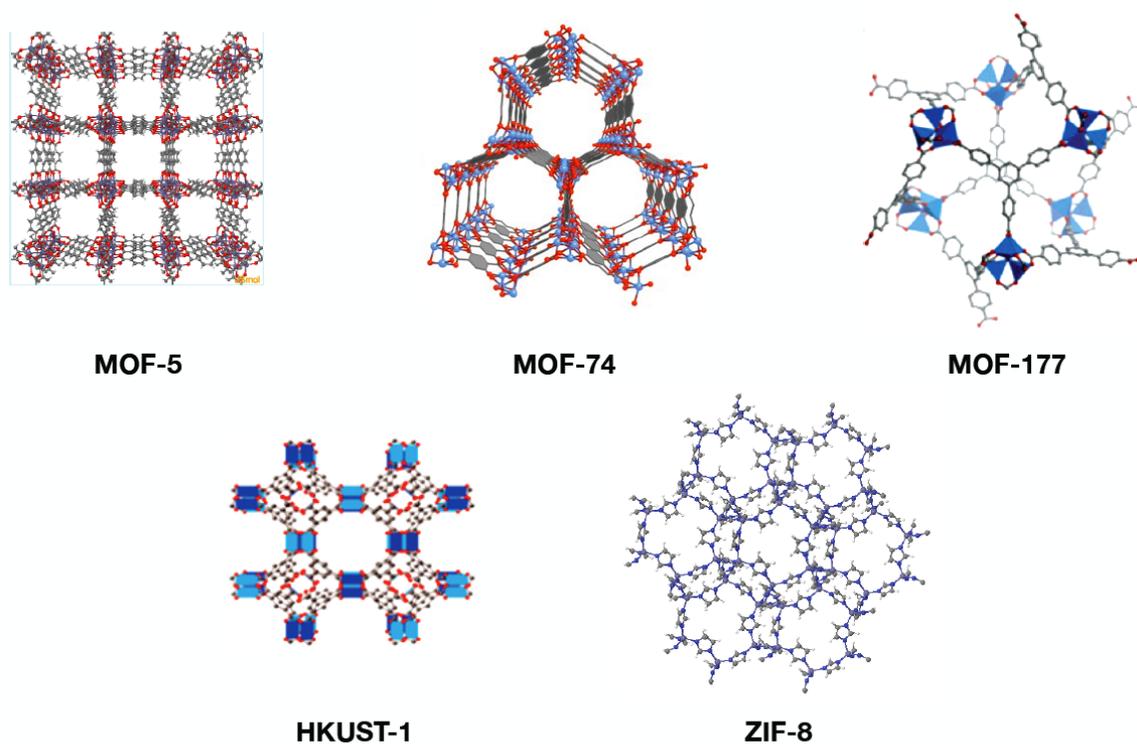


Figura 5. Ejemplos de MOFs obtenidos mediante síntesis convencional

Por otra parte, los retos para el uso de MOFs en aplicaciones industriales radica tanto en sus propiedades como en su método de obtención. Los requerimientos que los MOFs deben cumplir incluyen alta porosidad, estabilidad térmica y química, así como sostenibilidad industrial y ambiental. Por esto, la síntesis que se lleva a cabo a escala de laboratorio para la obtención de un MOF en particular debe ser adaptada para su producción a gran escala y para lograr procesos eficientes, los siguientes aspectos deben ser tenidos en cuenta: (i) disponibilidad y costo de los materiales de partida; (ii) condiciones de reacción (temperatura y presión); (iii) procedimiento de purificación; (iv) rendimiento del proceso; (v) obtención de impurezas y (vi) optimización de la cantidad de solvente utilizada.^{86,87}

- (2) Métodos de alto rendimiento: Para investigar la formación de MOFs, muchos parámetros tanto composicionales (relaciones molares de los reactivos, pH, solvente, etc.), así como parámetros de proceso (tiempo de reacción, temperatura, presión, etc.) deben ser evaluados.⁴² Esto puede ser llevado a cabo en serie, y aunque es un proceso que consume tiempo, la mayoría de las investigaciones en

síntesis de MOFs aún se realizan de esta manera. Por esto, en los años recientes han entrado en auge los métodos de alto rendimiento ya que han demostrado ser apropiados para la optimización de las rutas sintéticas. No obstante, la aplicación de estos métodos no brinda información relevante sobre el mecanismo de formación de los MOFs, ni sobre las fases intermedias de este proceso.^{42,86}

Los métodos de alto rendimiento para las síntesis solvotérmicas, son una herramienta poderosa para acelerar el descubrimiento de nuevos compuestos y para optimizar los procedimientos de síntesis;^{42,86} así, se generan grandes cantidades de datos que llevan a establecer tendencias relevantes en las reacciones y en los procesos de cristalización. Esto a la vez contribuye a un mejor entendimiento del rol de cada parámetro individual de reacción en la formación del producto.

Los métodos de alto rendimiento están estrechamente relacionados con los conceptos de automatización, miniaturización y procesos en paralelo tal como se mencionó previamente. De esta manera, reactores paralelos basados normalmente en formatos de 96 pozos, son empleados para realizar reacciones que pueden variar en el rango de microlitros hasta unos pocos mililitros, estudiando a la vez la influencia de la temperatura de reacción, solvente, relaciones molares de los reactivos de partida, concentración de cada reactivo y pH de la mezcla de reacción, entre otros.^{88,89} Aunque para llevar a cabo los métodos de alto rendimiento se necesita un grado de automatización mínimo, se han descrito procesos de síntesis completamente automatizados, en donde la dosificación de solventes y reactivos en el orden de los miligramos son desarrollados por robots.⁴² Ejemplo de esta automatización es el estudio de las condiciones de reacción para la obtención de ZIFs (*Zeolite imidazolate frameworks*), en donde se desarrollaron 9600 reacciones en reactores de 96 pozos con temperaturas desde 65 hasta 150 °C. En esta, se utilizaron 9 ligandos derivados del imidazol y nitratos de cobalto o zinc a distintas concentraciones y relaciones molares en DMF y DEF. De estas 9600 reacciones se pudieron identificar 16 nuevos compuestos y 5 topologías diferentes, aunque sólo se pudieron escalar 7 de los 16 ZIFs descubiertos para una caracterización completa del compuesto.⁹⁰

(3) Métodos alternativos de síntesis: Como se describió previamente, la síntesis de MOFs se lleva a cabo en solución y a temperaturas que varían desde los 20 hasta los 250 °C, en donde la energía necesaria para la reacción normalmente proviene del calentamiento eléctrico convencional mediante convección (planchas de calentamiento, hornos etc.).⁸⁸ De manera alternativa, la energía para llevar a cabo las reacciones puede provenir de otras fuentes, como el potencial eléctrico, la radiación electromagnética y ondas mecánicas (ultrasonido).⁴² La fuente de energía seleccionada está ligada a la duración del proceso, presión y energía por molécula que debe ser proporcionada al sistema,⁹¹ y cada uno de estos parámetros tiene una fuerte influencia tanto en el producto obtenido, como en la morfología del mismo.

Obviamente, el uso de estos métodos alternativos puede llevar a la formación de productos que no podrían ser obtenidos mediante los métodos convencionales. Por ejemplo, los distintos tamaños de partícula en los materiales porosos pueden influenciar la difusión de moléculas huésped, lo cual tendría un efecto determinante en la actividad catalítica o en la adsorción y separación de moléculas. Para variar dichas propiedades, o para facilitar la síntesis de algunos MOFs en particular, se han utilizado tanto los métodos asistidos por microondas,⁹² como los métodos sonoquímicos⁹³⁻⁹⁵ y la aplicación de potenciales eléctricos a las mezclas de reacción.^{46,92,93} Estos métodos son empleados principalmente por grupos de investigación que buscan el uso comercial de los MOFs, ya que son sencillos, rápidos, económicos y reproducibles, y las reacciones rápidas se pueden escalar a procesos continuos, con tiempos de reacción relativamente cortos y con temperaturas que llevan a procesos energéticamente eficientes.^{95,96}

Ahora bien, la caracterización de los MOFs involucra gran variedad de técnicas entre las que comúnmente se encuentran: espectroscopía IR, análisis de sortometría, difracción de rayos X en polvo y monocristal, análisis termogravimétrico y microscopía electrónica de barrido, entre otras. Sin embargo, sólo se tiene certeza experimental de la obtención de un MOF luego de haber realizado una difracción de rayos X de monocristal, ya que esta técnica es la única que permite elucidar con certeza la estructura obtenida, gracias a que muestra la posición y distribución espacial de los átomos presentes en la red.

A partir de cada una de las técnicas mencionadas anteriormente se puede obtener información detallada de aspectos morfológicos de la red y de la funcionalidad de la misma. Así, de acuerdo con las propiedades que se busquen en el MOF, se combinan diferentes técnicas a fin de observar su potencial aplicación.

Para el estudio de las características morfológicas generalmente se realizan microscopías, que van desde la microscopía óptica convencional hasta las microscopías electrónicas de transmisión y barrido de alta resolución. Estas técnicas se complementan con difractometrías en polvo y monocristal, con el fin de observar más detalladamente la distribución de la red en el espacio, ya sea por simulaciones moleculares o por la obtención de un monocristal de buena calidad que permita el análisis completo de la estructura. Por otra parte, los análisis por sortometría, permiten obtener información importante para procesos de adsorción dentro de la red como por ejemplo distribución y tamaño de poro y área superficial del MOF, resultados que son muy importantes para materiales utilizados en almacenamiento y separación selectiva de gases, entre otras.

Para aplicaciones más específicas como es el caso de los MOFs con propiedades luminiscentes, la caracterización se extiende a técnicas espectroscópicas donde UV-Vis y fluorescencia son las más usadas. Así, para obtener la caracterización completa de un MOF, se hace imperativo el uso de diferentes técnicas de caracterización y la comparación cuidadosa entre todos resultados obtenidos, ya que pequeños cambios durante el proceso de síntesis o manipulación de estos materiales, puede conducir a compuestos completamente diferentes con diversas propiedades.

No obstante todo lo anterior, debido a la dificultad de obtener estructuras monocristalinas de nuevos MOFs, muchas revistas indexadas aceptan para publicación difractogramas calculados y su comparación con las difracciones de rayos X en polvo. Un ejemplo de esto es el trabajo realizado por Yaghi *et al.*,⁹⁷ en el cual sintetizaron varios MOFs derivados del MOF-74 con 2, 4, 6, 8 y 10 metales diferentes y los caracterizaron por comparación de los patrones de difracción de rayos x en polvo con el difractograma del MOF-74, encontrando que los patrones de difracción de los MOFs poli-metálicos son idénticos a los del MOF-74.

1.2.3 Procesos de adsorción en MOFs

Los MOFs son materiales altamente adsorbentes debido a sus grandes áreas superficiales,⁴² tamaño de poro ajustable y otras propiedades controlables,^{77,98-102} así como a su aceptable estabilidad térmica.^{72,99,102-104} El gas que más se ha estudiado hasta el momento para ser adsorbido sobre los MOFs ha sido el hidrógeno debido a sus potenciales aplicaciones como combustible alternativo,¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ aunque también se han realizado estudios de adsorción de otros gases como el oxígeno,^{44,45,78,106,108} nitrógeno,^{43,61} etileno⁹⁹ y por supuesto el metano (Figura 6).¹⁰⁹ El metano, al igual que el hidrógeno, es un combustible alternativo para reemplazar la gasolina y el diésel en medios de transporte principalmente.

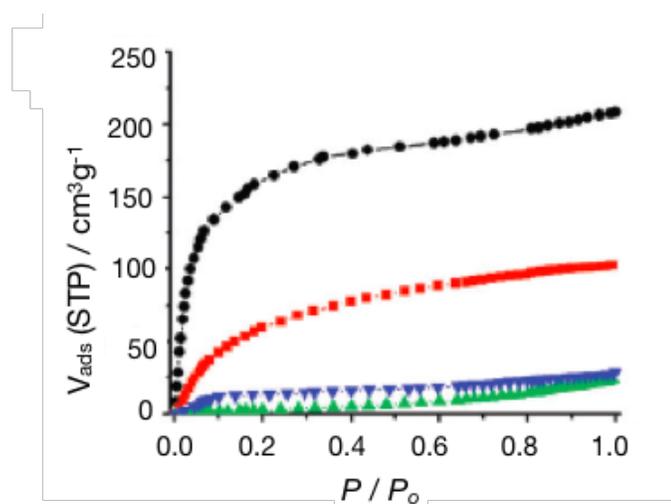


Figura 6. Isothermas de adsorción del MOF PCN-17 a 77K (Negro: O₂, rojo: H₂, verde: N₂ y azul: CO. Tomado de Li, J.R. *et al.*¹¹⁰

Por todo lo anterior la investigación basada en el almacenamiento de metano en los MOFs ha ido en alza, y se ha descubierto que algunas de las estrategias para almacenar hidrógeno pueden ser aplicadas al metano.^{43,45,111-115} En 2002, Yaghi y colaboradores reportaron la serie IRMOF-n y sus capacidades de almacenamiento de metano.^{37,45,114} En este trabajo se muestra como el IRMOF-1 ([ZnO₄], ácido tereftálico, Figura 3) prácticamente dobla la capacidad de almacenamiento de metano en comparación con la zeolita 5A, reconocida por su altísima área superficial y capacidad de adsorción de metano, bajo las mismas condiciones de presión y temperatura. Los autores atribuyen estas

excelentes propiedades encontradas en el IRMOF-5 a la alta afinidad del Zn^{2+} por el metano, lo cual facilita la adsorción del gas sobre este metal.

- Influencia del ligante en la adsorción

El ligante tiene un papel importante no sólo en la morfología de la red sino en la selectividad del material adsorbido y en el proceso de desorción. Este efecto ha sido ampliamente estudiado, ya que de la longitud del ligante depende el tamaño de poro del MOF y su topología reticular, afectando así la selectividad de éste a la adsorción de ciertos gases. Así mismo, la modificación del ligante con ciertos grupos funcionales hace que cargas parciales positivas o negativas en el mismo, desarrollen una interacción más fuerte con el gas almacenado.¹¹⁰

- Influencia del metal en la adsorción

Los estudios acerca del efecto del metal se centran en su mayoría en el ensamblaje de unidades de construcción secundaria (SBUs) y topología reticular del MOF. Siendo el metal el centro de formación de la SBU inorgánica, éste tiene una influencia importante en el tamaño de poro y distribución del MOF. Específicamente, en materiales sintetizados con hierro y zinc como centros metálicos del MOF, se ha reportado la adsorción de metano en volúmenes considerables a temperatura ambiente. Sin embargo, es poco lo que se conoce hasta el momento acerca de la influencia química del metal en la adsorción de gas metano, ya que en la literatura se reporta principalmente el efecto del tamaño del ligante como factor determinante en el tamaño de poro del MOF susceptible a la captura de este gas.¹¹⁰

1.2.4 Luminiscencia en MOFs

La luminiscencia se define como la capacidad de un material a realizar un proceso de emisión de luz estimulada por la absorción de energía. Según el camino de relajación radiativa, existen dos tipos básicos de luminiscencia: la fluorescencia, la cual es una transición de espín permitido con tiempos de vida del orden de 1 ns y la fosforescencia, la cual es una transición de espín prohibido con tiempos de vida que pueden alcanzar desde segundos hasta minutos.

Dado que los MOFs son una clase especial de complejos de coordinación supramolecular, la posibilidad de porosidad permanente en estos materiales lleva a involucrar al material con propiedades fisicoquímicas altamente novedosas, por ejemplo, en las propiedades de luminiscencia, que no son observadas en los linkers orgánicos o SBUs inorgánicas de manera individual.

En primer lugar, la habilidad de adsorber moléculas dentro de los poros permite que las especies sean inmovilizadas en la proximidad de centros luminiscentes los cuales pueden ser ligantes conjugados o metales de la serie lantánida especialmente. Por lo tanto, las propiedades de emisión pueden ser afectadas por estos huéspedes, llevando a desplazamientos en las longitudes de onda de emisión, cambios en la intensidad, o incluso a nuevas emisiones como resultado de la formación de un excímero o un excíplex. Segundo, la rigidez impuesta por la red en los MOFs, ordena los ligantes en formas y distancias que no son observadas cuando esta molécula orgánica se encuentra libre en solución, lo cual podría llevar a incrementar los tiempos de vida media de la fluorescencia y las eficiencias cuánticas. Finalmente, existe la posibilidad de funcionalizar las superficies de los MOFs, así que éstos podrían no solo incorporar las características esperadas en la química de coordinación tradicional, sino también nuevas propiedades que potencialmente crearían comportamientos ópticos absolutamente diferentes.

Un factor muy importante dentro de las propiedades optoelectrónicas antes mencionadas es el desplazamiento de Stoke, el cual está definido como la diferencia entre la emisión y la excitación máximas, y es una muestra del alcance del solapamiento electrónico entre el estado basal y el estado excitado de las especies absorbentes. En un MOF, la orientación y separación de los ligantes conjugados tienen una importante influencia en el espectro de luminiscencia, ya que el apilamiento $\pi - \pi$ ($\pi - \pi$ *stacking*) entre anillos aromáticos adyacentes o entre el MOF y las moléculas huéspedes, puede incrementar el desplazamiento de Stoke y hacer más ancho el perfil de emisión con un desplazamiento hacia el rojo en comparación con el espectro de emisión del lumóforo “monomérico”.¹¹⁶

De acuerdo a la literatura científica reportada, se han establecido cinco modos mediante los cuales se puede generar la luminiscencia en los MOFs:^{117,118}

1. Ligantes como grupos luminiscentes: generalmente compuestos orgánicos conjugados que absorben en la región UV y visible. La emisión puede darse

directamente desde el ligante orgánico (por ejemplo, si éste es un fenilvinileno), o puede ser una luminiscencia indirecta mediante la transferencia de carga con los metales coordinados.

2. Fragmentos metálicos (SBUs): los iones de metales de transición con electrones desapareados pueden ser *quencher*s eficientes. No obstante, se ha encontrado que los iones lantanoides emiten luminiscencia nítida pero débil y los autores sugieren que es debido a transiciones prohibidas. La proximidad a un fluoróforo orgánico, ya sea a través de la red o que se encuentre adsorbido en un poro, puede producir un efecto antena y un incremento pronunciado en la intensidad de la luminiscencia.
3. Lumóforos adsorbidos: los nanoporos de los MOFs otorgan la oportunidad de atrapar moléculas luminiscentes en MOFs que no cuentan con la posibilidad de realizar emisiones por sí mismos.
4. Formación de *exciplex*: las interacciones $\pi-\pi$ entre ligantes conjugados adyacentes o entre un ligante y una molécula huésped pueden producir complejos excitados que exhiben luminiscencia con características distintivas.
5. Lumóforos ligados a la superficie del MOF: esta representa una amplia oportunidad poco explorada hasta el momento, la cual crearía MOFs multifuncionales; consiste en post-funcionalizar los MOFs mediante la formación de enlaces covalentes sobre la red metalo-orgánica uniendo moléculas con propiedades luminiscentes.

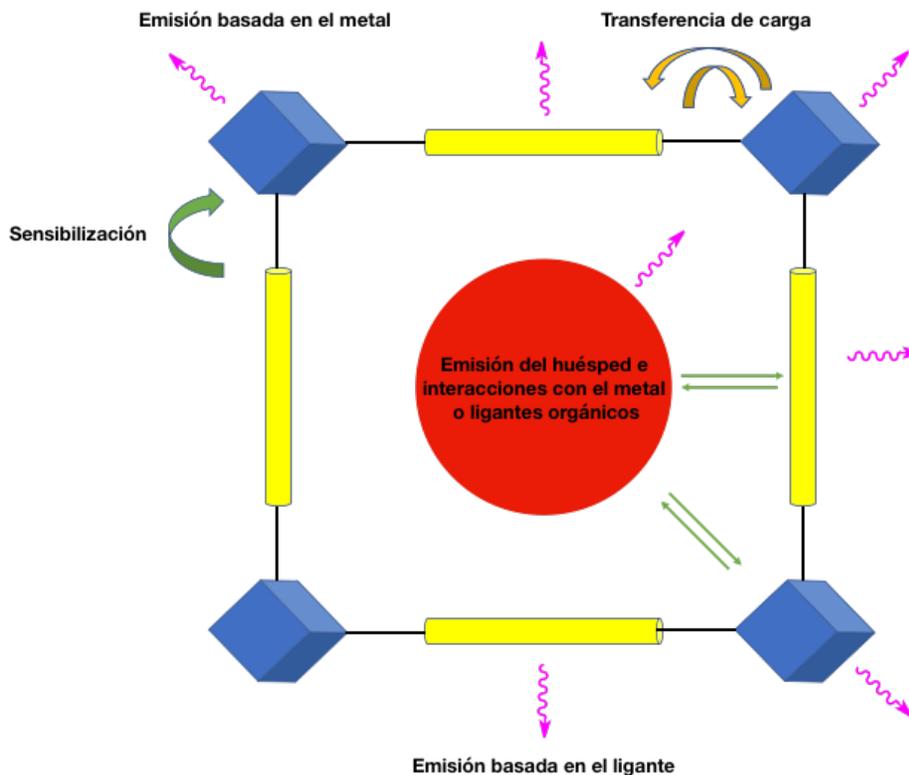


Figura 7. Representación de las posibles emisiones de un MOF, en donde los clústers metálicos (azul) están unidos por los ligandos orgánicos (amarillo) con un huésped incorporado (rojo).

Adicionalmente al modo en que se genera la luminiscencia en los MOFs, varios efectos han sido reportados como cooperantes en las propiedades luminiscentes de estos compuestos, los cuales incluyen luminiscencia centrada en el metal, transferencia de carga metal – ligante, transferencia de carga ligante – metal, transferencia de carga ligante – ligante, luminiscencia centrada en el ligante y transferencia de carga metal – metal. En muchos casos más de un efecto puede ser observado. La emisión resultante depende de la estructura del MOF, la cual está dictaminada por la orientación y espaciado entre ligandos, la diferencia entre el HOMO y el LUMO de los *ligandos* orgánicos versus los estados energéticos accesibles de las unidades metálicas, la configuración electrónica del metal y la geometría del enlace.^{117,118}

1.2.5 Uso de MOFs luminiscentes como sensores

La anteriormente descrita fluorescencia y porosidad en MOFs, así como la versatilidad inherente en la síntesis de estos materiales, hacen que los MOFs surjan como compuestos ideales para el reconocimiento molecular. Ahora bien, aunque los MOFs todavía no han sido incorporados en dispositivos de detección comerciales, existen varios reportes que muestran su potencial para ser usados como sensores químicos.¹¹⁹ Para que un MOF sea útil como sensor debe poseer varias propiedades: (i) Debe exhibir algún cambio como respuesta a una interacción con el analito de interés; (ii) Este cambio debe mostrar alguna especificidad al analito; (iii) El cambio debe ser idealmente reversible; (iv) Este cambio debe ser detectable.^{118,120–124}

La detectabilidad hace la luminiscencia más atractiva que la absorción de luz, ya que es más sensible e incluso un número pequeño de fotones pueden ser detectados mediante técnicas de fotoconteo, particularmente en ausencia de una gran señal de fondo. Así, la detección molecular basada en la luminiscencia ha logrado en los últimos años un alto nivel de sofisticación, alcanzando límites de detección muy bajos utilizando fuentes de excitación basadas en técnicas láser.¹¹⁷ Por otra parte, los MOFs no fluorescentes que exhiben un cambio de color por encima de la absorción molecular son más difíciles de implementar como sensores ya que requieren de arreglos y estímulos externos al sistema para su funcionamiento.¹²⁵

Varios mecanismos de transducción son posibles en los MOFs fluorescentes: (i) Desplazamientos solvocrómicos; (ii) Alteración de la estructura electrónica mediante cambios en la esfera de coordinación; (iii) *Quenching* de la fluorescencia por causa de una especie adsorbida y (iv) Formación de éxciplex.¹¹⁷

Esta rica variedad de fenómenos ha llevado a sugerir la posibilidad de usar MOFs como quimiosensores. La ventaja potencial de los MOFs sobre otros materiales luminiscentes en este contexto incluye la combinación de flexibilidad sintética con respecto a los componentes orgánicos e inorgánicos, junto con una alta área superficial y flexibilidad estructural. Estas características permiten que la naturaleza electrónica del material sea

controlada para una aplicación particular mediante variaciones en el tipo de lumóforo, SBU, y sus arreglos espaciales relativos. Finalmente, la flexibilidad estructural de los MOFs, la cual puede llevar a cambios dramáticos en el ambiente de coordinación y en sus propiedades de emisión, puede ser usada para la detección molecular.

No obstante todo lo anterior, los reportes en donde se utilicen los MOFs como promisorios sensores de metano son muy pocos y muy recientes.¹²⁶⁻¹²⁸ Esto resalta la importancia de este trabajo ya que en éste se busca combinar las propiedades optoelectrónicas de los fenilvinileno, con las altas capacidades de adsorción de gases de los MOFs, para así lograr un sensor en tiempo real bajo condiciones normales de temperatura y presión.

1.3 Sistemas fenilvinileno (FV)

Gracias a su versatilidad estructural y a las excelentes propiedades optoelectrónicas provenientes de su alta conjugación electrónica, los sistemas FV pasaron de tener un interés simplemente académico a ser ampliamente reconocidos y utilizados en la electrónica de polímeros, convirtiéndose así en uno de los grupos de moléculas más comúnmente utilizadas en dispositivos OLEDs,¹¹⁷ en el desarrollo de láseres,¹²⁹ celdas solares,¹³⁰ sensores químicos¹³¹ y en más recientes innovaciones como los MOFs luminiscentes.¹²

Los ligandos FV empleados en este trabajo difieren en la naturaleza electrónica de los sustituyentes. Este tipo de modificaciones al esqueleto básico de los FVs, permite que estos adquieran interesantes y variadas propiedades fotofísicas de acuerdo a la naturaleza de los grupos sustituyentes, proporcionando así diferencias significativas en los espectros UV-Vis y de fluorescencia, así como en sus rendimientos cuánticos y en sus potenciales redox.

Es bien sabido que las propiedades optoelectrónicas de la mayoría de moléculas están relacionadas con su estructura química, organización espacial y a la transferencia electrónica a lo largo de sus orbitales. En el caso de los FVs, estas características particulares pueden ser controladas a través del método de síntesis teniendo en cuenta la estereoselectividad de la reacción. Aunque la metodología más utilizada para la obtención

de FVs es la reacción de Wittig debido a su facilidad, simplicidad y altos rendimientos, estas reacciones no son estereoselectivas hacia la formación de moléculas *trans* conformacionalmente puras, lo cual es clave para la obtención de excelentes propiedades luminiscentes en los FVs.^{132,133}

Como solución a este problema de estereoselectividad, surgió la reacción de acoplamiento cruzado de Heck, la cual garantiza la obtención de moléculas *trans* conformacionalmente puras, y aunque los primeros reportes del uso de esta reacción para la síntesis de FVs no muestran buenos rendimientos, se han logrado varios avances en este aspecto, al punto de que con algunas modificaciones en el protocolo de síntesis ya se pueden obtener rendimientos tan altos como en la reacción de Wittig y manteniendo una alta estereoselectividad.^{13,132}

Adicionalmente al problema de la estereoselectividad, y tomando como ejemplo FVs de 2½ unidades de conjugación, debe ser considerada la relación espacial entre los anillos A y C de los FVs. (Figura 8). Ha sido reportado que con la reacción de Heck se pueden obtener conformaciones *anti* o *syn* entre estos anillos como consecuencia de la configuración, en donde la conformación *anti*, combinada con una configuración *trans-trans*, garantiza el rearreglo óptimo entre orbitales π para la comunicación electrónica a lo largo del FV mediante una estructura completamente planar (Figura 8, d).^{134,135} Sin embargo, es importante tener en cuenta que la reacción de Heck es catalogada como estereoselectiva y no estereoespecífica, por lo cual es posible obtener más de un isómero/confórmero como producto de la reacción.

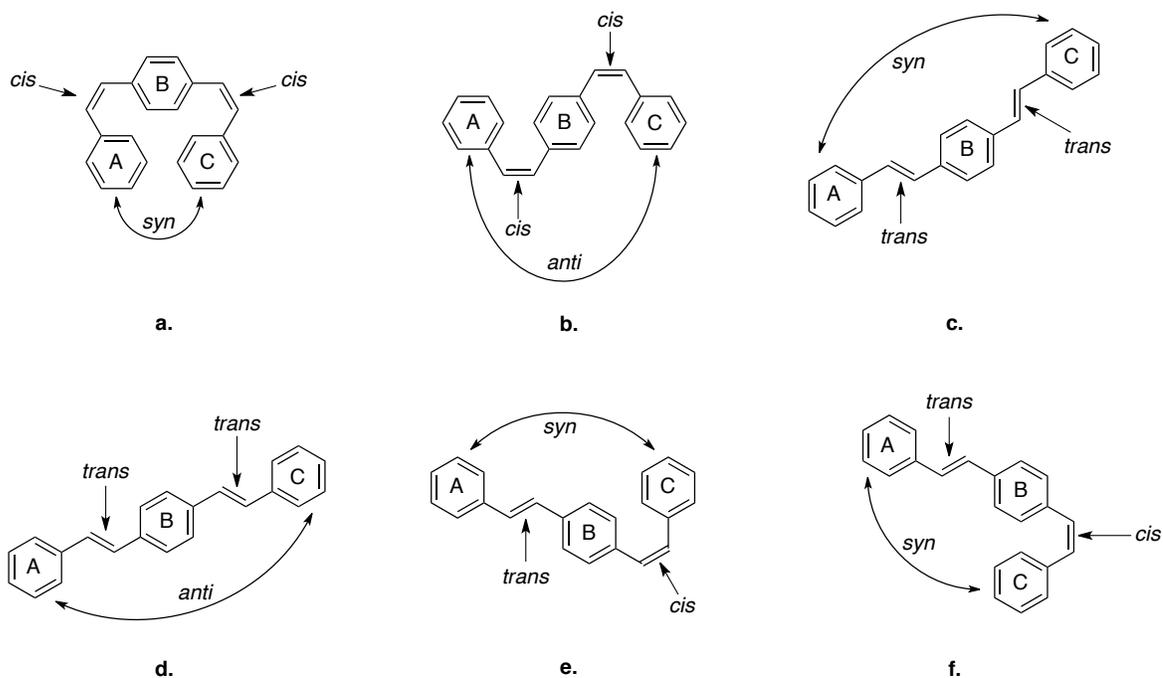


Figura 8. Configuraciones y relaciones espaciales en FVs de 2 ½ unidades de longitud.

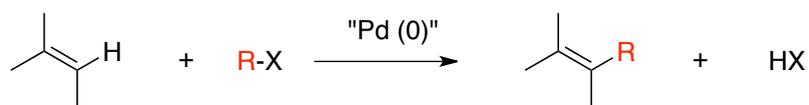
Por otra parte, en los últimos años el uso de FVs en la elaboración de sensores ha tomado gran importancia debido a su alto potencial tecnológico y comercial. El interés particular en la aplicación de estas moléculas, resulta de la habilidad de los sistemas conjugados de amplificar la respuesta a cualquier perturbación electrónica en su estructura, permitiendo una detección en tiempo real y a concentraciones muy bajas en el caso de que el método analítico de detección sea la fluorescencia.^{13,132}

Uno de los ejemplos más importantes del uso de FVs como sensores es el dispositivo que actualmente se comercializa bajo el nombre FIDO[®], el cual tiene la capacidad de detectar explosivos como el TNT. La detección se logra cuando la nube electrónica del sistema conjugado del FV es perturbada por los grupos nitro del TNT, generando un *quenching* en la fluorescencia del sistema, lo cual es un fenómeno apreciable a simple vista por el ojo humano.^{136,137}

2. Síntesis y caracterización de ligantes

fenilenvinileno (FVs)

Los sistemas fenilenvinileno y sus derivados normalmente son obtenidos por diferentes rutas sintéticas como las establecidas por Gilch¹³⁶ y Wittig,¹³⁸ con altos rendimientos y grandes grados de polimerización en el caso de sistemas poliméricos. Sin embargo, estos procedimientos presentan importantes limitaciones: Estas reacciones no son estereoselectivas hacia la conformación de segmentos conjugados puramente *trans*, lo cual es de vital importancia para obtener altas eficiencias en las propiedades optoelectrónicas.¹³⁹ Además, las reacciones químicas involucradas en estas metodologías son tan drásticas que algunos grupos funcionales que están presentes como sustituyentes (alcohol, carbonilo y nitro, entre otros) no las toleran, ya que habría lugar a condensaciones intra e intermoleculares en las condiciones normalmente usadas (1. K₂CO₃/DMF y reflujo; 2. EtONa/EtOH/CHCl₃ y reflujo).¹³⁸



R = aril, vinil; X = I, Br, COOCl, OTf, etc.

Figura 9. Reacción de acoplamiento de Heck

Como solución al problema de la estereoselectividad y al uso de sustratos con sustituyentes susceptibles a las condiciones de reacción, se ha implementado el uso de la reacción de acoplamiento cruzado de Heck¹³⁹ (Figura 9), la cual puede realizarse en condiciones más suaves y permite, a partir de los ligantes del catalizador, prever un control para la formación de segmentos *trans* - conformacionalmente puros. Sin embargo, el uso de este protocolo de síntesis para la obtención de fenilenvinilenos y polímeros derivados de éstos, ha sido relativamente escaso debido principalmente a que los rendimientos normalmente no pasan de moderados y que a los pesos moleculares conseguidos cuando se trabajan polimerizaciones son muy bajos para cualquier potencial aplicación.¹³⁵

El ciclo catalítico de la reacción de Heck, ilustrado de manera general en la Figura 10, consta de cinco pasos principales que se describen a continuación.^{138,140–142} En primera instancia hay una preactivación del catalizador,¹³⁵ en donde se generan múltiples equilibrios de intercambio de ligantes entre especies activas que permitan la reducción de los complejos de paladio (II) a complejos de paladio (0).

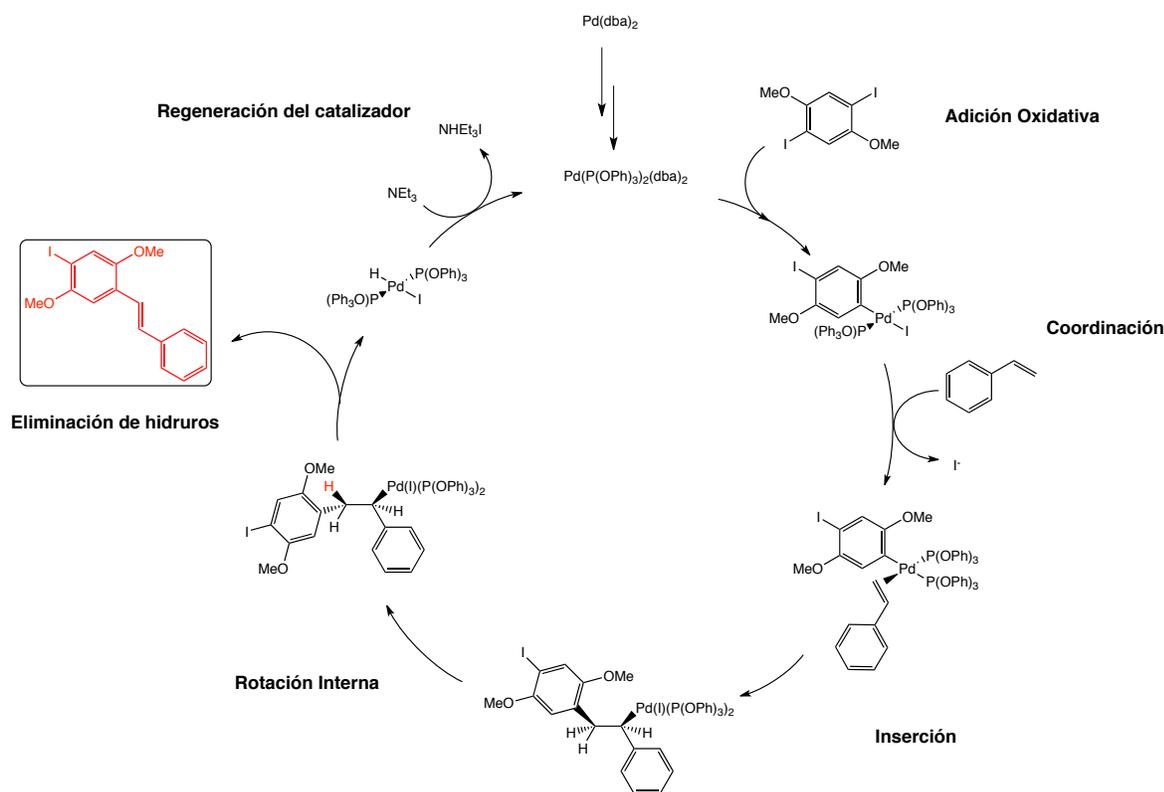


Figura 10. Ciclo catalítico de la reacción de Heck.

Debido al carácter lábil de los complejos de paladio (0), los trabajos encontrados en la literatura científica reportan gran diversidad de especies con reactividad y esferas de coordinación variables, dentro de los cuales cabe destacar por su eficiencia en la reacción de acoplamiento de Heck las fosfinas monodentadas y bidentadas,^{143,144} ligantes derivados de la 1,10-fenantrolina¹⁴⁵ o complejos que forman paladaciclos.¹⁴⁶

El segundo paso del ciclo es la adición oxidativa del haluro de alquilo o arilo al metal,¹³⁵ en donde, a excepción de los yoduros de arilo, la presencia de ligantes es necesaria para

lograr este paso a temperaturas moderadas ($< 140\text{ }^{\circ}\text{C}$).^{135,147} La adición oxidativa procede como un proceso concertado en el cual la ruptura del enlace C-X está casi perfectamente sincronizada con la formación de los enlaces M-C y M-X.¹⁴⁷

El siguiente paso es la coordinación/inserción migratoria, en donde la geometría del complejo juega un papel fundamental. Los estudios teóricos de orbitales moleculares^{135,147} permiten concluir que el proceso de inserción ocurre de manera *syn* y es estereoselectivo. Además, la barrera energética para la generación de una configuración reactiva en una especie tetracoordinada es más baja que en una especie pentacoordinada, por lo tanto es muy probable que no se hallen especies pentacoordinadas en el proceso de reacción,¹⁴⁸ y el mecanismo sea de tipo disociativo. Estas afirmaciones están corroboradas por trabajos experimentales sobre olefinas coordinadas a metales de transición¹⁴⁷ y por estudios cinéticos.¹⁴⁹

El cuarto paso del ciclo catalítico es la eliminación en β de hidruros, acompañada de la disociación de los productos olefínicos de la reacción previa rotación interna del producto que será disociado.¹⁵⁰ Esta eliminación es estereoselectiva y ocurre de manera *syn*.^{135,147} Su eficiencia depende de la velocidad de disociación de la olefina del complejo de hidruropaladio (II). La β -eliminación de hidruro es un proceso reversible, y una disociación muy lenta llevaría a la formación de muchos productos secundarios, debido a la isomerización del doble enlace.¹³⁵ Por supuesto, en el proceso de eliminación es posible que se liberen productos diferentes a los esperados o que se generen reacciones alternas.¹⁴⁷ Por ejemplo, puede ocurrir la terminación del ciclo por ataque nucleofílico al paladio (ya sea por sustitución nucleofílica o por eliminación reductiva del nucleófilo coordinado al metal) liberando de esta manera paladio (0) inactivo.¹³⁵

El último paso del ciclo es la regeneración de la especie catalíticamente activa. Para esto se necesita una base que extraiga HX del $[\text{Pd}(\text{H})\text{X L}_2]$ y produzca $[\text{PdL}_2]$. Las bases más utilizadas son trialkilaminas o bases inorgánicas como el carbonato de potasio o el acetato de sodio.¹⁵¹

Estudios teóricos¹⁴⁷ muestran que la adición oxidativa tiene una alta barrera energética y que ocurre más fácilmente con ligantes fosforados que nitrogenados. El proceso de adición oxidativa es uno de los pasos determinantes de la reacción durante el ciclo catalítico. De

igual manera es conocido que para la ruta iónica el otro paso determinante es la inserción migratoria del alquilo a la olefina.

A pesar de todos los beneficios que brinda la reacción de acoplamiento de Heck, la producción industrial de arilalquenos es realizada por otras metodologías, debido principalmente a los altos costos de los haluros de arilo. Para poder utilizar estos haluros como precursores de los arilalquenos es necesario utilizar grandes cantidades de catalizador (> 1% mol), razón por la cual se han llevado a cabo diversas investigaciones con el objetivo de aumentar de manera significativa la eficiencia de los catalizadores con TONs (>1.000.000) y TOFs (>10.000) adaptados a las necesidades industriales.¹⁵² Los últimos avances están basados en el uso de fosfinas básicas,¹⁵³ paladaciclos¹⁵⁴ y otros catalizadores activados de paladio.¹⁵⁵ En los últimos años, y pese a la errónea creencia de que solo las fosfinas ricas electrónicamente pueden funcionar en la reacción de Heck, se incluyeron los fosfitos como posibles y eficientes ligantes para este tipo de acoplamiento carbono – carbono.¹⁵⁶

En ese orden de ideas, en las últimas dos décadas los fosfitos (P(OR)₃) y sus derivados han surgido como ligantes adecuados para realizar una gran diversidad de procesos asimétricos y no asimétricos catalizados por metales.^{134,157,158} Los ligantes derivados de fosfitos son extremadamente interesantes para catálisis homogénea debido a que son fácilmente sintetizables a partir de alcoholes, lo cual los hace de fácil acceso y económicos. La disponibilidad de muchos alcoholes hace posible el diseño del ligante de manera sencilla y variada, lo cual permite la síntesis sistemática de muchas series de ligantes que pueden ser probados en su actividad y eficiencia en diferentes reacciones. Claramente, para racionalizar la efectividad de los fosfitos (así como la de todos los ligantes) es necesario tener en cuenta los efectos electrónicos y estéricos,¹⁵⁹ porque el cambio de los sustituyentes al fósforo tiene un marcado efecto en el comportamiento de los ligantes libres y en el de sus complejos con los metales de transición.

2.1 Materiales y métodos generales

Los disolventes empleados en procesos de síntesis, purificaciones y preparación de disoluciones, tales como cloroformo (CHCl₃), diclorometano (CH₂Cl₂), metanol (MeOH), y dimetilsulfóxido (DMSO) fueron usados tal como se recibieron del proveedor. Por otro lado,

la dimetilformamida (DMF) fue secada mediante reflujo con óxido de bario en atmósfera inerte.

Los precursores de síntesis y catalizadores como Pd(AcO)₂, Pd(dba)₂, 1,4-dimetoxibenceno, *p*-xileno, tereftalaldehído, 4-metoxibenzaldehído, 2,6-diclorobenzaldehído, acrilato de butilo, ácido 4-vinilbenzoico, estireno y 4-cloroestireno, fueron obtenidos comercialmente y se usaron sin purificaciones posteriores.

Los espectros ¹H RMN y ¹³C RMN de los compuestos fueron tomados en un espectrofotómetro Bruker Avance 400 de 400 MHz.

Los espectros infrarrojos (IR) se tomaron con un equipo Shimadzu IR prestige 21 FT-IR, algunos en pastilla de bromuro de potasio (KBr) y otros mediante el módulo de ATR Pike MIRacle.

Los puntos de fusión se determinaron mediante capilares de vidrio abiertos en un fusiómetro Stuart SM-P10 y se presentan sin corrección.

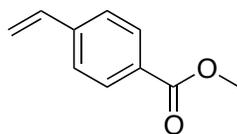
Los espectros de masas fueron tomados con un instrumento Bruker Ultraflex extreme MALDI TOF-TOF (Bruker Daltonics, Billerica, MA). El equipo está equipado con un láser Smart Beam Nd:YAG (355 nm) de 1 kHz, y un máximo de energía de salida de aproximadamente 85 μJ por disparo. Los análisis se realizaron en modo reflectrón en el rango de 200-1000 Da. Los análisis MALDI TOF-MS se realizaron en modo positivo a diferentes fluencias de láser.

Los espectros UV-Vis se realizaron con un espectrofotómetro Thermo Scientific Evolution 300 de doble canal con lámparas de deuterio y tungsteno. En las mediciones en modo *full scan* se realizó un barrido espectral de 200 a 750 nm, con velocidad de barrido lenta y *slit* de 1,0 nm, empleando una celda de cuarzo con paso óptico de 1,0 cm.

Los espectros de fluorescencia en solución se midieron empleando un espectrofluorómetro Quanta Master 40 de Photon Technology International Inc. Los espectros se midieron en modo *full scan* excitando a la longitud de onda de máxima absorción en UV-Vis para cada compuesto.

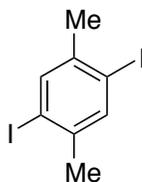
2.2 Síntesis de precursores

2.2.1 Síntesis de 4-vinilbenzoato de metilo (A)



Se preparó una disolución de ácido 4-vinilbenzoico (6,75 mmol, 1.0 g) en 40 mL de metanol y se colocó en un balón de fondo redondo con 1 mL de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla de reacción fue sometida a reflujo y agitación durante 20 horas y luego se dejó enfriar a temperatura ambiente. Después, se adicionaron 40 mL de una solución de NaHCO_3 al 10% y el producto deseado fue extraído con CH_2Cl_2 y luego la fase orgánica fue separada y secada con Na_2SO_4 anhidro. El diclorometano fue rotaevaporado para obtener un aceite amarillo que al ser enfriado se tornó en un sólido blanco (86% de rendimiento). Punto de fusión: 34-35°C (lit. 34-35°C); IR (ν , cm^{-1}): 694, 1261, 1448, 1703, 2919; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 3,84 (s, 3H), 5,31 (d, 1H, $J = 10.82\text{Hz}$), 5,79 (d, 1H, $J = 17.60$), 6,68 (dd, 1H, $J_1 = 17,62\text{Hz}$, $J_2 = 28,53\text{Hz}$), 7.38 (d, 2H, $J = 2,67\text{Hz}$), 7,92 (d, 2H, $J = 2,68\text{Hz}$).

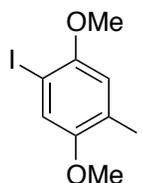
2.2.2 Síntesis de 1,4-diyodo-2,5-dimetilbenceno (B)



En un balón de fondo redondo de tres bocas se adicionaron 30 mL de ácido acético glacial, 2,5 – dimetilbenceno (8,48 mmol, 900 mg), yodo (12,65 mmol, 3,20 g), peryodato de potasio (3,38 mmol, 775 mg), 1,0 mL de agua destilada y 1,0 mL de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla de reacción se puso en reflujo durante 15 h y después se dejó enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente. Después de esto se adicionaron 40 mL de una solución saturada de sulfito de sodio y la mezcla de reacción cambió de café a amarilla.

Finalmente, el producto de la reacción fue filtrado, lavado varias veces con agua y recristalizado en ciclohexano para obtener un sólido blanco (78% de rendimiento). ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 2,32 (s, 6H), 7,63 (s, 2H); ^{13}C NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 26,84, 100,56, 139,29, 140,66. Punto de fusión: 103-104°C (lit 102-103°C).

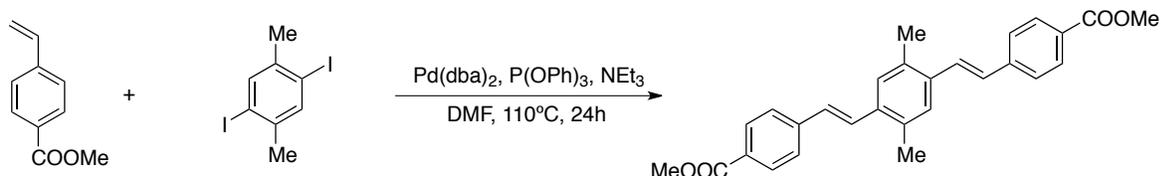
2.2.3 Síntesis de 1,4-diyodo-2,5-dimetoxibenceno (C)



En un balón de fondo redondo de tres bocas se adicionaron 20 mL de ácido acético glacial, 2,5 – dimetoxibenceno (30,17 mmol, 8,929 g), yodo (23,50 mmol, 5,964 g), peryodato de potasio (14,12 mmol, 3,247 g), 3,0 mL de agua destilada y 1,0 mL de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla de reacción se puso en refluxo durante 20 h y después se dejó enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente. Después de esto se adicionaron 40 mL de una solución saturada de tiosulfato de sodio al 20%, el producto de reacción fue lavado varias veces con agua y recristalizado en etanol/cloroformo 1:1 para obtener cristales amarillos (92 % de rendimiento). ^1H NMR (400MHz, DMSO-d_6 , δ , ppm): 3,78 (s, 6H), 7,33 (s, 2H); Punto de fusión: 172-173°C (lit. 172-173°C).

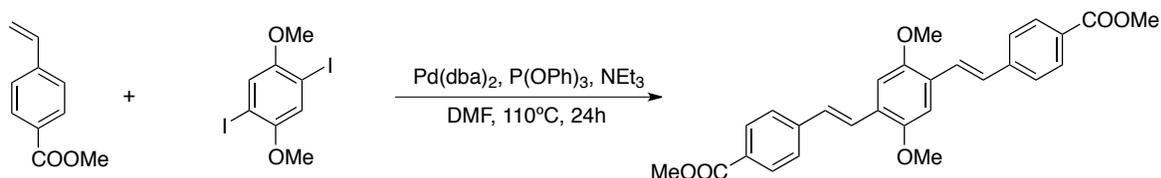
2.3 Síntesis de fenilvinilenos

2.3.1 Síntesis de dibenzoato de 4,4'-((1E,1'E)-(2,5-dimetil-1,4-fenilen)bis(eten-2,1-diilo)) (D)



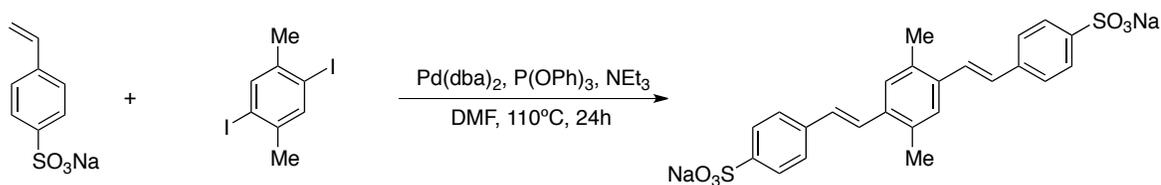
En un vial de 5 mL se adicionaron 500 mg de **A** (3,01 mmol), 540 mg de **B**, (1,50 mmol), 17 mg de $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (1% cat., 0,030 mmol), 93 mg de trifenilfosfito (0,30 mmol), y 305 mg de trietilamina (3,01 mmol) y se disolvieron en 2,0 mL de DMF. El vial fue sellado y purgado con nitrógeno y la mezcla de reacción fue agitada y calentada a 110°C bajo presión autógena. Después de 24 horas la mezcla de reacción fue enfriada rápidamente hasta temperatura ambiente y se obtuvieron agujas de color amarillo-verdoso. Las agujas fueron filtradas al vacío, lavadas con metanol frío y se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 horas y se obtuvieron 402 mg del compuesto **D** (0,942 mmol, 63% de rendimiento). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 2,52 (s, 6H), 3,98 (s, 6H), 7,12 (d, 2H, $J = 15,2\text{Hz}$ acoplamiento *trans*), 7,32 (s, 2H), 7,51 (d, 2H, $J = 15,2\text{Hz}$ acoplamiento *trans*), 7,63 (d, 4H, $J = 7,6\text{Hz}$), 8,09 (d, 4H, $J = 7,6\text{Hz}$); ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 19,58, 52,11, 126,39, 127,49, 128,46, 128,68, 128,93, 130,08, 134,02, 135,54, 142,16, 166,92; ESI-MS, (m/z): 499,15 (54%), 443,20 (69%), 427,15 (100%) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 294,90 (61%).

2.3.2 Síntesis de di benzoato de 4,4'-((1E,1'E)-(2,5-dimetoxi-1,4-fenilen)bis(eten-2,1-diilo)) (E)



En un vial de 5 mL se adicionaron 500 mg de **A** (3,01 mmol), 585 mg de **C**, (1,50 mmol), 17 mg de Pd(dba)₂ (1% cat., 0,030 mmol), 93 mg de trifenilfosfito (0,30 mmol), y 305 mg de trietilamina (3,01 mmol) y se disolvieron en 2,0 mL de DMF. El vial fue sellado y purgado con nitrógeno y la mezcla de reacción fue agitada y calentada a 110°C bajo presión autógena. Después de 24 horas la mezcla de reacción fue enfriada rápidamente hasta temperatura ambiente y se obtuvo un polvo de color amarillo oscuro. El sólido se filtró al vacío, se lavó con metanol frío, se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 horas y se obtuvieron 614 mg de **E** (1,34 mmol, 89% de rendimiento). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 2,50 (s, 6H), 3,89 (s, 6H), 7,14 (d, 2H, J = 15,0Hz acoplamiento *trans*), 7,30 (s, 2H), 7,48 (d, 2H, J = 15,1Hz acoplamiento *trans*), 7,67 (d, 4H, J = 7,6Hz), 8,11 (d, 4H, J = 7,5Hz); ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 51,50, 56,20, 126,40, 128,05, 128,49, 128,63, 128,87, 130,20, 134,22, 135,59, 149,14, 167,24.

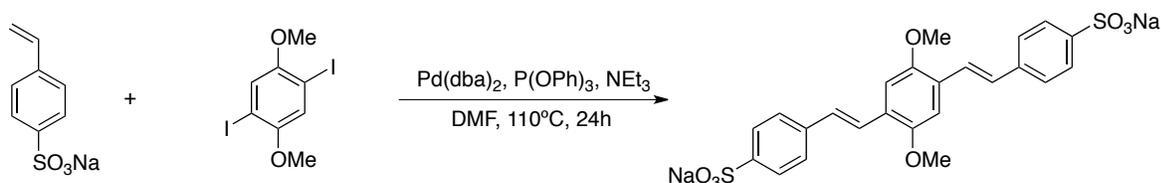
2.3.3 Síntesis de 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-dimetil-1,4-fenilen) bis(eteno-2,1-diil)) di-bencensulfonato de sodio (**F**)



En un vial de 5 mL se adicionaron 473 mg de 4 – vinil bencensulfonato de sodio (2,12 mmol), 283 mg de **B**, (0,79 mmol), 23 mg de Pd(dba)₂ (2,5% cat., 0,040 mmol), 844 mg de trifenilfosfito (2,72 mmol), y 466 mg de trietilamina (4,62 mmol) y se disolvieron en 2,0 mL de DMF. El vial fue sellado y purgado con nitrógeno y la mezcla de reacción fue agitada y calentada a 110°C bajo presión autógena. Después de 24 horas la mezcla de reacción fue enfriada rápidamente hasta temperatura ambiente y se adicionaron 0,5 mL de HCl al 5% y 0,5 mL de agua destilada para así obtener un sólido gris completamente precipitado. El sólido se filtró, fue recristalizado en etanol y se obtuvieron 325 mg de **F** (0,632 mmol, 80% de rendimiento). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d⁶, δ, ppm): 2,43 (s, 6H), 7,18 (dd, 2H, J =

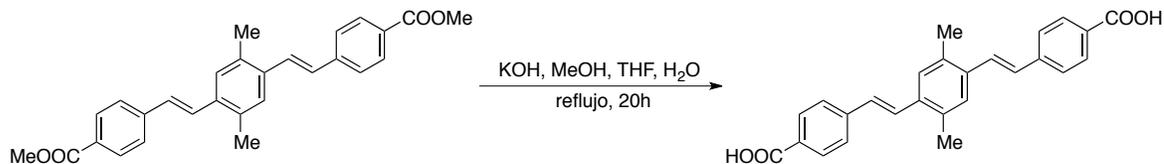
16,3Hz acoplamiento *trans*), 7,41 (dd, 2H, $J = 16,3\text{Hz}$ acoplamiento *trans*), 7.58 (dd, 10H). ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO- d^6 , δ , ppm): 19,50, 126,43, 126,51, 126,77, 127,43, 128,99, 135,33, 138,12, 138,44, 146,43. IR (cm^{-1}) 1637(m), 1499(w), 1224(s), 1070(m), 577(m), 529 (m). MALDI MS, (m/z): 291,266 (62%), 277,137 (87%), 209,221 (100%), 183,208 (49%), 130,171 (33%).

2.3.4 Síntesis de 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-dimetoxi-1,4-fenilen) bis(eten-2,1-diil)) di-bencensulfonato de sodio (**G**)



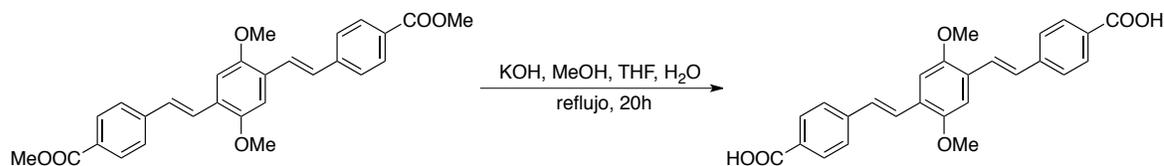
En un vial de 5 mL se adicionaron 482 mg de 4-vinil bencensulfonato de sodio (2,34 mmol), 292 mg de **C**, (0,75 mmol), 23 mg de Pd(dba)₂ (2,5% cat., 0,040 mmol), 905 mg de trifenilfosfito (2,92 mmol), y 488 mg de trietilamina (4,8 mmol) y se disolvieron en 2,0 mL de DMF. El vial fue sellado y purgado con nitrógeno y la mezcla de reacción fue agitada y calentada a 110°C bajo presión autógena. Después de 24 horas la mezcla de reacción fue enfriada rápidamente hasta temperatura ambiente y se adicionaron 0,5 mL de HCl al 5% y 0,5 mL de agua destilada para así obtener un sólido verde pálido completamente precipitado. El sólido se filtró, fue recristalizado en etanol y se obtuvieron 344 mg de **G** (0,632 mmol, 80% de rendimiento). ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d^6 , δ , ppm): 3,92 (s, 6H), 7,35 (s, 2H), 7,38 (d, 2H, $J = 16,9$ Hz acoplamiento *trans*), 7,46 (d, 2H, $J = 16,9$ acoplamiento *trans*), 7,54 (d, 4H, $J = 8,0$), 7,61 (d, 4H, $J = 8,0$). ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO – d^6 , δ , ppm): 55.97, 109.37, 124.33, 125.89, 126.07, 126.66, 127.80, 140.30, 141.17, 150.98. IR (cm^{-1}) 2339(m), 1655(m), 1492(w), 1340(w), 1213(s), 568(m).

2.3.5 Síntesis de ácido 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-dimetil-1,4-fenilen)bis(eteno-2,1-diil)) dibenzoico (H)



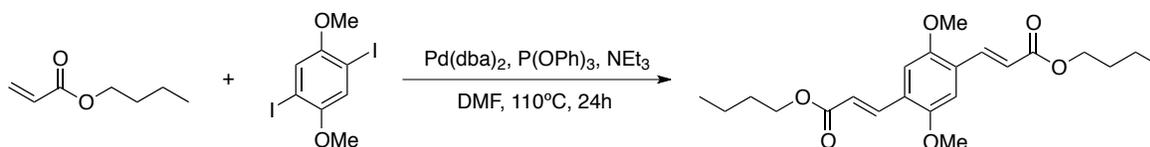
En un balón de fondo redondo de tres bocas se adicionaron 400 mg de **D** (0,933 mmol) y 419 mg de hidróxido de potasio (7,45 mmol) y se suspendieron en 60 mL de una mezcla de metanol/THF/agua 1:1:1. La suspensión se puso en reflujo y agitación durante 20 horas y después fue enfriada hasta temperatura ambiente. Después de esto se adicionó un exceso de solución de HCl al 5% y se obtuvo un sólido amarillo – verdoso. Este sólido fue filtrado y lavado varias veces con agua destilada para retirar los residuos de ácido y después fue secado a 50°C. Finalmente se obtuvieron 364 mg de **H** (0,914 mmol, 98 % de rendimiento). Punto de fusión: 257-259 °C. IR (ν , cm⁻¹): 3047, 2966, 2872, 2799, 1714, 1610, 1581, 1489, 1442, 1375, 1325, 1210, 1172, 1117, 1023, 999, 877, 847, 792, 723, 696, 623, 534, 479. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*⁶, δ , ppm): 2,48 (s, 6H), 7,39 (s, 2H), 7,40 (d, 2H, J= 16,2 Hz), 7,54 (d, 2H, J = 16,3 Hz acoplamiento *trans*), 7,64 (d, 4H, J = 8.1 Hz), 7,95 (d, 4H, J= 8,1 Hz). ¹³C NMR (400 MHz, DMSO-*d*⁶, δ , ppm): 56,1, 109,4, 122,2, 123,9, 126,1, 128,1, 129,2, 130,0, 141,7, 151,0, 166,6. MS (m/z): 399,16 (M+H)⁺.

2.3.6 Síntesis de ácido 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-dimetoxi-1,4-fenilen)bis(eteno-2,1-diil)) dibenzoico (I)



En un balón de fondo redondo de tres bocas se adicionaron 600 mg de **E** (1,31 mmol) y 587 mg de hidróxido de potasio (10,5 mmol) y se suspendieron en 60 mL de una mezcla de metanol/THF/agua 1:1:1. La suspensión se puso en reflujo y agitación durante 20 horas y después fue enfriada hasta temperatura ambiente. Después de esto se adicionó un exceso de solución de HCl al 5% y se obtuvo un sólido amarillo. Este sólido fue filtrado y lavado varias veces con agua destilada para retirar los residuos de ácido y después fue secado a 50°C. Finalmente se obtuvieron 547 mg de **I** (1,27 mmol, 97 % de rendimiento). Punto de fusión: 231-233 °C. IR (ν , cm^{-1}): 3039, 2962, 2862, 2792, 1705, 1604, 1581(w), 1481 (w), 1435 (s), 1365 (m), 1319 (w), 1203 (s), 1172 (s), 1111 (s), 1018, 995, 871, 840, 786, 717, 686, 617, 532, 478. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d^6$, δ , ppm): 3,92 (s, 6H), 7,39 (s, 2H), 7,45 (d, 2H, $J = 16,4$ Hz), 7,57 (d, 2H, $J = 16,5$ Hz acoplamiento *trans*), 7,69 (d, 4H, $J = 8,2$ Hz), 7,95 (d, 4H, $J = 8,2$ Hz). ^{13}C NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d^6$, δ , ppm): 56,3, 109,6, 125,0, 125,9, 126,4, 128,3, 129,4, 129,9, 141,8, 151,3, 167,1. MALDI-TOF MS (m/z): 431,1 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.

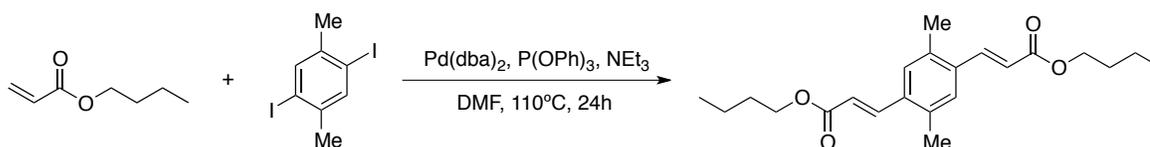
2.3.7 Síntesis de (2*E*,2'*E*)-3,3'-(2,5-dimetoxi-1,4-fenilen)-diacrilato de dibutilo (**J**)



En un vial de 5 mL se adicionaron 250 mg de **C** (0,64 mmol), 193 μL de acrilato de butilo (1,34 mmol), 9,2 mg de $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (2,5% cat., 0,016 mmol), 50 mg de trifenilfosfito (0,160 mmol), y 488 mg de trietilamina (4,8 mmol) y se disolvieron en 2,0 ml de DMF. El vial fue sellado y purgado con nitrógeno y la mezcla de reacción fue agitada y calentada a 110°C bajo presión autógena. Después de 24 horas la mezcla de reacción fue enfriada rápidamente hasta temperatura ambiente y se obtuvo un polvo de color amarillo oscuro. El sólido obtenido se purificó por cromatografía en columna con sílica gel como fase estacionaria (22 x 2 cm) y cloroformo como fase móvil y al final se obtuvieron 155,2 mg de un sólido verde-amarillo correspondiente a **J** (62% de rendimiento, 0,40 mmol). Punto de fusión $124-125^\circ\text{C}$. IR (ν , cm^{-1}): 2964, 2935, 1695, 1628, 1502, 1462, 1412, 1275, 1219,

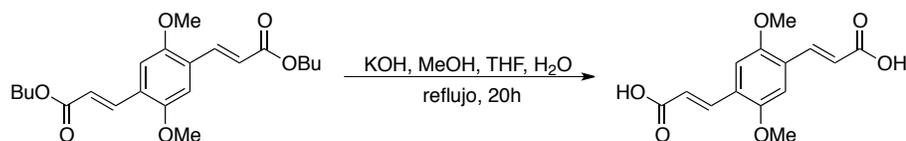
1169, 1043, 1001, 874 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 0,96 (t, 6H, $J = 7$ Hz), 1,43 (m, 4H), 1,69 (m, 4H), 3,87 (s, 6H) 4,21 (t, 4H, $J = 7$ Hz), 6,54 (d, 2H, $J = 16$ Hz), 7,02 (s, 2H), 7,94 (d, 2H, $J = 16$ Hz). ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 13,8, 19,2, 30,8, 56,0, 64,5, 111,1, 119,9, 126,0, 139,0, 152,5, 167,3. MALDI-TOF MS: m/z 390,220 ($[\text{M}^+]$).

2.3.8 Síntesis de (2*E*,2'*E*)-3,3'-(2,5-dimetil-1,4-fenilen)-diacrilato de dibutilo (K)



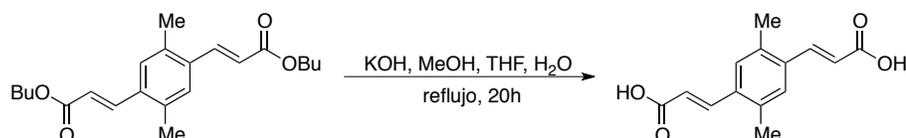
En un vial de 5 mL se adicionaron 250 mg de **B** (0,70 mmol), 210 μL de acrilato de butilo (1,34 mmol), 9,2 mg de $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (2,5% cat., 0,016 mmol), 50 mg de trifenilfosfito (0,160 mmol), y 488 mg de trietilamina (4,8 mmol) y se disolvieron en 2,0 mL de DMF. El vial fue sellado y purgado con nitrógeno y la mezcla de reacción fue agitada y calentada a 110°C bajo presión autógena. Después de 24 horas la mezcla de reacción fue enfriada rápidamente hasta temperatura ambiente y se obtuvo un polvo de color amarillo oscuro. El sólido obtenido se purificó mediante cromatografía en columna (20 x 1 cm) y diclorometano como fase móvil. Se obtuvieron 103,3 mg de un sólido cristalino en forma de agujas, color blanco correspondiente a **K** (41% de rendimiento, 0,288 mmol). Punto de fusión $98\text{-}100^\circ\text{C}$. IR (ν , cm^{-1}): 2961, 2872, 1695, 1626, 15010, 1456, 1404, 1281, 1254, 1155, 1043, 986, 873. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 0,97 (t, 6H, $J = 7$ Hz), 1,44 (m, 4H), 1,70 (m, 4H), 2,41 (s, 6H), 4,22 (t, 4H, $J = 7$ Hz), 6,38 (d, 2H, $J = 16$ Hz), 7,39 (s, 2H), 8,00 (d, 2H, $J = 16$ Hz). ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 13,8, 19,2, 19,3, 30,8, 64,5, 119,9, 128,6, 134,9, 135,4, 141,4, 167,0. IR (ν , cm^{-1}): 2959, 2872, 1693, 1624, 1456, 1404, 1279, 1254, 1155, 1041. MALDI-TOF MS: m/z 358,238 ($[\text{M}^+]$).

2.3.9 Síntesis de ácido (2*E*,2'*E*)-3,3'-(2,5-dimetoxi-1,4-fenilen)-diacrílico (L)



En un balón de fondo redondo de tres bocas se adicionaron 400 mg de **J** (0,976 mmol) y 420 mg de hidróxido de potasio (7,45 mmol) y se suspendieron en 60 mL de una mezcla de metanol/THF/agua 1:1:1. La suspensión se puso en reflujo y agitación durante 20 horas y después fue enfriada hasta temperatura ambiente. Después de esto se adicionó un exceso de solución de HCl al 5% y se obtuvo un sólido amarillo – verdoso. Este sólido fue filtrado y lavado varias veces con agua destilada para retirar los residuos de ácido y después fue secado a 50°C. Finalmente se obtuvieron 258 mg de **L** (0,927 mmol, 95 % de rendimiento). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 2,44 (s, 6H), 6,12 (d, 2H, $J = 15,7$ Hz acoplamiento *trans*), 6,85 (s, 2H), 7,99 (d, 2H, $J = 15,7$ Hz acoplamiento *trans*). MS (m/z): 247,01 (M+H) $^+$.

2.3.10 Síntesis de ácido (2*E*,2'*E*)-3,3'-(2,5-dimetil-1,4-fenilen)-diacrílico (**M**)



En un balón de fondo redondo de tres bocas se adicionaron 400 mg de **K** (0,896 mmol) y 420 mg de hidróxido de potasio (7,45 mmol) y se suspendieron en 60 mL de una mezcla de metanol/THF/agua 1:1:1. La suspensión se puso en reflujo y agitación durante 20 horas y después fue enfriada hasta temperatura ambiente. Después de esto se adicionó un exceso de solución de HCl al 5% y se obtuvo un sólido verde claro. Este sólido fue filtrado y lavado varias veces con agua destilada para retirar los residuos de ácido y después fue secado a 50°C. Finalmente se obtuvieron 205 mg de **M** (0,833 mmol, 93 % de rendimiento).

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d^6$, δ , ppm): 3,79 (s, 6H), 6,10 (d, 2H, $J = 15,5$ Hz acoplamiento *trans*), 6,78 (s, 2H), 7,97 (d, 2H, $J = 15,5$ Hz acoplamiento *trans*). MS (m/z): 279,11 (M+H) $^+$.

2.4 Estudio de las propiedades optoelectrónicas de los ligantes FV

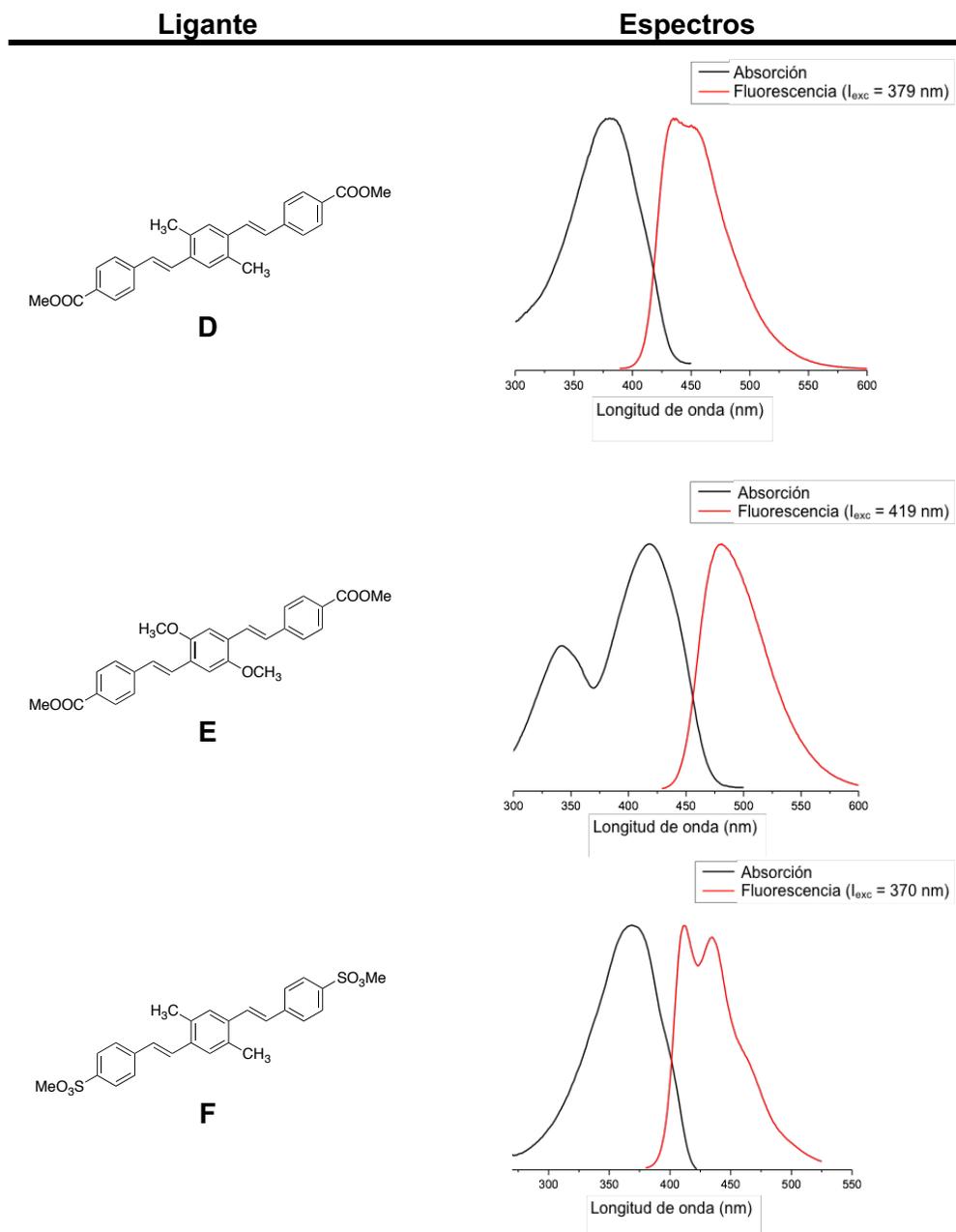
Con el propósito de conocer las propiedades optoelectrónicas de los ligantes sintetizados se prepararon soluciones de cada compuesto en DMSO con concentraciones de 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 y 3,0 $\times 10^{-5}$ M. Se tomaron los espectros UV/Vis de cada una de las soluciones y se determinó la longitud de onda de máxima absorción (λ_{max}). De la misma manera se determinó el coeficiente de absorción molar (ϵ) mediante la ecuación de Lambert-Beer. Los espectros de fluorescencia para cada compuesto fueron tomados excitando cada solución a la longitud de onda de máxima absorción del espectro UV/Vis ($\lambda_{\text{ex}} = \lambda_{\text{max}}$ en UV/Vis) y los datos fueron adquiridos empezando 10 nm por encima de la λ_{ex} . El rendimiento cuántico de fluorescencia (ϕ) se determinó utilizando la siguiente ecuación:

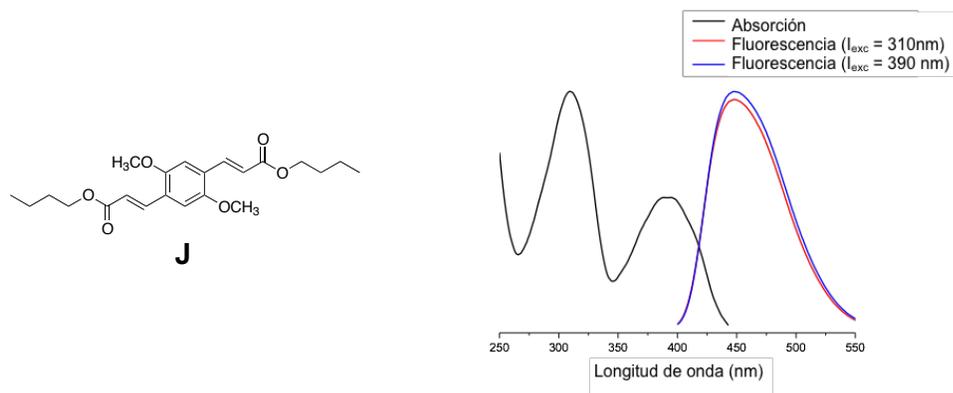
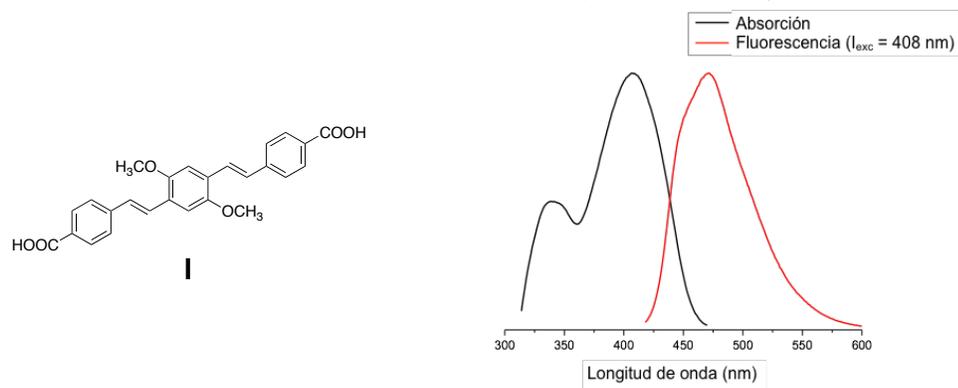
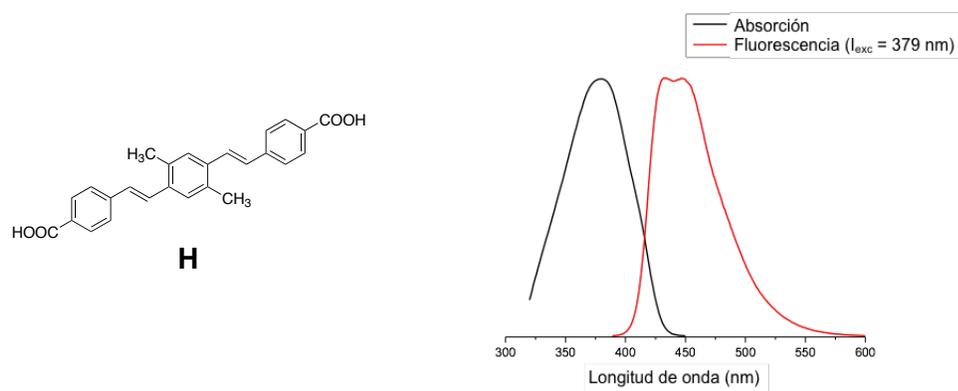
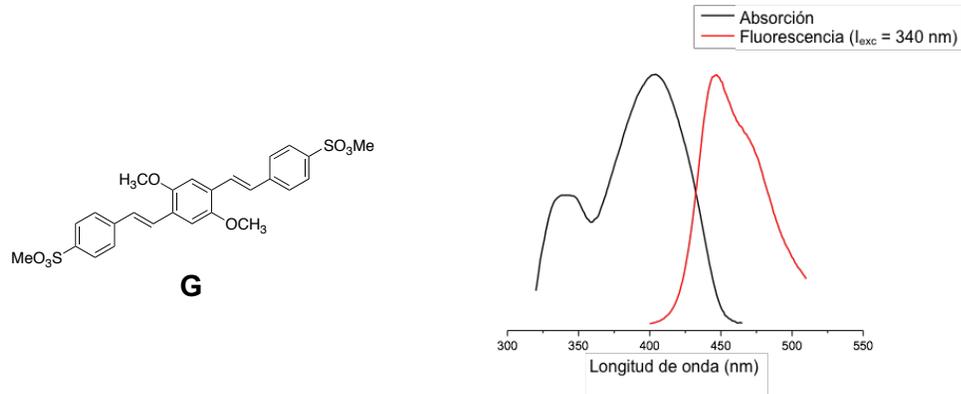
$$\phi_{FV} = \phi_R \frac{m_{FV}}{m_R} \left(\frac{\eta_{FV}}{\eta_R} \right)$$

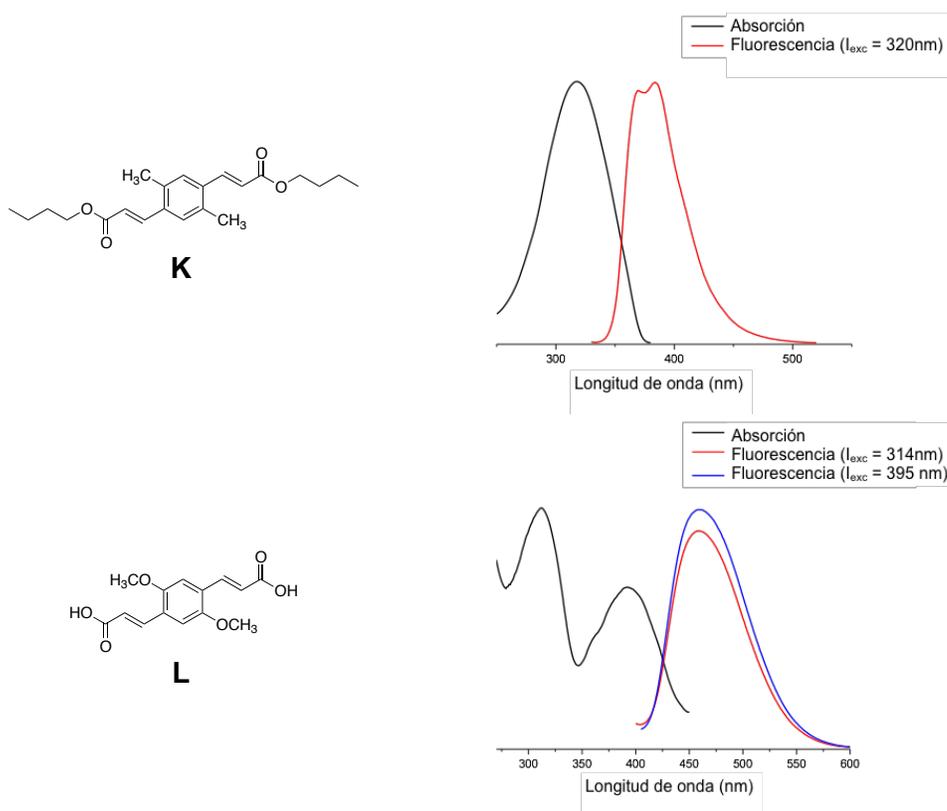
para lo cual se utilizó una solución de sulfato de quinina (1 $\mu\text{g/mL}$) en ácido sulfúrico 0,1 N como estándar de referencia (R, rendimiento cuántico = 0,59); ϕ corresponde al rendimiento cuántico, m a la pendiente de la curva área $_{\text{FL}}$ vs. la absorbancia a λ_{ex} , y η al índice de refracción del solvente utilizado.

En la siguiente tabla se presentan los espectros de absorción UV/Vis y de emisión de fluorescencia para cada uno de los ligantes sintetizados:

Tabla 2-1: Espectros de absorción y fluorescencia para los ligantes sintetizados.







Teniendo en cuenta que las propiedades de luminiscencia de los ligantes FV recaen en las relaciones entre sus configuraciones y conformaciones, se quiso utilizar un método de síntesis que permitiera obtener compuestos con configuración puramente *trans*. Así, conociendo que los métodos tradicionales como las reacciones de Gilch y Wittig no permitirían la obtención de compuestos *trans* configuracionalmente puros bajo condiciones estándar en la mayoría de los casos, se empleó la reacción de Heck optimizada bajo condiciones solvotérmicas mediante la cual se obtuvieron los FVs con buenos rendimientos y con óptima estereoselectividad. El sistema catalítico empleado (1% Pd(dba)₂, P(OPh)₃, NEt₃) demostró ser ideal para la obtención de sistemas FV de 1½ y 2½ unidades de conjugación con configuración *trans*, y más allá de las características bien conocidas que ofrece el mecanismo de la reacción de Heck, esto puede ser atribuido a al impedimento estérico y a las propiedades electrónicas del fosfito, lo cual resulta en un control adecuado de la orientación del sustrato en el momento del acoplamiento, así como en una mejora en la cinética del ciclo catalítico. Además, de esta manera se evita la agregación y

precipitación de Pd(0) catalíticamente inactivo debido a la estabilidad que el fosfito provee al Pd en el catalizador.

El resultado de la caracterización espectroscópica confirma la identidad de todos los compuestos, y los espectros de IR y RMN muestran que todos los FVs fueron obtenidos con configuración *trans-trans* de acuerdo con las constantes de acoplamiento en RMN y las bandas de IR obtenidas. Esto es crucial para obtener las mejores propiedades de luminiscencia en este tipo de compuestos ya que favorece el rearrreglo ideal de orbitales π para un flujo de electrones ininterrumpido a través de una estructura completamente plana.

Los espectros UV/Vis de los FV se encuentran en la Tabla 2-1 y los datos espectroscópicos más relevantes en la Tabla 2-2. Es importante notar que la λ_{\max} obtenida en los espectros UV/Vis fue utilizada como la λ_{ex} en los espectros de emisión de fluorescencia. Los compuestos sustituidos con el grupo metilo en el anillo central (**D**, **F**, **H**, **K** y **M**) presentan una única banda de absorción atribuida a transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$, mientras que los compuestos sustituidos con el grupo metoxilo (**E**, **G**, **I**, **J** y **L**) presentan dos bandas de absorción, de las cuales la primera corresponde a transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ y la segunda a transiciones $n \rightarrow \pi^*$. Todos los ligantes FV tienen excelentes absorptividades molares alcanzando valores de $95000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, lo cual es de interés para aplicaciones que requieran la absorción eficiente de energía.

Para los espectros de emisión, considerando que los compuestos sustituidos con grupos metoxilo en el anillo central tienen dos bandas de absorción en el espectro UV/Vis, se decidió medir la fluorescencia a estos dos máximos locales para algunos de estos compuestos. La Tabla 2-2 resume algunas las longitudes de onda de máxima emisión, así como los rendimientos cuánticos de fluorescencia ϕ_{FL} para cada λ_{ex} cuando corresponda.

Los rendimientos cuánticos de fluorescencia para estos FVs se encuentran en un amplio rango de valores que va desde 0,1501 hasta 0,9711, dependiendo del compuesto y la longitud de onda de excitación. Esto permite aseverar que estos ligantes por sí mismos pueden ser empleados en aplicaciones que requieran decaimientos radiativos o no radiativos, y esto puede ser manipulado mediante la longitud de onda de excitación, así como mediante la selección adecuada de los grupos sustituyentes en cada FV.

Tabla 2-2: Datos espectrales UV/Vis y de fluorescencia para algunos de los ligantes FV sintetizados.

Ligante	λ_{\max} (nm)	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_{em} (nm)	ϕ_{FL}
D	379	48150	430	0.4335
			470	
E	343	49500	465	0.1501
	419	84350		0.2337
F	370	62950	420	0.4520
			445	
G	340	29100	450	0.2468
	404	48650		0.9711
H	379	80150	430	0.4656
			460	
I	337	47750	475	0.2192
	408	94914		0.5057

Los espectros de emisión para los FVs sintetizados presentan altas intensidades en un amplio rango de longitudes de onda (Tabla 2-1). Vale la pena aclarar que, dependiendo de la longitud de onda, la intensidad de la fluorescencia varía de acuerdo con la magnitud de las absorptividades molares, así, a mayor absorptividad molar, mayor va a ser la intensidad de la emisión de fluorescencia. Adicionalmente, para estas situaciones en particular y en concordancia con el análisis de la luminiscencia, se hace evidente que, con la excitación de los compuestos a mayores energías, las rutas de decaimiento tienden a seguir mecanismos no radiativos teniendo en cuenta que los rendimientos cuánticos de fluorescencia son menores en estos casos.

2.5 Determinación de la estructura cristalina de D

Para la solución y el refinamiento de la estructura cristalina de **D** se seleccionó un cristal adecuado y se recolectaron los datos en un difractómetro-Kappa Bruker equipado con una microfente operada a 30 W (45 kV, 0,60 mA) para generar radiación K_{α} ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) utilizando un detector de área Bruker VANTEC 500 a temperatura ambiente (296 K). Estos datos fueron evaluados sobre un hemisferio de espacio recíproco en una combinación de scans phi y omega para alcanzar una resolución de $0,96 \text{ \AA}$ ($129,96$ en 2θ), utilizando APEX2 (cada exposición de 60 s cubrió 1° en ω). Las dimensiones de la celda unidad fueron determinadas por ajuste de mínimos cuadrados de reflexiones con $I > 2\sigma$. Los datos

fueron integrados y escalados utilizando SAINT. Una absorción semi-empírica y una corrección de escala basada en reflexiones equivalentes fue llevada a cabo utilizando SADABS. La determinación del grupo espacial se llevó a cabo utilizando XPREP y la estructura se resolvió utilizando Olex2 con el programa de solución de estructuras ShelXS mediante métodos directos y fue refinada con el paquete de refinamiento ShelXL utilizando mínimos cuadrados.

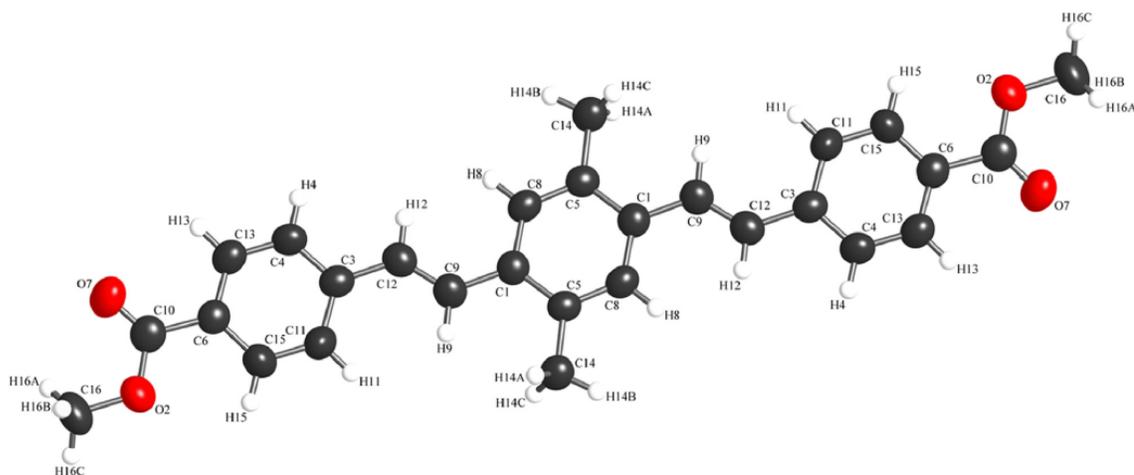


Figura 11. Estructura cristalina de **D**.

En la Figura 11 se observa la estructura molecular de **D**. Teniendo en cuenta que todas las agujas obtenidas corresponden al FV con configuración *anti trans-trans* de acuerdo con la caracterización espectroscópica y la caracterización estructural del cristal, se estudió el remanente de la mezcla de reacción mediante un análisis HPLC-MS con el fin de observar si se encontraban otros isómeros presentes. Como resultado no se encontró evidencia de la formación de ningún otro isómero de este FV durante la reacción, ya que ninguno de los picos encontrados mostró concordancia de la masa calculada para cualquier otro FV. Esto sugiere que la metodología empleada es estereoespecífica hacia la formación del isómero *anti trans-trans* y este hallazgo se podría extrapolar a todos los demás FVs sintetizados ya que las condiciones de reacción fueron las mismas.

La unidad asimétrica consiste en la mitad de la molécula, generando la otra mitad por un centro de simetría ubicado en el centroide del anillo central. Las moléculas de **D** interactúan en una estructura supramolecular tridimensional que se forma a través de fuerzas de Van der Waals e interacciones CH - π entre los grupos metilos y los anillos fenilo (Figura 12).

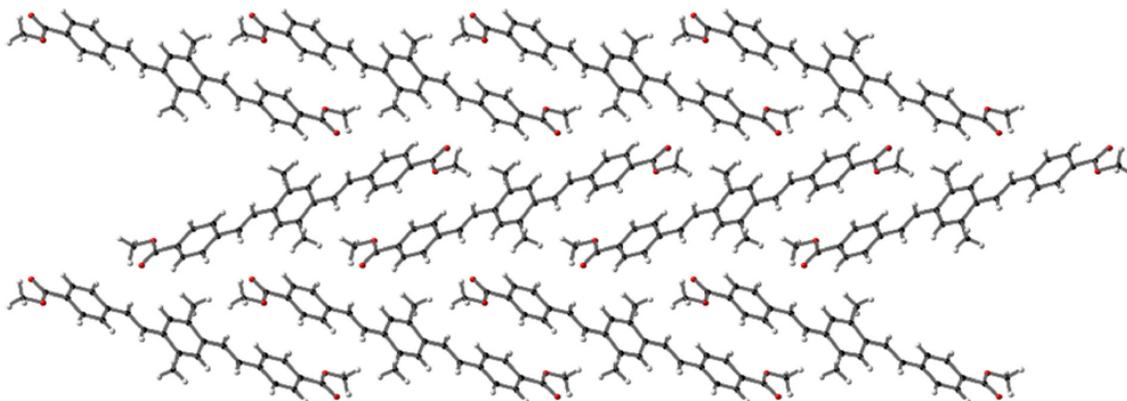


Figura 12. Empaquetamiento de **D** en la estructura supramolecular.

2.6 Estudio de las propiedades optoelectrónicas y estructurales de los polimorfos de **I**

La absorción UV-Vis y los espectros de fluorescencia de **I** se determinaron inicialmente en una solución de DMSO. Como se puede observar en la Tabla 2-1, el ligante **I** tiene dos bandas de absorción a 337 y 408 nm que pueden atribuirse a una transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ y a una transición $n \rightarrow \pi^*$ respectivamente. Cuando se irradia al máximo de absorción, la solución emite en la región azul mostrando un rendimiento cuántico de fluorescencia (ϕ_{FL}) de 0,5057 (Tabla 2-2). Interesantemente, se observó que al irradiar con una lámpara a 366 nm, el compuesto **I** emite fuertemente en un color amarillo que puede verse a simple vista.

Teniendo en cuenta lo anterior y con el objetivo de comprender el origen de las variaciones de color en el estado sólido, se intentó un crecimiento de cristales individuales de calidad suficiente para la determinación de la estructura. Curiosamente, al variar sistemáticamente

las condiciones de crecimiento se obtuvieron tres cristales diferentes de **I**, mostrando diferentes colores (Figura 13).

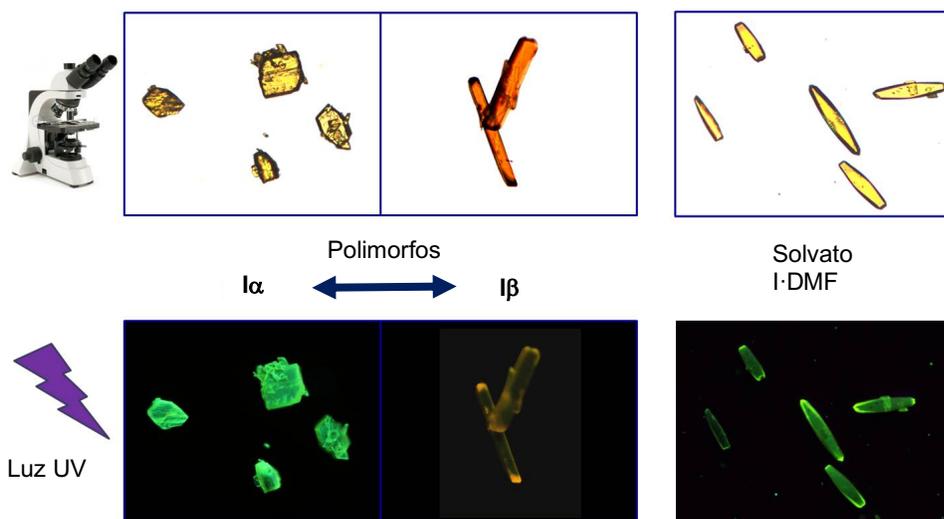


Figura 13. Arriba: morfología del cristal para diferentes polimorfos de **I** (de izquierda a derecha: polimorfos $I\alpha$, $I\beta$ y solvato $I\cdot\text{DMF}$). Abajo: vista del mismo conjunto de cristales bajo luz UV.

La evaporación lenta a temperatura ambiente de una solución de DMF de **I**, da lugar al solvato de DMF ($I\cdot\text{DMF}$) que crece en forma de cristales alargados de color amarillo en forma de placa. Por el contrario, la cristalización de **I** en una solución caliente de CH_2Cl_2 da lugar a una mezcla de los dos polimorfos $I\alpha$ y $I\beta$ en forma de cristales prismáticos amarillos y cristales pequeños de color naranja en forma de placa respectivamente (Figura 13). Los tres materiales cristalinos de **I** emiten fuertemente cuando se irradian con luz UV ($\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$) mostrando máximos a 504, 522 y 565 nm para el polimorfo $I\alpha$, el solvato $I\cdot\text{DMF}$ y el polimorfo $I\beta$ respectivamente (Figura 14).

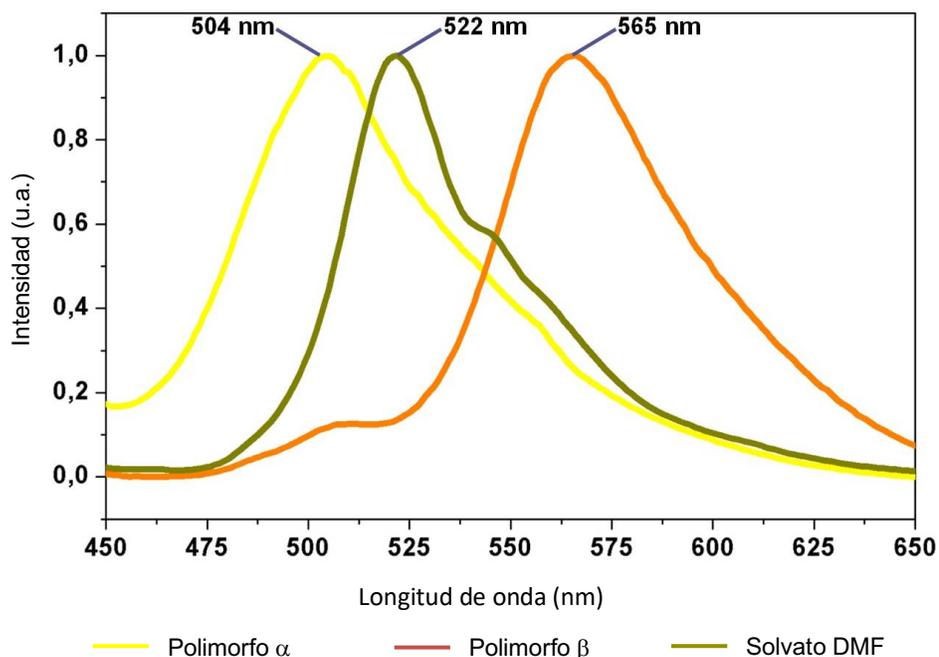


Figura 14. Espectros de fluorescencia experimentales para los tres polimorfos de I en estado sólido irradiados a 400 nm.

Después de un cuidadoso proceso de crecimiento de cristales, fue posible obtener selectivamente los diferentes cristales. Por lo tanto, los cristales de $I\alpha$ se obtuvieron exclusivamente en una mezcla de CH_2Cl_2 /EtOH/DMF 1:1:1,5, calentando hasta 60°C durante 3 días y luego enfriando hasta temperatura ambiente. Una variación en la mezcla de disolventes (H_2O /EtOH/DMF/ 1:1:1) permitió obtener exclusivamente cristales de color naranja del polimorfo $I\beta$. Curiosamente, la solubilidad de los dos polimorfos también es muy diferente. Una vez cristalizados, los cristales de color naranja del polimorfo $I\beta$ son prácticamente insolubles, mientras que los cristales de color amarillo del polimorfo $I\alpha$ son altamente solubles en la mayoría de los solventes orgánicos.

La determinación de la estructura cristalina del solvato I -DMF cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$. Por otra parte, los dos polimorfos conformacionales $I\alpha$ y $I\beta$ cristalizan los grupos espaciales triclinico $P-1$ y monoclinico $P2_1/n$ respectivamente.

A nivel molecular, las principales diferencias de estructura entre los tres materiales cristalinos de I se basan en sus ángulos de torsión (ω) y sus ángulos entre los planos de los anillos aromáticos (Tabla 2-3, Figura 15). Entre los dos polimorfos ($I\alpha$ y $I\beta$) se aprecian

cambios significativos entre el plano del anillo central y los de los anillos periféricos ($35,75^\circ$; $31,38^\circ$ para el polimorfo I α y $11,97^\circ$; $17,02^\circ$ para el polimorfo I β). La planaridad de las moléculas determina la extensión de la conjugación π que afecta a su color de emisión y, por lo tanto, este factor podría explicar el desplazamiento al rojo observado en el caso del polimorfo I β . En el caso del compuesto I-DMF, el ángulo entre los planos del anillo ($12,40^\circ$) está más cerca de los valores del polimorfo I β pero emite en amarillo, lo que apunta a una contribución significativa de las interacciones supramoleculares en el origen de los cambios de color.

Tabla 2-3. Valores de ángulos experimentales para los diferentes rearrreglos de I.

Ángulo	Polimorfo I α	Solvato I-DMF	Polimorfo I β
ω (C11, C10, C5, C3)	$107,61^\circ$	$150,54^\circ$	$146,81^\circ$
ω (C31, C30, C25, C23)	$120,40^\circ$	-	$146,35^\circ$
Plano 1	$35,75^\circ$	$12,40^\circ$	$11,97^\circ$
Plano 2	$31,38^\circ$	-	$17,02^\circ$

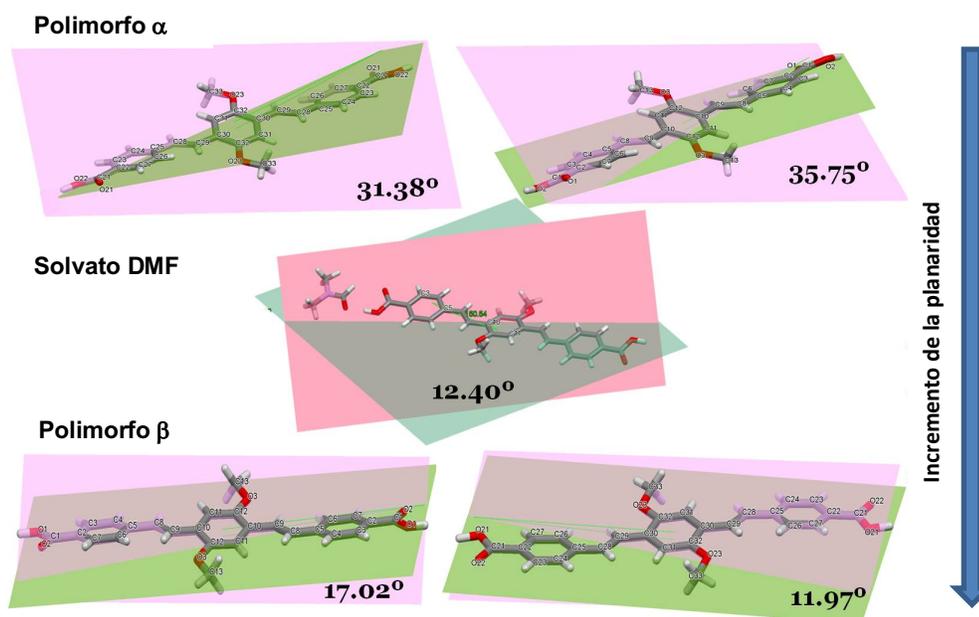


Figura 15. Vista del ángulo entre los planos de los anillos aromáticos para I α , I-DMF e I β .

Con el propósito de entender la influencia del arreglo supramolecular en los colores observados para los diferentes polimorfos, se estudiaron las redes de interacción de los cristales y se analizó la naturaleza de las interacciones entre las unidades moleculares cercanas. En el caso de la red supramolecular de I-DMF, los siguientes puentes de hidrógeno intermoleculares y otras fuerzas débiles están involucradas: i) sintón O1-H1 \cdots O20_{DMF} (d:1,627Å, D: 2,608Å y θ :176,78°) y C20-H20 \cdots O2 (d:2,538Å, D:3,219Å y θ :123,06°) que extienden la red a través del eje *b*; ii) C3ⁱⁱ-H13ⁱⁱ \cdots C3 (d:2,804Å, D:3,711Å y θ :155,85°) que extienden la red a través del eje *a*; y iii) C4ⁱ-H4ⁱ \cdots O2 (d:2,518Å, D:3,476Å y θ :156,77°) que conecta la red a través del eje *c* dando lugar a un rearrreglo supramolecular tridimensional. Esta red puede ser descrita como una red uninodal conectada con topología *bcu* (cúbica centrada en el cuerpo, Figura 16).

En el caso del rearrreglo supramolecular de I α se observan las siguientes interacciones intermoleculares débiles: i) C26ⁱⁱⁱ-H26ⁱⁱⁱ \cdots O22 (2,666Å, 3,482Å y 146,84°); ii) C27ⁱⁱⁱ-H27ⁱⁱⁱ \cdots O1 (2,604Å, 3,405Å y 157,52°); iii) C6-H6 \cdots O2ⁱⁱⁱ (2,663Å, 3,498Å y 138,12°); iv) C7-H7 \cdots O21ⁱⁱⁱ (2,679Å, 3,659Å y 132,05°); v) C24-H24ⁱⁱⁱ \cdots π (2,966Å, 3,554Å y 122,59°); y vi) C4-H4^{iv} \cdots π (2,997Å, 3,676Å y 131,22°), las cuales extienden la red a través de los ejes *a* y *c*, construyendo una estructura supramolecular en capas en el plano (0 2 1). Finalmente, la presencia de la interacción débil vii) C13ⁱⁱ-H13ⁱⁱ \cdots O23 (2,682Å, 3,421 y 134,08°) extiende el cristal a lo largo del eje *b*, dando lugar a una red supramolecular tridimensional que puede ser descrita como una red uninodal conectada con topología hex (hexagonal primitiva, Figura 17).

La red supramolecular de I β se forma además con el sintón que crece a lo largo del eje *a* por las siguientes interacciones intermoleculares débiles: i) C33ⁱ-H33Bⁱ \cdots O22 (d: 2,634Å, 3,312 Å); ii) C31ⁱ-H31ⁱ \cdots O22 (d: 2,507Å, 3,405 Å); iii) C13-H13B \cdots C1 (d: 2,791Å, 3,357 Å); iv) C3-H3 \cdots C8 (d: 2,883Å, D:3,791 Å); v) C13-H13 \cdots O1 (d: 2,895Å, D:3,408Å); vi) C33-H33A \cdots O3 (d: 2,811Å, D:3,450Å, θ :124,72°); vii) C29-H29 \cdots π _{anillo} (d:3,224Å, D:3,614Å, θ :107,51°); y viii) π _{C28=C29} \cdots π _{anillo} (3,506Å) y π _{C8=C9} \cdots π _{anillo} (3,458Å), las cuales extienden la red a lo largo de los ejes *b* y *c* dando lugar a una red supramolecular tridimensional que puede ser descrita como una red uninodal conectada con topología *bcu*.

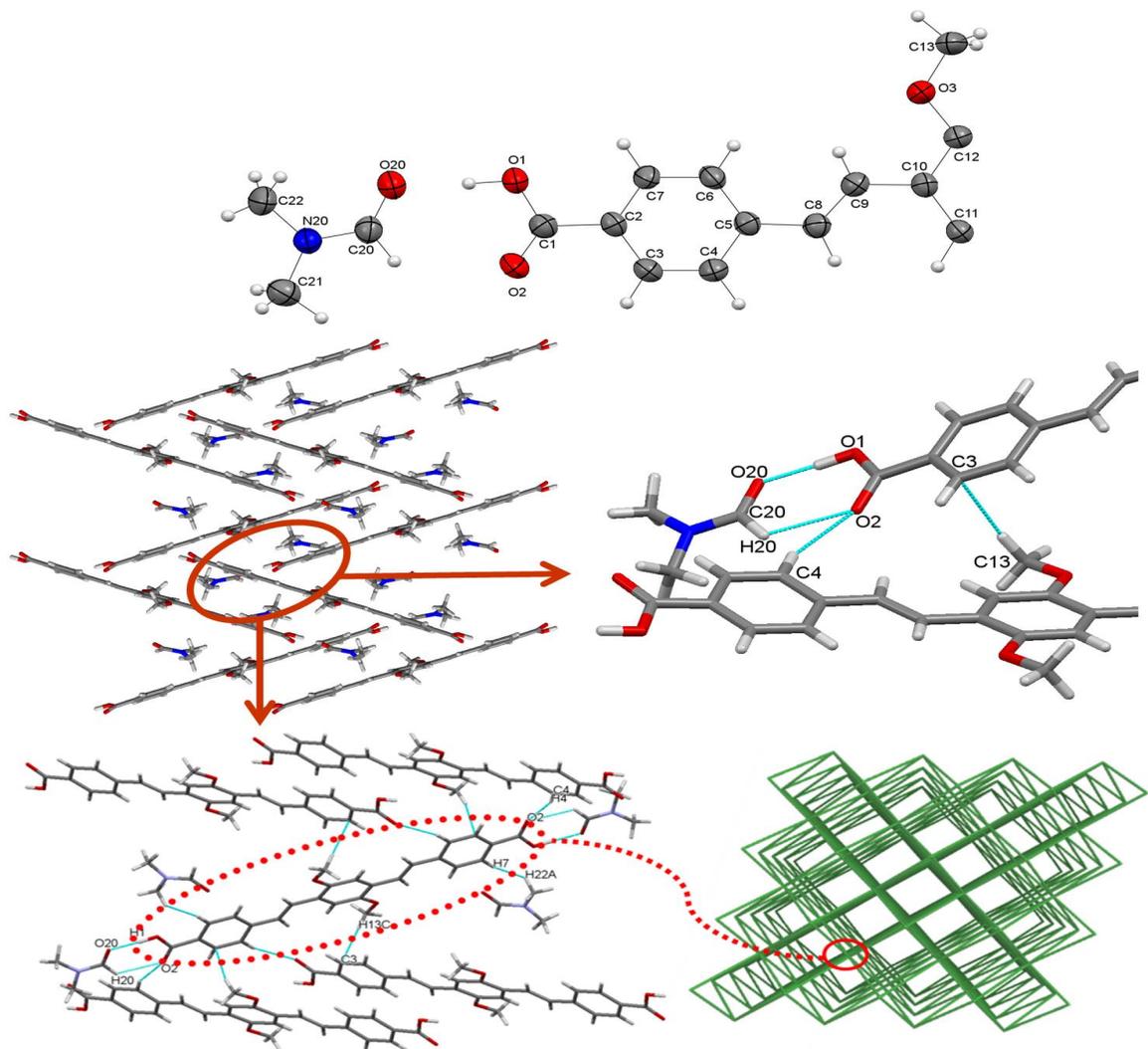


Figura 16. Arriba: representación atómica de I·DMF que muestra su unidad asimétrica. Centro: vista a través del eje c de la estructura supramolecular (izquierda) y ampliación de las principales interacciones entre las moléculas (derecha). Abajo: empaquetamiento supramolecular que muestra el nodo de conexión y la representación topológica bcu de esta conectividad.

Después de un análisis meticuloso de los arreglos supramoleculares de los tres materiales cristalinos de I, el incremento en el número de las fuerzas intermoleculares involucradas (puentes de hidrógeno, $\pi \cdots \pi$ e interacciones $\text{CH} \cdots \pi$) es coherente con el orden del desplazamiento observado hacia el rojo en las propiedades de emisión ($I_{\alpha} <$

I-DMF \ll I β), lo cual confirma el origen supramolecular de la variación en los colores (Figura 17).

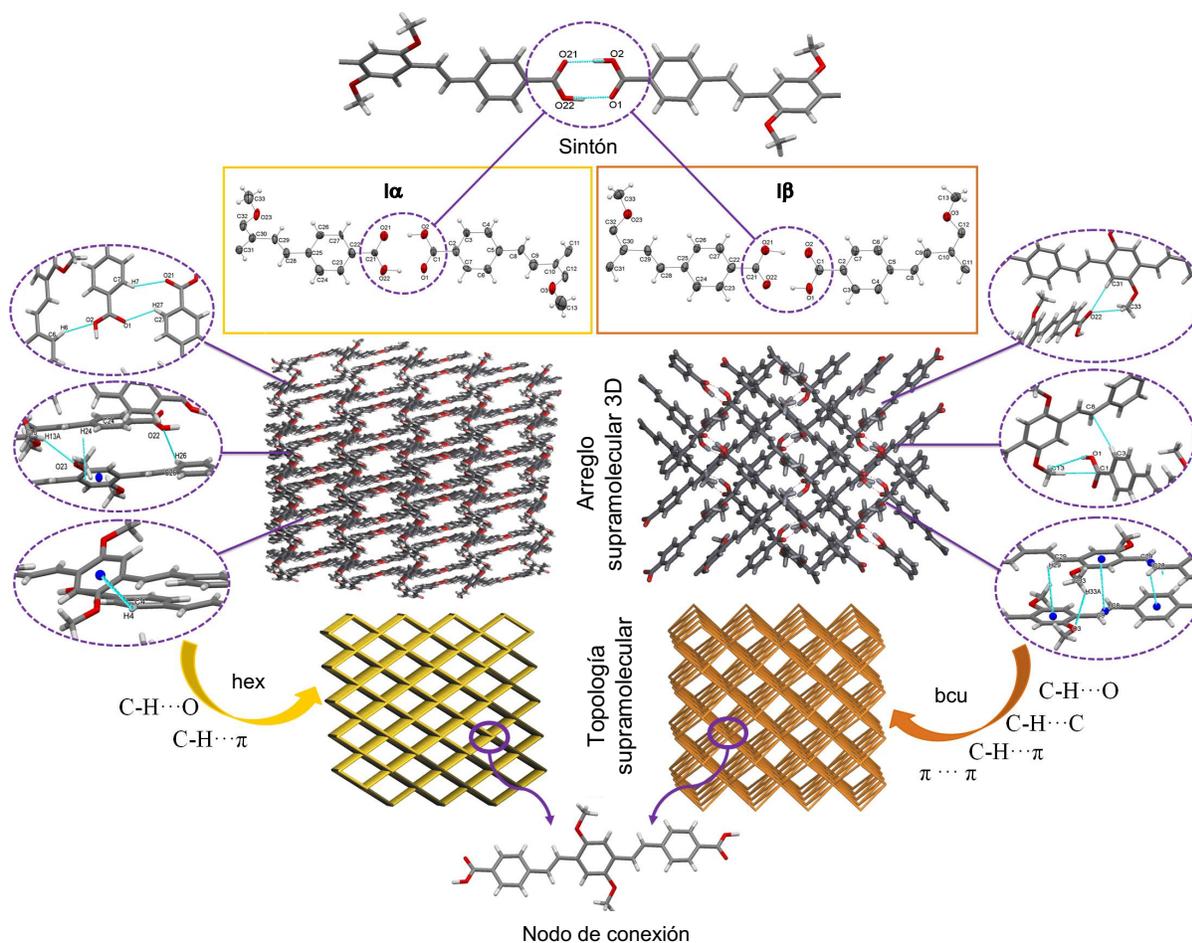


Figura 17. Arriba: vista ampliada del sintón encontrado en ambos polimorfos, seguido por la representación ORTEP de la unidad asimétrica de cada polimorfo (izquierda: I α y derecha: I β). Centro: rearrreglo supramolecular para cada caso, mostrando una ampliación de las interacciones débiles involucradas en el proceso. Abajo: topología supramolecular de la red conectada para cada caso.

Teniendo en cuenta los resultados de los estudios de fluorescencia, tanto en estado sólido como en solución para los diferentes ligantes FV sintetizados, se puede observar que éstos

ligantes tienen buenas propiedades de emisión de fluorescencia (Tablas 2-1 y 2-1), en algunos casos con rendimientos cuánticos de fluorescencia significativamente altos (ej. **G**, Tabla 2-2) y en otros con rendimientos cuánticos de fluorescencia bajos, lo que permitiría utilizarlos en aplicaciones como matrices de MALDI por ejemplo. Esto es muy relevante para el trabajo desarrollado ya que nos muestra que estos ligantes, independientemente de los rendimientos cuánticos obtenidos, pueden ser utilizados en la elaboración de sensores para diferentes tipos de analitos, ya sea en solución o en estado sólido.

3. Síntesis de MOFs y su evaluación como posibles sensores de metano

3.1 Métodos generales

La síntesis de MOFs se realizó mediante síntesis solvotérmica en diferentes solventes orgánicos, con variaciones en la temperatura, tiempos de reacción y concentraciones de reactivos (ligantes FV, base, sales metálicas). Estas reacciones solvotérmicas fueron llevadas a cabo en autoclaves de teflón recubiertas con chaqueta de acero (Figura 18) o en el reactor diseñado para tal fin (Figura 19). Adicionalmente se realizaron ensayos de síntesis de MOFs asistidas con ultrasonido y por precipitación obteniéndose materiales amorfos y muy heterogéneos al microscopio. En total se realizaron 936 ensayos para para la obtención de MOFs haciendo los siguientes tipos de variaciones:

- Ligantes FV sintetizados: inicialmente cada uno de los ligantes FV sintetizados se empleó en combinación con distintas sales de metales de transición en diferentes concentraciones, tanto del ligante como de la sal del metal y utilizando diferentes tiempos de reacción y temperaturas.
- Implementación de ligantes auxiliares: teniendo en cuenta la dificultad para obtener MOFs únicamente con ligantes FV, se optó por la inclusión de ligantes auxiliares (ácidos dicarboxílicos y tricarboxílicos) a la mezcla de reacción de tal forma que éstos últimos ayudaran a la formación de una red con topología definida.
- Sales metálicas: dado que la mayoría de MOFs tienen en su estructura metales de transición se optó por empezar el diseño de la síntesis utilizando distintas sales metálicas de varios metales de transición (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pd, Cd

y W). Adicionalmente se escogieron este tipo de metales ya que algunos de ellos tienen la capacidad de activar el enlace C-H del metano, razón por la cual esperaríamos un cambio en la fluorescencia del MOF-sensor eventualmente obtenido cuando éste estuviese en una atmósfera de metano. Teniendo en cuenta que no se pudieron obtener resultados relevantes se decidió implementar el uso de distintas sales de lantánidos (Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Yb y Lu), en la síntesis de MOFs ya que éstos tienen un mayor número de coordinación (normalmente varía entre 8 y 14 dependiendo del lantánido), lo cual en principio, facilitaría el autoensamblaje de una red definida.

- Moduladores de cristalización: adicionalmente se ensayó el uso de moduladores de cristalización, los cuales normalmente son ácidos monocarboxílicos de cadena larga. El uso de estos compuestos facilita el proceso de nucleación en la formación de una red cristalina.
- Mezclas de solventes y bases: todos los tipos de variaciones mencionados se realizaron principalmente en DMF y DMA. Sin embargo también se empleó el uso de diferentes solventes (MeOH, EtOH, ACN, Agua y tolueno) en presencia de diferentes bases (triethylamina, NaOH, KOH)
- Variación en la temperatura y tiempos de reacción: para todos los ensayos se realizaron variaciones en los tiempos de reacción que iban desde 36 horas hasta 30 días. Adicionalmente se trabajaron varias temperaturas (80-150 °C) de manera isotérmica, así como rampas de temperatura tanto para el calentamiento como para el enfriamiento.

En la gran mayoría de casos se obtuvieron materiales amorfos y heterogéneos que no se pudieron caracterizar.



Figura 18. Autoclave de teflón con chaqueta de acero inoxidable.

Así mismo, con el propósito de llevar a cabo varias reacciones al mismo tiempo, se diseñó con la colaboración del Laboratorio de prototipado rápido de la Facultad de Ciencias, un reactor multipozo estable térmicamente y con resistencia química a algunos solventes orgánicos, en el cual se llevaron a cabo síntesis en condiciones solvotérmicas en acetonitrilo, metanol, etanol y agua. A continuación, se presentan el diseño y las características de dicho reactor.

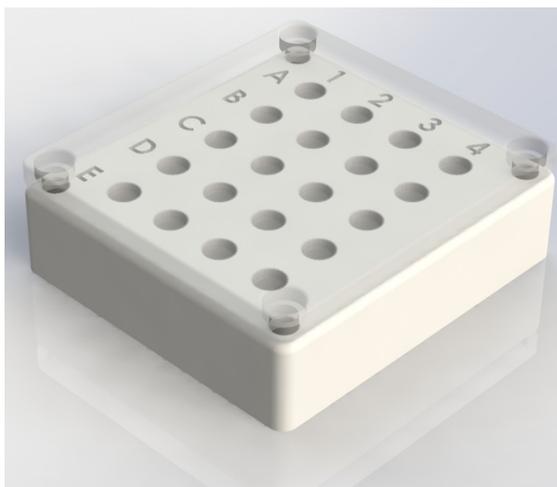


Figura 19. Render del reactor

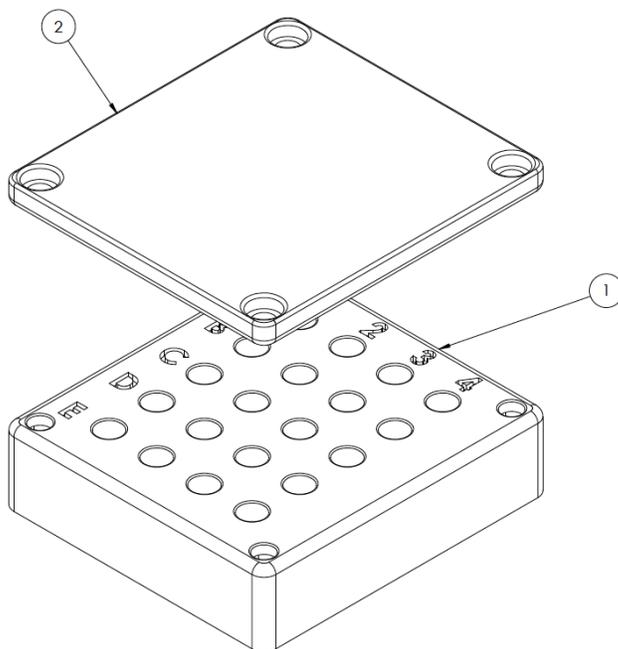


Figura 20. Diseño general del reactor. 1. Base del reactor. 2. Tapa del reactor

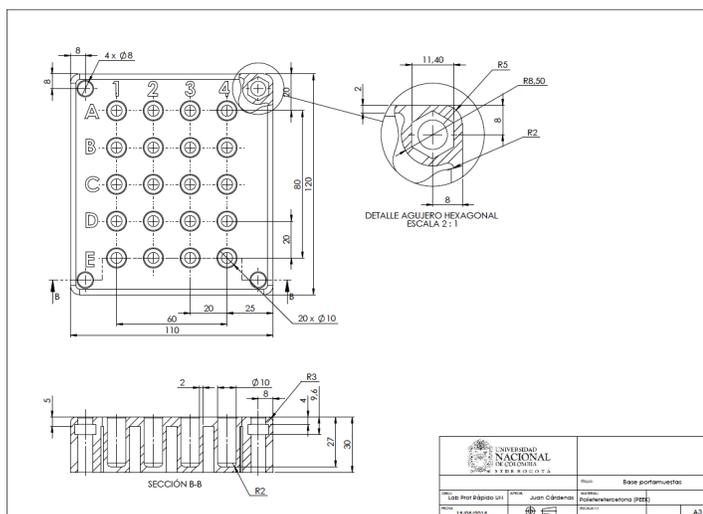


Figura 21. Base del reactor con detalles del sistema de sellado.

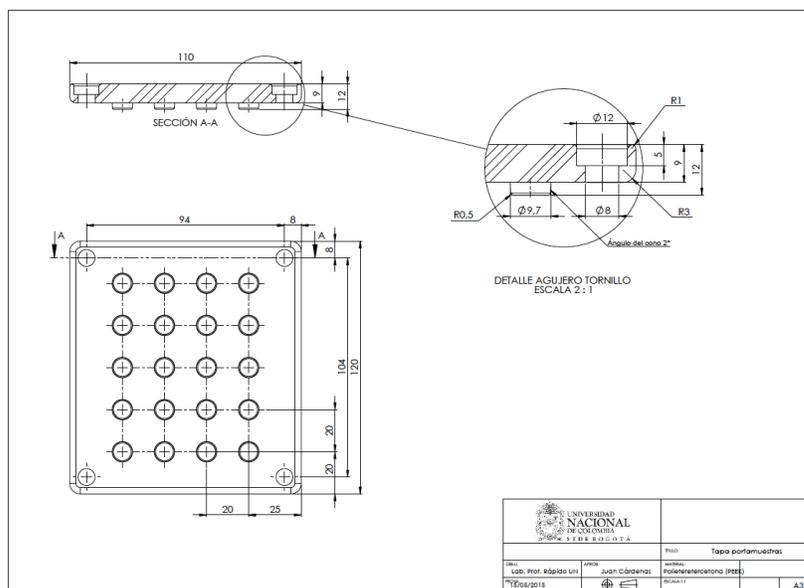


Figura 22. Tapa del reactor con detalles del sistema de sellado.

Para los espectros de fluorescencia en estado sólido se solicitó a la empresa PTI el diseño de una esfera de integración para el equipo de fluorescencia Quanta Master 40, mediante la cual se pueden hacer medidas de fluorescencia en atmósferas de distintos gases. La esfera de integración y el montaje para la evaluación de la fluorescencia con y sin presencia de gas se muestra en la Figura 23.



Figura 23. Esfera de integración (azul) acoplada al equipo de fluorescencia PTI Quanta Master 40.

Para las mediciones de las variaciones en la fluorescencia de los MOFs en presencia de gas metano, primero se determinó la longitud de onda de máxima absorción del MOF sensor mediante UV en estado sólido, y posteriormente se utilizó dicha longitud de onda como energía de excitación (λ_{ex}), para así obtener los correspondientes espectros de fluorescencia en estado sólido. La adquisición de datos de emisión se inició 10 nm por encima de la longitud de onda de excitación. Con la λ_{ex} previamente establecida se tomó el espectro de emisión de fluorescencia del MOF activado (sin agua, residuos de solventes ni gases adsorbidos). Después de esto se adsorbió el gas metano sobre el MOF y nuevamente se tomó el espectro de emisión de fluorescencia en estado sólido para evaluar las posibles variaciones en la luminiscencia del MOF (Figura 24).



Figura 24. Izquierda: Introducción del MOF en la esfera de integración para la toma del espectro de emisión de fluorescencia en estado sólido. Derecha: Proceso de adsorción de metano en el MOF; en la bomba azul se encuentra el metano y se va liberando lentamente a través de una aguja hacia el balón en donde se encuentra el MOF-sensor. Después de 1 hora de contacto entre el metano y el MOF, éste último se introduce en el equipo de fluorescencia para evaluar los cambios en la emisión del MOF antes y después de entrar en contacto con el metano.

3.2 Consideraciones experimentales sobre la síntesis de MOFs

Como fue mencionado previamente, el objetivo principal en la síntesis de MOFs es establecer las condiciones de reacción que lleven a la formación de las SBUs inorgánicas sin llegar a la descomposición del ligante orgánico. Al mismo tiempo, la cinética de cristalización debe ser apropiada para permitir la nucleación y el crecimiento de la fase deseada (Figura 25). Así, ya que la estructura de los MOFs está definida por las características de su red nanoporosa construida a partir de nodos inorgánicos (cationes metálicos o clústers de óxidos), unidos por ligantes orgánicos, se ha encontrado una gran cantidad de estructuras y diversidad química en este tipo de compuestos. Estudiar la diversidad en los MOFs, no solo respecto a sus aplicaciones, sino también respecto a las topologías de red y las composiciones químicas que se pueden obtener, ha sido un tema de gran interés en los últimos años. En principio puede parecer que sería posible sintetizar cientos de miles de MOFs y esto a su vez permitiría pensar que se pueden obtener distintas

clases de materiales para un sinnúmero de aplicaciones haciendo uso de la “ingeniería de cristales”.

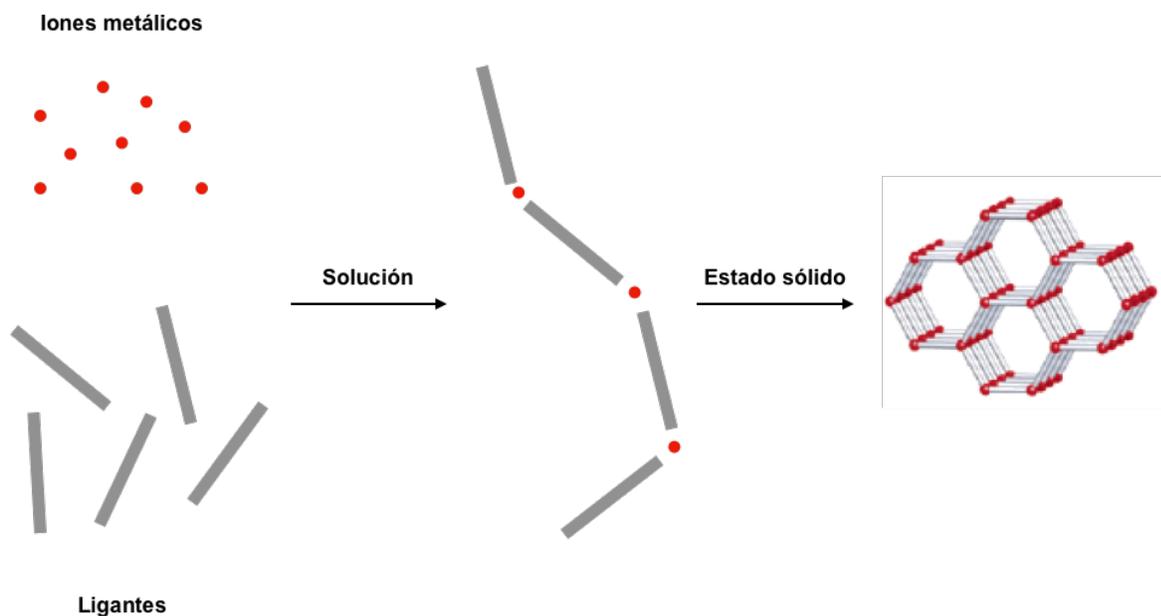


Figura 25. Representación gráfica de la formación de un MOF bajo condiciones específicas

No obstante, el proceso de descubrimiento de reacciones, optimización y escalado es extremadamente desafiante, presentando obstáculos para la obtención de promisorias estructuras de nuevos MOFs. Para la mayoría de los MOFs, las relaciones entre los parámetros de reacción (concentraciones de reactivos, tiempo, temperatura, etc.) y el resultado de la síntesis es difícil de predecir, al punto que el descubrimiento de nuevas reacciones y su optimización, normalmente está acompañada de un proceso de ensayo y error, intuición química y un barrido de múltiples condiciones, en lugar de poder seguir un diseño racional. Incluso para la generación de MOFs isoestructurales se requiere este tipo de esfuerzos.

En efecto, los procesos sintéticos que difieren únicamente en la naturaleza del metal y/o el ligante orgánico pueden fallar por completo, arrojando productos amorfos y heterogéneos o productos con diferentes topologías a la esperada. De manera similar, al momento de escalar los procesos de síntesis de MOFs (lo cual es un requisito para una eventual aplicación industrial), estos procesos pueden fallar incluso para MOFs que han sido obtenidos de manera reproducible a escala de laboratorio. En estas y otras situaciones

en donde falla la síntesis por ensayo y error, normalmente es muy difícil entender por qué el MOF deseado no fue obtenido, y tampoco se pueden identificar a priori rutas sintéticas alternativas que puedan llevar a un resultado satisfactorio. En cuanto esto, en la actualidad la empresa MOF Technologies con sede en el Reino Unido, ya ha desarrollado métodos reproducibles y patentados para la síntesis de algunos MOFs a gran escala, utilizando principalmente métodos mecano-químicos con mínimo uso de solventes para la obtención de MOFs en cantidades que van desde gramos hasta toneladas. Los MOFs que actualmente pueden ser producidos bajo estas condiciones son el HKUST-1, ZIF-8, Al(OH) FUMARATE, ZIF-67, Mf-MOF-74, Zn-SIF₆-PYRAZINE, PCN-250-Fe₃, Ni-TIF₆-PYRAZINE, Ni-MOF-74, Co-MOF-74, CAU-10-H, Fe-BTC y Cu-MOF.74.

Como consecuencia de los desafíos sintéticos mencionados, se hace necesario un mejor entendimiento de la relación entre los parámetros de reacción y el resultado esperado para poder direccionar de manera satisfactoria la síntesis de un MOF. En la última década se han dado algunos pasos hacia el entendimiento predictivo, debido principalmente al abundante número de trabajos que involucran ya sea barridos de condiciones de reacción, o estudios in situ del proceso de cristalización y crecimiento de un MOF. No obstante, a pesar de los esfuerzos en las investigaciones sistemáticas de los parámetros de reacción, estas proveen poca información directa o generalizable que lleven a entender el mecanismo de reacción y los intermediarios.

3.3 Síntesis del UN-MOF-1

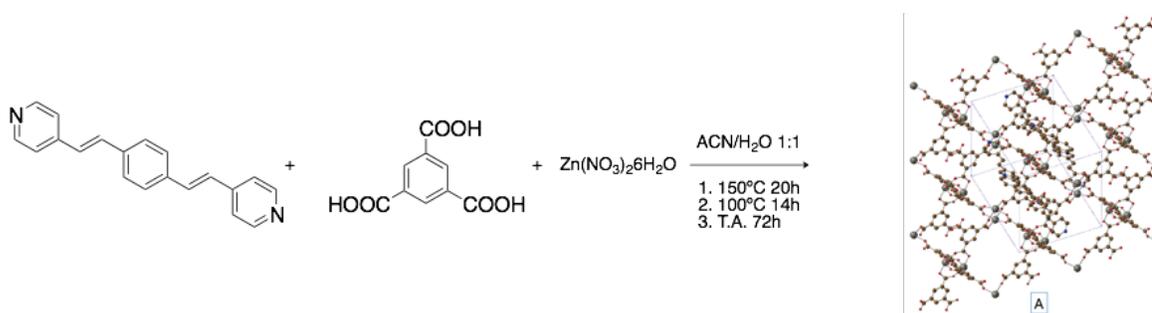


Figura 26. Esquema de síntesis para la obtención del UN-MOF-1

Para la síntesis de este MOF se empleó un ligante FV (**N**) previamente sintetizado y se utilizó ácido 1,3,5-bencentricarboxílico (1,3,5-BTC) como ligante auxiliar. En una autoclave

de Teflón con chaqueta de acero se adicionaron 30 mg de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1 mmol), 21 mg de 1,3,5-BTC (0,1 mmol) y 28 mg de **N** (0,1 mmol). Estos reactivos se suspendieron en una mezcla de 3,0 mL de acetonitrilo/agua 1:1. La autoclave se selló y la mezcla de reacción se calentó hasta 150 °C con una rampa de 3 °C/min y se dejó a esta temperatura durante 20 horas. Después de este tiempo la mezcla de reacción se enfrió de manera controlada hasta 100 °C (rampa de 0,1 °C/min) y se mantuvo a esta temperatura durante 14 horas más. Finalmente se permitió que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente, obteniendo bloques cristalinos de color amarillo, los cuales corresponden a un MOF previamente reportado¹⁶⁰ (Figura 27) aunque en condiciones experimentales diferentes.

Se encontró que en este MOF la red cristalina está formada por nodos inorgánicos de Zn unidos por el ligante 1,3,5-BTC. Por otra parte, el ligante **N** no hace parte de la estructura fundamental de la red y se encuentra coordinado al metal únicamente por uno de sus extremos actuando como ligante antena.

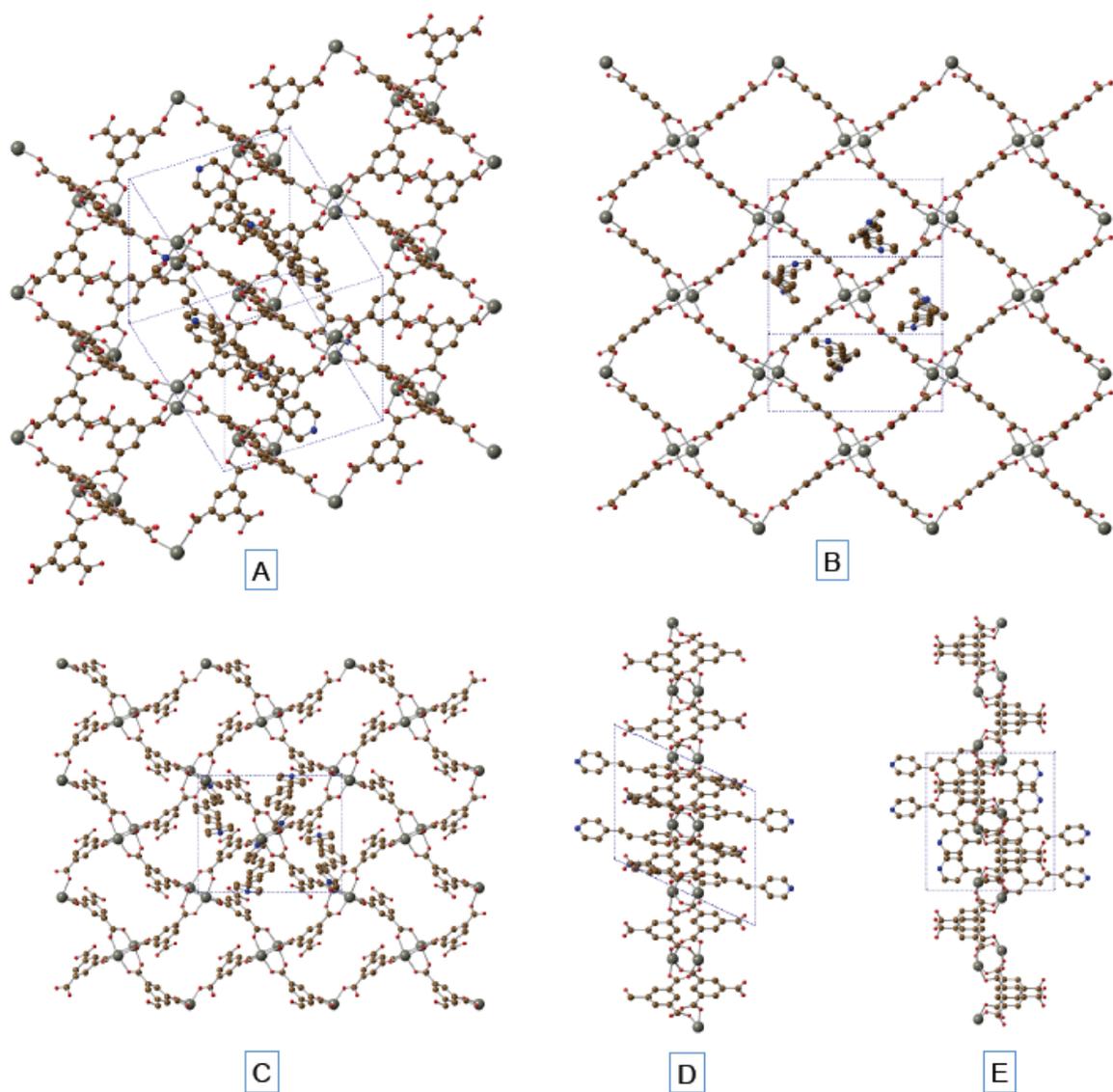


Figura 27. Estructura cristalina del UN-MOF-1. Los átomos de H son omitidos para claridad. A) Vista general del MOF. B) Vista del MOF desde el plano (1 0 0). C) Vista desde el eje *a*. D) Vista desde el eje *b*. E) Vista desde el eje *c*. Zn: gris; C: café; O: rojo; N: azul.

3.4 Síntesis del UN-MOF-2

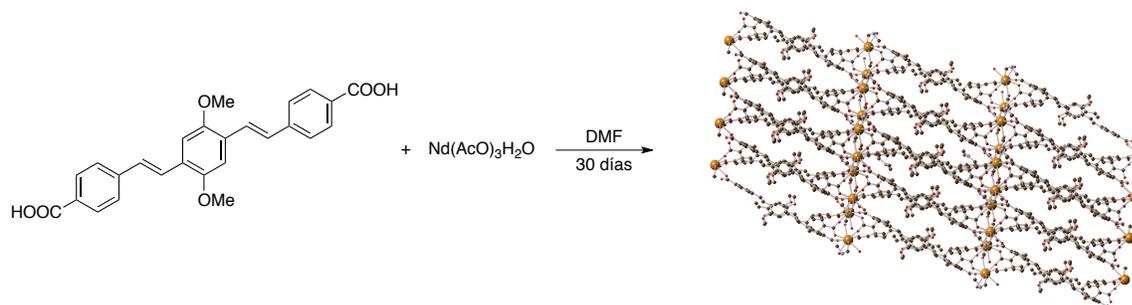


Figura 28. Esquema de síntesis para la obtención del UN-MOF-2

En un autoclave de Teflón con chaqueta de acero se adicionaron 11,6 mg de $\text{Nd}(\text{AcO})_3\text{H}_2\text{O}$ (0,036 mmol) y 5,12 mg del FV I (0,012 mmol) y se suspendieron en 1,0 mL de DMF. El autoclave se selló y la mezcla de reacción se calentó hasta 150 °C con una rampa de 3 °C/min y se dejó a esta temperatura durante 21 días. Después de este tiempo la mezcla de reacción se enfrió de manera controlada durante 9 días más hasta alcanzar temperatura ambiente. Después de 30 días de reacción se obtuvieron agujas de color amarillo, las cuales corresponden a una nueva estructura cristalina de un MOF cuyo único ligante es un FV de $2\frac{1}{2}$ unidades de conjugación (I) (Figura 28). Esto es de destacar, ya que de acuerdo con la revisión bibliográfica realizada esta es tan solo la tercera estructura reportada cuyo único ligante es un FV. El compuesto cristaliza en un sistema triclinico de simetría $P-1$. La fórmula de la celda unidad es $\text{C}_{45}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Nd}$ con un volumen total de 2078 \AA^3 y un volumen libre de 1840 \AA^3 (88,55% del volumen total). Desafortunadamente, debido al bajo rendimiento de esta reacción no se pudo realizar la caracterización optoelectrónica de esta sustancia, ni se pudo evaluar como posible sensor de metano.

Aunque la estructura cristalina no pudo ser refinada satisfactoriamente (R factor range = 0,092), a continuación, se presentan diferentes vistas del MOF desde varios ángulos que permiten entender las estructura del UN-MOF-2. Es de aclarar que aunque aparentemente se obtuvo la estructura de monocristal para este MOF, el valor de R muestra que la refinación no pudo completarse por la calidad de los datos y la posición relativa de los átomos, así como las longitudes y ángulos de enlace, pueden estar algo alejadas de la realidad.

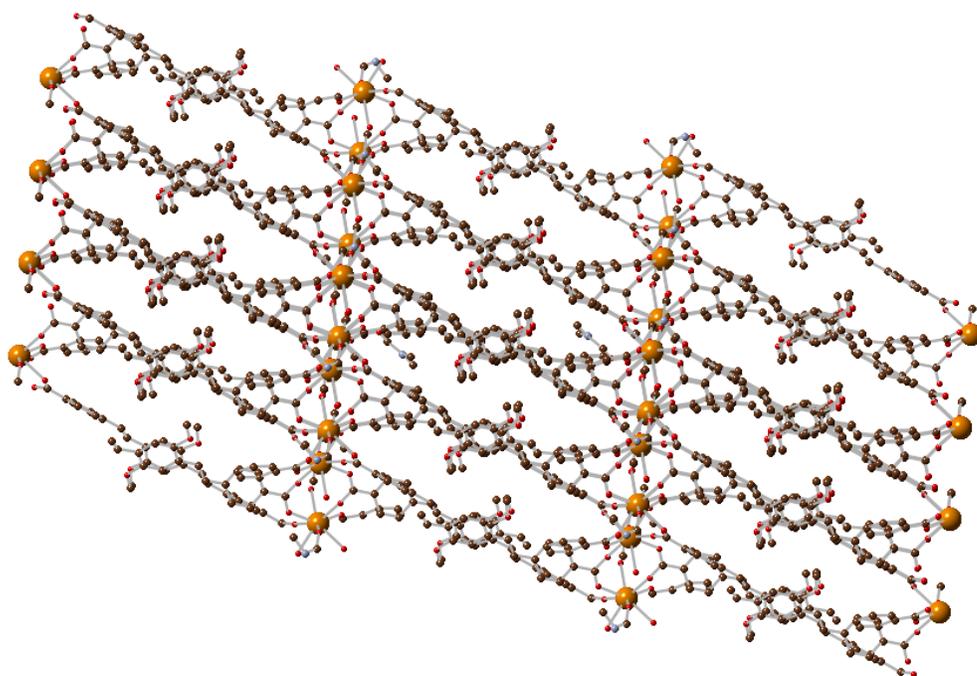


Figura 29. Vista del UN-MOF-2. Amarillo: Nd; Café: C; Rojo: O

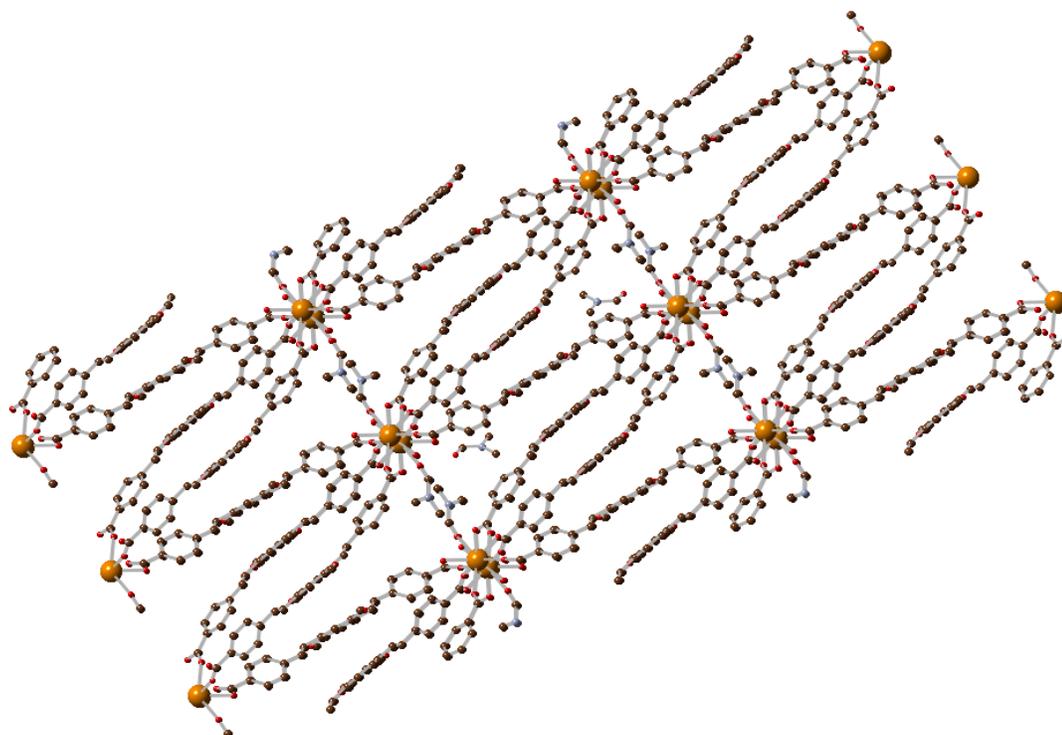


Figura 30. Vista del UN-MOF-2. Amarillo: Nd; Café: C; Rojo: O

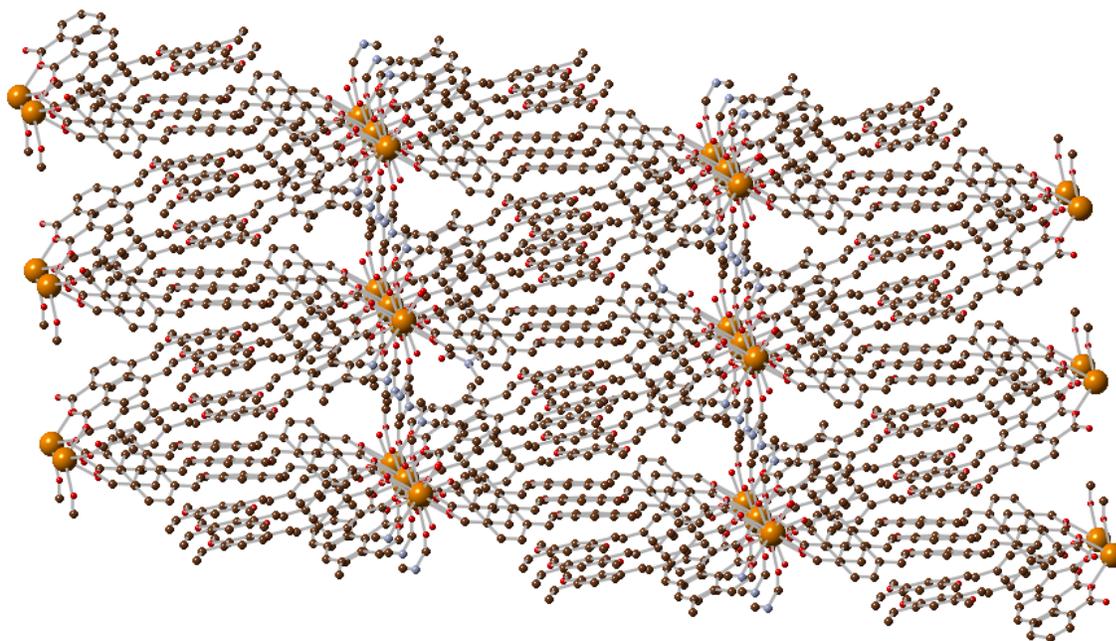


Figura 31. Vista del UN-MOF-2. Amarillo: Nd; Café: C; Rojo: O

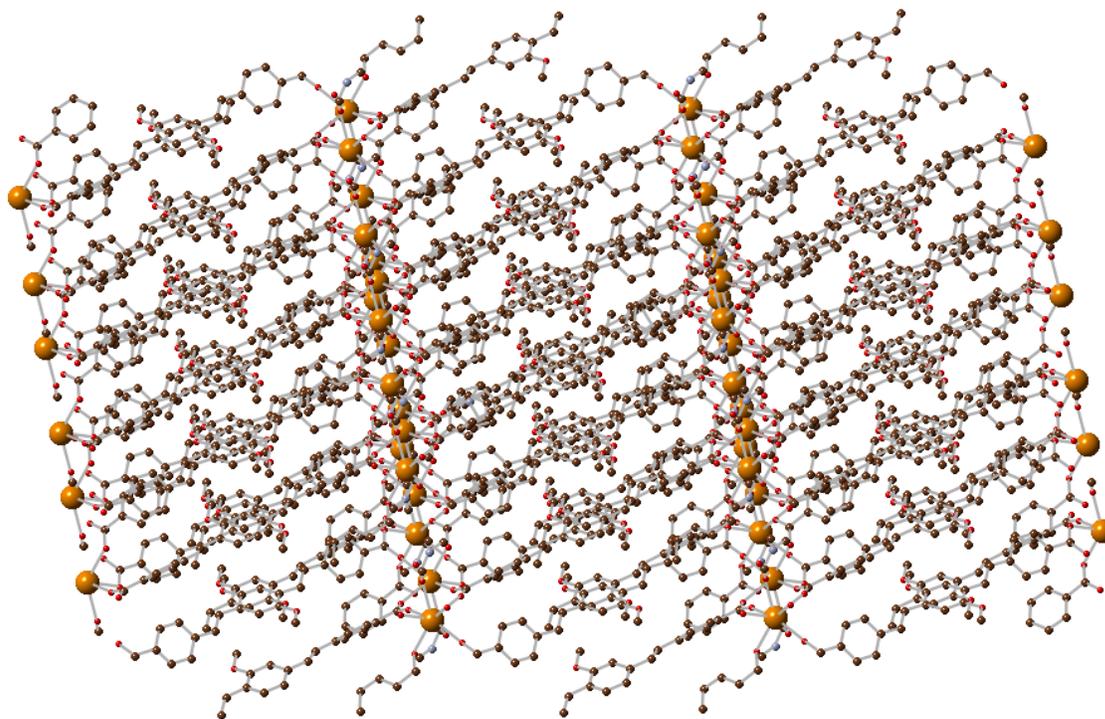


Figura 32. Vista del UN-MOF-2. Amarillo: Nd; Café: C; Rojo: O

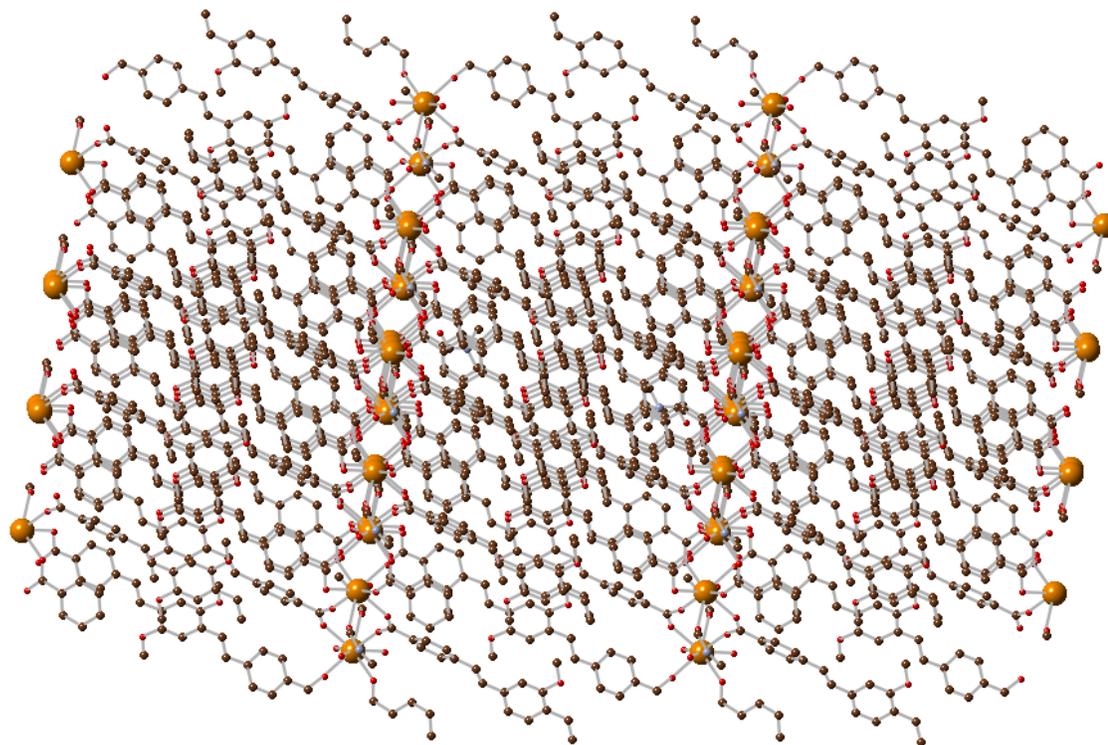


Figura 33. Vista del UN-MOF-2. Amarillo: Nd; Café: C; Rojo: O

3.5 Estudio de las variaciones de la fluorescencia en el UN-MOF-1

Con el propósito de establecer si la red cristalina UN-MOF-1 serviría como un eventual sensor de metano, a continuación, se presentan los espectros de fluorescencia para el ligante **N** y el UN-MOF-1 activado y en presencia de metano.

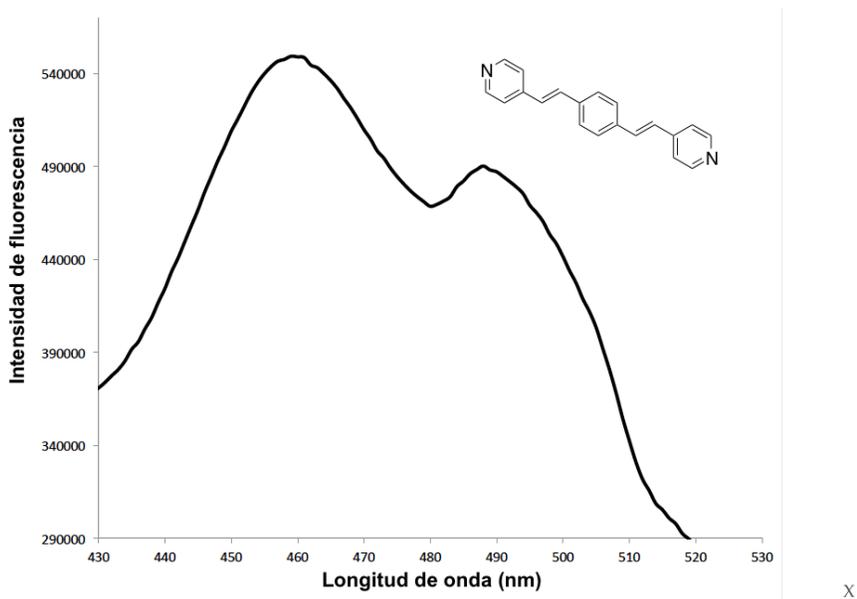


Figura 34. Espectro de fluorescencia en estado sólido para el ligante N.

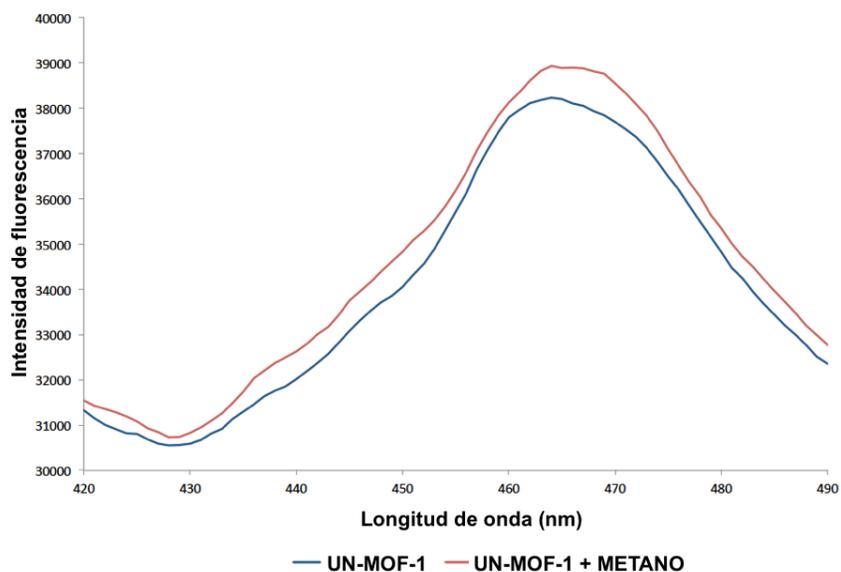


Figura 35. Espectros de fluorescencia del UN-MOF-1 activado y en presencia de metano.

Como se puede observar en los espectros de las figuras 34 y 35, hay variaciones significativas en los espectros de emisión de fluorescencia de cada sustancia (datos tomados por triplicado). En primer lugar, en el espectro de emisión del ligante N se

observan dos máximos locales en la emisión (Figura 34), los cuales desaparecen en el espectro de emisión del UN-MOF-1 activado. Esto indica que hay una transferencia de electrónica entre el ligante y el metal, y hay un aparente efecto hipsocrómico, lo que mostraría que las relajaciones en la emisión del UN-MOF-1 son más energéticas que aquellas que ocurren en el ligante solo.

Por otra parte, en el espectro de emisión del UN-MOF-1 en presencia de metano se observa un ligero aumento en la intensidad de la fluorescencia (efecto hipercrómico, aprox. 5%, promedio de los resultados tomados por triplicado), lo cual indica que en condiciones de laboratorio controladas es posible llevar a cabo la detección de metano, a pesar de que a simple vista no haya cambios apreciables.

4. Conclusiones y recomendaciones

Mediante la reacción de acoplamiento de Heck se sintetizaron y caracterizaron 11 ligantes FV con buenos rendimientos y excelentes propiedades optoelectrónicas. Los espectros de RMN, así como las estructuras cristalinas obtenidas confirman que la metodología utilizada es la adecuada para obtener compuestos FV *trans* - configuracionalmente puros, lo cual es de alto interés para aplicaciones que requieran transferencia electrónica a través del sistema π - conjugado.

Los ensayos de cristalización del ligante I llevaron a la obtención de tres cristales diferentes de los cuales dos corresponden a polimorfos del ligante (I α e I β) y el tercero a un solvato del ligante con DMF. Cada una de estas estructuras presenta absorciones y emisiones diferentes, y de acuerdo con el análisis cuidadoso de los tres materiales cristalinos de I, se encontró que el incremento en el número de las fuerzas intermoleculares involucradas (puentes de hidrógeno, $\pi \cdots \pi$ e interacciones $\text{CH} \cdots \pi$) está relacionado con el orden del desplazamiento observado hacia el rojo en las propiedades de emisión (I α < I·DMF << I β), lo cual confirma el origen supramolecular de la variación en los colores.

Los ligantes FV sintetizados fueron empleados para la obtención de MOFs con metales de transición y lantánidos, pero debido a la baja solubilidad de los mismos en la mayoría de solventes orgánicos, así como a su rigidez estructural (generada por la configuración *trans-trans*, la planaridad y la conjugación π extendida) y topología, impidieron que se lograra la coordinación efectiva a más de un centro metálico y el posterior crecimiento cristalino. Sin embargo fue posible la obtención de dos MOFs con ligantes FV en su estructura. El primero de ellos (UN-MOF-1) tiene como ligante principal el 1,3,5-BTC y un ligante FV como antena. Por otra parte, el segundo MOF (UN-MOF-2) tiene como único ligante el FV I coordinado a centros metálicos de Nd. Esto es muy relevante ya que el alto número de coordinación del Nd permitió que las moléculas del ligante se acomodaran de tal forma que se favoreciera el crecimiento de una estructura cristalina tridimensional. Sin embargo el bajo rendimiento de esta reacción impidió que se pudiesen realizar ensayos de detección de metano con este material.

Finalmente se estudió la variación de la emisión de fluorescencia del UN-MOF-1 en presencia de metano para evaluar su posible aplicación en la detección de este gas,

encontrando un aumento en la intensidad de la fluorescencia del MOF cuando se encuentra bajo atmósfera de metano. Este aumento en la fluorescencia es detectable en condiciones de laboratorio controladas y es un punto de partida para la elaboración de MOFs capaces de detectar este gas.

Para continuar esta línea de trabajo se recomienda estudiar la relación entre las condiciones de reacción y la estructura de los materiales obtenidos para hacer una aproximación a la síntesis predictiva de MOFs con ligantes FV. Asimismo se recomienda estudiar con más detalle la variación de la emisión de fluorescencia bajo condiciones controladas de laboratorio así como en campo, para evaluar la verdadera eficacia de este material como sensor de metano.

Por último se recomienda explorar procesos de posfuncionalización de MOFs conocidos y fácilmente sintetizables (ej. IRMOF-2) de tal manera que se pueda obtener un ligante FV in-situ e incorporado en el MOF como consecuencia de la posfuncionalización.

Bibliografía

- (1) Unidad de Planeación Minero Energética; Energética, U. de P. M. *Plan Nacional Para El Desarrollo Minero: Visión Al Año 2019*; 2006.
- (2) Czech Coal Mine Explosion Kills at Least 13 - The New York Times <https://www.nytimes.com/2018/12/21/world/europe/czech-republic-mine-explosion.html> (accessed Feb 24, 2019).
- (3) US Mining Disasters <https://www.mining-technology.com/features/feature82279/> (accessed Feb 24, 2019).
- (4) At least eleven die in Colombia coal mine explosion | Reuters <https://www.reuters.com/article/us-colombia-coal-idUSKBN19F0HM> (accessed Feb 24, 2019).
- (5) Blast kills miners in Colombia - CNN.com <http://edition.cnn.com/2011/WORLD/americas/01/26/colombia.mine.explosion/index.html> (accessed Feb 24, 2019).
- (6) Mexico coal mine accident kills six in Coahuila - BBC News <https://www.bbc.com/news/world-latin-america-19122017> (accessed Feb 24, 2019).
- (7) China Mine Explosion Kills 203 - CBS News <https://www.cbsnews.com/news/china-mine-explosion-kills-203/> (accessed Feb 24, 2019).
- (8) Rodríguez, H. S.; Hinstroza, J. P.; Ochoa-Puentes, C.; Sierra, C. A.; Soto, C. Y. Antibacterial Activity against Escherichia Coli of Cu-BTC (MOF-199) Metal-Organic Framework Immobilized onto Cellulosic Fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131* (19), 1–5.
- (9) López-Maya, E.; Montoro, C.; Rodríguez-Albelo, L. M.; Aznar Cervantes, S. D.; Lozano-Pérez, A. A.; Cenís, J. L.; Barea, E.; Navarro, J. A. R. Textile/Metal-Organic-Framework Composites as Self-Detoxifying Filters for Chemical-Warfare Agents. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54* (23), 6790–6794.
- (10) Yu, M.; Li, W.; Wang, Z.; Zhang, B.; Ma, H.; Li, L.; Li, J. Covalent Immobilization of

- Metal–Organic Frameworks onto the Surface of Nylon—a New Approach to the Functionalization and Coloration of Textiles. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 22796.
- (11) Schlick, H.; Stelzer, F.; Tasch, S.; Leising, G. Highly Luminescent Poly[(m-Phenylenevinylene)-Co-(p-Phenylenevinylene)] Derivatives Synthesized via Metathesis Condensation (ADMET). *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, *160* (1), 71–84.
- (12) Zhang, W.; Zhu, L.; Qin, J.; Yang, C. Novel Water-Soluble Red-Emitting Poly(p-Phenylenevinylene) Derivative: Synthesis, Characterization, and Fluorescent Acetylcholinesterase Assays. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115* (42), 12059–12064.
- (13) Cárdenas, J. C.; Ochoa-Puentes, C.; Gutiérrez-Puebla, E.; Sierra, C. A. Synthesis, Crystal Structure Determination and Photoluminescence Properties of a Pure Anti Trans-Trans Phenylenevinylene Derivative. *Synth. Met.* **2016**, *215*, 194–199.
- (14) Liao, L.; Cirpan, A.; Ding, L.; Karasz, F. E.; Pang, Y. Efficient Blue-Green-Emitting Poly[(5-Diphenylamino-1,3-Phenylenevinylene)-Alt-(2,5-Dihexyloxy-1,4-Phenylenevinylene)] Derivatives: Synthesis and Optical Properties. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2006**, *44* (7), 2307–2315.
- (15) Jaballah, N.; Chemli, M.; Hriz, K.; Fave, J.-L.; Jouini, M.; Majdoub, M. Blue-Luminescent Poly(p-Phenylenevinylene) Derivatives: Synthesis and Effect of Side-Group Size on the Optical Properties. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47* (1), 78–87.
- (16) Castellanos-García, L. J.; Agudelo, B. C.; Rosales, H. F.; Cely, M.; Ochoa-Puentes, C.; Blanco-Tirado, C.; Sierra, C. A.; Combariza, M. Y. Oligo P-Phenylenevinylene Derivatives as Electron Transfer Matrices for UV-MALDI. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2017**, *28* (12), 2548–2560.
- (17) Stassen, I.; Burtch, N.; Talin, A.; Falcaro, P.; Allendorf, M.; Ameloot, R. An Updated Roadmap for the Integration of Metal–Organic Frameworks with Electronic Devices and Chemical Sensors. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3185–3241.
- (18) Dong, M.-J. J.; Zhao, M.; Ou, S.; Zou, C.; Wu, C.-D. De. A Luminescent Dye@MOF Platform: Emission Fingerprint Relationships of Volatile Organic Molecules. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53* (6), 1575–1579.
- (19) Dolgoplova, E. A.; Rice, A. M.; Martin, C. R.; Shustova, N. B. Photochemistry and Photophysics of MOFs: Steps towards MOF-Based Sensing Enhancements. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (13).
- (20) Esser, B.; Swager, T. M. Detection of Ethylene Gas by Fluorescence Turn-On of a Conjugated Polymer. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49* (47), 8872–8875.

- (21) Zhou, Q.; Swager, T. M. Method for Enhancing the Sensitivity of Fluorescent Chemosensors: Energy Migration in Conjugated Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (26), 7017–7018.
- (22) Kamieniak, J.; Randviir, E. P.; Banks, C. E. The Latest Developments in the Analytical Sensing of Methane. *Trends Anal. Chem.* **2015**, *73*, 146–157.
- (23) Park, J.-H.; Cho, J. H.; Kim, Y. J.; Kim, E. S.; Han, H. S.; Shin, C.-H. Hydrothermal Stability of Pd/ZrO₂ Catalysts for High Temperature Methane Combustion. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *160–161*, 135–143.
- (24) Gao, Q.; Zhang, Y.; Yu, J.; Wu, S.; Zhang, Z.; Zheng, F.; Lou, X.; Guo, W. Tunable Multi-Mode Diode Laser Absorption Spectroscopy for Methane Detection. *Sensors Actuators A Phys.* **2013**, *199*, 106–110.
- (25) Shemshad, J.; Aminossadati, S. M.; Kizil, M. S. A Review of Developments in near Infrared Methane Detection Based on Tunable Diode Laser. *Sensors Actuators B Chem.* **2012**, *171–172*, 77–92.
- (26) Lawrence, N. S. Analytical Detection Methodologies for Methane and Related Hydrocarbons. In *Talanta*; 2006; Vol. 69, pp 385–392.
- (27) Thompson, A. M.; Hogan, K. B.; Hoffman, J. S. Methane Reductions: Implications for Global Warming and Atmospheric Chemical Change. *Atmos. Environ. Part A Gen. Top.* **1992**, *26* (14), 2665–2668.
- (28) Nehrenheim, E. Introduction to Renewable Energy. In *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*; Elsevier, 2014.
- (29) Caumon, M. C.; Robert, P.; Laverret, E.; Tarantola, A.; Randi, A.; Pironon, J.; Dubessy, J.; Girard, J. P. Determination of Methane Content in NaCl-H₂O Fluid Inclusions by Raman Spectroscopy. Calibration and Application to the External Part of the Central Alps (Switzerland). *Chem. Geol.* **2014**, *378–379* (1), 52–61.
- (30) Murshed, M. M.; Kuhs, W. F. Kinetic Studies of Methane–Ethane Mixed Gas Hydrates by Neutron Diffraction and Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (15), 5172–5180.
- (31) Bergamaschi, P.; Schupp, M.; Harris, G. W. High-Precision Direct Measurements of ¹³CH₄/¹²CH₄ and ¹²CH₃D/¹²CH₄ Ratios in Atmospheric Methane Sources by Means of a Long-Path Tunable Diode Laser Absorption Spectrometer. *Appl. Opt.* **1994**, *33* (33), 7704.
- (32) Duffin, K.; McGettrick, A. J.; Johnstone, W.; Stewart, G.; Moodie, D. G. Tunable

- Diode-Laser Spectroscopy with Wavelength Modulation: A Calibration-Free Approach to the Recovery of Absolute Gas Absorption Line Shapes. *J. Light Technol.* **2007**, *25* (10), 3114–3125.
- (33) Szabó, A.; Mohácsi, Á.; Novák, P.; Aladzic, D.; Turzó, K.; Rakonczay, Z.; Erős, G.; Boros, M.; Nagy, K.; Szabó, G. Diode Laser Based Photoacoustic Gas Measuring Instruments Intended for Medical Research; Popp, J., Drexler, W., Tuchin, V. V., Matthews, D. L., Eds.; 2012; p 84272J.
- (34) Rapson, T. D.; Dacres, H. Analytical Techniques for Measuring Nitrous Oxide. *Trends Anal. Chem.* **2014**, *54*.
- (35) Meyer, C.; Baumann, R.; Günther, A.; Vashook, V.; Schmiel, T.; Guth, U.; Fasoulas, S. Development of a Solid State Sensor for Nitrogen Oxides with a Nitrate Electrolyte. *Sensors Actuators B Chem.* **2013**, *181*, 77–84.
- (36) Ma, H.; Ding, E.; Wang, W. Power Reduction with Enhanced Sensitivity for Pellistor Methane Sensor by Improved Thermal Insulation Packaging. *Sensors Actuators B Chem.* **2013**, *187*, 221–226.
- (37) Yanase, Y.; Miura, M.; Fujii, Y.; Okumura, S.; Yoshimura, T. Evaluation of the Concentrations of Hydrogen and Methane Emitted by Termite Using a Semiconductor Gas Sensor. *J. Wood Sci.* **2013**, *59* (3), 243–248.
- (38) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O'keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. Terminology of Metal–Organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC Recommendations 2013)*. *Pure Appl. Chem* **2013**, *85* (8), 1715–1724.
- (39) Zhou, H.-C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M. Introduction to Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 673–674.
- (40) Maurin, G.; Serre, C.; Cooper, A.; Férey, G. The New Age of MOFs and of Their Porous-Related Solids. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (11), 3104–3107.
- (41) Tan, L.; Tan, B. Hypercrosslinked Porous Polymer Materials: Design, Synthesis, and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (11), 3322–3356.
- (42) Stock, N.; Biswas, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chem. Rev.* **2011**, *112* (2), 933–969.
- (43) Alezi, D.; Belmabkhout, Y.; Suyetin, M.; Bhatt, P. M.; Weseliński, L. J.; Solovyeva, V.; Adil, K.; Spanopoulos, I.; Trikalitis, P. N.; Emwas, A. H.; et al. MOF Crystal

- Chemistry Paving the Way to Gas Storage Needs: Aluminum-Based Soc -MOF for CH₄, O₂, and CO₂ Storage. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (41).
- (44) Suh, M. P.; Park, H. J.; Prasad, T. K.; Lim, D.-W. Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2011**, *112* (20), 782–835.
- (45) Getman, R. B.; Bae, Y.-S.; Wilmer, C. E.; Snurr, R. Q. Review and Analysis of Molecular Simulations of Methane, Hydrogen, and Acetylene Storage in Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2011**, *112* (2), 703–723.
- (46) Lee, Y. R.; Kim, J.; Ahn, W. S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks: A Mini Review. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2013.
- (47) Qiu, S.; Xue, M.; Zhu, G. Metal-Organic Framework Membranes: From Synthesis to Separation Application. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (16).
- (48) Li, J. R.; Sculley, J.; Zhou, H. C. Metal-Organic Frameworks for Separations. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 869–932.
- (49) Kwon, H. T.; Jeong, H. K.; Lee, A. S.; An, H. S.; Lee, J. S. Heteroepitaxially Grown Zeolitic Imidazolate Framework Membranes with Unprecedented Propylene/Propane Separation Performances. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (38).
- (50) Zhang, Z.; Nguyen, H. T. H.; Miller, S. A.; Ploskonka, A. M.; Decoste, J. B.; Cohen, S. M. Polymer-Metal-Organic Frameworks (PolyMOFs) as Water Tolerant Materials for Selective Carbon Dioxide Separations. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (3).
- (51) Adatoz, E.; Avci, A. K.; Keskin, S. Opportunities and Challenges of MOF-Based Membranes in Gas Separations. *Separation and Purification Technology*. 2015.
- (52) Heinke, L.; Tu, M.; Wannapaiboon, S.; Fischer, R. A.; Wöll, C. Surface-Mounted Metal-Organic Frameworks for Applications in Sensing and Separation. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *216*, 200–215.
- (53) Liu, J.; Chen, L.; Cui, H.; Zhang, J.; Zhang, L.; Su, C.-Y. Applications of Metal-Organic Frameworks in Heterogeneous Supramolecular Catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (16).
- (54) Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P.; Hupp, J. T. Metal-Organic Framework Materials as Chemical Sensors. *Chem. Rev.* **2011**, *112* (2), 1105–1125.
- (55) Liu, D.; Lu, K.; Poon, C.; Lin, W. Metal-Organic Frameworks as Sensory Materials and Imaging Agents. *Inorganic Chemistry*. 2014.
- (56) Hu, Z.; Deibert, B. J.; Li, J. Luminescent Metal-Organic Frameworks for Chemical

- Sensing and Explosive Detection. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (16).
- (57) Zhang, X.; Wang, W.; Hu, Z.; Wang, G.; Uvdal, K. Coordination Polymers for Energy Transfer: Preparations, Properties, Sensing Applications, and Perspectives. *Coordination Chemistry Reviews*. 2015.
- (58) Jackson, S. L.; Rananaware, A.; Rix, C.; Bhosale, S. V.; Latham, K. Highly Fluorescent Metal–Organic Framework for the Sensing of Volatile Organic Compounds. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16* (6), 3067–3071.
- (59) Zhang, Q.; Li, B.; Chen, L. First-Principles Study of Microporous Magnets M-MOF-74 (M = Ni, Co, Fe, Mn): The Role of Metal Centers. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (16), 9356–9362.
- (60) Matsuo, A.; Kobayashi, T. C.; Suzuki, M.; Kindo, K.; Kitaura, R.; Matsuda, R.; Chang, H. C.; Kitagawa, S. Magnetism of a One-Dimensional Array of Oxygen in a Micro-Porous Metal-Organic Solid. In *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*; 2004; Vol. 272–276.
- (61) Park, J.; Kim, H.; Jung, Y. Origin of Selective Guest-Induced Magnetism Transition in Fe/MOF-74. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (15), 2530–2534.
- (62) Wu, H.; Gong, Q.; Olson, D. H.; Li, J. Commensurate Adsorption of Hydrocarbons and Alcohols in Microporous Metal Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 836–868.
- (63) Müller-buschbaum, K.; Beuerle, F.; Feldmann, C. Microporous and Mesoporous Materials MOF Based Luminescence Tuning and Chemical / Physical Sensing. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *216*, 171–199.
- (64) Farinola Antonio ; Babudri, Francesco ; Martinelli, Carmela ; Naso, Francesco ; Bruno, Giovanni ; Losurdo, Maria, G. C. ; Farinola, G. M. ; Cardone, A. ; Babudri, F. ; Martinelli, C. ; Naso, F. ; Bruno, G. ; Losurdo, M. Fluorinated Poly(p-Phenylenevinylene)s: Synthesis and Optical Properties of an Intriguing Class of Luminescent Polymers. *Materials (Basel)*. **2010**, *3* (5), 3077–3091.
- (65) Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. Luminescent Functional Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 1126–1162.
- (66) Cui, Y.; Zhu, F.; Chen, B.; Qian, G. Metal–Organic Frameworks for Luminescence Thermometry. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (35).
- (67) Furukawa, S.; Reboul, J.; Diring, S.; Sumida, K.; Kitagawa, S. Structuring of Metal–Organic Frameworks at the Mesoscopic/Macroscopic Scale. *Chem. Soc. Rev.*

- 2014**, 43 (16).
- (68) Dey, C.; Kundu, T.; Biswal, B. P.; Mallick, A.; Banerjee, R. Crystalline Metal-Organic Frameworks (MOFs): Synthesis, Structure and Function. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2014**, 70 (1), 3–10.
- (69) O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Deconstructing the Crystal Structures of Metal–Organic Frameworks and Related Materials into Their Underlying Nets. *Chem. Rev.* **2011**, 112 (2), 675–702.
- (70) Rosi, N. L.; Kim, J.; Eddaoudi, M.; Chen, B.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Rod Packings and Metal–Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (5), 1504–1518.
- (71) Cook, T. R.; Zheng, Y. R.; Stang, P. J. Metal-Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis, and Functionality of Metal-Organic Materials. *Chemical Reviews*. 2013.
- (72) Lu, W.; Wei, Z.; Gu, Z.-Y.; Liu, T.-F.; Park, J.; Park, J.; Tian, J.; Zhang, M.; Zhang, Q.; Gentle III, T.; et al. Tuning the Structure and Function of Metal–Organic Frameworks via Linker Design. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43 (16).
- (73) Schneemann, A.; Bon, V.; Schwedler, I.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Fischer, R. A. Flexible Metal-Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43 (16).
- (74) Li, S.; Huo, F. Metal–Organic Framework Composites: From Fundamentals to Applications. *Nanoscale* **2015**, 7 (17).
- (75) O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Deconstructing the Crystal Structures of Metal Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 675–702.
- (76) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. Functional Porous Coordination Polymers. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2004**, 43 (18), 2334–2375.
- (77) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. Metal–Organic Frameworks: A New Class of Porous Materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 73 (1–2), 3–14.
- (78) Janiak, C.; Vieth, J. K. New Journal of Chemistry An International Journal of the Chemical Sciences MOFs, MILs and More: Concepts, Properties and Applications for Porous Coordination Networks (PCNs)W. *New J. Chem.* **2010**, 3411 (11), 1144–1546.
- (79) Férey, G.; Serre, C. Large Breathing Effects in Three-Dimensional Porous Hybrid Matter: Facts, Analyses, Rules and Consequences. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (5),

- 1380–1399.
- (80) Byrappa, K.; Yoshimura, M. *Handbook of Hydrothermal Technology*; 2013.
- (81) Rabenau, A. The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*. 1985, pp 1026–1040.
- (82) Hoskins, B. F.; Robson, R. Design and Construction of a New Class of Scaffolding-like Materials Comprising Infinite Polymeric Frameworks of 3D-Linked Molecular Rods. A Reappraisal of the Zinc Cyanide and Cadmium Cyanide Structures and the Synthesis and Structure of the Diamond-Related Frameworks [N(CH₃)₄][CuI₂ZnII(CN)₄] and CuI[4,4',4'',4'''-Tetracyanotetraphenylmethane]BF₄.XC₆H₅NO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (4), 1546–1554.
- (83) Huang, L.; Wang, H.; Chen, J.; Wang, Z.; Sun, J.; Zhao, D.; Yan, Y. Synthesis, Morphology Control, and Properties of Porous Metal–Organic Coordination Polymers. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *58* (2), 105–114.
- (84) Tranchemontagne, D. J.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M. Room Temperature Synthesis of Metal-Organic Frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron* **2008**, *64* (36), 8553–8557.
- (85) Cravillon, J.; Münzer, S.; Lohmeier, S.-J.; Feldhoff, A.; Huber, K.; Wiebcke, M. Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (8), 1410–1412.
- (86) Biemmi, E.; Christian, S.; Stock, N.; Bein, T. High-Throughput Screening of Synthesis Parameters in the Formation of the Metal-Organic Frameworks MOF-5 and HKUST-1. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *117* (1–2), 111–117.
- (87) Bauer, S.; Stock, N. Implementation of a Temperature-Gradient Reactor System for High-Throughput Investigation of Phosphonate-Based Inorganic–Organic Hybrid Compounds. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2007**, *46* (36), 6857–6860.
- (88) Banerjee, R.; Phan, A.; Wang, B.; Knobler, C.; Furukawa, H.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture. *Science (80-.)*. **2008**, *319* (5865), 939–943.
- (89) Stock, N. High-Throughput Investigations Employing Solvothermal Syntheses. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129* (3), 287–295.
- (90) Moliner, M.; Serra, J. M.; Corma, A.; Argente, E.; Valero, S.; Botti, V. Application of

- Artificial Neural Networks to High-Throughput Synthesis of Zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *78* (1), 73–81.
- (91) Hall, N. The New Chemistry. *Cambridge Univ. Press* **2000**, 273.
- (92) Bang, J. H.; Suslick, K. S. Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials. *Advanced Materials*. WILEY-VCH Verlag February 1, 2010, pp 1039–1059.
- (93) Khan, N. A.; Jhung, S. H. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs) with Microwave or Ultrasound: Rapid Reaction, Phase-Selectivity, and Size Reduction. *Coordination Chemistry Reviews*. 2015.
- (94) Kim, M.; Garibay, S. J.; Cohen, S. M. Microwave-Assisted Cyanation of an Aryl Bromide Directly on a Metal–Organic Framework. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (3), 729–731.
- (95) Gangu, K. K.; Maddila, S.; Mukkamala, S. B.; Jonnalagadda, S. B. A Review on Contemporary Metal-Organic Framework Materials. *Inorganica Chimica Acta*. 2016.
- (96) Stassen, I.; Styles, M.; Van Assche, T.; Campagnol, N.; Fransaer, J.; Denayer, J.; Tan, J. C.; Falcaro, P.; De Vos, D.; Ameloot, R. Electrochemical Film Deposition of the Zirconium Metal-Organic Framework Uio-66 and Application in a Miniaturized Sorbent Trap. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (5).
- (97) Wang, L. J.; Deng, H.; Furukawa, H.; Gándara, F.; Cordova, K. E.; Peri, D.; Yaghi, O. M. Synthesis and Characterization of Metal–Organic Framework-74 Containing 2, 4, 6, 8, and 10 Different Metals. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (12), 5881–5883.
- (98) Wang, T. C.; Bury, W.; Gómez-Gualdrón, D. A.; Vermeulen, N. A.; Mondloch, J. E.; Deria, P.; Zhang, K.; Moghadam, P. Z.; Sarjeant, A. A.; Snurr, R. Q.; et al. Ultrahigh Surface Area Zirconium MOFs and Insights into the Applicability of the BET Theory. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (10).
- (99) Gómez-Gualdrón, D. A.; Moghadam, P. Z.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Snurr, R. Q. Application of Consistency Criteria to Calculate BET Areas of Micro- and Mesoporous Metal-Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (1), 215–224.
- (100) Li, T.; Kozlowski, M. T.; Doud, E. A.; Blakely, M. N.; Rosi, N. L. Stepwise Ligand Exchange for the Preparation of a Family of Mesoporous MOFs. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (32).

- (101) Czaja, A. U.; Trukhan, N.; Müller, U. Industrial Applications of Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1284–1293.
- (102) Senkovska, I.; Kaskel, S. Ultrahigh Porosity in Mesoporous MOFs: Promises and Limitations. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (54).
- (103) Feng, D.; Wang, K.; Su, J.; Liu, T. F.; Park, J.; Wei, Z.; Bosch, M.; Yakovenko, A.; Zou, X.; Zhou, H. C. A Highly Stable Zeotype Mesoporous Zirconium Metal–Organic Framework with Ultralarge Pores. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54* (1).
- (104) Eddaoudi, M.; Sava, D. F.; Eubank, J. F.; Adil, K.; Guillermin, V. Zeolite-like Metal–Organic Frameworks (ZMOFs): Design, Synthesis, and Properties. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 228 (44).
- (105) Howarth, A. J.; Liu, Y.; Li, P.; Li, Z.; Wang, T. C.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Chemical, Thermal and Mechanical Stabilities of Metal–Organic Frameworks. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, No. 15018.
- (106) Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. The Chemistry and Applications of Metal–Organic Frameworks. *Science (80-.)*. **2013**, *341* (6149).
- (107) Morris, R. E.; Brammer, L. Coordination Change, Lability and Hemilability in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2017**.
- (108) Li, S.-L.; Xu, Q. Metal–Organic Frameworks as Platforms for Clean Energy. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (6).
- (109) Adil, K.; Belmabkhout, Y.; Pillai, R. S.; Cadiau, A.; Bhatt, P. M.; Assen, A. H.; Maurin, G.; Eddaoudi, M. Gas/Vapour Separation Using Ultra-Microporous Metal–Organic Frameworks: Insights into the Structure/Separation Relationship. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (11), 3402–3430.
- (110) Li, J.-R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H.-C. Selective Gas Adsorption and Separation in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1477–1504.
- (111) Peng, Y.; Krungleviciute, V.; Eryazici, I.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Yildirim, T. Methane Storage in Metal–Organic Frameworks: Current Records, Surprise Findings, and Challenges. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (32).
- (112) Spanopoulos, I.; Tsangarakis, C.; Klontzas, E.; Tylianakis, E.; Froudakis, G.; Adil, K.; Belmabkhout, Y.; Eddaoudi, M.; Trikalitis, P. N. Reticular Synthesis of HKUST-like Tbo-MOFs with Enhanced CH₄ Storage. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (5), 1568–1574.
- (113) Cui, Y.; Li, B.; He, H.; Zhou, W.; Chen, B.; Qian, G. Metal–Organic Frameworks as

- Platforms for Functional Materials. *Accounts of Chemical Research*. 2016.
- (114) Chaemchuen, S.; Kabir, N. A.; Zhou, K.; Verpoort, F. Metal–Organic Frameworks for Upgrading Biogas via CO₂ Adsorption to Biogas Green Energy. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (24).
- (115) Chen, C.-X.; Wei, Z.-W.; Jiang, J.-J.; Zheng, S.-P.; Wang, H.-P.; Qiu, Q.-F.; Cao, C.-C.; Fenske, D.; Su, C.-Y. Dynamic Spacer Installation for Multirole Metal–Organic Frameworks: A New Direction toward Multifunctional MOFs Achieving Ultrahigh Methane Storage Working Capacity. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (17), 6034–6037.
- (116) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science* (80-.). **2002**, *295* (5554).
- (117) Perry IV, J. J.; Bauer, C. A.; Allendorf, M. D. Luminescent Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1330–1352.
- (118) Lustig, W. P.; Mukherjee, S.; Rudd, N. D.; Desai, A. V.; Li, J.; Ghosh, S. K. Metal–Organic Frameworks: Functional Luminescent and Photonic Materials for Sensing Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (11), 3242–3285.
- (119) Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. Luminescent Functional Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2011**, *112* (2), 1126–1162.
- (120) Wu, H. C.; Thanasekaran, P.; Tsai, C. H.; Wu, J. Y.; Huang, S. M.; Wen, Y. S.; Lu, K. L. Self-Assembly, Reorganization, and Photophysical Properties of Silver(I)-Schiff-Base Molecular Rectangle and Polymeric Array Species. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (1), 295–303.
- (121) Eun Young Lee; Seung Yeon Jang, A.; Suh*, M. P. Multifunctionality and Crystal Dynamics of a Highly Stable, Porous Metal–Organic Framework [Zn₄O(NTB)₂]. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6374.
- (122) McManus, G. J.; Perry IV, J. J.; Perry, M.; Wagner, B. D.; Zaworotko, M. J. Exciplex Fluorescence as a Diagnostic Probe of Structure in Coordination Polymers of Zn²⁺ and 4,4’-Bipyridine Containing Intercalated Pyrene and Enclathrated Aromatic Solvent Guests. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (29), 9094–9101.
- (123) Harbuzaru, B. V.; Corma, A.; Rey, F.; Atienzar, P.; Jordá, J. L.; García, H.; Ananias, D.; Carlos, L. D.; Rocha, J. Metal–Organic Nanoporous Structures with

- Anisotropic Photoluminescence and Magnetic Properties and Their Use as Sensors. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (6), 1080–1083.
- (124) Wang, H.; Lustig, W. P.; Li, J. Sensing and Capture of Toxic and Hazardous Gases and Vapors by Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (13).
- (125) Zhu, W. H.; Wang, Z. M.; Gao, S. Two 3D Porous Lanthanide-Fumarate-Oxalate Frameworks Exhibiting Framework Dynamics and Luminescent Change upon Reversible de- and Rehydration. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (4), 1337–1342.
- (126) Institute of Electrical and Electronics Engineers. *2018 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) : Proceedings : San Jose, California, USA, 13-18 May 2018*.
- (127) Devkota, J.; Kim, K.-J.; Ohodnicki, P. R.; Culp, J. T.; Greve, D. W.; Lekse, J. W. Zeolitic Imidazolate Framework-Coated Acoustic Sensors for Room Temperature Detection of Carbon Dioxide and Methane. *Nanoscale* **2018**, *10* (17), 8075–8087.
- (128) Cao, R.; Ding, H.; Peng, Z.; Kim, K.-J.; Ohodnicki, P.; Yan, A.; Chen, K. P. Fiber Optical Sensor for Methane Detection Based on Metal-Organic Framework/Silicone Polymer Coating. In *Conference on Lasers and Electro-Optics*; OSA: Washington, D.C., 2018; p JW2A.168.
- (129) Blayney, A. J.; Perepichka, I. F.; Wudi, F.; Perepichka, D. F. Advances and Challenges in the Synthesis of Poly(p-Phenylene Vinylene)-Based Polymers. *Isr. J. Chem.* **2014**, *54* (5–6), 674–688.
- (130) Romero-Nieto, C.; Merino, S.; Rodríguez-López, J.; Baumgartner, T. Dendrimeric Oligo(Phenylenevinylene)-Extended Dithieno[3,2-b:2',3'-d]Phospholes—Synthesis, Self-Organization, and Optical Properties. *Chem. – A Eur. J.* **2009**, *15* (16), 4135–4145.
- (131) Mikroyannidis, J. A.; Tsagkournos, D. V; Balraju, P.; Sharma, G. D. Synthesis and Photovoltaic Properties of an Alternating Phenylenevinylene Copolymer with Substituted-Triphenylamine Units along the Backbone for Bulk Heterojunction and Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Power Sources* **2011**, *196* (4), 2364–2372.
- (132) Cárdenas, J. C.; Ochoa-Puentes, C.; Sierra, C. A. Phenylenevinylene Systems: The Oligomer Approach. In *Conducting Polymers*; Yilmaz, F., Ed.; InTech, 2016; pp 223–240.
- (133) White, K. A.; Chengelis, D. A.; Zeller, M.; Geib, S. J.; Szakos, J.; Petoud, S.; Rosi, N. L. Near-Infrared Emitting Ytterbium Metal-Organic Frameworks with Tunable Excitation Properties. *Chem. Commun.* **2009**, (30) 4506–4508.

- (134) Cárdenas, J. C.; Fadini, L.; Sierra, C. a. Triphenylphosphite and Ionic Liquids: Positive Effects in the Heck Cross-Coupling Reaction. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51* (52), 6867–6870.
- (135) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (8), 3009–3066.
- (136) Thomas, S. W.; Joly, G. D.; Swager, T. M. Chemical Sensors Based on Amplifying Fluorescent Conjugated Polymers. *Chemical Reviews*. American Chemical Society 2007, pp 1339–1386.
- (137) Cumming, C. J.; Aker, C.; Fisher, M.; Fok, M.; la Grone, M. J.; Reust, D.; Rockley, M. G.; Swager, T. M.; Towers, E.; Williams, V. Using Novel Fluorescent Polymers as Sensory Materials for Above-Ground Sensing of Chemical Signature Compounds Emanating from Buried Landmines. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.* **2001**, *39* (6), 1119–1128.
- (138) Sierra, C. A.; Lahti, P. M. A Photoluminescent, Segmented Oligo-Polyphenylenevinylene Copolymer with Hydrogen-Bonding Pendant Chains. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (1), 55–61.
- (139) Yang, Z.; Sokolik, I.; Karasz, F. E. No Title. *Macromolecules* **1993**, *26*, 1188.
- (140) Kim, J. H.; Lee, H. Synthesis, Electrochemistry, and Electroluminescence of Novel Red-Emitting Poly(p-Phenylenevinylene) Derivative with 2-Pyran-4-Ylidene-Malononitrile Obtained by the Heck Reaction. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (5), 2270–2275.
- (141) Kimoto, A.; Masachika, K.; Cho, J. S.; Higuchi, M.; Yamamoto, K. Synthesis and Electroluminescence Properties of Novel Main Chain Poly(p-Phenylenevinylene)s Possessing Pendant Phenylazomethine Dendrons as Metal Ligation Sites. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (26), 5706–5712.
- (142) Yang, Z.; Sokolik, I.; Karasz, F. E. A Soluble Blue-Light-Emitting Polymer. *Macromolecules*. American Chemical Society September 1993, pp 1188–1190.
- (143) Amatore, C.; Jutand, A. Anionic Pd(0) and Pd(II) Intermediates in Palladium-Catalyzed Heck and Cross-Coupling Reactions. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33* (5), 314–321.
- (144) Amatore, C.; Jutand, A.; Meyer, G.; Atmani, H.; Khalil, F.; Chahdi, F. O. Comparative Reactivity of Palladium(0) Complexes Generated in Situ in Mixtures of Triphenylphosphine or Tri-2-Furylphosphine and Pd(Dba)₂. *Organometallics* **1998**,

- 17 (14), 2958–2964.
- (145) Cabri, W.; Candiani, I.; Bedeschi, A.; Santi, R. Palladium-Catalyzed Arylation of Unsymmetrical Olefins. Bidentate Phosphine Ligand Controlled Regioselectivity. *J. Org. Chem.* **1992**, *57* (13), 3558–3563.
- (146) Cabri, W.; Candiani, I.; Bedeschi, A.; Santi, R. 1,10-Phenanthroline Derivatives: A New Ligand Class in the Heck Reaction. Mechanistic Aspects. *J. Org. Chem.* **1993**, *58* (26), 7421–7426.
- (147) Cabri, W.; Candiani, I. Recent Developments and New Perspectives in the Heck Reaction. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28* (1), 2–7.
- (148) Thorn, D. L.; Hoffmann, R. The Olefin Insertion Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (7), 2079–2090.
- (149) Rakowsky, M. H.; Woolcock, J. C.; Rettig, M. F.; Wing, R. M. Chemistry of In-Plane Coordinated Double Bonds. Coordinated Alkyl and Aryl Migration to Adjacent Exocyclic Olefin in Alkyl(or Aryl)Halo(5-Methylenecyclooctene)Platinum(II). *Organometallics* **1988**, *7* (10), 2149–2158.
- (150) Samsel, E. G.; Norton, J. R. Mechanism of Acetylene and Olefin Insertion into Palladium-Carbon σ Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (19), 5505–5512.
- (151) Trost, B. M. The Atom Economy - A Search for Synthetic Efficiency. *Science* (80-). **1991**, *254* (5037), 1471–1477.
- (152) Lee, M. T.; Lee, H. M.; Hu, C. H. A Theoretical Study of the Heck Reaction: N-Heterocyclic Carbene versus Phosphine Ligands. *Organometallics* **2007**, *26* (6), 1317–1324.
- (153) Trzeciak, A. M.; Ziółkowski, J. J. Monomolecular, Nanosized and Heterogenized Palladium Catalysts for the Heck Reaction. *Coordination Chemistry Reviews*. 2007, pp 1281–1293.
- (154) Portnoy, M.; Milstein, D. Mechanism of Aryl Chloride Oxidative Addition to Chelated Palladium(0) Complexes. *Organometallics* **1993**, *12* (5), 1665–1673.
- (155) Herrmann, W. A.; Brossmer, C.; Öfele, K.; Reisinger, C. -P.; Priermeier, T.; Beller, M.; Fischer, H. Palladacycles as Structurally Defined Catalysts for the Heck Olefination of Chloro- and Bromoarenes. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1995**, *34* (17), 1844–1848.
- (156) Jutand, A. Mechanisms of the Mizoroki-Heck Reaction. In *The Mizoroki-Heck Reaction*; 2009; pp 1–50.

- (157) Yin, L.; Liebscher, J. Carbon-Carbon Coupling Reactions Catalyzed by Heterogeneous Palladium Catalysts. *Chemical Reviews*. 2007, pp 133–173.
- (158) Beller, M.; Zapf, A. Phosphites as Ligands for Efficient Catalysis of Heck Reactions. *Synlett* **1998**, No. 7, 792–793.
- (159) Dieguez, M.; Pamies, O.; Ruiz, A.; Castillon, S.; Claver, C. Novel Diphosphite Derived from D-Gluco-Furanose Provides High Regio- and Enantioselectivity in Rh-Catalysed Hydroformylation of Vinyl Arenes. *Chem. Commun.* **2000**, No. 17, 1607–1608.
- (160) Liu, D.; Li, H.-X.; Liu, L.-L.; Wang, H.-M.; Li, N.-Y.; Ren, Z.-G.; Lang, J.-P. How Do Substituent Groups in the 5-Position of 1,3-Benzenedicarboxylate Affect the Construction of Supramolecular Frameworks? *CrystEngComm* **2010**, 12 (11), 3708–3716.