SINTESIS DE UN MOF CON FENILENVINILENOS Y CARACTERIZACION DE SUS PROPIEDADES OPTOELECTRONICAS

Diego Mauricio Alzate Sánchez
Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia
2012

SINTESIS DE UN MOF CON FENILENVINILENOS Y CARACTERIZACION DE SUS PROPIEDADES OPTOELECTRONICAS

Diego Mauricio Alzate Sánchez

Tesis o trabajo de investigaciónpresentada(o) como requisito parcial para optar al título de:**Magister en Ciencias-Química.**

Director (a):
Cesar Augusto Sierra Ávila.Ph.D

Línea de Investigación:
Síntesis de derivados Bencen-policarboxilicos como conectores (*linkers)* en la formación de MOPs (*Metal-organicPolyhedra)* y su uso como sensores químicos.
Grupo de Investigación:
Macromoléculas

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamentode Química
Bogotá, Colombia
2012

(Dedicatoria o lema)

El presente trabajo es dedicado a todas esas personas que hacen parte de mi vida y que siempre me han apoyado, que han creído en mí y que espero no defraudar nunca.

Agradecimientos

Especial agradecimiento a la VicerrectoríaAcadémica de la Universidad Nacional de Colombia, por el apoyo financiero brindado por el tiempo de duración de la Maestría por intermedio de la beca estudiante sobresaliente de posgrado.

A Colciencias, por el apoyo económico ofrecido al proyectoSíntesis de derivados bencen-policarboxilicos como conectores (*linkers)* en la formación de MOPs (*Metal-organicPolyhedra)* y su uso como sensores químicos, con código 110152128405, por intermedio de la convocatoria 521 de 2010 del cual hace parte la presente tesis.

Resumen

En el presente trabajo se sintetizó un novedoso sistema fenilenvinileno, por medio de una ruta sintética novedosa, obteniéndose un rendimiento total de 48.2%. El producto final, así como los intermediaros fueron caracterizados por espectroscopia RMN, IR, UV-Vis, fluorescencia y espectrometría de masas.
El sistema fenilenvinileno obtenido fue usado en la construcción de dos MOFs a partir de dos metales diferentes (zinc y cobre), bajo las mismas condiciones de reacción. Cada una de las redes supramolecularesobtenidas fueron caracterizadas por sortometría, análisis térmico, rayos x y microscopia electrónica.Estos MOFs presentan interesantes características fisicoquímicas,dentro de las cuales se destaca el fenómeno de *breathing*. Adicionalmente, con ayuda de la difracción de rayos x en polvo y soportado con los análisis de SEM y reportes en literatura se plantea la posible estructura de uno de los MOFs sintetizados. Los análisis optoelectrónicosde los MOFs sintetizados mostraron una disminución de la fluorescencia del MOF-cobre y un aumento para el MOF-Zn en comparación con el ligante.

Palabras clave: Fenilenvinileno, Fluorescencia, Adsorción, Red metalo-orgánica, Sensor.

Abstract

In this work a novel phenylenevinylene system was synthesizedby using a novel synthetic route,with a total yield of 48.2%. The final product was characterized by NMR, IR, UV-Vis and fluorescent spectroscopy, and mass spectrometry.
The phenylenevinylene system was used in the construction of two MOFs from two different metals (copper and zinc), but with the same reaction conditions. Each supramolecular structure was characterized by sortometry, thermal analysis, X-raydiffraction and electronic microscopy. These systems showed interesting physical-chemical characteristics like the breathing phenomenon. Additionally,by using the X-ray diffraction and SEM analyses and literature reports,it was proposed thepossible structure of one of the frameworks synthesized. The optoelectronic propertiesof the synthesized molecules showed a quenching of the fluorescence for the MOF-copper and an increase for the MOF-zinc in comparison with the linker.

Keywords: Phenylenevinylene, Fluorescent, Adsorption, Metal organic framework, Sensor.

Contenido

Pág.

Resumen ..... **IX**

Lista de figuras ..... **XIII**

Lista de tablas ..... **XV**

Lista de Símbolos y abreviaturas **1**

Introducción **3**

1. Estado del arte **6**
1.1 Quimiosensores 6
1.2 Sistemas Fenilenvinileno 7
1.3 MOFs 10
1.4 MOFs y fenilenvinilenos 13

2. Materiales y métodos **16**
2.1 Disolventes 16
2.2 Precursores y reactivos 16
2.3 Instrumentación 16

3. Síntesis del ligante (Acido- FV, 1) **17**
3.1 Síntesis del 2,5-diiodo-1,4-dimetoxibenceno (3) 17
3.2 Síntesis del ácido 4-vinilbenzoico (2) 18
3.2.1 Síntesis del ácido 4-bromometilbenzoico (6) 19
3.2.2 Síntesis del bromuro de (4-carboxibencilmetil) trifenilfosfonio. (5) 20
3.2.3 Síntesis del ácido 4-vinilbenzoico (2) 21
3.3 Síntesis del *E,E*-2,5-(dimetoxi)-1,4-bis-[2-(4-carboxifenil) etenil] benceno. (ácido-FV) (1). 23
3.4 Síntesis del4-vinilbenzoato de etilo. (8) 25
3.5 Síntesis alternativa del 4-vinilbenzoato de etilo (8) 28
3.6 Síntesis del *E,E*-2,5-(dimetoxi)-1,4-bis-[2-(4-etilcarboxifenil) etenil] benceno (éster-FV). (9) 29
3.7 Síntesis del *E,E*-2,5-(dimetoxi)-1,4-bis-[2-(4-carboxifenil) etenil] benceno (ácido-FV). (1) 30

4. Síntesis del MOF **33**

5. Caracterización de la red metalo-orgánica. **35**
5.1 Sortometría 35
5.2 Análisis Térmicos 37

5.3 Difracción de rayos X en polvo 39
5.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM). 42
5.5 Análisis optoelectrónico. 44

6. Conclusiones y recomendaciones 46
6.1 Conclusiones 46
6.2 Recomendaciones 46

A. Anexo: Información suplementaria sobre la síntesis. 47

B. Anexo: Espectros y diagramas de las moléculas sintetizadas 52

Espectros IR de las moléculas sintetizadas 52

Espectros RMN de las moléculas sintetizadas. 57

Espectros Ultravioleta-visible y Fluorescencia de los Fenilenvinilenos sintetizados 66

Espectros de Masas de los Fenilenvinilenos sintetizados 67

Bibliografía 68

Lista de figuras

Pág.

Figura 1: Representación del MOF-222. Tomado de Ref. 3 3

Figura 2: Formación de un MOF. Tomado de Ref. 14 4

Figura 3: Estructura simplificada de un Fenilenvinileno 5

Figura 1-1: Esquema de un quimiosensor luminiscente. Tomado de Ref. 33 7

Figura 1-2: Absorción y emisión de foto y electroluminiscencia para un polifenilenvinileno. Tomado de Ref. 38 8

Figura 1-3: Estructura de un fenilenvinileno segmentado (a)y un fenilenvinileno totalmente conjugado (b) 9

Figura 1-4: Imagen de la consola PS-VITA de Sony fabricada con tecnología OLED 10

Figura 1-5: Polímeros usados en la detección de compuestosnitro aromáticos. Tomado de Ref. 54 11

Figura 1-6: Decaimiento en la fluorescencia observada en lossensores de TNT. Tomado de Ref. 54 11

Figura 1-7: Representación de las estructuras formadas por el MOF NU-100,que presenta un área superficial de 6143 m^2/g. Donde: esferas azules: cobre, grises: carbono, rojas: oxígeno y moradas:espacio libre al interior del MOF 12

Figura 1-8: Síntesis del MOF, esfera de coordinación del cobre yesquema de la red formada. Tomado de la Ref. 62 14

Figura 1-9: Cambio de color del MOF luminiscente en presenciade diferentes aniones. Tomado de Ref. 62 14

Figura 1-10: Espectros infrarrojos de extinción para el MOF-SCC expuesto adiferentes moléculas. Tomado de Ref. 63 15

Figura 3-1: Esquema de retro-síntesis del ligante 18

Figura 3-2: Mecanismo de reacción para la formación del2,5-diiodo-1,4dimetoxibenceno 19

Figura 3-3: Mecanismo de reacción para la formación del ácido 4-bromometilbenzoico 20

Figura 3-4: Mecanismo de reacción para la formación delbromuro de (4-carboxibencilmetil) trifenilfosfonio 21

Figura 3-5: Mecanismo de reacción para la obtención del ácido 4-vinilbenzoico 23

Figura 3-6: Mecanismo de la reacción para la formación del ácido-FV (primer acople)..... 24

Figura 3-7: Mecanismo de la reacción para la formación del ácido-FV (segundo acople) 25

Figura 3-8: Nueva ruta sintética propuesta para la formación del ácido-FV 26

Figura 3-9: Formación del éster a partir de un ácido carboxílico y DCC..... 27

Figura 3-10: Mecanismo para la formación del 4-Vinilbenzoato de etilo usando DCC y DMAP como catalizador..... 27

Figura 3-11: Formación del 4-vinilbenzoato de etilo por la ruta alternativa 28

Figura 3-12: Formación del éster-FV 30

Figura 3-13: Mecanismo de la saponificación del éster-FV..... 31

Figura 4-1: Formación del MOF por medio de una difusiónlenta de una solución del metal..... 32

Figura 4-2: Imágenes de los dos MOFs sintetizados 34

Figura 5-1: Isoterma de adsorción de nitrógeno medida a 75 K para el MOF-Zn..... 34

Figura 5-2: Isoterma de adsorción obtenida en redes que se transforman dematerialesno-porosos a materiales porosos. Tomada de la Ref. 5 35

Figura 5-3: DSC y TGA del MOF-Zn..... 38

Figura 5-4: DSC y TGA del MOF-Cu..... 38

Figura 5-5: DRXP obtenido para el MOF-Zn..... 40

Figura 5-6: DRXP del MOF-5, tomado de la Ref.46 40

Figura 5-7: Estructura propuesta para el MOF-Zn 41

Figura 5-8: DRXP obtenido para el MOF-Cu 42

Figura 5-9: DRXP reportado para el MOF obtenido a partir deácido tereftálico y cobre.Tomado deRef.56..... 42

Figura 5-10: SEM obtenido para una muestra en polvodel MOF-Cu 43

Figura 5-11:**SEM obtenido para una muestra en polvo del MOF-Zn** **44**

Figura 5-12: Fluorescencia de los MOFs y el ligante**.....**45

Lista de tablas

Pág.

Tabla 5-1: Relación de algunas propiedades encontradas para los dos MOFs sintetizados……37

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
°C	Temperatura	K	Ley cero de la termodinámica
cm^{-1}	Número de onda	cm^{-1}	$1/\lambda$
W	Vatio	$kg\ m^2/s^3$	J/s
Hz	Hertz	s^{-1}	$1/t$

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
λ	Longitud de onda	m	v/f
δ	Partes por millón	1	$\left(f_{(\text{sustrato})} - f_{(\text{referencia})}/f_{(\text{equipo})}\right)10^6$
Θ	Angulo	1	Angulo de difracción

Abreviaturas

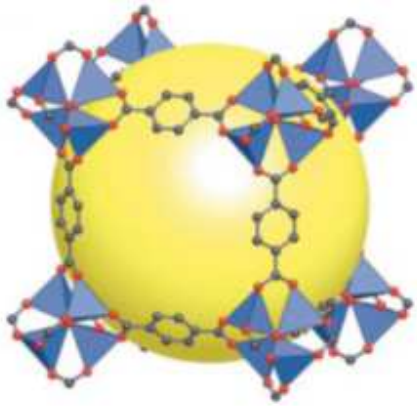
Abreviatura	Término
Ácido-FV	*E,E*-2,5-(Dimetoxi)-1,4-bis-[2-(4-carboxifenil) etenil] benceno
CH_2Cl_2	Diclorometano
$CHCl_3$	Cloroformo
DCC	Diciclohexilcarbodiimida
DMAP	4-*N,N*-Dimetilaminopiridina
DMF	Dimetilformamida
DRXP	Difracción de rayos X en polvo.
EtOH	Etanol

Abreviatura	Término
Éster-FV	*E,E*-2,5-(Dimetoxi)-1,4-bis-[2-(4-etilcarboxifenil) etenil] benceno
FV	Fenilenvinileno
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
MOF	Red Metalorgánica
N_2	Nitrógeno
NBS	N-Bromosuccinimida
$Pd(dba)_2$	Dibencildenacetonato de paladio
PFA	Para-formaldehído
RMN-^{13}C	Resonancia magnética nuclear de carbono
RMN-^{1}H	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno
RMN-^{31}P	Resonancia magnética nuclear de fosforo
SBU	Unidades de construcción secundaria
SEM	Microscopia electrónica de barrido
S_N1	Sustitución nucleofílicatipo 1
S_N2	Sustitución nucleofílica tipo 2
TGA	Análisis Termogravimétrico
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido

Introducción

En la última década se han incrementado significativamente el número de publicaciones concernientes a la obtención y caracterización de materiales porosos,[1,2]entre los cuales están las redes metalo-orgánicas, conocidos como MOFs (*Metal OrganicFrameworks*, Figura 1).[3]El interés de la comunidad científica en los MOFsse debe principalmente a la facilidad que poseen estas estructuras para formar una gran cantidad de topologías moleculares,[4]lo que les permite ser empleadas en diversos campos tecnológicos como por ejemplo,el almacenamiento de gases,[5]la separación de moléculas,[6]catalizadores[7] y en la construcción de sensores.[8]Debido a que la principal característica de los MOFs es poseer grandes áreas superficiales,[9] algunos de ellos excediendo los 5000 m^2/g, la investigación se ha concentrado en su mayoría en el almacenamiento de gases, dejando de lado los incontables usos que tienen los MOFsen otros campos como la detección, la catálisis e inclusive en la eliminación de agentes patógenos.

Figura 1: Representación del MOF-222. Tomado de Ref.3. (Esfera amarilla: Espacio libre al interior del MOF; Negro: Carbono; Rojo: Oxigeno; Azul: Zinc.)



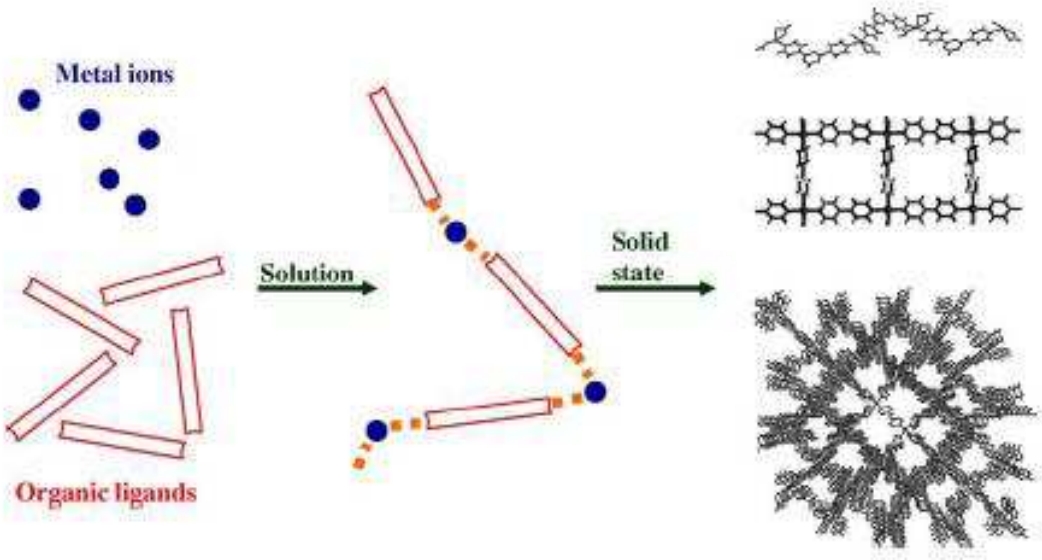
De los anteriormente mencionados, el área de menorexploración científica es la detecciónconMOFs, debido a la complejidad de los fenómenos fisicoquímicos involucrados o que se desea involucrar. Para que un MOF pueda ser catalogado como potencial quimiosensor se requieren ciertas características específicas, entre las cuales están:

1. Exhibir algún cambio fisicoquímico en respuesta a la interacción con un analito.
2. El cambio que se aprecie debe ser específico para ese analito.
3. La respuesta debe ser reversible, es decir, debe recuperarse el estado inicial de la red metalo-orgánicaque hace la detección una vez se haya eliminado el analito.
4. El cambio debe ser fácilmente detectable.

Aunque obtener todos y cada uno de los anteriores requerimientos, y lograr que un MOF actúe como unquimiosensor de metano con viabilidad comercialno es una tarea nada fácil,afortunadamente, algunos reportesrecientes muestran que mediante la sinergia entre varias disciplinas como la síntesis química, electrónica, ciencia de materiales y química analítica, entre otras, este objetivo es posible de alcanzar en el mediano plazo.[8,10-12]Por lo tanto es posible construir sensores a partir de dichas estructuras, y esto esdebido básicamente a la alta afinidad de estas redes por los gases.[13]Sin embargo, para que el MOF pueda tener ese carácter deseado de sensor, una o varias partes de la red deben ser sensibles al gas que se quiere detectar, y adicionalmente,esa interacción debe ser detectable en tiempo real.

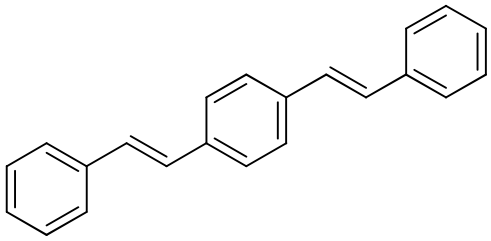
Debido a que el MOF está compuesto básicamente por *clusters*o ionesmetálicos unidos por medio de puentes orgánicos (*linkers*) y su formación es un auto-ensamble de dichos componentes en solución(Figura 2),[14] se puede usar bien sea el metal, el ligante o una asociación de ambos para realizar el proceso de detección. En nuestro caso esperamos que haya una sinergia de ambos componentes y que la detección se dé por un cambio en el metal (altamente afín al metano) que repercuta en la estructura electrónica del ligante (sistemas de alta conjugación electrónica).

Figura 2: Formación de un MOF. Tomado de Ref. 14. Donde el producto de la síntesis muestra la posibilidad de obtener diferentes dimensionalidades en el sólido.



Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, se plantea el uso de sistemas fenilenvinilenos (FV, Figura 3)[15]en la red metalo-orgánica, debido a la alta conjugación electrónica que presentan, lo que favorecefenómenoscomo la fluorescencia,adicionalmente, debido a que algunos estudios señalan que estos sistemas cambian sus propiedades optoelectrónicas frente a algunos sustratos[16]son un candidato perfecto para la formación de un MOF con características de quimiosensor. Por otro lado,el metal usado en la síntesis de la red es crucial en la interacción con los sustratos que se quieran detectar. En la literatura se encuentran reportes en los cuales metales de transición como el zinc (II) o el cobre (II) son la parte activa deMOFs que tienen propiedades de detección de analitos,debido a la fácil polarización de sus orbitales *d,* lo que conllevaa un cambioen su entorno electrónico ypor ende a una medición.[17]Adicionalmente, se ha encontrado que los metales mencionados presentan afinidad con el metano en diferentes redes metalo-orgánicas.[18,19]

Figura 3: Estructura simplificada de un fenilenvinileno (FV).



La síntesis de los sistemas FV se puede hacer por varias metodologías siendo la más usada la reacción de Wittig,[20] sin embargo esta reacción presenta algunos inconvenientes, entre los cuales se destacan la pobre estereoselectividad de la reacción, que conlleva a problemas en la eficiencia de emisión,[21] pero aún más contraproducente para los resultados deseados en este trabajoes el hecho que la mezcla de isómeros *EE*, *EZ* y *ZZ*crea inconvenientespara la obtención del MOF, debido a que se formarían diferentes topologías reticulares, lo que impediría una caracterización adecuada del sistema final. Por lo tanto se opta por la reacción de Heck,[22] en la cual se obtienen altos rendimientos bajo las condiciones propuestas por Cárdenas*et al*[23] y garantiza la obtención del isómero *EE* en un 100%.

Debido a que la formación de redes metalo-orgánicas solo se puede hacer con grupos capaces de formar enlaces de coordinación, es necesario incorporar grupos quelantes al FV, por ejemplo carboxilatos. Sin embargo, esto es un inconveniente durante la síntesis, ya que el paladio, catalizador en la reacción de Heck, puede ser afectado por la presencia de estos grupos funcionales. Sin embargo con modificaciones de la metodología o cambios en los sustratos se puede llegar a un sistema FV con terminales carboxílicos que pueden ser empleados en la formación de los enlaces supramoleculares con el metal escogido durante la síntesis del MOF.

La síntesis de la red metalo-orgánica objetivo puede ser llevada a cabo por diversos métodos encontrados en la literatura científica; solvotermico,[24] difusión,[25] evaporación,[26] microondas,[27] entre otros. La metodología escogida debe garantizar la homogeneidad en la estructura de la red,para poder hacer reproducibles sus características, como área superficial y tamaño de poro. Una vez sintetizada,la forma más apropiada para caracterizar la red es con análisis por rayos X de monocristal,[28] pero también pueden usarse otras técnicas como lo sonla sortometría,[29] microscopia electrónica de barrido (SEM)[30] y rayos X en polvo.[31]Adicionalmente, ya que se espera que la red metalo-orgánica tenga propiedades optoelectrónicas se deben usarla espectroscopia UV y fluorescencia en fase sólida,[32] lo cual llevara a una caracterización completa de la estructura de la red.

Por lo tanto,en el presente trabajo se busca la integración de diferentes áreas de la ciencia y la ingeniería como lo son la síntesis orgánica e inorgánica, fisicoquímica orgánica, ciencia de materiales y química analítica, con el fin de dar un primer paso en la búsqueda de una solución a un problema global como lo es la detección de metano en minas subterráneas.La complementación de las anteriores áreas busca como objetivo principal laconstrucción del fundamento básico que permita en un futuro próximo la detección de metano mediante el uso de redesmetalo-orgánicas.

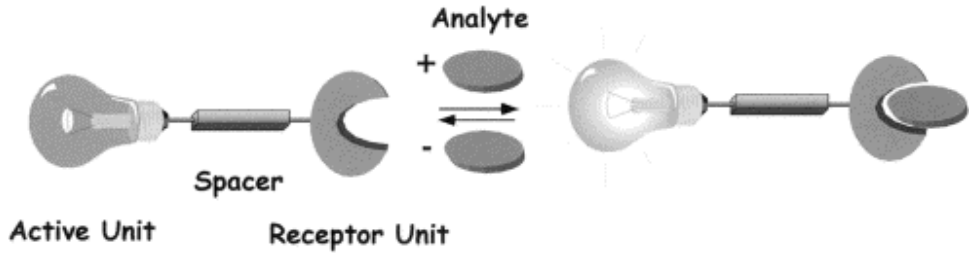
1. Estado del arte

En este capítulo se hará una contextualización de los diferentes tópicos trabajados en la presente investigación. Adicionalmente, se darán a conocer los últimos avances concernientes a la química de los sistemas fenilenvinilenos, los MOFs, ylos quimiosensores.

1.1 Quimiosensores

Para que una molécula, un polímero o una red supramolecular como un MOF actué como quimiosensor, estos deben tener la capacidad de interactuar reversiblemente con una molécula de interés (analito) y esta interacción debe producir un cambio en la propiedades del sistema, como por ejemplo un cambio en el potencial REDOX, la absorción y/o la emisión.[33] Ya que en la detección de moléculas ocurren dos procesos (reconocimiento del analito y transducción de la señal), un quimiosensor como mínimo debe tener 2 componentes; un receptor encargado de realizar el enlace selectivo con el analito(*analyte)* y una unidad activa (*active unit*) que debe cambiar sus propiedades cuando se realice el enlace con el analito. Sin embargo algunos quimiosensores incluyen un tercer componente, conocido como espaciador (*spacer*) que tiene como función cambiar la geometría del sistema y/o ayudar a la interacción entre el receptor y la unidad activa (Figura 1-1).

Figura 1-1: Esquema de un quimiosensor luminiscente.Tomado de Ref. 33.



Los quimiosensores tienen gran aplicación en la actualidad debido a que la transducción de la señal se hace en tiempo y espacio real, es decir que no hay que hacer un análisis en laboratorio especializado para determinar la presencia o concentración del analito, por lo tanto este tipo de

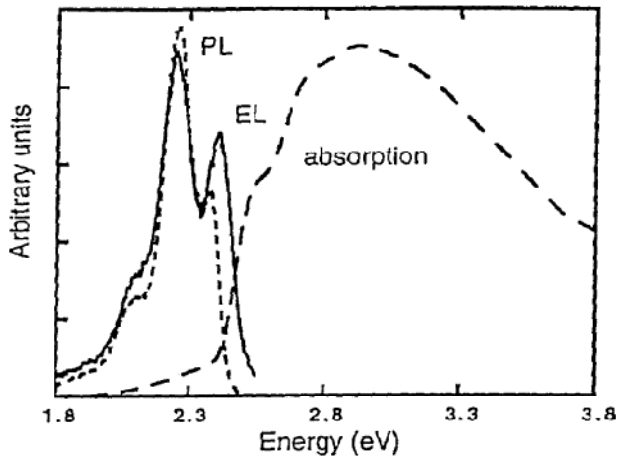
sistemas se están utilizando en diversos campos como biología, física, ciencia de materiales, ciencias clínicas y médicas, entre otros.[34,35]

Dentro de los sistemasquimiosensores, aquellos que basan su mecanismo de detección en la fluorescencia presentan muchas ventajas: Las medidas de fluorescencia son muy sensibles (en algunos casos la detección de una sola molécula es posible);son de bajo costo, de fácil elaboración y versatilidad. Adicionalmente, la estructura química del compuesto que actúa como quimiosensor puede ser modulada, por ejemplo mediante el cambio en los grupos funcionales presentes sobre su estructura, con lo cual se obtienen cambios en la densidad electrónica del fluoróforo, con lo cual se pueden introducir fenómenos de transferencia de un protón, electrón o incluso de energía, lo que puede derivar en un mejor proceso de detección.[36]

1.2 Sistemas Fenilenvinileno

Desde el descubrimiento de la electroluminiscencia en polímeros por Burroughes,[37] estos materiales han dejado de ser usados solamente para aplicaciones de embalaje y protección, para convertirse en la parte activa de nuevas tecnologías.El éxito que tienen este tipo de moléculas se debe principalmente a la consistencia que tienen los espectros de fotoluminiscencia y electroluminiscencia (Figura 1-2), es decir que independientemente de como se haga la excitación (fotones o electrones) el espectro obtenido es el mismo, por lo tanto es posible asegurar que la especie emisora de luz es la misma sin importar si es excitada con luz o con corriente eléctrica, este hecho permitió combinar las buenas características de procesabilidad de los polímeros con un comportamiento semiconductor que proporciona una ventaja en la fabricación de innumerables dispositivos.[38].

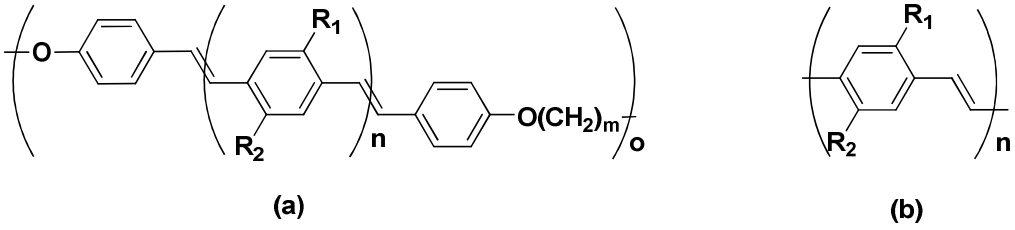
Figura 1-2: Absorción y emisión de foto y electroluminiscencia para un poli fenilenvinileno.Tomado de Ref. 38.Donde "PL" es fotoluminiscencia y "EL" es electroluminiscencia.



Tambiénfue importante para el desarrollo comercial de tecnologías con sistemas orgánicos conjugados como los fenilenvinilenos, las características de óxido-reducción que presentan, ya que al ser moléculas que contienen grupos con una alta conjugación, el movimiento electrónico (abstracción o adición de electrones) se realiza por medio de los electrones en los enlaces π, locual evita una afectación de los electrones σ, que conllevaría a un posible cambio en la estructura de la molécula.[39]

Dentro de los polímeros luminiscentes de tipo fenilenvinileno existen dosclases, los totalmente conjugados y los segmentados (Figura 1-3), la diferencia entre los dos radica en el fluoróforo que se obtiene, es decir, en los polímeros segmentados la unidad conjugada siempre es la misma (generalmente 2,5 unidades de conjugación, basadas en que una unidad equivale a un fragmento estiril) y esta se encuentra separada de las otras unidades por una sección alifática. (Figura 1-3 a) Por otro lado los polímeros totalmente conjugados presentan una interacción directa entre todas las especies cromofóricas que lo componen y la unidad conjugada tiene longitud variable (Figura 1-3 b).

Figura 1-3: Estructuras de un fenilenvinileno segmentado (a) y un fenilenvinileno totalmente conjugado (b). Donde R_1 y R_2 pueden ser sustituyentes.



Los primeros polímeros sintetizados fueron los totalmente conjugados y son los más estudiados, incluso en la actualidad,[40]sin embargo no ha sido posible una caracterización total del fluoróforo(longitud de conjugación efectiva) en el polímero, ya que es prácticamente imposible predecir el tamaño del fluoróforo. Aunque estudios teóricos han predicho que la longitud se encuentra entre 10 y 17 unidades,[41] trabajo experimental con oligómeros han mostrado que la conjugación efectiva no alcanza las 10 unidades.[42] Por lo tanto para lograr un control y un mejor análisis de las propiedades del polímero se planteó la confinación de la conjugación, que produjo el nacimiento de los polímeros segmentados.

La síntesis de los fenilenvinilenos puede hacerse por diversas metodologías, entre las cuales las más usadas son las de Gilch,[43]Wessling[44] y Wittig[45] que han producido moléculas con altos pesos moleculares, pero que tienen como desventaja la pobre estereoselectividad de la reacción, lo que trae problemas desde el punto de vista optoelectrónico, ya que se observa una disminución de propiedades como el rendimiento cuántico.[20]La falta de estereoselectividad en la formación de enlaces C=C, también es un problema si se planea usar dichos sistemas en el ensamblaje de estructuras reticulares, como los MOFs ya que se obtendrían varias topologías de red en el mismo experimento. Como solución al problema de la estereoselectividad de la reacción se ha planteado el uso de la metodología de Heck, que involucra la formación de dobles enlaces por medio de un catalizador de paladio, que dentro de sus mayores ventajas presenta la producción de moléculas con configuración *E* pura.[15]Lo cual asegura junto a la alta conjugación electrónicaaltas

absortividades molares y proceso de emision[46]con rendimientos cuánticos de fluorescencia (Φ)altos, en comparación con otro tipo de fluoróforos.[47]El rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ), es un término usado ampliamente para la clasificación de moléculas fluorescentes, el cual relaciona la cantidad de fotones absorbidos (absorbancia) contra la cantidad de fotones emitidos (fluorescencia). Entre más cercanos estén los dos valores el Φ se acerca a 1 y se dice que el fluoróforo tiene un buen aprovechamiento de la energía.

En literatura se encuentran numerosos artículos que usan los sistemas descritos anteriormente en diferentes campos tecnológicos como diodos orgánicos emisores de luz(OLEDs),[48] celdas solares,[49] y quimiosensores.[33]

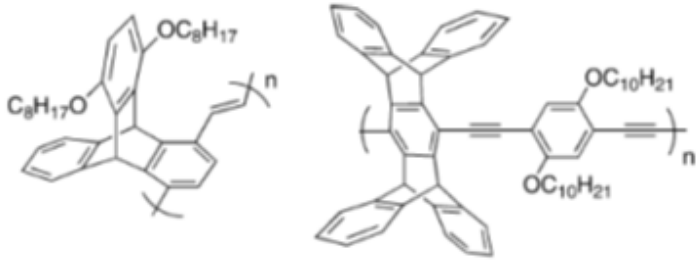
Diferentes bases de datos científicos (ej. *Scifinder* y *Web of Science*) muestran que los OLEDs es la aplicación con más trabajos científicos reportados,[48,50,51] lo cual ha contribuido a que en la actualidad se encuentran aplicaciones comerciales disponibles que usan polímeros electrónicamente activos como componente principal, este es el caso de empresas como SONY que elabora televisores y consolas de juegos en los cuales las pantallas están fabricadas con materiales orgánicos (Figura 1-4).

Figura 1-4: Imagen de la consola PS-VITA de Sony fabricada con tecnología OLED.[52]

Otro uso de gran importancia y alto potencial comercialfuturo es la construcción de sensores químicos. Para lo cual se usa la alta capacidad que tienen los polímeros conjugados en amplificar la respuesta hacia un analito en comparación con moléculas pequeñas.[53]Esta propiedad se debe básicamente a la eficiente transferencia de energía dentro del sistema conjugado del polímero, lo que permite que la energía de excitación se focalice en los sitios activos donde se enlaza el analito, permitiendo una detección del mismo en tiempo real y a bajas concentraciones.

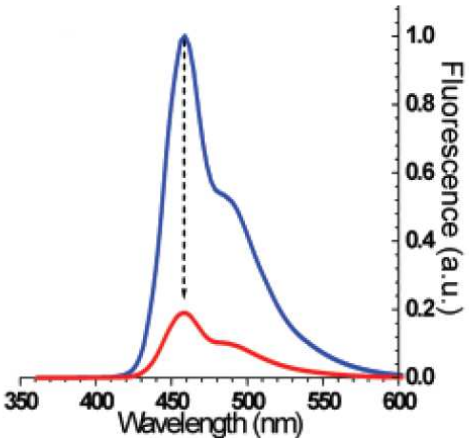
Un ejemplo muy práctico que muestra la importancia que pueden tener los polímeros conjugados como sensores, es la detección de compuestos nitro aromáticos, específicamente el 2,4,6-trinitrotolueno (TNT).[54] En el trabajo referenciado se construyó una película porosa de un polímero totalmente conjugado que permite la interacción de vapores de moléculas electrónicamente pobres como el TNT con la estructura electrónicamente rica del polímero, (Figura 1-5) produciendo cambios en las propiedades optoelectrónicas del polímero, y así logrando la detección de explosivos. Los resultados de este trabajo fueron la base para la fabricación de quimiosensores comercializados bajo la marca FIDO.[52]

Figura 1-5: Polímeros usados en la detección de compuestos nitro aromáticos.Tomado de Ref. 54.



El mecanismo de detección se basa en el decaimiento (*quenching)* de la fluorescencia producida sobre el polímero cuando la cadena principal de esteinteracciona electrostáticamente con una molécula de TNT, con lo que se produce un cambio en la fluorescencia del polímero, el cual es de fácil apreciación y permite la detección de la presencia o no de la molécula de interés (Figura 1-6).

Figura 1-6: Decaimiento en la fluorescencia observada en los quimiosensores de TNT, basados en sistemas electrónicamente conjugados.En donde la gráfica azul es el espectro de fluorescencia del sensor solo y la gráfica roja es el espectro de fluorescencia del sensor en presencia de TNT.
Tomado de Ref. 54.



1.3 MOFs

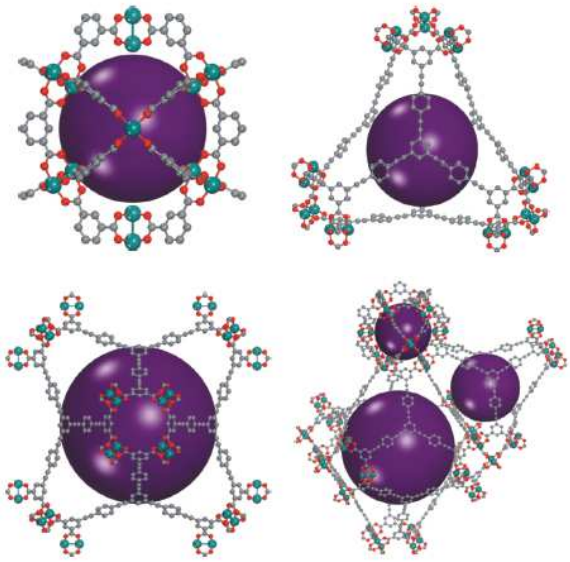
Los MOFs son estructuras compuestas por metales yligantes orgánicosunidos por medio de enlaces de coordinación,para formar redes bi y tridimensionales,cuya obtención esta mediada por procesos deautoensamblaje entre las dos partes que la componen obteniéndose al final estructuras que presentan cristalinidad y una gran porosidad.

El interés de la comunidad científica e incluso de los gobiernos de países industrializados en estos materiales radica en la porosidad que presentan, ya que es en los poros donde se pueden llevar a cabo una cantidad inmensa de procesos, como por ejemplo reacciones químicas, almacenamiento o detección. Por lo tanto debido a que se pueden diseñar los poros en los MOFs

simplemente por modificaciones en el ligante, como sustituciones, longitud, cantidad de sitios de coordinación etc, o también por cambios en los metales usados en su construcción, es posible generar redes para aplicaciones específicas y es en esa ventaja de diseño donde radica el éxito de las redes metalo-orgánicas. Adicionalmente los MOFs presentan flexibilidad sintética, que es una ventaja en comparación con los clásicos materiales porosos (ejemplo zeolitas) que se han usado a lo largo de la historia. Esa flexibilidad les permite tener un comportamiento más dinámico, es decir facilitan su modificación estructural, por ejemplo, por medio de reacciones químicas.[55]

En la actualidad hay una gran inversión en la investigación y desarrollo de estos materiales, pero su utilización se ha basado casi exclusivamente en el almacenamiento de hidrogeno y metano,[13,56]ya que se espera que estos dos gases sean las fuentes de energía alternativa que suplan la dependencia actual al petróleo. Los avances en la consecución de materiales con una alta capacidad de almacenamiento son notables, llegando aMOFs con áreas superficiales que alcanzan los 6000 m^2/g[57] (Figura 1-7).

Figura 1-7: Representación de las estructuras formadas por el MOF NU-100, que tienen un área superficial de 6143 m^2/g. Donde: esferas azules: cobre, grises: carbono, rojas: oxígeno y moradas: espacio libre al interior del MOF. Tomado de Ref. 57.



Sin embargo,a pesar de que la mayoría de desarrollos en el campo de las redes metalo-orgánicas está volcado al almacenamiento de gases, diversos grupos han mostrado el potencial de los MOFs en aplicaciones de detección.[10,12]

Existen variadas condiciones para que un sistema reticular metalo-orgánico sea considerado como un sensor, y como se estableció una de las fundamentales es obtener un cambio apreciable del sensor en presencia y/o ausencia del analito. Dicho cambio puede ser visual, electrónico, entre otros; pero es claro que la forma más sencilla que contamos para evaluar una detección es por medio de un análisis visual del sensor, es decir un cambio en el color, la fluorescencia, la apariencia, entre otros. Por lo tanto dentro de los MOFs usados como sensores, los más

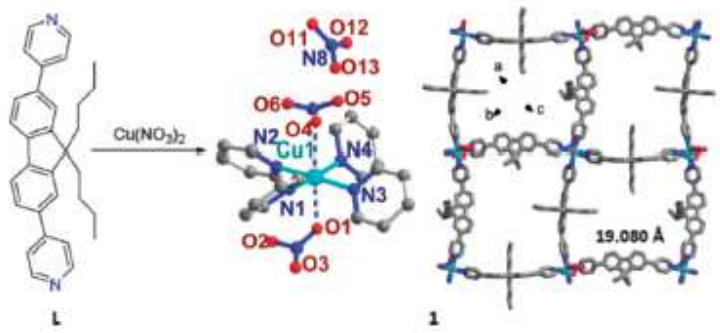
estudiados son los que presentan los cambios señalados y dentro de ellos aquellos que presentan el fenómeno de fluorescencia (MOFs luminiscentes).

La comunidad científica en su afán de darle explicación al fenómeno de la detección ha planteado diversos mecanismos que intentan explicar la forma en la cual un MOF luminiscente interactúa con una molécula y realiza la detección. Entre ellos:

1. Corrimiento solvocromático: Se describe como un corrimiento en la banda de absorción, pero en la actualidad también se aplica a las bandas de emisión. Este efecto se observa cuando hay un cambio en la polaridad del sistema debido a la presencia de las moléculas que se han adsorbido en la red.[8,10]
2. Alteración de la estructura electrónica por cambios en la esfera de coordinación: Este tipo de interacción puede producir un cambio más sustancial en el espectro de luminiscencia en comparación con los fenómenos solvocromáticos. Este comportamiento se observa generalmente en los MOFs basados en lantánidos debido a que tiene una esfera de coordinación grande y su geometría no es rígida, lo que les permite verse afectados fácilmente.[58,59]
3. Extinción de la fluorescencia: Según la parte de la red de la cuál provenga la fluorescencia se puede tener una extinción de la misma dependiendo de que parte esté interaccionando con el huésped, por ejemplo en el caso de los lantanos, se ha encontrado que estos metales pueden perder sus propiedades de fluorescencia en presencia de determinados analitos.[60]
4. Formación de *exciplex*: Son estados excitados similares a los excímeros, pero formados por un heterodímero, son útiles en la detección ya que algunas moléculas pueden favorecer la formación de dichos estados y por lo tanto producir una nueva transición en el espectro de fluorescencia que sea medible.[61]

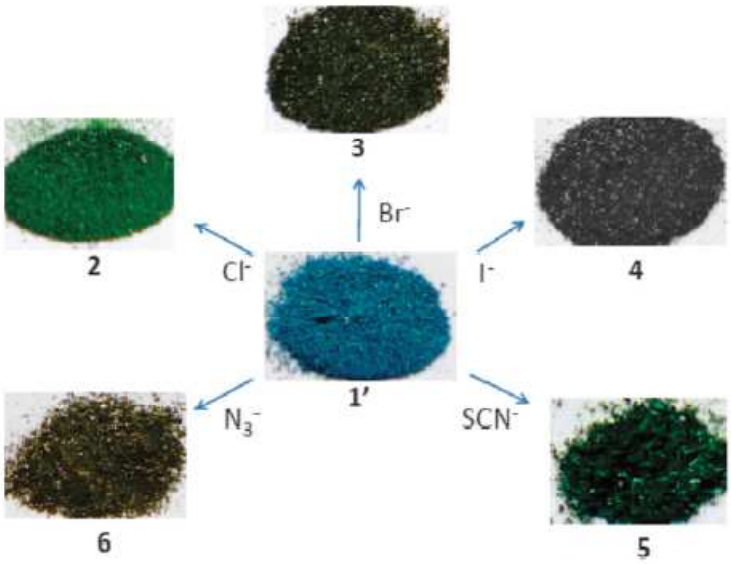
En un reciente reporte se sintetizó un MOF quimiosensorque contiene un ligante basado en el fluoreno, el cual presenta una estructura en dos dimensiones (Figura 1-8).[62]

Figura 1-8: Síntesis de un MOF a partir de fluoreno (izquierda), esfera de coordinación del cobre (centro) y esquema de la red formada (derecha). Tomado de Ref. 62.



Esta estructura presentó una interesante propiedad como sensor colorimétrico de diferentes aniones como el Cl^-, Br^-, SCN^- y N_3^- (Figura 1-9). Adicionalmente presento actividad en la separación de pares de los aniones estudiados, siendo capaz de disociar mezclas de Cl^-/Br^-, Br^-/I^- y SCN^-/N_3^-.

Figura 1-9: Cambio de color del MOF luminiscente en presencia de diferentes aniones. Donde 1' hace referencia al MOF ilustrado en la Figura 1-9. Tomado de Ref. 62.



1.4 MOFs y fenilenvinilenos

Como se mostró en las secciones 1.2 y 1.3 tanto los sistemas fenilenvinilenoscomo los MOFstienen un creciente interés dentro de la comunidad científica, ya que se muestran como posibles soluciones a un sin número de problemas que aquejan a nuestra sociedad actual. También se puede evidenciar que uno de los campos fuertes de los dos tipos de materiales es la detección de diferentes analitos, desde moléculas orgánicas explosivas, hasta iones inorgánicos que pueden llegar a ser contaminantes. Es por eso que el Grupo de Investigación en Macromoléculas de la Universidad Nacional de Colombia se plantea el uso en conjunto de ambas estructuras para la obtención de un sensor en el cual haya una sinergia de las características de los dos materiales.

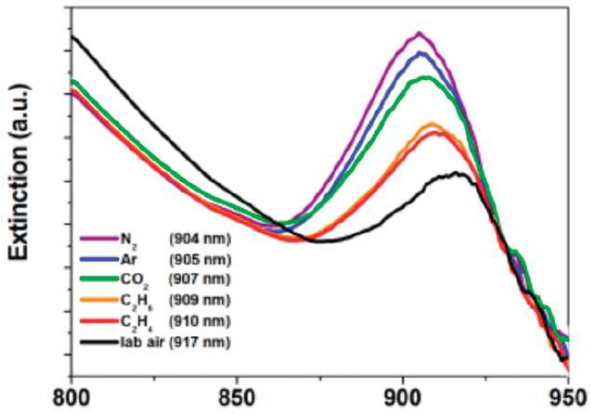
El sensor que se planea construir es basado en la búsqueda de soluciones a un problema que está costando muchas vidas. Se trata de las explosiones en minas de carbón, estos accidentes se deben principalmente a las altas concentraciones de gas metano que pueden estar presentes en estos sitios y a la imposibilidad de su detección. Por lo tanto nuestra propuesta se basa en la construcción de un quimiosensor de metano basado en una estructura de un MOFcon fenilenvinilenos.Uno de los retos de este trabajo está precisamente en la naturaleza química del gas que se quiere detectar, ya que al pertenecer al grupo de los alcanos,y debido a su gran estabilidad e inerciaquímica hace más difícil cualquier posible interacción entre gas y

quimiosensor.Por lo tanto es imperativo que las partes que lo compongan presenten características que favorezcan la interacción con dicho gas.

De manera que las redes metalo-orgánicas se escogieron para la construcción del quimiosensor básicamente por su alta porosidad y la capacidad de almacenar gases, entre los cuales ya se cuenta el metano. Por otra parte, se conoce que en algunas de estas redes con cobre como centro metálico,el gas adsorbido interactúa con los metales de la red, lo que nos lleva a pensar que es posible la interacción entre el metano y el metaly este hecho puede ser usado como punto de inicio en la consecución del sensor.

En la actualidad no existen reportes en los cuales se usen MOFs para la detección de metano, el ejemplo más cercano que se tiene es un sensor constituido por la mezcla de un MOF y un cristal coloidal(poliestireno o microesferas de silica).La combinación de MOF-polímero(MOF-SCC)permite la detección de una gran variedad de analitos, entre los cuales están argón, nitrógeno, dióxido de carbono, etano, etileno y aire (Figura 1-10).[63] Sin embargo, aunque se encontró un cambio en el coeficiente de extinción en el espectro de infrarrojo, este cambio no es de utilidad para una detección *in situ* ya que se requeriría el uso de un equipo para medirlas y no se podría hacer por una simple apreciación de nuestros sentidos.

Figura1-10: Espectros Infrarrojos de extinción para el MOF-SCC expuesto a diferentes moléculas.Tomado de Ref. 63.



El otro componente que se planea usar en la detección de metanoes unsistema fenilenvinileno. Estos materiales han sido usados en la detección de diferentes compuestos debido a la facilidad con que cambian sus propiedades optoelectrónicas como respuesta a pequeños cambios en su entorno electrónico. Sin embargo los reportes de fenilenvinilenos incorporados en estructuras metalo-orgánicas son pocos y el único que utiliza un ligante igual al propuesto, se sintetizó con metales del grupo de los lantanoides y no se probó como posible sensor.[64]

Finalmente, se quiere resaltar que la obtención de un quimiosensor de metano bajo la revisión bibliográfica hecha tiene un grado de complejidad alto y que requiere la contribución de variadas áreas de las ciencias fundamentales y aplicadas.Por lo tanto es necesario resaltar que el presente

trabajo está enmarcado dentro de un macro-proyecto que involucra varias tesis de pregrado, maestría y doctorado, yque por ser el primer trabajo en este campo realizado en el grupo de Macromoléculas, este esuna exploración inicial de las condiciones y los ensayos necesarios que conducirán en el mediano plazo a la obtención del quimiosensor deseado.

2. Materiales y métodos

2.1 Disolventes

Todos los disolventes utilizados durante las síntesis, las purificaciones y los experimentos como la acetona, cloroformo ($CHCl_3$) y acetato de etilo, entre otros, fueron usados tal como se recibieron del vendedor. Sin embargo disolventes que se requerían anhidros como la dimetilformamida(DMF) y el diclorometano(CH_2Cl_2) fueron secados siguiendo metodologías conocidas.[65] El etanol (EtOH) fue adquirido anhidro del fabricante.

2.2 Precursores y reactivos

Algunos precursores como el ácido *p*-toluenbenzóico y el *p*-dimetoxibencenofueron obtenidos de fabricantes reconocidos (ej. Merck) y se usaron tal como llegaron. Aquellos que pueden ser afectados por los componentes del aire, como el dibencilidenacetonato de paladio ($Pd(dba)_2$) fueron almacenados bajo nitrógeno (N_2) y en desecador.

2.3 Instrumentación

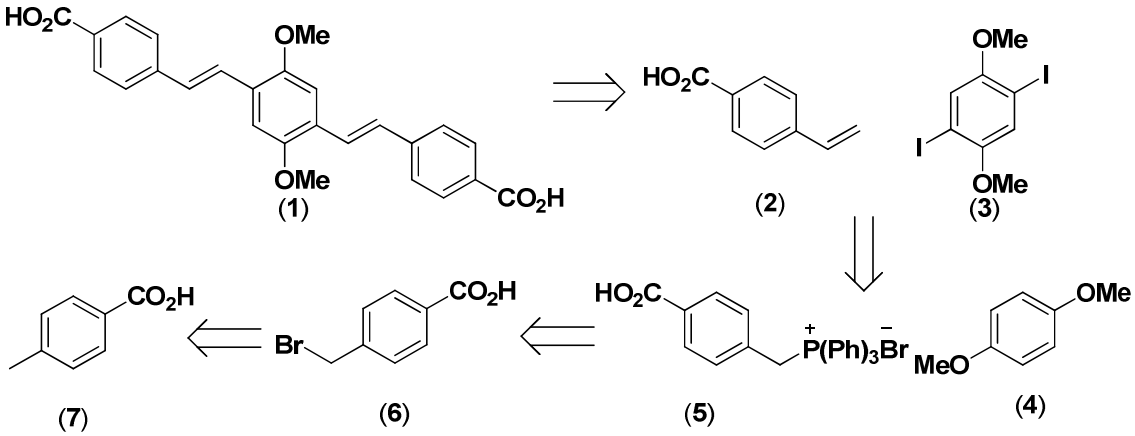
Los puntos de fusión fueron medidos en un fusiómetro *Stuart SMP10* y se reportan sin corrección.Los espectros UV-vis y fluorescenciafueron tomados en un espectrofotómetro *ThermoScientificEvolution* 300 y en un espectrofluorómetro*QuantaMaster 40 PTI*, respectivamente. Los espectros de Infrarrojo fueron tomados en un equipo *Shimadzu IR prestige-21*. Los espectros de resonancia magnética nuclear fueron tomados en un espectrómetro *Bruker Avance 400*. Los espectros de masas fueron tomados en dos equipos, un *Finnigan MAT 95 y un Q-TOF 6540 UHD*. Las isotermas de adsorción de nitrógeno fueron medidas en un equipo *ASAP 2020 V3.04 H*.Las microscopías electrónicas de barrido (SEM) fueron tomadas en un equipo*FEI QUANTA 200*,realizando una metalización previa de las muestras en un *sputter SDC-050*marca *Balzers*. Los experimentos de difracción de rayos X en polvo se llevaron a cabo en un equipo*X'pert PRO* usando como fuente un tubo de cobre que proporciona un haz de 1,56 Å.Los análisis termogravimétricos fueron tomados en un *RHEOMETRICS STA-625* y se llevaron a cabo en atmosfera de nitrógeno.

3. Síntesis del ligante (Acido- FV, 1)

El siguiente es el análisis retrosintético del ligante(Acido- FV) propuestopara la obtención de la red metalo-orgánica (Figura 3-1). Esta molécula como se mencionóen la sección introductoria hace parte de la familia de los fenilenvinilenos y tiene como característica la presencia de una función ácida, vital para la interacción con el metal durante la formación del MOF.

A partir de la desconexión de la molécula objetivo (ácido-FV, **1**), se observa en el primer rompimiento la presencia de una molécula comercial como lo es el ácido *p*-vinilbenzoico,**2**. Sin embargo está molécula puede ser obtenida por una serie de reacciones sencillas (Wittig, sustitución y bromación) de un precursor que tiene un costo en el mercado mucho menor (ácido *p*-toluenbenzóico, **7**.Por otro lado la segunda molécula de importancia para la construcción de **1** se obtiene por medio de una diyodación del *p*-dimetoxibenceno,**4**, disponible comercialmente.

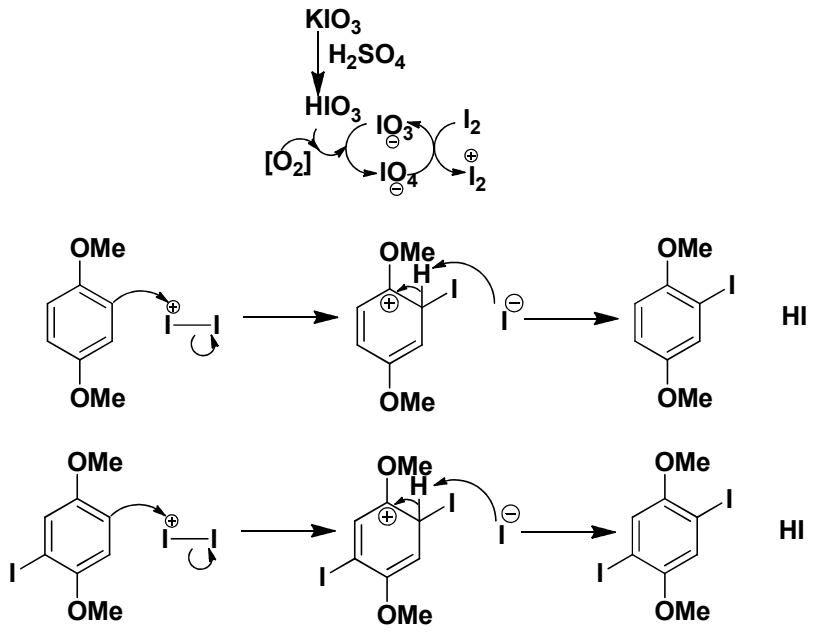
Figura 3-1: Esquema de retro-síntesis del ligante (ácido-FV, **1**)



3.1 Síntesis del 2,5-diiodo-1,4-dimetoxibenceno (3)

La síntesis es llevada a cabo por medio de una reacción de sustitución electrofílica aromática en la cual el sistema aromático ataca al ion I_2^+formado previamente en el medio de reacción a partir de yodo y yodato de potasio (Figura 3-2). La reacción presenta un rendimiento de 58,0%,que no es considerablemente alto debido a que una vez realizada la primera yodación, hay una desactivación del sistema aromático y por ende una disminución del poder nucleofílico del mismo.

Figura 3-2: Mecanismo de reacción para la formación del 2,5-diiodo-1,4-dimetoxibenceno.(**3**)



Una vez obtenido el producto puro (anexo A) se realizó su caracterización por medio de espectroscopia infrarroja (IR), en la cual se observan bandas características para el estiramiento carbono-hidrógeno de los grupos metoxilos en2954, 2924 y 2831 cm^{-1},y sobre 1219 y 1064 cm^{-1}para el estiramiento asimétricoy simétrico del enlace carbono-oxígeno de los éteres aromáticos.También se observan las señales características del balanceo del enlace carbono-hidrógeno en los sistemas aromáticos tetra-sustituidos en 840 y 748 cm^{-1}.

Por otro lado, el espectro de RMN-^{1}H presenta solo dos singuletes, uno de ellos en 3.83 ppm que integra para 6 hidrógenos, correspondientes a los dos metoxilos presentes en la molécula. La otra señal se encuentra en la región aromática (7.19ppm) y tiene una integración de 2, correspondiente a los dos únicos hidrógenos aromáticos del compuesto. Por último el RMN-^{13}C de la molécula presenta 4 señales correspondientes a los diferentes carbonos que tiene, uno de ellos localizado en 57.2 ppm correspondiente a los carbonos de los metoxilos. Los otros tres carbonos se encuentran en 85.5, 121.7 y 153.4 ppm y son los carbonos del anillo bencénico. Los datos espectroscópicos y adicionalmente el punto de fusión de 171-174 °C (literatura[66] 171°C) son pruebas indiscutibles, que se obtuvo el precursor diyodado.

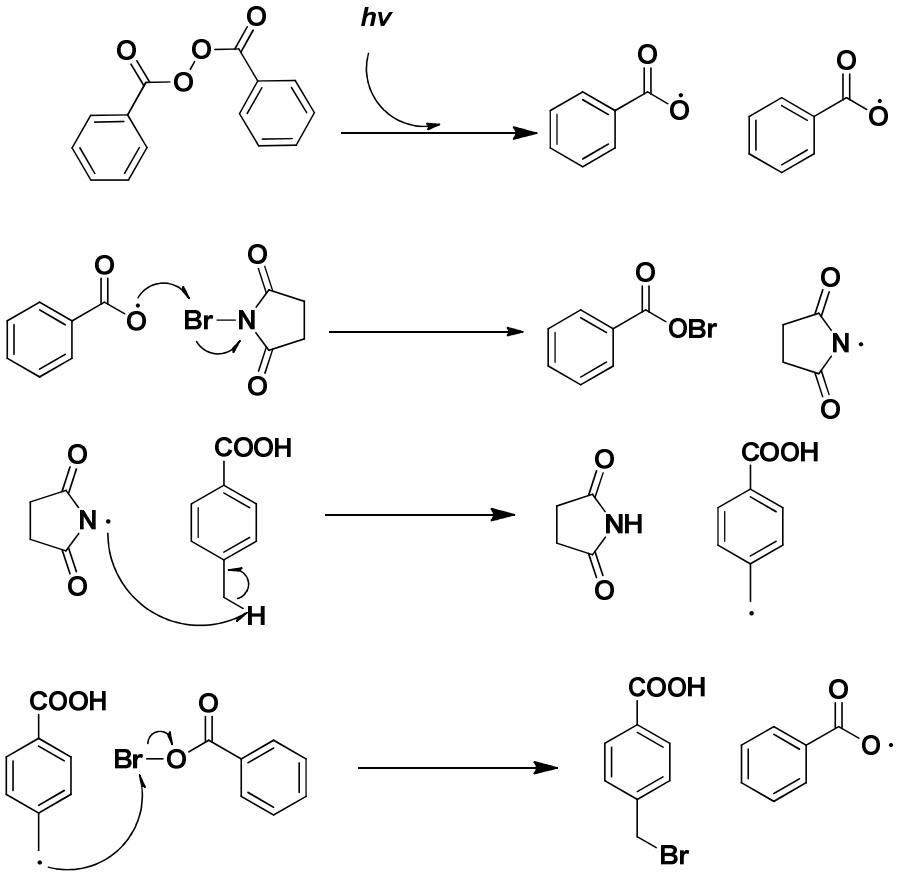
3.2 Síntesis del ácido 4-vinilbenzoico (2)

Para llegar a la molécula objetivo**2**, se parte del ácido 4-metilbenzoico**7** y por medio de una serie de pasos que involucran una bromación por radicales libres, una sustitución nucleofílica y una reacción de Wittig se obtiene el ácido final objetivo**2**.

3.2.1 Síntesis del ácido 4-bromometilbenzoico (6)

La reacción es llevada a cabo por medio de una bromación por radicales libres, utilizando como fuente de bromo radicalario la N-bromosuccinimida (NBS), en presencia de un iniciador de radicales (peróxido de benzoilo) y luz. En la Figura3-3 se observa el mecanismo propuesto de la reacción. La reacción se realizó en varias ocasiones con diferentes fuentes de luz. Inicialmente fue llevada a cabo con un bombillo de 100 W.Pero esta metodología tenia algunos inconvenientes prácticos como era el sobrecalentamiento de la mezcla de reacción y los rendimientos obtenidos no eran muy altos. Por lo tanto se optó por cambiar la fuente de luz, por ultravioleta cercano (utilizando una lámpara de 320 nm) con lo que se obtuvieron rendimientos significativamente más altos (96.6%) y se evitó el uso de refrigerantes para evitar el sobrecalentamiento de la mezcla de reacción.

Figura 3-3: Mecanismo de reacción para la formación del ácido 4-bromometilbenzoico.



El punto de fusión obtenidopara el ácido 4-bromometilbenzoicoes de 222-223°Ccoincide con el reportado en literaturade 223-224°C.[67] Adicionalmente el espectro infrarrojo muestra el comportamiento típico de los ácidos carboxílicos y las bandas principales no cambian significativamente en comparación con el reactivo de partida (ácido *p*-toluenbenzóico). Sin embargo, la región de la huella digital presenta un patrón completamente diferente y se observa

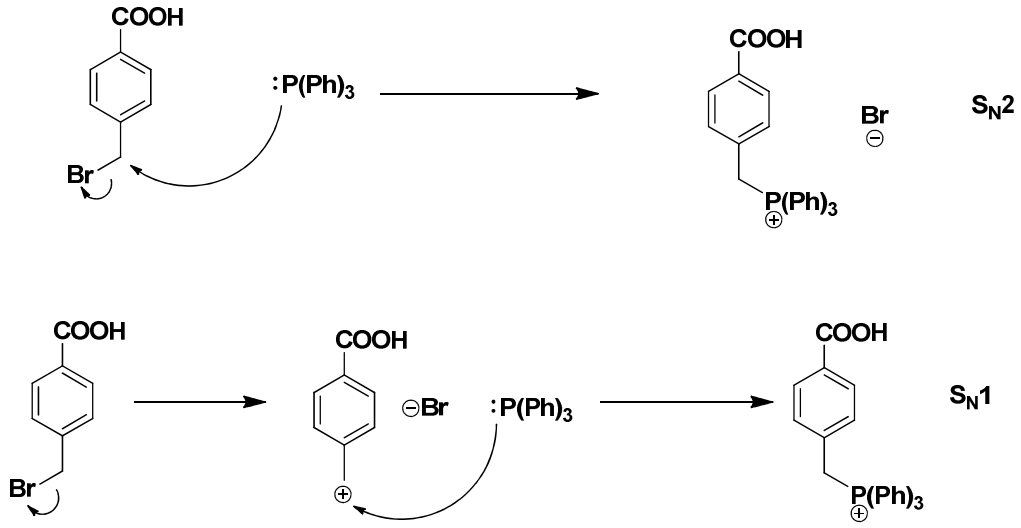
una señal nueva de gran importancia sobre 1226 cm^{-1}, correspondiente al balanceo del grupo -CH_2, cuando este está unido a un halógeno. La señal correspondiente a la tensión carbono-bromo se encuentra como una banda de intensidad media en 540 cm^{-1}.

El análisis por RMN-^{1}H muestra tres señales, para esta molécula se esperan 4 señales, pero debido al fuerte intercambio del hidrógeno unido al grupo carboxilo no fue posible obtener un espectro que lo mostrara. Los tres picos que se observan en el espectro (anexo B, espectro S11) corresponden a los dos diferentes hidrógenos aromáticos y los hidrógenos alifáticos. Ya que el precursor de la molécula tiene las mismas señales, no es posible asegurar que se obtuvo el ácido 4-bromometilbenzoico, sin embargo al hacer la integración de los picos, se puede evidenciar que en total y sin contar el protón del carboxilo en la molécula hay 6 hidrógenos, mientras que el ácido 4-metilbenzoico tiene 7 hidrógenos. El RMN-^{13}C presenta 6 señales, que no son muy dicientes, ya que es la misma cantidad de señales del precursor, sin embargo la posición de la señal del carbono alifático cambia significativamente debido a la presencia del bromo, tanto en su intensidad ya que es más pequeña, y adicionalmente en su posición porque se corre a 62.4 ppm. Pero el cambio más apreciable en la molécula es el punto de fusión ya que el obtenido es de 222-223°C y el tomado para el ácido 4-metilbenzoico (precursor) es de 180-182°C.

3.2.2 Síntesis del bromuro de (4-carboxibencilmetil) trifenilfosfonio. (5)

La síntesis es una típica reacción de sustitución nucleofílica en la cual se tiene un buen grupo saliente, como lo es el bromo y un nucleófilo con un poder medio, como lo es la trifenilfosfina. El mecanismo de la reacción dependerá si se lleva a cabo una reacción tipo S_N1 o una S_N2 (Figura3-4). Sin embargo hay que resaltar que se puede dar una mezcla de los dos mecanismos de reacción.

Figura 3-4: Mecanismo de reacción para la formación del bromuro de(4-carboxibencilmetil) trifenilfosfonio**5**

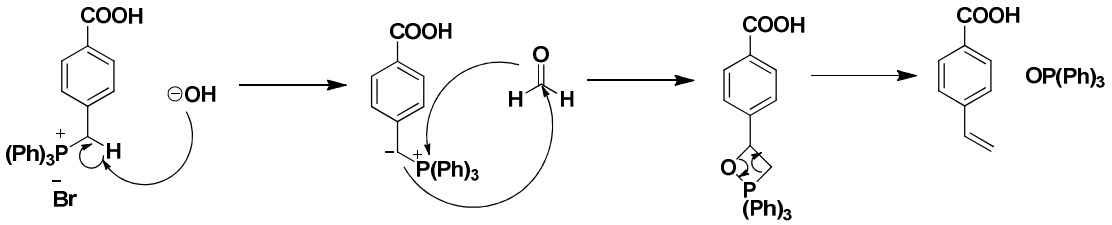


El rendimiento de la reacción es de 76.6%, y se lleva a cabo a reflujo con acetona, se escogió este disolvente debido a que la sal formada es insoluble, pero tanto el ácido 4-bromometilbenzoico**6**, como la trifenilfosfina tienen una alta solubilidad en el mismo. El principal inconveniente en el rendimiento es el bajopoder nucleofílico de la trifenilfosfina, adicional ala imposibilidad de tener una temperatura alta que ayude a vencer la barrera energética de la reacción, ya que el punto de ebullición de la acetona en Bogotá es bastante bajo. El punto de fusión obtenido para el bromuro de (4-carboxibencilmetil) trifenilfosfonio**5** es de 269-270°C y el reportado en literatura es 270-271°C.[68] El espectro infrarrojo de la molécula presenta un cambio total en relación con el precursor, sin embargo la banda diagnóstico más importante es la tensión del enlace -CH_2P que se observa como una banda fuerte en 1435 cm^{-1}. El espectro RMN-^{1}H presenta varios multipletes debido a la gran cantidad de hidrógenos no equivalentes que posee la molécula. Hay que resaltar que debido a que el fosforo 31 es el isotopo más abundante y presenta una frecuencia de resonancia, las moléculas que contienen fosforo presentan desdoblamientos en sus señales, tanto en el experimento de RMN-^{1}H como en el RMN-^{13}C. La señal más protegida corresponde a los hidrógenos metilenicos de la molécula, que presentan un desplazamiento de 5.34 ppm, sin embargo se observan como un doblete con una constante de acoplamiento (*J*) de 16.2 Hz debido a la influencia del fosforo. La siguiente señal centrada en 7.11 Hz es un doble doblete en el cual la primera constante de acoplamiento es de 8.3 Hz, típica de hidrógenos en posición *orto*, la otra constante tiene un valor de 2.3 Hz y se debe nuevamente a la influencia del fosforo. Seguido a estas dos señales encontramos dos multipletes en los cuales están contenidos todas las señales correspondientes a los hidrógenos de la fosfina y los hidrógenos en posición *orto* al grupo carboxilo. Cabe resaltar que al realizar la integración de los multipletes sumados al doblete y al doble doblete del espectro ^{1}H-RMN la cantidad de hidrógenos integrados corresponde con los hidrógenos presentes en la estructura de la molécula. Finalmente, a diferencia del ácido 4-bromometilbenzoico**6**, en esta sal de fosfoniose encontró el protón unido al grupo carboxilo sobre 13.11 ppm. Normalmente en el espectro de RMN-^{13}C se esperarían 10 señales correspondientes a los diferentes carbonos que tiene la molécula, sin embargo se obtienen 15 picos, nuevamente se debe a la influencia del fosforo que también acopla con los carbonos. La señal más protegida corresponde al carbono metilenico y se encuentra en 28.1 ppmcon un *J*= 46.3 Hz.Los carbonos siguientesson de carácter aromático y no se puede asegurar sin la ayuda de una técnica bidimensional a que carbono de la molécula corresponde cada señal.Se observa que en el espectro hay 6 carbonos diferentes que presentan desdoblamiento en sus señales, por lo tanto son los que tienen un ángulo diedro con el carbono más cercano a 180°. Finalmente se tomó un espectro de RMN-^{31}P en el cual se observa una sola señal en 21.5 ppm, por lo tanto no hay residuos de trifenilfosfina en la muestra ni hubo reacciones colaterales que involucraran la formación de una nueva especie con fosforo en su estructura.

3.2.3 Síntesis del ácido 4-vinilbenzoico (2)

La obtención del doble enlace deseado se realiza por medio de la reacción de Wittig (Figura 3-5) para este caso no es importante la configuración final de la molécula porque el producto no tiene un centro estereogénico, adicionalmente vale la pena resaltar que la reacción es llevada a cabo bajo condiciones sencillas, es decir no debe tenerse especial cuidado con el agua y no se usan bases difíciles de manejar como es lo usual en esta reacción, inclusive el disolvente es agua y la base hidróxido de sodio.

Figura 3-5: Mecanismo de reacción para la obtención del ácido 4-vinilbenzoico (**2**)



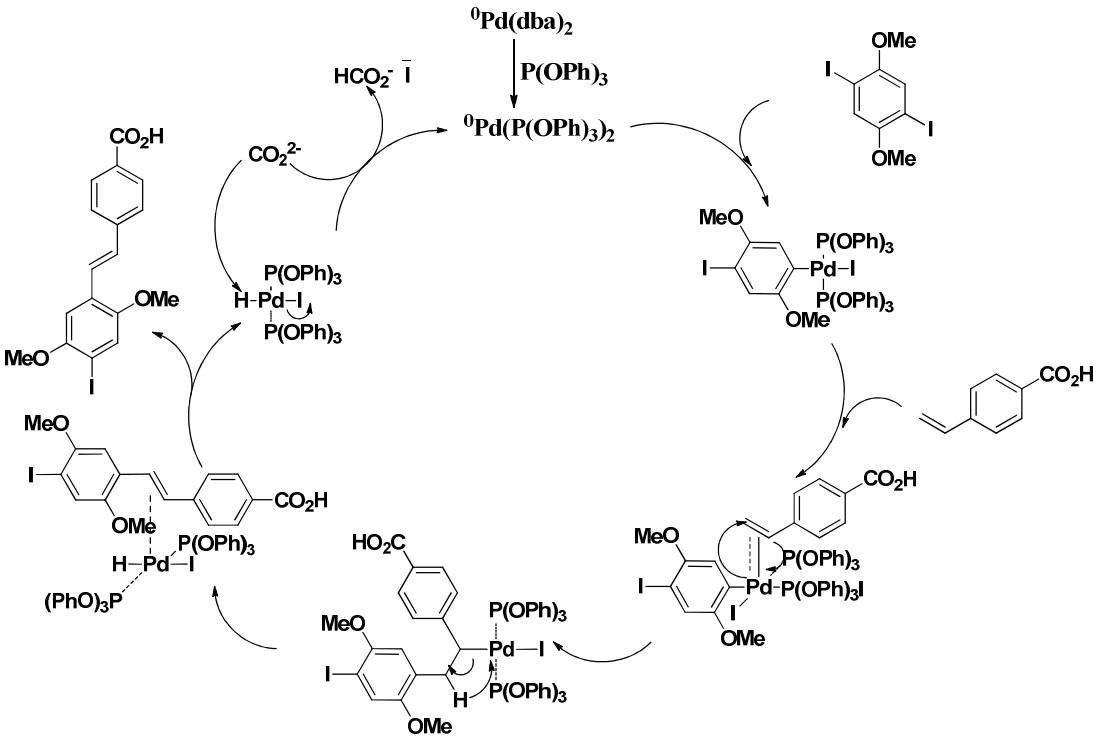
El rendimiento de la reacción es de 91.6%, que es significativamente alto, si se piensa que el iluro formado puede ser sensible a la elevada presencia de agua en la reacción, sin embargo se evidencia que la reacción favorecida es el ataque del sistema al formaldehido disuelto, adicionalmente no se requiere el uso de bases de gran poder como el *n*-butil litio, debido a que el iluro es fuertemente estabilizado por la presencia del grupo carboxilo. El punto de fusión determinado es de 140-142°C (reportado 143-144°C [69]). El espectro IR de **2** presenta similitudes con los Infrarrojos obtenidos para los precursores debido a que el grupo carboxilo no se ha cambiado durante el esquema de síntesis, sin embargo para este caso es más evidente la presencia de los sobretonos del grupo carboxilo, ya que no hay presencia de enlaces carbono-hidrógeno alifático. El espectro Infrarrojo presenta una señal a 918 cm^{-1}característica de los alquenos, que se debe a un balanceo fuera del plano del enlace carbono-hidrógeno. Adicionalmente la zona de huella digital es completamente diferente al precursor. El espectro RMN-^{1}H muestra 6 señales, la primera de ellas es un doblete centrado en 5.42 ppm con una constante de acoplamiento de 11.0 Hz que integra para un hidrógeno, lo que nos hace intuir que se trata de uno de los hidrógenos magnéticamente diferentes del grupo vinílico. La siguiente señal también es un doblete y se encuentra en 5.99 ppm, *J*=17.7 Hz e integra para uno, por lo tanto es el hidrógeno geminalal localizado sobre 5.99 ppm.Con ayuda de las constantes de acoplamiento podemos decir que el hidrógeno que presenta la constante de acoplamiento de 17.7 Hz está en posición *trans* al hidrógeno del carbono unido directamente al anillo aromático, y el hidrógeno con la constante de acoplamiento de 11.0 Hz. La siguiente señal corresponde al último hidrógeno vinílico y debido a que acopla con los dos hidrógenos geminales su señal se observa como un doble doblete centrado en 6.82 ppm y con constantes de acoplamiento de 17.7 y 11.0 Hz. Las siguientes señales corresponden al anillo aromático y se observan como dos dobletes centrados en 7.92 y 7.60 que integran para dos con una *J*= 8.3 Hz, cada uno de ellos típica de acoples de hidrógenos aromáticos en posición *orto*. La última señal corresponde al protón unido al grupo carboxilo se observa como un singulete ancho centrado en 12.84 ppm. El RMN-^{13}C muestra 7 señales, que corresponden al total de carbonos magnéticamente diferentes que tiene la molécula, se destacan los correspondientes al grupo vinilo en 141.2 y 116.9 ppm. Se observa el carbono del grupo carboxilo en 166.9 ppm, y las otras señales corresponden a los carbonos aromáticos.

Con este paso se concluye la síntesis del segundo precursor (molécula**2**en Figura 3-1) para la obtención del ligante**1**, el rendimiento total de la síntesis del precursor es 67.8% que es considerablemente alto debido a que se requieren tres pasos para su obtención.

3.3 Síntesis del *E,E*-2,5-(dimetoxi)-1,4-bis-[2-(4-carboxifenil) etenil] benceno. (ácido-FV) (1).

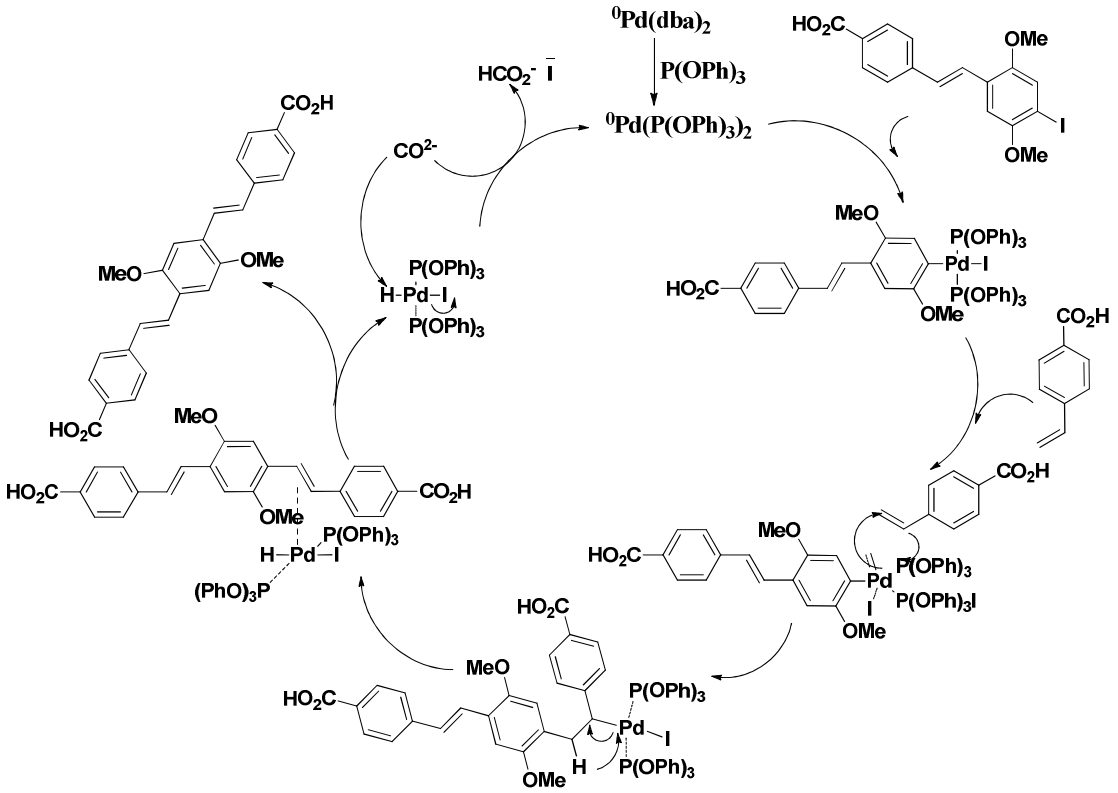
La síntesis de **1**se lleva a cabo por medio de un doble acople carbono-carbono bajo las condiciones de Heck, la reacción se basa en un ciclo catalítico, en el cual se tiene una especie de paladio cero(0), estabilizada por dos ligantes del tipo fosfito o fosfina, que evitan la muerte del catalizador mediante la precipitación del metal, como paladio negro. La catálisis se inicia con una pre-activación del paladio dependiendo del estado de oxidación del metal, si es Pd (II), este debe reducirse hasta Pd (0), una vez se tenga el paladio activado, en el medio de reacción este se enlaza por dos posiciones a dos ligantes o a un ligante bidentado. Esta especie es el catalizador del acople carbono-carbono. El primer paso de la reacción es una adición oxidativa en la cual la especie activa de paladio (catalizador) se inserta entre el enlace halógeno-carbono. Después se forma un complejo π con el derivado vinílico, que a su vez en un paso subsecuente por medio de una adición *syn* se inserta al paladio, luego que el enlace se ha formado se da una torsión del enlace, para minimizar energía y es aquí donde se obtiene la configuración *trans* de la molécula. Tan pronto se ha realizado la estabilización del sistema se produce una eliminación β de un hidruro que pasa del carbono vinílico al paladio y se forma nuevamente un complejo π entre el paladio y el grupo vinílico, que ya ha formado el enlace carbono-carbono. El complejo es destruido y se libera la molécula de interés más una especie de paladio hidrogenada, el catalizador se regenera con ayuda de una base que retira el hidrogeno y a su vez se pierde el halógeno que acompaña el catalizador (Figura 3-6).

Figura3-6: Mecanismo de la reacción para la formación del ácido-FV(primer acople)



Debido a que en la reacción se producen dos acoples, el mismo mecanismo se produce con el halógeno restante y con más derivado vinílico(Figura 3-7).

Figura 3-7: Mecanismo de la reacción para la formación del ácido-FV(segundo acople)



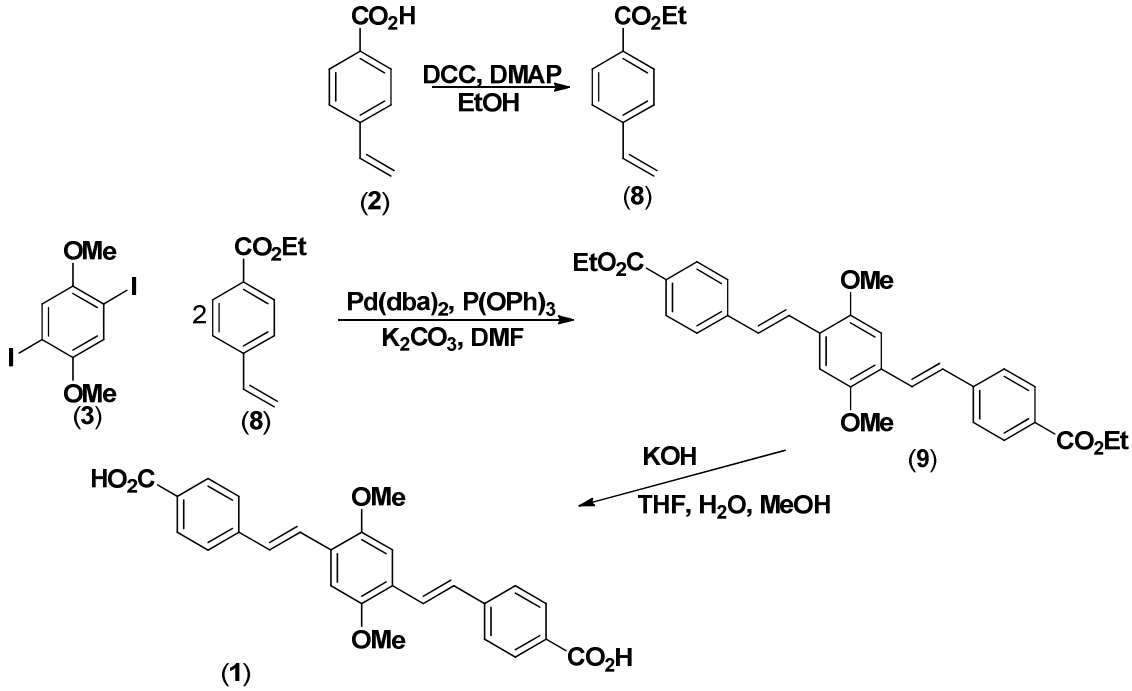
La reacción de Heckse llevó a cabo en un sistema sellado y libre de agua, se realizó seguimiento por cromatografía en capa delgada (CCD), donde se evidenció la formación de un compuesto nuevo y fluorescente, sin embargo al intentar realizar la separación y purificación del compuesto se evidenciaron varios problemas. El primero fue la dificultad en separar el subproductomonosustituido, ya que la cromatografía en fase normal no es el sistema adecuado para hacerlo. Al realizar la separación por cromatografía en fase reversa la cantidad de ácido-FV recuperado fue muy pequeña, por lo tanto es probable que la reacción tuviera un pobre rendimiento debido probablemente a que los grupos carboxilos son incompatibles con la reacción de Heck. Esposible que debido a que el medio de la reacción es básico, los grupos ácidos están como carboxilatos, que son ligantes muy fuertes, por lo tanto pueden enlazarse al paladio, ya que tiene una constante de equilibrio superior a la de los trifenilfosfitos al paladio y por lo tanto podrían inhibir la formación del catalizador.

Como solución a este inconveniente se evitó la introducción de grupos que pudieran enlazarse al paladio. Por lo tanto se planteó la protección de los grupos carboxilos del ácido 4-vinilbenzoico, con ayuda de la formación de un éster, que puede ser fácilmente convertido a ácido posteriormente por medio de una saponificación.

3.4 Síntesis del4-vinilbenzoato de etilo. (8)

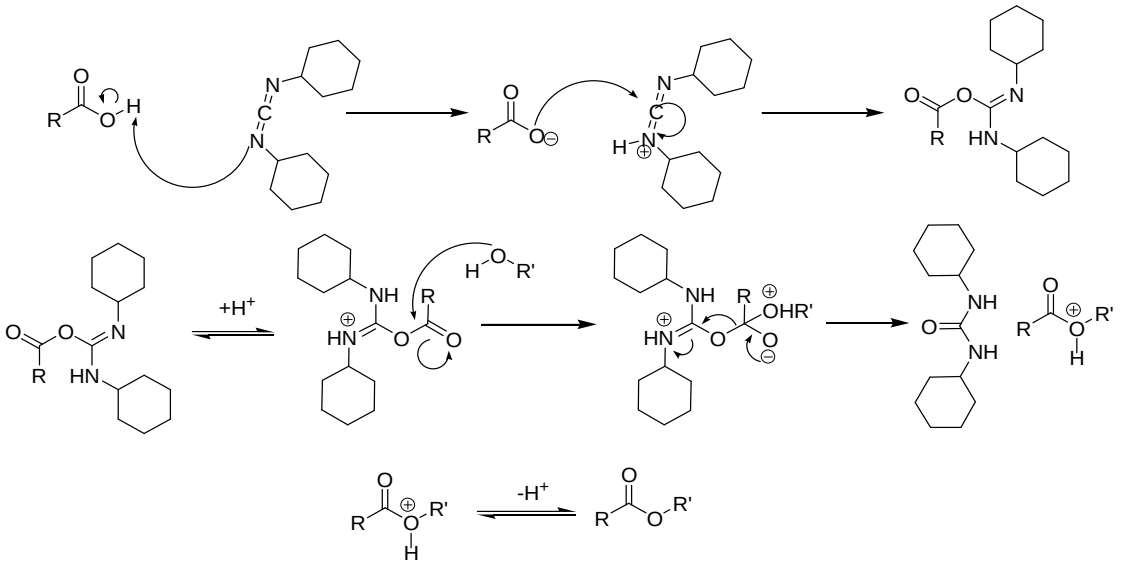
Teniendo en cuenta la dificultad antes mencionada con el uso de grupos carboxilo durante la reacción de Heck, se usó una nueva ruta sintética (Figura 3-8), partiendo del ácido 4-vinilbenzoico se realizó una esterificación, para proteger el grupo carboxilo. Sin embargo esta reacción no puede hacerse con una esterificación de Fisher, ya que esta metodología involucra el uso de ácido sulfúrico, que puede reaccionar con el sistema vinílico produciendo una gran cantidad de subproductos.

Figura 3-8: Nueva ruta sintética para la obtención de **1**.



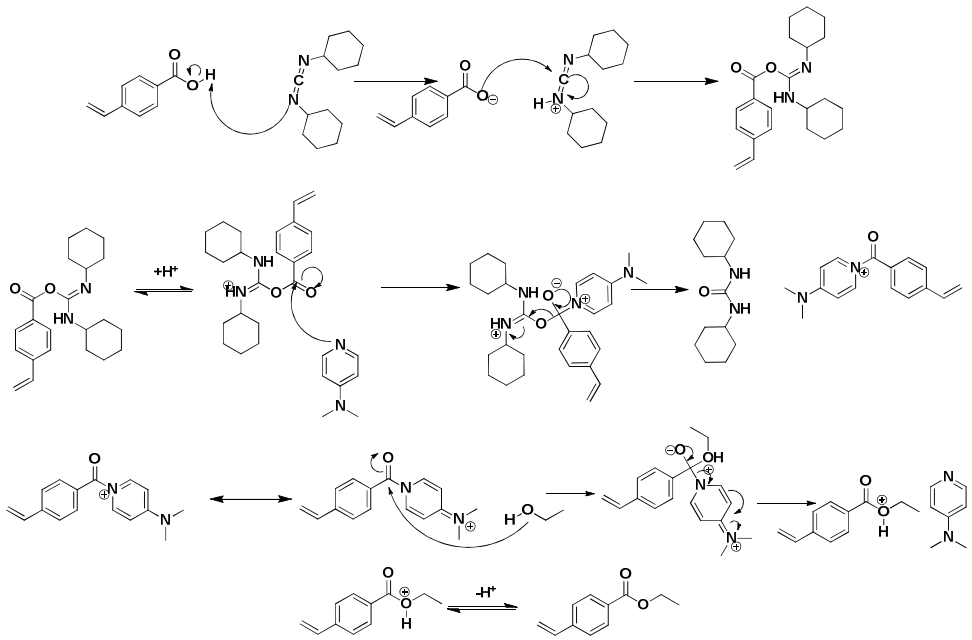
Por lo tanto se decide hacer uso de la esterificación de Steglich,[70] la cual se lleva a cabo en condiciones suaves y por lo tanto se evita una posible reacción sobre el doble enlace. La reacción es llevada a cabo en atmósfera inerte y se utiliza diciclohexilcarbodiimida (DCC), la cual forma un intermediario *o*-acilurea con el ácido carboxílico, que tiene una reactividad similar a la de un anhídrido carboxílico, haciendolo fácil para un alcohol atacarlo y formar el éster deseado más diciclohexil urea (Figura 3-9). Sin embargo esta reacción aunque es rápida para la formación de amidas, no lo es para la formación de esteres y se hace necesario la adición de 4-*N,N*-dimetiaminopiridina (DMAP) como catalizador.

Figura 3-9: Formación de un éster a partir de un ácido carboxílico y DCC.



En la reacción el DMAP, al ser un mejor nucleófilo que el alcohol, reacciona primero con la *o*-acilurea, formando un éster activado que es atacado por el alcohol, para formar el 4-vinilbenzoato de etilo**8** (Figura 3-10). La reacción transcurre bajo atmosfera inerte debido a que el DCC puede reaccionar con el oxígeno presente en el aire y oxidarse, también se evitó la presencia de agua debido a que es un nucleófilo más fuerte que el alcohol y también puede reaccionar con el DCC.

Figura 3-10: Mecanismo para la formación del 4-vinilbenzoato de etilo**8** usando DCC y DMAP como catalizador.



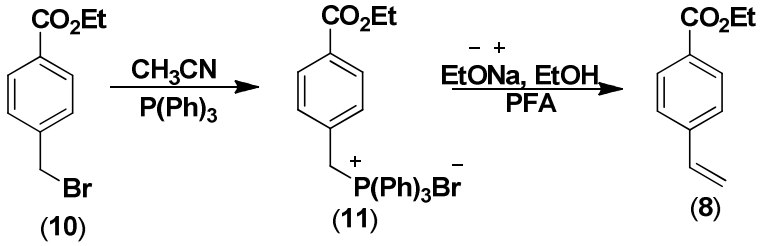
En la mezcla de reacción se percibe un olor característico a éster, y al ser separado del DMAP y de la diciclohexilurea por cromatografía en columna se obtiene un líquido incoloro, con un rendimiento del 82.5%. El cual se caracterizó por medio de técnicas espectroscópicas modernas. El espectro IR ya no presenta la banda ancha alrededor de 3000 cm^{-1} que se había observado en los anteriores precursores y es la primera señal que nos indica el cambio de la función ácido de la molécula. En 2978 y 2931 cm^{-1} se observan dos bandas fuertes debidas al estiramiento carbono-hidrogeno del grupo etilo. En 1712 cm^{-1} se encuentra la señal correspondiente al grupo carbonilo del éster y finalmente otra banda diagnostico que nos indica la formación del éster, es la banda en 1278 cm^{-1} correspondiente ala vibración del enlace sencillo carbono-oxigeno que se observa en la región de los esteres aromáticos como una banda que iguala en intensidad a la señal del carbonilo. El ^{1}H-RMN presenta un triplete centrado en 1.40 ppm con una constante de acoplamiento de 7.0 Hz y que integra para 3 hidrógenos, la siguiente señal se observa en 4.37 ppm como un cuartete con una *J*=7.1 Hz y que integra para dos hidrógenos, por lo tanto es fácil deducir que estas dos señales están correlacionando y se tratan de los hidrógenos alifáticos de la molécula, situados en el grupo etilo de la misma. En 5.37 ppm aparece un doblete con una *J*=10.9 Hz, que integra para un hidrógeno, seguidamente se observa otro doblete en 5.85 ppm con una *J*=17.6 Hz y que integra para un hidrógeno. De estas dos señales se puede asegurar que son las correspondientes al grupo vinilo y que debido a que tienen constantes de acoplamiento diferentes y solo integran para un hidrógeno, el carbono sobre el que están es un centro estereogénico. Esta aseveración es corroborada por la siguiente señal, que es un doble-doblete con constantes de acoplamiento de 17.6 y 10.9 Hz y que integra para un hidrógeno, y que por lo tanto diferencia los hidrógenos gemínales ubicados sobre el doble enlace, adicionalmente con ayuda de las *J*s podemos asegurar que el hidrógeno cuya señal corresponde a 5.85 ppm está en posición *trans* en relación con el hidrógeno que se encuentra sobre el carbono vinílico sustituido, mientras que el hidrógeno en 5.37 ppm se encuentra en posición *cis*. Las dos últimas señales del espectro protónico se encuentran en la región aromática y se observan como dos dobletes centrados en 7.45 y 8.00 ppm con una constante de acoplamiento idéntica de 8.3 Hz,

correspondiente al acoplamiento en la posición *orto*. En el espectro de ^{13}C-RMNse observan 9 señales, que son las esperadas, donde se destaca el carbono carbonílico en 166.5 ppm.

3.5 Síntesis alternativa del 4-vinilbenzoato de etilo (8)

Debido a que se tuvo que cambiar la metodología propuesta para la obtención del ligante, surge la posibilidad de obtener el nuevo precursor (4-vinilbenzoato de etilo) en solo dos pasos y no en 4 pasos como se explicó en los numerales anteriores. (Figura 3-11).

Figura 3-11: Formación del 4-vinilbenzoato de etilo por la ruta alternativa.



Partiendo del 4-(bromometil)benzoatode etilo**10** se realiza un sustitución nucleofílica, similar a la del numeral 3.2.2, con la diferencia que para este caso se realizó la síntesis en acetonitrilo seco y la reacción fue llevada a cabo a temperatura ambiente por 40 horas.[68] Obteniéndose un sólido blanco con un punto de fusión de 237-239°C y rendimiento del 85.3%.El análisis espectroscópico de la molécula es muy similar al del bromuro de 4-(carboxibencilmetil) trifenilfosfonio a excepción de la tensión oxigeno-hidrogeno de los ácidos carboxílicos. Para resaltar el espectro de IR presenta la misma señal carbono-fosforo discutida en el numeral 3.2.2. Pero el comportamiento es totalmente diferente ya que se tiene una función éster y no una función ácida. (anexo B, espectro S5) El espectro RMN-^{1}H de **11** conserva las mismas características de multiplicidad y desplazamiento de la sal de fosfonioderivatizada con ácido, pero adicionalmente se obtienen 2 nuevas señales, un triplete en 1.29 ppm y un cuartete en 4.28 ppm, correspondientes al grupo etilo del éster. Igualmente el RMN-^{13}C muestra dos señales adicionales a las discutidas en la formación de la sal a partir del ácido 4-bromometilbenzoico, una en 14.6 y la otra en 60.9 ppm que corresponden a los dos carbonos del grupo etilo. Finalmente para terminar de confirmar la pureza de la molécula, se tomó un RMN-^{31}P, donde solo aparece una señal en 23.9 ppm.

El siguiente paso es una reacción de Wittig entre la sal de fosfonio formada y formaldehído, similar a como se sintetizó el ácido 4-vinilbenzoico. Sin embargo la reacción no puede ser llevada a cabo bajo las mismas condiciones de reacción, ya que ahora tenemos un grupo funcional susceptible de las condiciones básicas de la reacción. Por lo tanto se plantea una metodología no reportada en literatura, en la cual se utiliza etóxido de sodio como base para formar el iluro, que tiene como ventaja que en caso que ataque al carbonilo, la *trans*-esterificación dé como resultado el mismo éster, esta reacción se realiza en etanol absoluto, para también evitar la presencia de agua que interfiera con la reacción o que dañe el grupo éster. Finalmente no se usó formalina como fuente de formaldehído, en su lugar se utilizó para-formaldehído (PFA), con lo que se evita la introducción de agua a la mezcla de reacción. Después de 2 horas de reacción, la mezcla fue

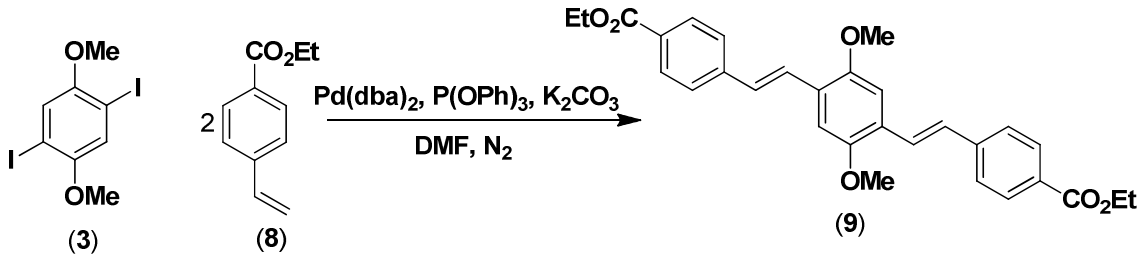
filtrada,se retiró el disolvente y la molécula fue purificada por cromatografía en columna dando un rendimiento de 57.9%. La caracterización espectroscópica fue idéntica a la discutida en el numeral 3.4.

Esta ruta sintética además de ser más corta es un logro sintético ya que no se encontraron reportes de la síntesis del 4-vinilbenzoato de etilo a partir del 4-(bromometil)benzoato de etilo.

3.6 Síntesis del *E,E*-2,5-(dimetoxi)-1,4-bis-[2-(4-etilcarboxifenil) etenil] benceno (éster-FV).(9)

La síntesis deeste sistema fenilenvinileno se lleva a cabo por medio de la reacción de Heck discutida en el numeral 3.2.4, pero en lugar de usar el ácido 4-vinilbenzoico**2**, se utilizará el 4-vinilbenzoato de etilo**8** (Figura 3-12). La mezcla de reacción después de 1 hora adquiere un color amarillo y cuando es irradiada con luz ultravioleta se observa el fenómeno de fluorescencia, lo que es un indicativo que la molécula de interés se está formando.

Figura 3-12: Formación del éster-FV. (**9**)



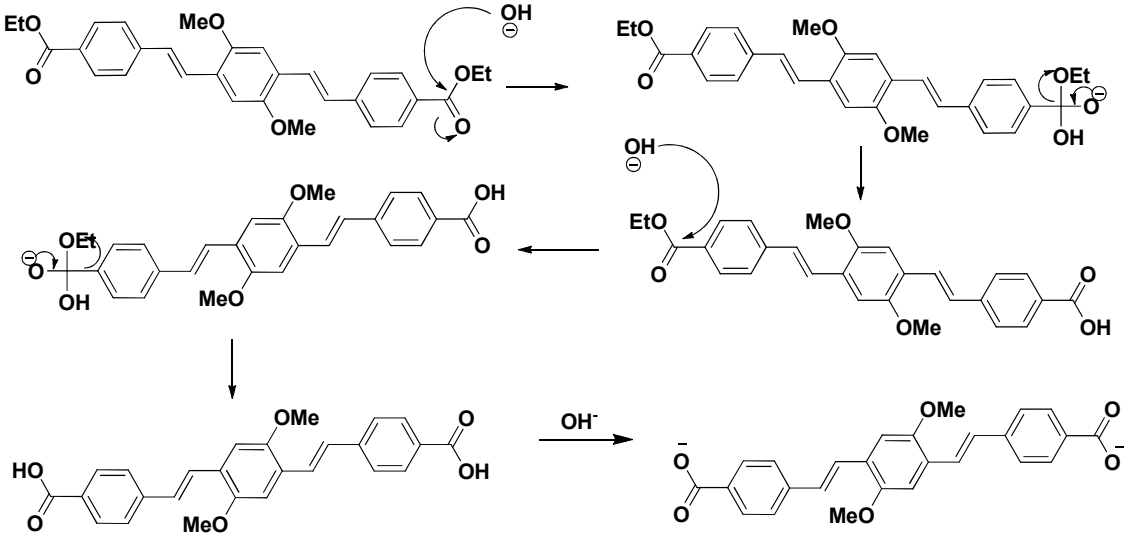
Después de 48 horas de reacción el producto es separado vía precipitación y recristalizado, obteniéndose un sólido amarillo con 92.0% de rendimiento, que presenta un punto de fusión de 194-196°C. El análisis espectroscópico se inició con la toma del espectro infrarrojo de la muestra, en el cual se observan las bandas características para la tensión carbono-hidrógeno de los grupos etilo y metoxilo de la molécula entre 2978 y 2924 cm^{-1}, también se observa la señal correspondiente al carbonilo del éster en 1697 cm^{-1}, otras bandas características de los benzoatos en 1280 y 1103 cm^{-1}, pero la señal más significativa del espectro es la correspondiente al balanceo carbono-hidrógeno del grupo vinilo, para alquenos di-sustituidos que se observa en 979 cm^{-1}, esta señal se encuentra dentro del rango para dobles enlaces en configuración *trans*, (980-960 cm^{-1}), mientras que la señal para alquenos di-sustituidos en configuración *cis* (700-665cm^{-1}) no es observada (anexo B, espectro S7).[71] Adicionalmente se tomó un espectro RMN-^{1}H, en el cual se observa un triplete centrado a 1.41 ppm, con una constante de acoplamiento de 7.1 Hz y que integra para 6 hidrógenos, esta señal corresponde a los hidrógenos ubicados en el grupo etilo y que están en posición β al carbono carbonílico. La siguiente señal es un singulete ubicado en 3.95 ppm y corresponde a los 6 hidrógenos de los grupos metoxilos. Seguidamente se observa un cuartete centrado en 4.39 ppm que tiene una constante de acoplamiento de 7.1 Hz y que integra

para 4 hidrógenos, esta señal es la de los hidrógenos α al grupo carbonilo, que están correlacionando con los hidrógenos que se discutieron anteriormente en 1.41 ppm. A continuación se observan los hidrógenos aromáticos y los que pertenecen a los grupos vinilos de la molécula, la primera señal que se observa es un singulete que integra para dos hidrógenos, ubicada en 7.15 ppm.Ya que esta señal no se ve influenciada por ningún otro hidrógeno, podemos asegurar que se trata de los dos hidrógenos en el anillo central del sistema. Muy cerca a este singulete aparece un doblete, centrado en 7.17 ppm que también integra para dos hidrógenos, pero que tiene una constante de acoplamiento de 16.4 Hz, esta señal al integrar únicamente para dos, nos está indicando que corresponde a un par de hidrógenos vinílicos, que serán los más protegidos, en comparación con el otro par y seguramente son los más alejados del grupo carbonilo, por lo tanto la constante de acoplamiento encontrada es otra prueba indiscutible que el éster-FV, tiene sus dobles enlaces vinílicos en configuración *E,E* ya que la constante de acoplamiento para sistemas *trans* se encuentra en el orden de 12 a 18 Hz, mientras que para sistemas *cis* el rango es de 6 a 12 Hz. La siguiente señal es un multiplete que integra para 6 hidrógenos, en este multiplete se encuentran los hidrógenos correspondientes a los carbonos vinílicos más cercanos al carbonilo y los hidrógenos de los anillos aromáticos externos de la molécula, aunque es difícil poder determinar las constantes de acoplamiento, si es posible decir que es la misma debido a que la distancia entre los picos es la misma que la distancia que se observa en el doblete de 7.17 ppm. La última señal que se observa en el espectro es un doblete centrado a 8.03 ppm que integra para 4 hidrógenos y tiene una constante de acoplamiento de 8.2 Hz, esta señal corresponde a los hidrógenos sobre el carbono aromático en posición *orto* al grupo éster, la constante que se observa es típica para un acoplamiento en *orto* con los hidrógenos en posición *meta* al grupo éster (anexo B, espectro S23). El espectro de RMN-^{13}C de la molécula presenta 13 señales, correspondientes al total de carbonos magnéticamente diferentes que la molécula presenta.Para resaltar el carbono carbonílico en 166.6 ppm y los carbonos alifáticos en 14.5, 56.4 y 66.1 ppm, correspondientes a los grupos etil y metoxi (anexo B, espectro S24). La estructura fue confirmada por análisis de espectrometría de masas, donde se observa el pico de ión molecular +H en 487.1 m/z, donde el esperado es 487.2 m/z,adicionalmente esta señal es el pico base ya que presenta la mayor intensidad.Se observan dos picoscerca al pico base, uno en 488.2 y el otro en 489.1 m/z que tienen una abundancia relativa de 31% y 9% respectivamente, que coincide bastante bien con la simulación realizada en chemdraw, se observan otros picos de intensidad similar al pico en 489.1 m/z en 459.0 y 441.1 m/z.Estos picos corresponden al rompimiento del grupo éster, el primero de ellos es la pérdida del grupo etilo y el segundo es un rompimiento típico de esteres aromáticos y corresponde a la pérdida del grupo etoxilo. No se observan más señales significativas en el espectrograma obtenido, sin embargo hay que resaltar que el ion molecular obtenido corresponde a la estructura propuesta (anexo B, espectro S29).

3.7 Síntesis del *E,E*-2,5-(dimetoxi)-1,4-bis-[2-(4-carboxifenil) etenil] benceno(ácido-FV). (1)

La síntesis del ligante**1** se llevó a cabo por medio de una saponificación del éster-FV(Figura 3-13), en la cual se siguió el procedimiento reportado en literatura para una molécula similar.[72] Obteniéndose un sólido amarillo con un rendimiento del 93.7% y que presentó un punto de fusión de 231-233°C.

Figura 3-13: Mecanismo de la saponificación del éster-FV(**8**).



El producto obtenido fue caracterizado por espectroscopia infrarroja, presentando la señal ancha típica para la tensión oxigeno-hidrógeno de los ácidos, también se observa la señal carbono-hidrógeno alifático en 2924 cm^{-1}, la señal correspondiente al grupo carboxilo se observa en 1681 cm^{-1} y para resaltar, se observa la señal de alquenos en configuración *trans* en 948 cm^{-1} y no se observa la señal para los alquenos en *cis* discutida en el numeral anterior Por lo tanto el espectro infrarrojo es una prueba fehaciente que no hubo isomerización de los dobles enlaces vinílicos durante la saponificación (anexo B, espectro S8). El espectro RMN-^{1}H presenta una señal a campo alto, como un singulete en 3.93 ppm, que integra para 6 hidrógenos y que corresponde a los únicos hidrógenos alifáticos del ácido-FV**1** La siguiente señal se encuentra en la zona aromática del espectro y es un singulete en 7.40 ppm, que corresponde a los hidrógenos en al anillo central. Seguidamente se observa un doblete centrado en 7.46 ppm que integra para 2 hidrógenos y que presenta una constante de acoplamiento de 16.5 Hz, esta constante no dista mucho de la constante encontrada para el éster-FV**9** (16.4Hz), por lo tanto se puede asegurar que no hubo cambio en la configuración del doble enlace. La siguiente señal es el otro doblete de los hidrógenos vinílicos, que se encuentra centrada en 7.58 ppm y que presenta la misma constante de acoplamiento encontrada para la señal en 7.46 ppm (16.5 Hz) y ambas señales presentan el efecto techo y por lo tanto la una correlaciona con la otra. Las dos últimas señales se observan como dos dobletes en 7.96 y 7.70 ppm, que presentan una constante de acoplamiento idéntica de 7.9 Hz y que integran para 4 cada una, por lo tanto corresponden a los últimos hidrógenos aromáticos de los anillos en los extremos del sistema fenilenvinileno. No fue posible observar la señal del hidrógeno carboxílico, probablementedebido al rápido intercambio de protones que hay entre la muestra y el disolvente usado para tomar el espectro (DMSO-d6) (anexo B, espectro S25). El espectro RMN-^{13}C presenta 11 señales que son las esperadas para la molécula, entre las cuales se observa el carbono carboxílico en 166.9 ppm y la única señal que aparece en la región alifática es la más intensa y corresponde al carbono del grupo metoxilo ubicado en 69.7 ppm (anexo B, espectro S26). Adicionalmente, la espectrometría de masas muestra el ion molecular +H situado a

431.1 m/z, el cual es también el pico base, y que se espera en 431.1 m/z.El comportamiento del ácido-FVes bastante similar al éster-FV, ya que se obtienen picos con abundancia relativa de magnitud comparable (22 y 6%).
En cuanto a los fraccionamientos, las señales son tan bajas (menores al 2%), que no permiten diferenciar un fraccionamiento de la molécula y el ruido del instrumento(anexo B, espectro S30).

Con la caracterización del ácido-FV, queda concluido este capítulo ya que se logró obtener el ligante deseado para la formación del MOF con dos diferentes rendimientos totales (48.2% y 42.6%, para el camino largo y el camino corto respectivamente), el rendimiento mayor en la ruta larga se debe básicamente al pobre rendimiento de la reacción de Wittig para formar **8** a partir de **11**, esto se puede mejorar realizando la reacción bajo atmosfera inerte o cambiando la base que se usa para la formación del iluro.En el siguiente capítulo se discuten las metodologías sintéticas empleadas para la síntesis de la red metal-orgánica (MOF).

4. Síntesis del MOF

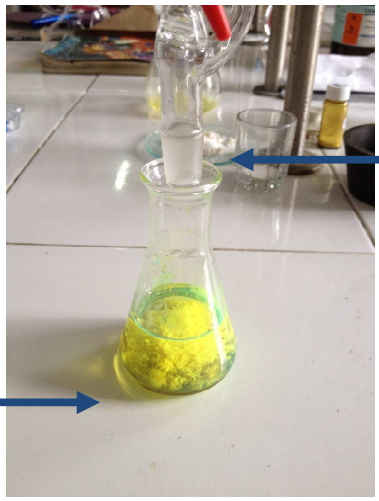
La síntesis de la red metalo-orgánica (MOF) se puede llevar a cabo por los diversos métodos discutidos en la introducción del presente trabajo. La escogencia de una u otra metodología dependerá de la red que se quiera sintetizar y del uso que se le quiera dar.[73] Debido a que la geometría de la red dependerá de la posición de los grupos quelantes en el ligante y el número de coordinación del metal, estos dos parámetros deben ser tenidos en cuenta para la obtención del MOF deseado. Sin embargo no es fácil lograr obtener un MOF con una geometría específica, más aun cuando se tienen ligantessignificativamente grandes,ya que se presenta el fenómeno de la incrustación (*catenation*en ingles).[74]

Debido a que el ligante presenta una longitud significativa, es necesario hacer un control riguroso del proceso de ensamble de la red para evitar al máximo el fenómeno de la incrustación. La metodología que permite un control más riguroso del ensamble del MOF es la difusión, ya que metodologías como el solvotermico donde se usan temperaturas y presiones altas incrementan la incrustación de redes.[74]

La síntesis de las redes por la metodología de difusión se puede realizar de diversas formas, entre las más usadas encontramos el método que utiliza barreras físicas, en la cual una base con una alta presión de vapor se difunde en una solución que contiene el metal y el ligante neutro, desprotonando este último y facilitando el auto ensamble con el metal.[25]También se puede hacer difusión a través de geles,[75] entre otras técnicas. Para el presente trabajo se realizó la síntesis de la red por difusión en soluciones diluidas de metal y ligante, garantizando de esta forma un ensamble lento, que trae dos ventajas; La formación de una red definida y la minimización de la incrustación.

La síntesis del MOF se llevó a cabo utilizando un montaje sencillo, en el cual una solución diluida de la sal de metal en DMF (15 mM) con un exceso de base(trietilamina: 60mM) se sitúa debajo de un embudo de adición que contiene el nitrato del metal (zinc o cobre) en DMF (65 mM) ligeramente acidificada con ácido nítrico. Por medio de un goteo lento de la solución en el embudo hacia la solución del ligante se forma el MOF, obteniéndose un sólido poroso como un precipitado (Figura 4-1). Debido a la imposibilidad de la solubilización de la red, la purificación de estos materiales consiste en un lavado exhaustivo con disolventes, que para nuestro caso se realizó con 1 L de DMF. Debido a que este disolvente presenta un alto punto de ebullición, y adicionalmente teniendo en cuenta la porosidad de la red, es imprescindible retirarlo para que no quede ocluido en la red y afecte las propiedades de la misma. La forma de retirarlo es haciendo un intercambio con otro disolvente de menor punto de ebullición y afinidad hacia la red. El intercambio se realizó con cloroformo por medio de una suspensión de la red en este disolvente por 5 días, refrescando el disolvente cada 24 horas. Finalmente para retirar el cloroformo ocluido se somete el material a alto vacío (1-2 torr) durante 3 días.

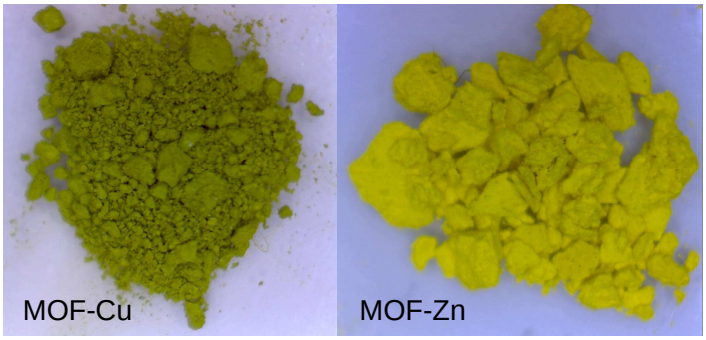
Figura 4-1: Formación del MOF por medio de una adición lenta de una solución del metal.



El MOF sintetizadousando como fuente de metal nitrato de cobre (II)dihidratado y ácido-FVcomo ligante precipitó como un sólido verdoso(MOF-Cu).Por otro lado el MOFsintetizado usando el mismo ligante y nitrato de zinc hexahidratado se obtuvo como un sólido amarillo (MOF-Zn) (Figura 4-2).

Las dos redes fueron purificadas de la misma forma siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. La caracterización de dichas redes será tema del próximo capítulo.

Figura 4-2: Imágenes de los dos MOFs sintetizados



5. Caracterización de la red metalo-orgánica.

La caracterización de los MOFs es la etapa fundamental del proceso, ya que es necesario establecer si las propiedades encontradas son acordes con el uso que se le quiera dar a la red. También es de utilidad conocer características básicas como el área superficial, tamaño de poro, entre otras, para de esta manera poder comparar la red obtenida con las reportadas en la literatura y así realizar una evaluación de la capacidad del MOF sintetizado en unaaplicación específica. En el presente capítulo se presentan los resultados de diferentes experimentos como difracción de rayos X en polvo, sortometría, análisis térmico y microscopía para las redes obtenidas.

5.1 Sortometría

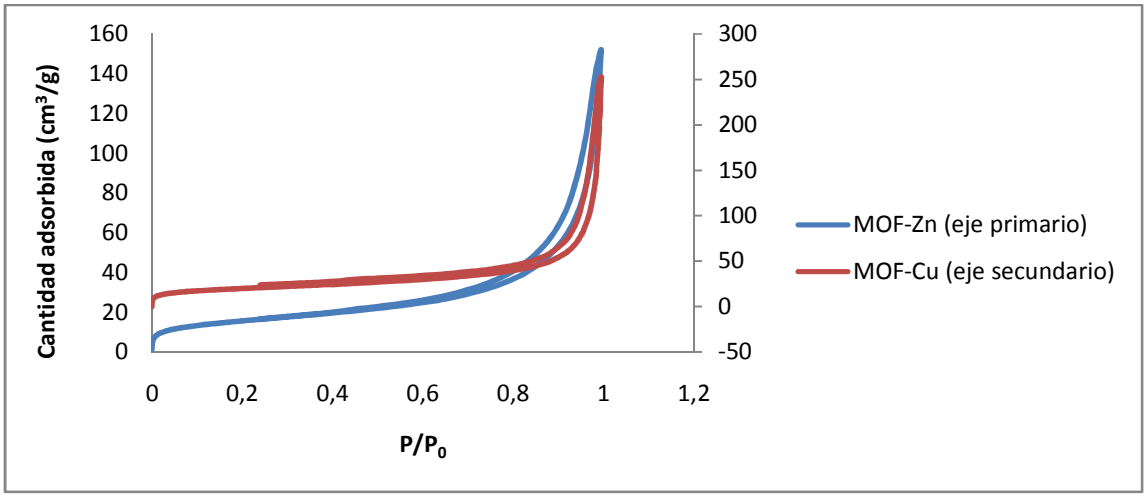
Los materiales porosos, como los MOFs, son sólidos que poseen grandes áreas superficiales, como también un alto volumen de poro, generalmente poseen una gran área de superficie interna que puede ser usada para diversas aplicaciones.[76] Existen tres parámetros usados para medir la porosidad de un material, el área superficial específica, el volumen de poro específico y el tamaño de poro; y dependiendo de los valores obtenidos el material puede ser clasificado como micro, meso y macroporoso. La forma de determinar la porosidad de un material es por medio de las isotermas de adsorción, que es una metodología en la cual se realiza una medición de la cantidad de gas adsorbido en función de la presión de equilibrio, la temperatura y las interacciones gas-sólido.

Las isotermas de adsorción son una caracterización fundamental para cualquier red metalo-orgánica, debido a que estos son considerados materiales porosos y la mayoría de las aplicaciones que se tienen en la actualidad dependen directamente de la porosidad del mismo. En la literatura se encuentran diversos métodos para determinar el área superficial de los sólidos porosos y la escogencia de uno u otro dependerá del tipo de adsorción que se tenga. Para las redes metalo-orgánicasse recomienda el uso del modelo BET (*Stephen Brunauer, Paul HughEmmett, Edward Teller*)[77] debido a que los valores obtenidos concuerdan con las áreas superficiales accesibles calculadas a partir de las estructuras cristalinas de las redes, y además es una prueba de la robustez física que tiene el método.[31]

Las isotermas de adsorción de los MOFs sintetizados fueron tomadas usando nitrógeno, las redes fueron inicialmente evacuadas a 10^{-5} torr con una temperatura de 150°C durante 10 h. Una vez realizado este proceso de desgasificación se inició el proceso de sorción del nitrógeno a una temperatura de -197 °C.

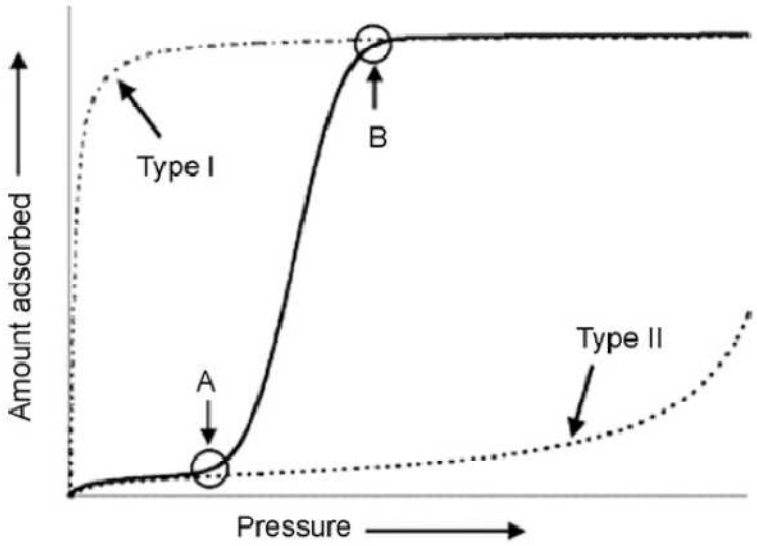
Las isotermas obtenidas para los MOF-Zn y MOF-Cu (Figura 5-1) presentan un comportamiento tipo II, que se determinó al comparar las isotermas obtenidas con la clasificación aceptada por la IUPAC.Este comportamiento no es el esperado para este tipo de materiales, ya que se espera un comportamiento tipo I, característico para sólidos microporosos, por lo tanto se puede intuir que los MOF sintetizados después de la remoción del disolvente tienen un comportamiento macroporoso. Este comportamiento puede deberse a diversos factores, entre los más estudiados se encuentran la respiración(*Breathing* en ingles)del MOF,[78] este es un fenómeno que se observa cuando hay una evacuación del huésped que se encuentra ocluido dentro de la red, lo que produce un colapso de la misma, disminuyendo el área superficial y produciendo redes macroporosas, pero que recuperan su estructura original con una re-adsorción del mismo u otro huésped.[79] Este comportamiento se observa principalmente en redes que presenta flexibilidad.[80]Aunque no es fácil imaginarse la flexibilidad que presentan los MOFs, esta se basa en el gran espacio vacío que presentan al interior, que al no tener presencia de huéspedes en su interior pueden presentar un reacomodamiento, sin rompimiento de sus enlaces para ocupar ese espacio vacío, pero al ser sometido a una nueva interacción con una molécula que pueda ingresar en la cavidad, el MOF se recupera.

Figura 5-1: Isotermas de adsorción de nitrógeno medidas a -197°C para el MOF-Zn y MOF-Cu.



Kitagawa y colaboradoresreportaron diferentes redes flexibles en las cuales se observa un colapso de la red después de la remoción del disolvente, pero que se restaura después de una adsorción de gas a altas presiones.[6] Realizando un paralelo entre lo encontrado por Kitagawa y lo obtenido en la sortometría de los MOF sintetizadosaquí, es claro que el comportamiento a bajas presiones es similar a la isoterma de adsorción descrita en la referencia6 (Figura 5-2), en donde hay un comportamiento de tipo II (material macroporoso), pero después de un punto se inicia la recuperación de la red y por lo tanto hay un incremento significativo en la cantidad de nitrógeno adsorbido, sin embargo durante el experimento no fue alcanzada la presión necesaria para recuperar totalmente la red y de esta forma obtener el comportamiento microporoso de la muestra. Este experimento no se pudo realizar debido a que el sortómetrocon el que se contó para realizar los experimentos de adsorción no tiene la capacidad de aumentar la presión de nitrógeno por encima de la presión atmosférica.

Figura 5-2: Isoterma de adsorción obtenida en redes que se transforman de materiales no-porosos a materiales porosos. En donde la gráfica intermedia (línea continua) es el resultado de los dos tipos de adsorción en materiales porosos (tipo I) y materiales no porosos (tipo II). Tomada de referencia 6.



Finalmente la histéresis obtenida en las isotermas del MOF-Zn y MOF-Cu(Figura 5-1), se debe al mismo efecto de recuperación de la red, ya que debido a que se está generando una estructura diferente a la inicial, la desorción del gas cambia en comparación con la adsorción. Por lo tanto es una prueba adicional que conlleva a pensar que la red sintetizada presenta el fenómeno de respiración.

A partir de las gráficas de adsorción de nitrógeno obtenidas para las dos redes sintetizadas se determinaron el área superficial (BET) y el tamaño de poro de las mismas (Tabla 5-1).

Tabla 5-1: Relación de algunas propiedades encontradas para los dos MOFs sintetizados.

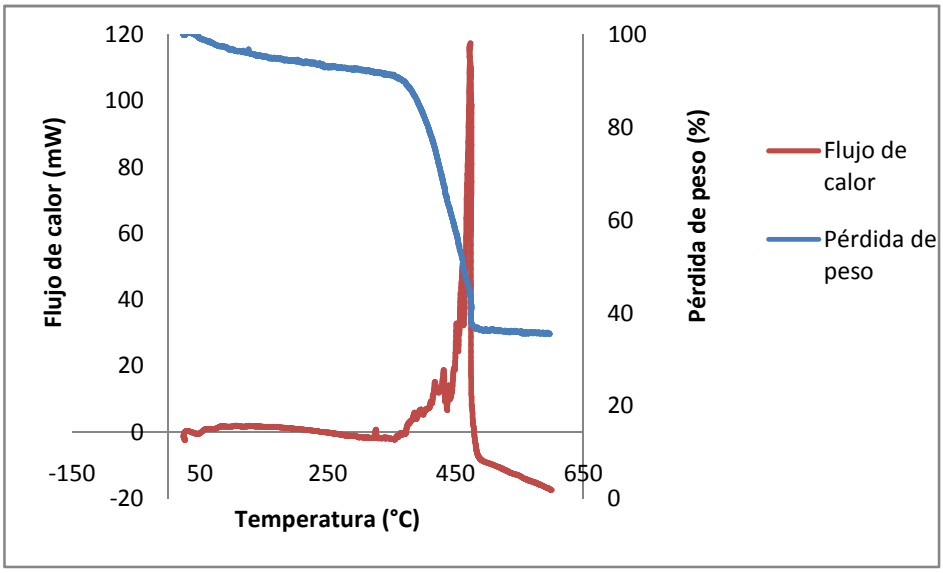
Parámetro	MOF-Cu	MOF-Zn
Área superficial (BET)	68,8 m^2/g	55,2 m^2/g
Tamaño de poro	22,7 nm	17,6 nm

5.2 Análisis Térmicos

Los análisis térmicos de los MOFs proporcionan información valiosa de la red, lo que ayuda a tener una mejor caracterización de la misma, por ejemplo se puede establecer la cantidad de disolvente ocluido en la red,[81] también si se realiza simultáneamente análisis de TGA y DSC[82] se puede saber en que casos hay cambios en la estructura del material, como colapsos, distorsiones parciales/totales y la temperatura máxima que alcanza el material sin sufrir cambios.

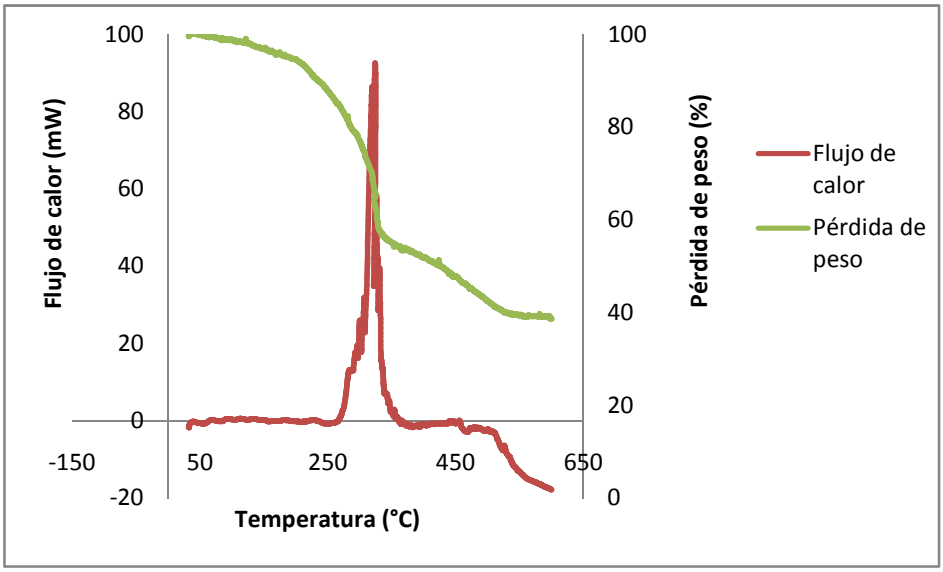
Los análisis se llevaron a cabo en atmósfera inerte desde temperatura ambiente hasta 600°C, obteniéndose dos curvas para cada MOF (Figura 5-3 y Figura 5-4).

Figura 5-3: DSC y TGA del MOF-Zn



A partir de la Figura 5-3 se puede deducir que a pesar de la evacuación que se realizó, todavía hay presencia de disolvente, ya que hay una pérdida del 15% en masa entre 50 y 350 °C sin cambiosen la red.Después de 360°C se observa un descenso drástico en la masa del material, que coincide con un picoendotérmico en la curva de DSC, lo que evidencia el cambio total en la red, posiblemente un colapso de la misma, seguido por una estabilización de la pérdida de masa alrededor de 470°C, que no presenta un flujo de calor significativo, lo que indica una estabilización del material, posiblemente sales u óxidos del metal.

Figura 5-4: DSC y TGA del MOF-Cu



En el análisis térmico del MOF-Cu (Figura 5-4) se observa un comportamiento similar al del MOF-Zn, con una pérdida inicial debida a la evaporación de disolvente ocluido en la red, seguido de un descenso importante en la masa acompañado por un pico de flujo de calor significativo que se debe al colapso de la red. Sin embargo no se obtiene la estabilización de la masa sino que sigue descendiendo, este comportamiento es inusual y se puede deber a contaminantes que pueda tener la red, como por ejemplo la formación de óxido de cobre en el proceso de ensamblaje del MOF.

Cabe resaltar que las dos redes formadas presentan características térmicas muy diferentes, como por ejemplo el caso que la temperatura de descomposición, o colapso de la red difieren en más de 100°C, por lo tanto si se requieren aplicaciones en las cuales el MOF está expuesto a altas temperaturas se preferiría usar el MOF-Zn. Adicionalmente aunque no es totalmente claro la cantidad de disolvente presente en ambas redes es muy similar, por lo tanto es probable que el tamaño de poro tenga dimensiones comparables, entre los dos sistemas sintetizados.

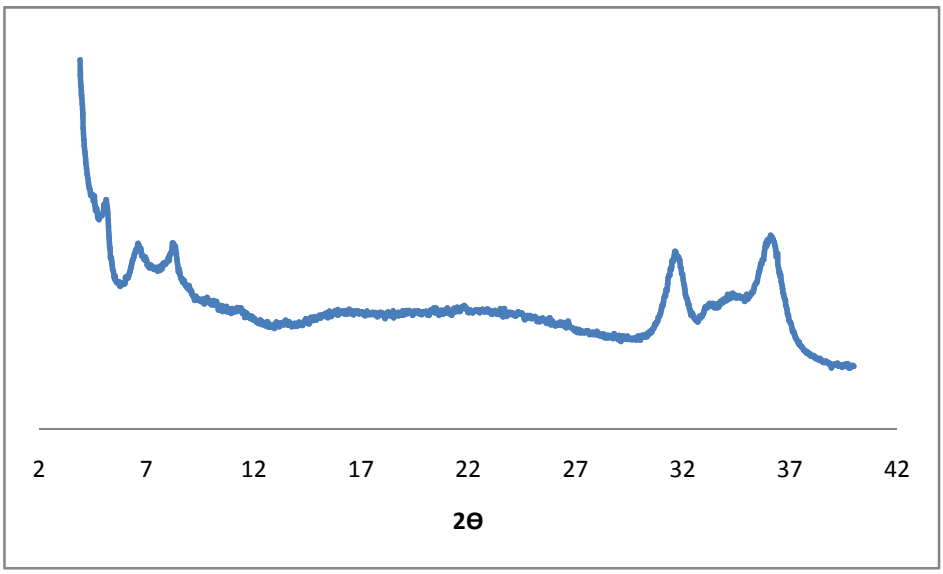
5.3 Difracción de rayos X en polvo

El análisis de difracción de rayos X en polvo es un análisis muy útil en la caracterización de las redes metalo-orgánicas, ya que a partir de este se pueden estudiar cambios en la red por diversos factores, entre los cuales están la estabilidad térmica,[82]la obtención de diferentes isómeros supramoleculares,[83]el efectos tipo "*breathing",*[79] entre otros. Sin embargo el uso principal que se le da al análisis de difracción de rayos X en polvo (DRXP) es en la comparación del patrón observado con el teórico calculado a partir del rayos X en monocristal,[84] esto con el fin de encontrar posibles defectos en la red sintetizada.

Debido a que no existe ningún reporte en el cual se use el ligante sintetizado y los metales usados en la construcción de un MOF, no es posible comparar el DRXPobtenido con algún reporte para de esta forma saber si la red obtenida es congruente con la información en literatura. Sin embargo, ya que la variación del MOF-Zn en comparación con el MOF-5,[3] es básicamente el tamaño del ligante y conociendo de antemano que MOFs que presentan los mismos SBUs (Unidades de construcción secundarias)exhiben estructuras cristalinas similares, en donde la única diferencia es el tamaño de la red,[85] es posible establecer la estructura probable del MOF comparando el DRXP del MOF-Zn con el DRXP reportado para el MOF-5.

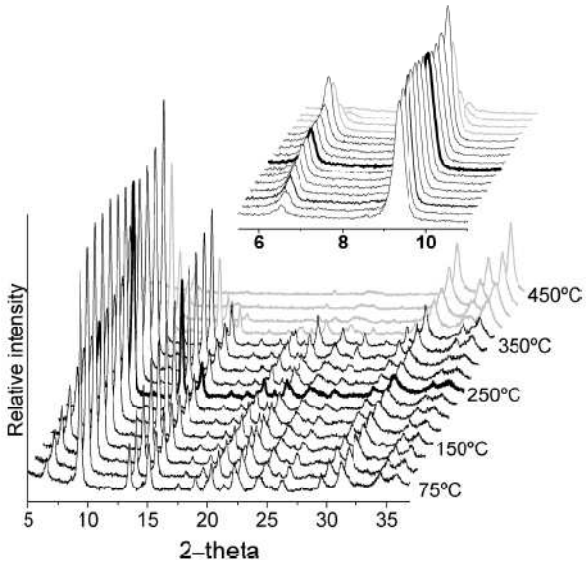
El DRXP obtenido para el MOF-Zn (Figura 5-5) presentareflexiones,por lo tanto se establece que el sólido obtenido tiene estructura cristalina,[86] dichas señales se encuentran en 6.43, 8.12, 31.5 y 35.8 2Θ. Sin embargo, entre 10 y 30 2Θ no se observan picos sino hombros, este comportamiento se puede deber a una poca resolución del equipo o que se tenga una mezcla de sólido cristalino y no cristalino, que se puede deber a la evacuación de la red (efecto *breathing).*

Figura 5-5: DRXP obtenido para el MOF-Zn.



El DRXP del MOF-5 (Figura 5-6) presenta algunas similaridades con el DRXP obtenido para el MOF-Zn, aunque la posición y cantidad de picos no son los mismos, si conserva una relación, lo que conlleva a pensar que la estructura del MOF-Zn conserva características de la estructura del MOF-5.

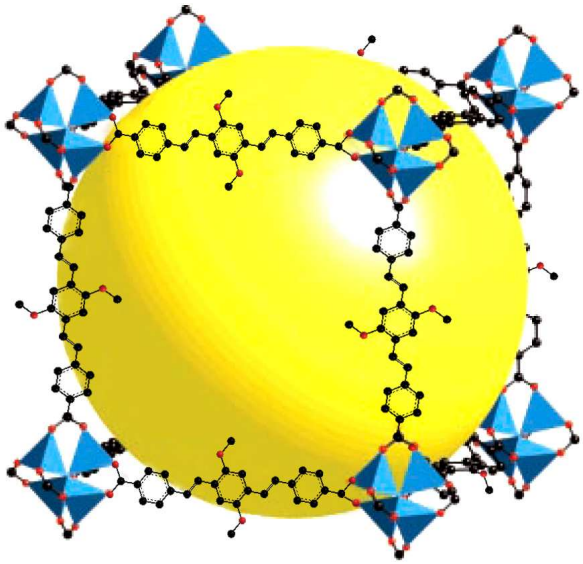
Figura 5-6: DRXP del MOF-5, tomado de la REF.46



Debido a que no fue posible obtener un monocristal de calidad para el análisis por difracción de rayos X en monocristal y de esta forma determinar la estructura cristalina de la red, se recurrió a

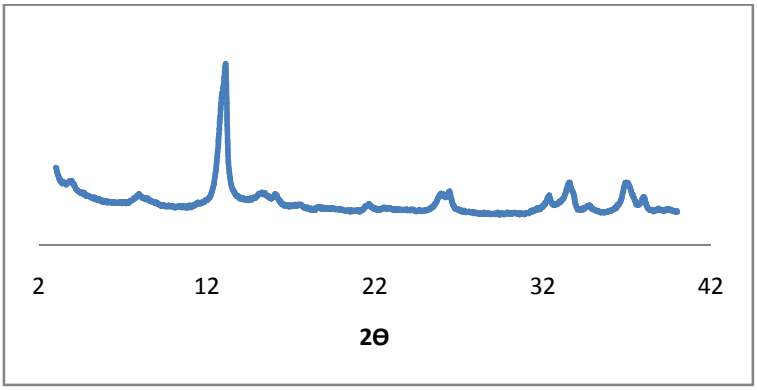
la comparación con el DRXP del MOF-5 para proponer una posible estructura (Figura 5-7), está estructura es basada en el MOF-5 y la única forma de confirmarla es a partir del análisis de un monocristal. Sin embargo es una buena aproximación ya que la mayoría de los MOFs sintetizados a partir de zinc presentan el mismo SBU ($Zn_4O(CO_2)_6$),[85]en el cual 4 átomos de zinc con geometría tetraédrica se encuentra unidos a un átomo de oxigeno central y a 6 carboxilatos que forman una geometría octaédrica.

Figura 5-7: Estructura propuesta para el MOF-Zn.Donde se observa el ligante sintetizado enlazando los diferentes *clusters* de zinc, (representados por los tetraedros azules). Carbono: negro, Oxigeno: rojo Zinc: azul y esfera amarilla: espacio libre al interior del MOF-Zn.



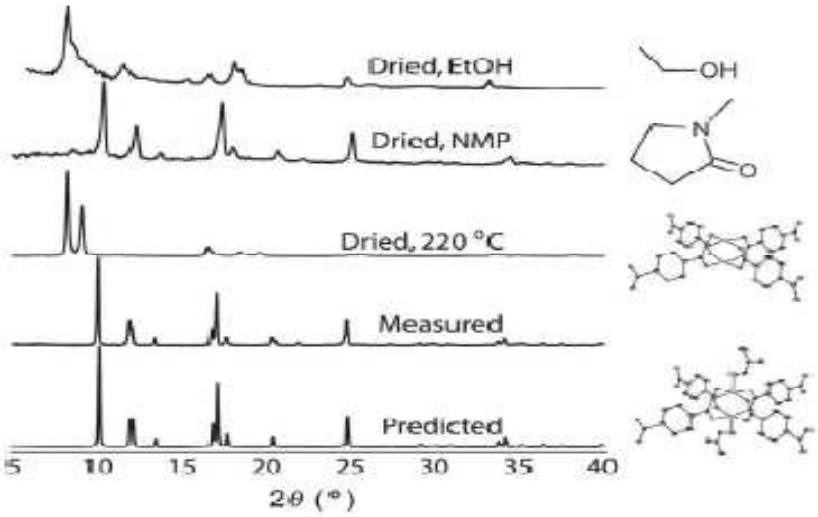
El difractograma obtenido para el MOF-Cu (Figura 5-8) al igual que el MOF-Zn presenta picos, que son indicios de la formación de fases cristalinas durante el ensamble de la red, sin embargo no es fácil encontrar análogos para el MOF-Cu como en el caso del MOF-Zn, debido a que la mayoría de reportes que se encuentran en la literatura se basan en las propiedades del MOF-199.[87, 88] Sin embargo algunos artículos sobre la estructura cristalina del MOF obtenido a partir del ácido tereftálico y el cobre han sido reportados.[89,90]

Figura 5-8: DRXP obtenido para el MOF-Cu.



Sin embargo si se realiza la comparación del DRXP obtenido para el MOF-Cu (Figura 5-4) con el reportado para el MOFde ácido tereftálico y cobre (Figura 5-9) no se encuentra una relación fuerte entre la posición e intensidad de los picos, por lo tanto no es posible proponer una estructura cristalina del MOF-Cu a partir de la comparación de su DRXP con el reportado en la literatura para una red con un ligante similar.

Figura 5-9: DRXP reportado para el MOF obtenido a partir de ácido tereftálico y cobre.Tomado de REF. 56.



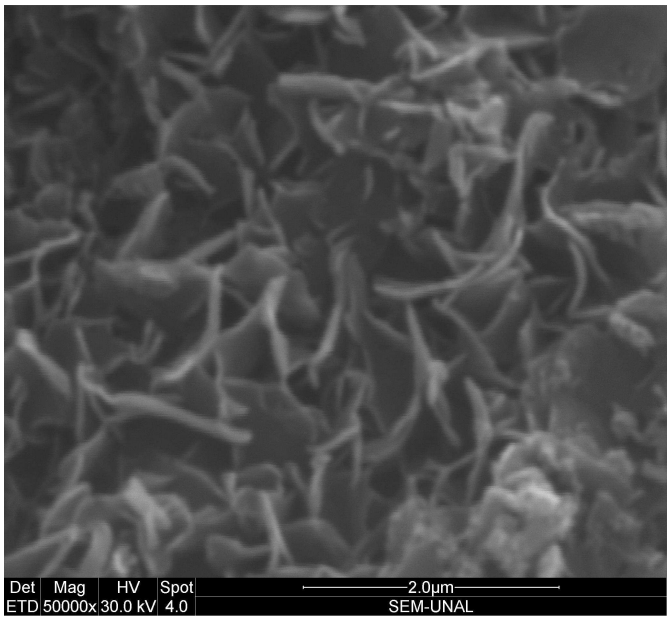
5.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

El último análisis planteado para una caracterización completa de las redes sintetizadas se basa en la toma de micrografíasSEM, en el cual se explora la microestructura y morfología de las redes sintetizadas. Lo que permite entre otros, hacer una comparación entre los diferentes tamaños de partícula que se obtienen dependiendo de la metodología empleada para el ensamble de la red.[27]También es posible evaluar la forma en la cual se adhiere el MOF a diferentes soportes.[91]

En el presente trabajo se tomaron diferentes imágenes de los dos MOFs sintetizados con el objetivo principal deencontrar microestructuras características de cada uno de ellos. En el SEM obtenido para el MOF-Cu (Figura 5-10) se puede observar una estructura muy interesante, en la

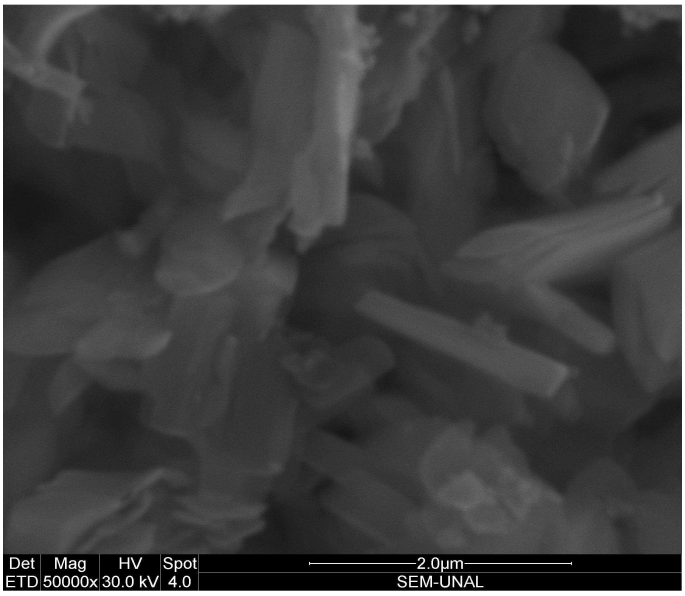
cual prevalecenestructurasalargadas, en forma de hojuelas. Esta forma particular de cristalización presenta unalongitudentre 1-3 µm y un grosor menor a 0.1 µm, sin embargo también se observa la presencia de zonas amorfas dentro de la muestra, que se ven como aglomerados, pero que son una pequeña porción de la muestra total, lo que confirma el análisis por rayos X en polvo, en el cual se obtuvieron picos de cristalinidad.

Figura 5-10: SEM obtenido para una muestra en polvo del MOF-Cu.



El SEM obtenido para el MOF-Zn (Figura 5-11) presenta una estructura diferente a la encontrada para el MOF-Cu, pero que conserva algunas características. En el MOF-Zn se observan partículas cubicas alargadas (alrededor de 2 µm X 0.3 µm) similares a las hojuelas encontradas en el MOF-Cu, pero que tienen un grosor mayor, también se observan otras partículas que tienen una estructura menos rectangular (mas cuadrada) y al igual que en el SEM anterior, algunas regiones amorfas.

Figura 5-11: SEM obtenido para una muestra en polvodel MOF-Zn.



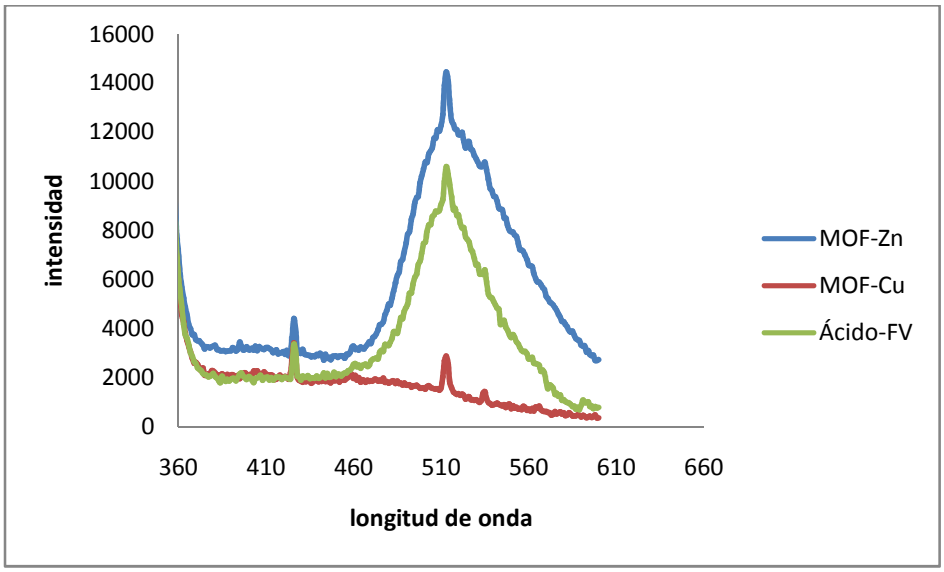
5.5 Análisis optoelectrónico.

Los análisis optoelectrónicos de las redes sintetizadas se basan en la absorción de energía y la posterior emisión de la misma basada en fenómenos radiativos. De conseguirse, se pueden hacer diversos estudios, como por ejemplo el tiempo de vida del fluoróforo, es decir cuánto tiempo tarda la molécula en regresar del estado excitado al estado basal ($S_1 \rightarrow S_0$). Por otro lado se pueden hacer estudios del rendimiento cuántico de la molécula, que en palabras sencillas determina la eficiencia del fluorofo, ya que compara la cantidad de energía absorbida con la cantidad de energía emitida mediante fenómenos radiativos. Para realizar estos estudios es necesario obtener el espectro de absorción y fluorescencia de las moléculas a estudiar, generalmente estos estudios se realizan en solución, sin embargo debido a la imposibilidad de solubilizar redes como los MOFs, es necesario realizar estos estudios en sólido, lo que implica un cambio apreciable en las condiciones experimentales y la instrumentación del equipo (fluorometro). Una vez adoptada la configuración adecuada para medir espectros en sólidos se tomaron los espectros de fluorescencia de los dos MOFs sintetizados y el ácido-FV (Figura 5.12). Lo primero que se puede observar es un corrimiento del máximo de la longitud de onda de emisión del ácido-FV (espectro S28) de 470 nm a 512 nm en el espectro del mismo compuesto en sólido. Este comportamiento se debe a los diferentes ambientes que tiene el fenilenvinileno en solución y en sólido, además se puede decir que el *band gap* en sólido es menor al que presenta el mismo compuesto en solución.

Por otro lado al analizar los espectros de fluorescencia de los MOFs se puede evidenciar un *quenching* de la misma para el MOF-Cu en comparación con la fluorescencia del ácido-FV. Este comportamiento se debe a una transferencia de energía desde el ligante excitado hacia el metal (cobre), perdiendo toda posibilidad de retornar al estado basal por medio de emisión de luz. Este comportamiento se ha observado en otros MOFs que también contienen este metal, en estado

de oxidación II. Por otro lado el MOF-Zn presenta el fenómeno de la fluorescencia y para resaltar tenemos dos hechos; el primero es que el espectro obtenido presenta el mismo máximo de fluorescencia en comparación con el máximo del ácido-FV, este hecho indica que el fluoróforo incluido en la red metalo-orgánica se conserva, es decir que la molécula que está realizando la emisión de luz es el ácido-FV independientemente si está solo o dentro del MOF-Zn. Otro hecho interesante es que la intensidad obtenida para el MOF-Zn es mayor que para el ácido-FV, teniendo en cuenta que la concentración es la misma, ya que no hay disolución de las muestras, el tener una mayor luminiscencia es un indicativo de la disminución de los fenómenos no radiativos del ácido-FV en la red, esto se explica teniendo en cuenta que dentro de la red el ligante pierde gran parte de su movilidad, lo que disminuye la pérdida de energía por cambios conformacionales, o por medio de calor, permitiendo un incremento de la eliminación del exceso de energía por fenómenos radiativos (fluorescencia) y por ende un incremento en la emisión, por otro lado el ácido-FV tiene la posibilidad de retornar a su estado basal por medio de una combinación defenómenos radiativos y no radiativos, lo que explica el porque es menor la intensidad en el espectro.

Figura 5-12. Fluorescencia en sólido de los MOFs y el ligante.



6. Conclusiones y recomendaciones

6.1 Conclusiones

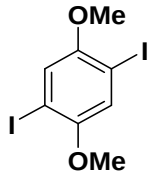
- Se sintetizó el *E,E*-2,5-(dimetoxi)-1,4-bis-[2-(4-carboxifenil) etenil] benceno (ácido-FV) con un rendimiento total de 48.2%.
- Se planteó una nueva ruta sintética para la obtención del fenilenvinileno usando como reacción central el acoplamiento de Heck que produce dobles enlaces en configuración *trans*.
- Se obtuvieron dos novedosos MOFs, a partir del ligante sintetizado con cobre y zinc.
- Las redes sintetizadas presentaron interesantes características como el fenómeno de *breathing*.
- Se determinó el tamaño de poro y el área superficial de las redes colapsadas.
- Se logró por medio de una combinación de técnicas establecer la posible estructura del MOF-Zn.
- Se determinó que la cantidad de disolvente ocluido en ambas redes no supera el 10%.
- Ambas redes presentan una cristalización similar, sin embargo el MOF-Zn se observa como cubos alargados mientras que el MOF-Cu se observan como hojuelas.
- Se obtuvieron los espectros de fluorescencia de los MOFs sintetizados encontrándose un aumento en la misma para el MOF-Zn y un disminución total para el MOF-Cu.

6.2 Recomendaciones

- Para tener una completa caracterización estructural de las redes sintetizadas es indispensable la síntesis de un monocristal de buena calidad, ya que es la única forma que existe para poder establecer con un 100% de seguridad la estructura cristalina de la molécula, como también brindaría información importante como defectos en la red, al ser comparado el DRXP simulado con el obtenido experimentalmente.
- Ya que se espera que los MOFs sintetizados sean de utilidad en procesos de detección, es indispensable tomar los espectros de absorción y emisión en presencia de las sustancias que se quieran detectar para observar posibles cambios que se den debido a la interacción entre el MOF y los sustratos.

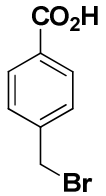
A. Anexo: Información suplementaria sobre la síntesis.

2,5-Diyodo-1,4-dimetoxibenceno



1,4-Dimetoxibenceno (6.22 g, 45.1 mmol), KIO_3 (5.46 g, 25.6 mmol), y I_2 (12.0 g, 47.3 mmol) fueron disueltos en una solución de ácido acético: ácido sulfúrico: agua (200:2.5:7.5 mL respectivamente). Después de un reflujo durante la noche, la mezcla de reacción fue extraída con cloroformo y la fase orgánica fue lavada varias veces con una solución acuosa de tiosulfato de sodio (10%). Una vez evaporado el disolvente, se obtuvo un sólido oscuro, que fue recristalizado en acetona obteniéndose un sólido blanco con rendimiento de 58,0% (10.2 g, 26.2 mmol) con pf 171-174 °C. FT-IR (pastilla KBr,cm^{-1}): (f: fuerte, m: medio, d: débil)2954 (d), 2924 (d), 2893 (d), 2831 (d), 1620 (d), 1481 (f), 1442 (m), 1350 (m), 1273 (m), 1219 (f), 1064 (f), 840 (m), 748 (m), 678 (d).RMN-^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$)δ(ppm): 3.83 (s, 6H), 7.19 (s, 2H).RMN-^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ(ppm):57.2, 85.5, 121.7, 153.4.

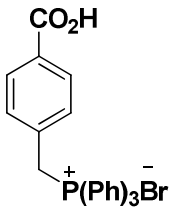
Ácido 4-bromometilbenzoico



Ácido 4-metilbenzoico (1.90 g, 14.0 mmol), NBS (3.56 g, 20.0 mmol) y peróxido de benzoilo (100 mg, 0.41 mmol) fueron disueltos en 100 mL de diclorometano, la mezcla fue irradiada con luz de 320 nm durante 4 horas. Una vez trascurrido este tiempo, se enfrió la mezcla y sefiltró el sólido resultante, que fue lavado con n-hexano (3 X 10 mL). El sólido resultante se suspendió en 50 mL de agua, se realizó una nueva filtración y se recristalizó en acetona, obteniéndose un sólido blanco (2.89 g, 13.5 mmol) con rendimiento de 96.6%, p.f. 222-223 °C. FT-IR (pastilla KBr, cm^{-1}):2962 (m), 2924 (m), 2854(m), 2669 (m), 2553 (m), 1705 (f), 1604 (m),1558 (m), 1512 (d), 1427 (f), 1288 (f), 1226 (m), 1172 (m), 1126 (d), 1018 (d), 918 (m), 864 (m), 763 (m), 702 (m), 601 (m),

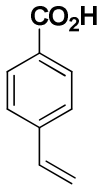
540 (m), 470 (d).RMN-^{1}H (400 MHz, DMSO-d6) δ(ppm): 4.61 (s, 2H), 7.52 (d, 2H, J= 7.2 Hz), 7.89 (d, 2H, J= 6.8), 12.8 (s, 1H).RMN-^{13}C (100 MHz, DMSO-d6) δ (ppm):62.4, 126.2, 129.1, 129.2, 147.8, 167.3.

Bromuro de 4-carboxibencilmetiltrifenilfosfonio



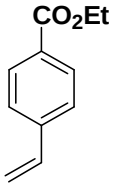
Ácido 4-bromometilbenzoico (3.00 g, 14.0 mmol), trifenilfosfina (7.34 g, 28.0 mmol), fueron disueltos en 100 mL de acetona. La solución fue calentada a reflujo durante la noche. El sólido obtenido fue filtrado y lavado sucesivamente con acetona, obteniéndose un sólido blanco (5.10 g, 10.7 mmol) con rendimiento de 76.6%, p.f. 269-270°.FT-IR (pastilla KBr, cm^{-1}): 3039 (m), 2962 (m), 2924 (m), 2862 (m), 2792 (m), 1705 (f), 1604 (m), 1581 (d), 1481 (d), 1435 (f), 1365 (m), 1203 (m), 1172 (m), 1111 (f), 1018 (d), 935 (d), 871 (m), 786 (m), 717 (m), 686 (m), 617 (m), 532 (m),478 (f). RMN-^{1}H (400 MHz, DMSO-d6)δ(ppm): 5.33 (d, 2H, J= 16.3 Hz), 7.11 (dd, 2H, J_1=2.3, J_2=8.3 Hz), 7.74 (m, 14H), 7.92 (m, 3H).RMN-^{13}C (100 MHz, DMSO-d6) δ (ppm):28.6 (d, J= 46.3 Hz), 118.0 (d, J= 85.8 Hz), 130.0, 130.6 (d, J= 12.5 Hz), 131.1, 131.5 (d, J= 5.3 Hz), 133.7 (d, J= 91.0 Hz), 134.5 (d, J= 10.0 Hz), 135.6, 167.1. RMN-^{31}P (162 MHz, DMSO-d6) δ (ppm): 23.5.

Ácido 4-vinilbenzoico



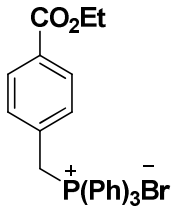
Bromuro de 4-carboxibencilmetiltrifenilfosfonio (4.50 g, 9.45 mmol) fue suspendido en 50 mL de agua, se adicionó 550µL de formaldehído al 37% en agua (formalina). En un vaso de precipitados se disolvió 1.04 g de hidróxido de sodio en agua. Esta solución se adicionó a la suspensión de la sal de fosfonio formándose un color amarillo intenso, después de 2 horas de reacción se filtró el sólido y la solución resultante se acidifica con HCl hasta pH inferior a 4. El sólido resultante se filtró y se recristalizó en etanol industrial, obteniéndose un sólido blanco (1.28 g, 8.65 mmol) con rendimiento del 91.6%, p.f. 140-142°C.FT-IR (pastilla KBr, cm^{-1}): 2978 (m), 2924 (m), 2831 (m), 2669 (m), 2538 (m), 1681 (f), 1558 (m), 1512 (d), 1419 (m), 1288 (f), 1180 (m), 1111 (d), 995 (d), 948 (m), 918 (m), 786 (m), 786 (m), 748 (d), 709 (d), 594 (m), 547(d), 486 (d). RMN-^{1}H (400 MHz, DMSO-d6)δ (ppm): 5.41 (dd, 1H, J1= 10.9 Hz, J2= 0.4 Hz), 5.88 (dd, 1H, J1= 17.6 Hz, J2= 0.4 Hz), 6.76 (dd, 1H, J1= 17.6 Hz, J2= 10.9 Hz), 7.49 (d, 2H, J= 8.3 Hz), 8.07 (d, 2H, J= 8.3 Hz). RMN-^{13}C(100 MHz, DMSO-d6) δ (ppm): 116.9, 126.1, 129.6, 135.7, 141.2, 167.0, 266.8.

4-Vinilbenzoato de etilo (Primera metodología)



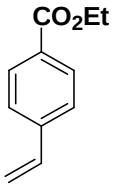
Ácido 4-vinilbenzoico (1.01g, 6.82 mmol), DMAP (82.5 mg, 0.68 mmol) y DCC (1.77 g, 8.58 mmol) fueron disueltos en etanol absoluto (50 mL) y se permitió que reaccionaran durante toda la noche bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción fue filtrada sobre celita y concentrada, el líquido obtenido fue purificado por cromatografía en columna (silica gel) usando n-hexano-acetato de etilo (30:1) como mezcla eluyente. Obteniéndose un líquido incoloro con rendimiento 82.5% (0.98 mg, 5.57 mmol). FT-IR (líquido, cm^{-1}): 2978 (f), 2931 (m),2670 (m), 1712 (f), 1604 (f), 1566 (m), 1458 (m), 1404 (m), 1365 (m), 1311 (f), 1273 (f), 1180 (f), 1103 (f), 1018 (f), 987 (m), 918 (m), 856 (m), 779 (m), 756 (f), 717 (f), 540 (m). RMN-^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$)δ (ppm):1.39 (t, 3H, J= 7.0 Hz), 4.37 (q, 2H, J= 7.1 Hz), 5.37 (d, 1H,J= 10.9 Hz), 5.85 (d, 1H, J=17.6 Hz), 6.74 (dd, 1H, J= 17.6 Hz,10.9 Hz),7.45 (d, 2H, J= 8.3 Hz),8.00 (d, 2H,J= 8.3 Hz). RMN-^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 14.4, 61.0, 116.5, 126.1, 129.6, 129.9, 136.1, 141.8, 166.5.

Bromuro de 4-(etilbenzoato)trifenilfosfonio



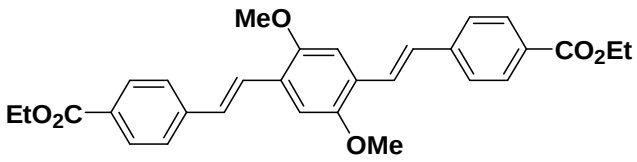
Trifenilfosfina (4.56 g, 17.4 mmol) fue adicionado a una solución de 4-(bromometil)benzoato de etilo (2.01 g, 8.70 mmol) en 60 mL de acetonitrilo anhidro a temperatura ambiente por 40 h. La mezcla de reacción fue concentrada y el residuo purificado en un soxhlet con dietil éter por 7 horas, obteniéndose un sólido blanco con un rendimiento de 85.3% (3.74 g, 7.42 mmol) con un pf de 237-239°C. FT-IR (pastilla KBr,cm^{-1}): 3410 (d), 3356 (d), 3039 (d), 2970 (d), 2870 (d), 2831 (d), 2762 (d), 1712 (f), 1589 (d), 1473 (d), 1435 (m),1365 (d), 1273 (f), 1189 (m), 1103 (f), 1018 (m), 995 (m), 918 (d), 871 (m), 786 (m), 756 (m), 717 (m), 532 (m), 509 (m). RMN-^{1}H (400 MHz, DMSO-d6) δ (ppm): 1.29 (t, 3H,J= 7.1 Hz), 4.28 (q, 2H, *J*= 7.1 Hz), 5.34 (d, 2H,J= 16.3 Hz), 7.14 (dd, 2H, J= 8.4 Hz, J= 2.3 Hz), 7.81-7.68 (m, 14H), 7.92 (m, 3H).RMN-^{13}C (100 MHz, DMSO-d6) δ (ppm): 14.6, 27.8 (d, J= 46.8 Hz), 60.9, 117.5 (d,J= 85.8 Hz), 129.3 (d,J= 2.9 Hz), 129.7, 130.1 (d,J= 12.5 Hz), 131.1 (d,J= 5.4 Hz), 133.5 (d,J= 8.6 Hz), 133.9 (d,J= 9.8Hz), 135.2, 165.1. RMN-^{31}P (162 MHz, DMSO-d6) δ (ppm): 23.9.

4-Vinilbenzoato de etilo (Segunda metodología)



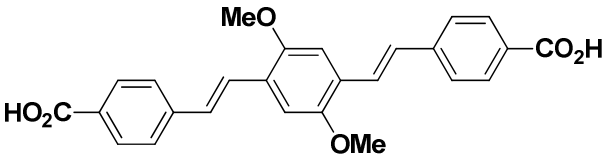
Bromuro de 4-(etilbenzoato)trifenilfosfonio(3.46 g, 6.87 mmol) y PFA (279.5 mg, 9.32mmol) fueron disueltos en 20 mL de etanol absoluto y calentado a reflujo por 10 minutos. En un vaso de precipitados se preparó una solución de etóxido de sodio colocando sodio (241.9 mg, 10.5mmol) en 5 mL de etanol absoluto, esta solución fue vertida en la mezcla en reflujo. Después de 2 horas de reacción, la mezcla fue filtrada y concentrada, el líquido obtenido fue purificado por cromatografía en columna (silica gel) usando n-hexano- acetato de etilo (30:1) como mezcla eluyente. Obteniéndose un líquido incoloro con rendimiento 57.9% (700.5 mg, 3.98mmol). FT-IR (líquido, cm^{-1}): 2978 (f), 2931 (m), 2670 (m), 1712 (f), 1604 (f), 1566 (m), 1458 (m), 1404 (m), 1365 (m), 1311 (f), 1273 (f), 1180 (f), 1103 (f), 1018 (f), 987 (m), 918 (m), 856 (m), 779 (m), 756 (f), 717 (f), 540 (m). RMN-^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$)δ (ppm):1.39 (t, 3H, J= 7.0 Hz), 4.37 (q, 2H, J= 7.1 Hz), 5.37 (d, 1H,J= 10.9 Hz), 5.85 (d, 1H, J=17.6 Hz), 6.74 (dd, 1H, J= 17.6 Hz,10.9 Hz),7.45 (d, 2H, J= 8.3 Hz),8.00 (d, 2H,J= 8.3 Hz).RMN-^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 14.4, 61.0, 116.5, 126.1, 129.6, 129.9, 136.1, 141.8, 166.5.

(*E,E*)-2,5-dimetoxi-1,4-bis[2-(4-etilcarboxiestiril)] benceno



En un tubo Schlenk se colocó 2,5-Diyodo-1,4-dimetoxibenceno (686.4mg, 1.76mmol), 4-vinilbenzoato de etilo (626.5mg, 3.56mmol); adicionalmente se colocó carbonato de potasio (503.8 mg, 3.65 mmol), $Pd(dba)_2$ (25.1 mg, 0,027 mmol) y trifenilfosfito (130.2 mg; 0,420 mmol) como sistema catalítico , después 50 mL de DMF seco fue puesto dentro del tubo. Una vez sellado el Schlenk, se realizaron tres ciclos consecutivos de vacío/N_2 a la mezcla de reacción, y bajo presión positive de N_2 la reacción fue calentada a 100°C por 48 horas. Una vez terminada la mezcla de reacción fue filtrada en celita y se vertió sobre 100 mL de agua y se acidificó con HCl 5%. Obteniéndose un sólido amarillo, que fue filtrado y lavado 3 veces con 20 mL de agua. El producto puro fue obtenido víarecristalización en tolueno, con un rendimiento de 92.0 % (785.6mg, 1.62mmol) con p.f. de 194-196 °C. FT-IR (pastilla KBr,cm^{-1}):2978 (d), 2924 (d), 2854 (d), 1697 (f), 1604 (m), 1496 (m), 1458 (d), 1411 (m), 1365 (d), 1280 (f), 1211 (m), 1188 (m), 1126 (m), 1103 (m), 1041 (d), 979 (d), 864 (d), 763 (m), 702 (d), 462 (d). RMN-^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 1.41 (t, 6H, J= 7.1 Hz), 3.95 (s, 6H), 4.39 (q, 4H, J= 7.1 Hz), 7.15 (s, 2H), 7.17 (d, 2H, J= 16.4 Hz), 7.59 (m, 6H), 8.03 (d, 4H, J = 8.2 Hz). RMN-^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 14.5, 56.4, 61.1, 109.2, 125.6, 126.5, 126.6, 128.2, 129.2, 130.1 142.2, 151.6, 166.6. MS *m/z* (rel. int.): 487.1 $(M+H)^+$. UV-VIS ($CHCl_3$): λ_{max} 325 nm. Fluorescencia ($CHCl_3$, $\lambda_{excitación}$= 325 nm): λ_{max} 471 nm.

(*E,E*)-2,5-dimetoxi-1,4-di(4-carboxiestiril)] benceno

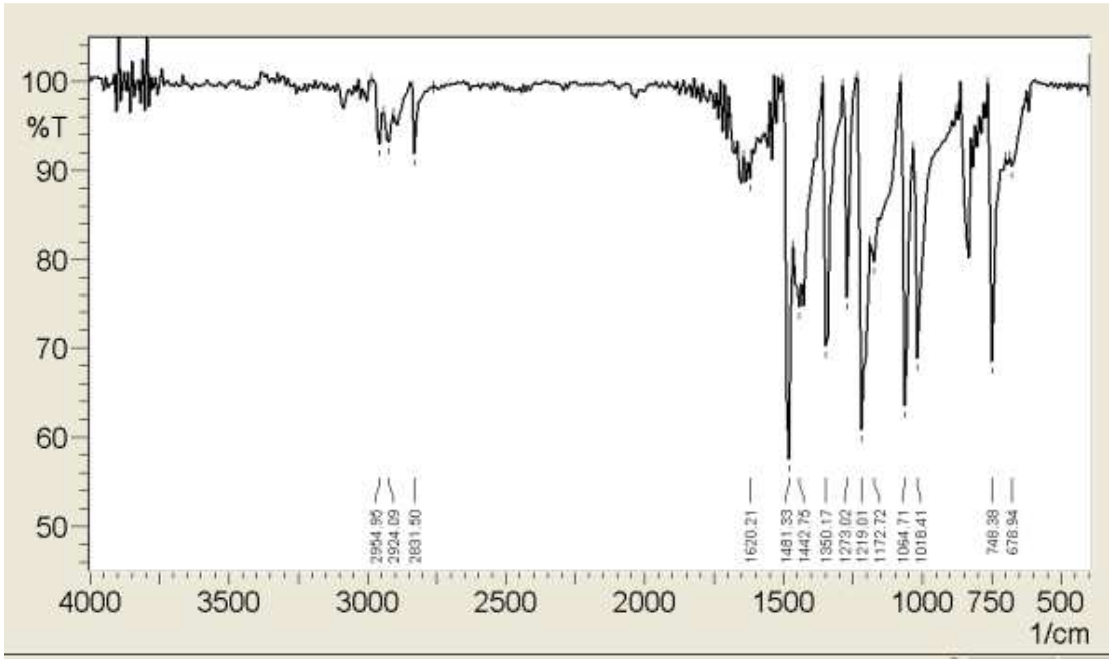


(*E,E*)-2,5-dimetoxi-1,4-bis[2-(4-etilcarboxiestiril)] benceno (700 mg, 1.44 mmol) y KOH (810 mg, 14.5 mmol) fueron disueltos en una mezcla THF: H_2O: CH_3OH (12:6:12 mL respectivamente), la solución fue calentada a reflujo por 3 horas. Transcurrido este tiempo fue enfriada y se acidifico con HCl 5% hasta un pH inferior a 4. El sólido obtenido fue filtrado y se recristalizo en CH_3CN, obteniéndose un sólido amarillo con un rendimiento de 93.7% (580.3 mg, 1.35 mmol), p.f. 231-233 °C.FT-IR (pastilla KBr, cm^{-1}): 3039 (m), 2962 (m), 2862 (m), 2792 (m), 1705 (f), 1604 (m), 1581 (d), 1481 (d), 1435 (f), 1365 (m), 1319 (d), 1203 (f),1172 (f), 1111 (f), 1018 (m), 995 (d), 871 (m), 840 (m), 786 (m), 717 (f), 686 (f), 617 (m), 532 (m), 478 (f). RMN-^{1}H (400 MHz, DMSO-D6) 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), 7.69 (d, 4H, J= 8.2 Hz), 7.95 (d, 4H, J= 8.2 Hz). RMN-^{13}C (100 MHz, DMSO-D6)δ(ppm): 56.3, 109.6, 125.0, 125.9, 126.4, 128.3, 129.4, 129.9, 141.8, 151.3, 167.1 ppm.MS *m/z* (rel. int.): 431.1 $(M+H)^+$.UV-VIS ($CHCl_3$): λ_{max} 332 nm. Fluorescencia ($CHCl_3$, $\lambda_{excitación}$= 325 nm): λ_{max}474 nm.

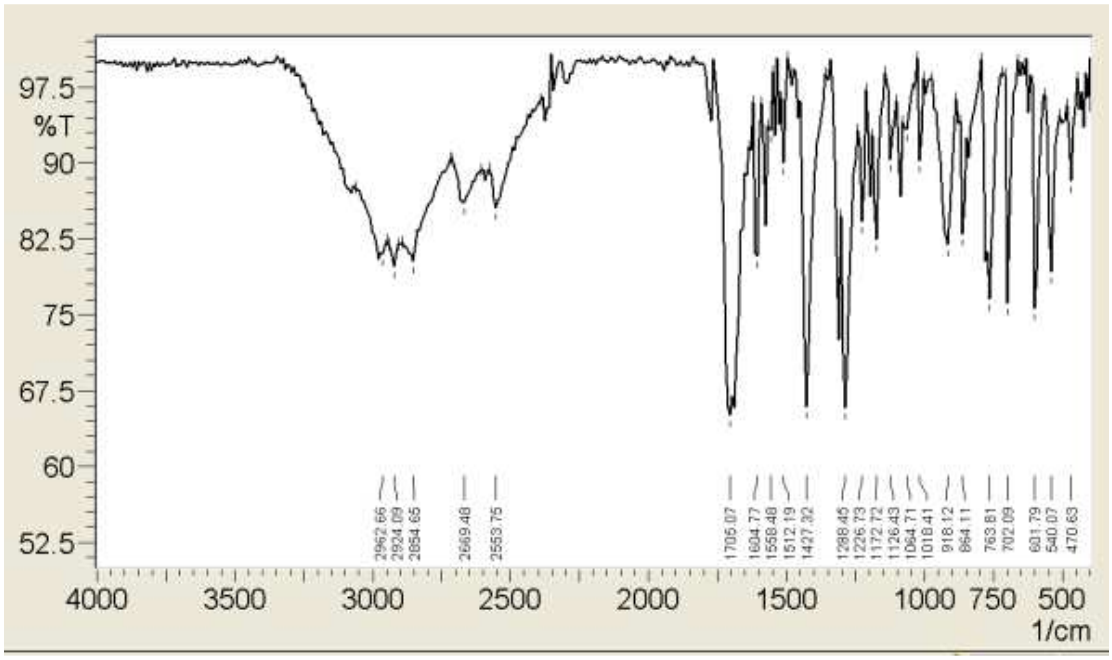
B. Anexo:Espectros y diagramas de las moléculas sintetizadas.

Espectros IR de las moléculas sintetizadas

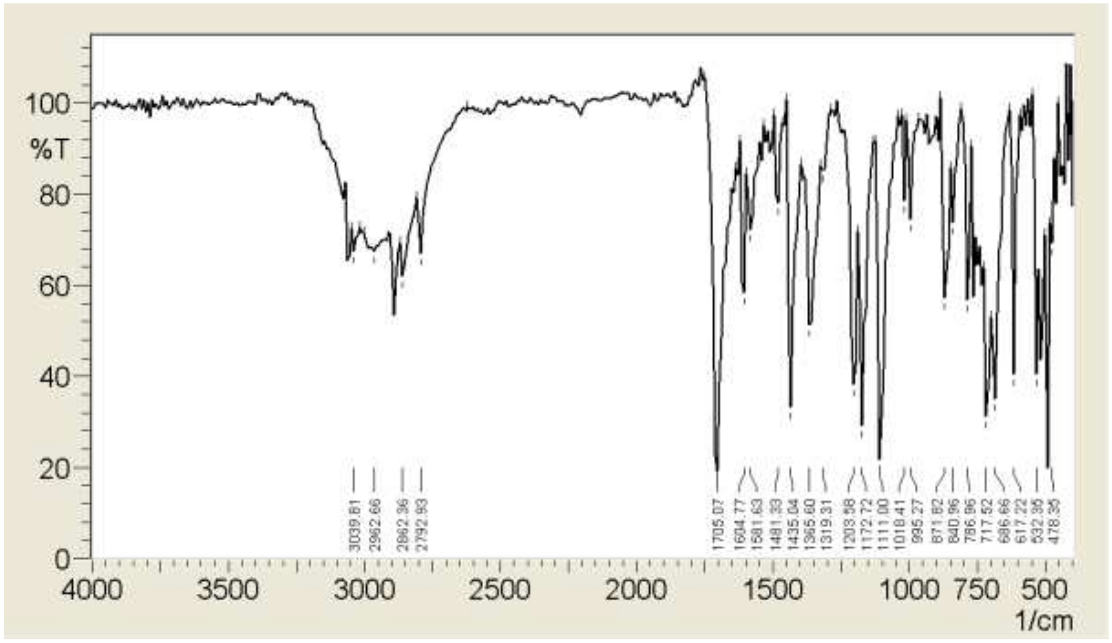
Espectro S1: FT-IRpara el 2,5-diyodo-1,4-dimetoxibenceno.



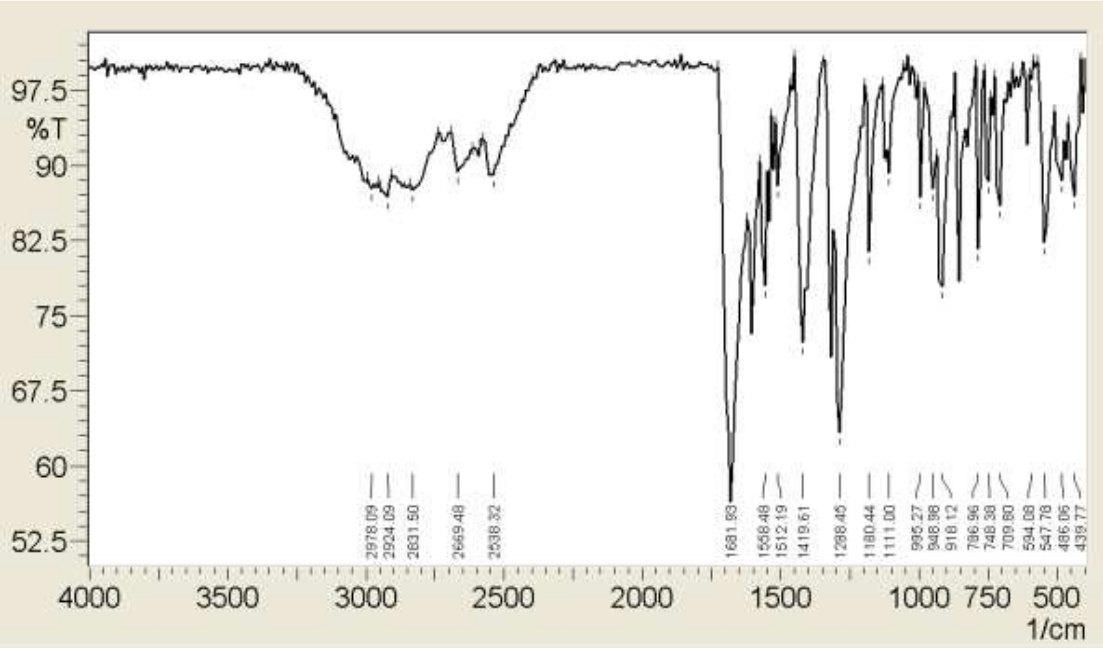
Espectro S2: FT-IRpara el ácido 4-bromometilbenzoico



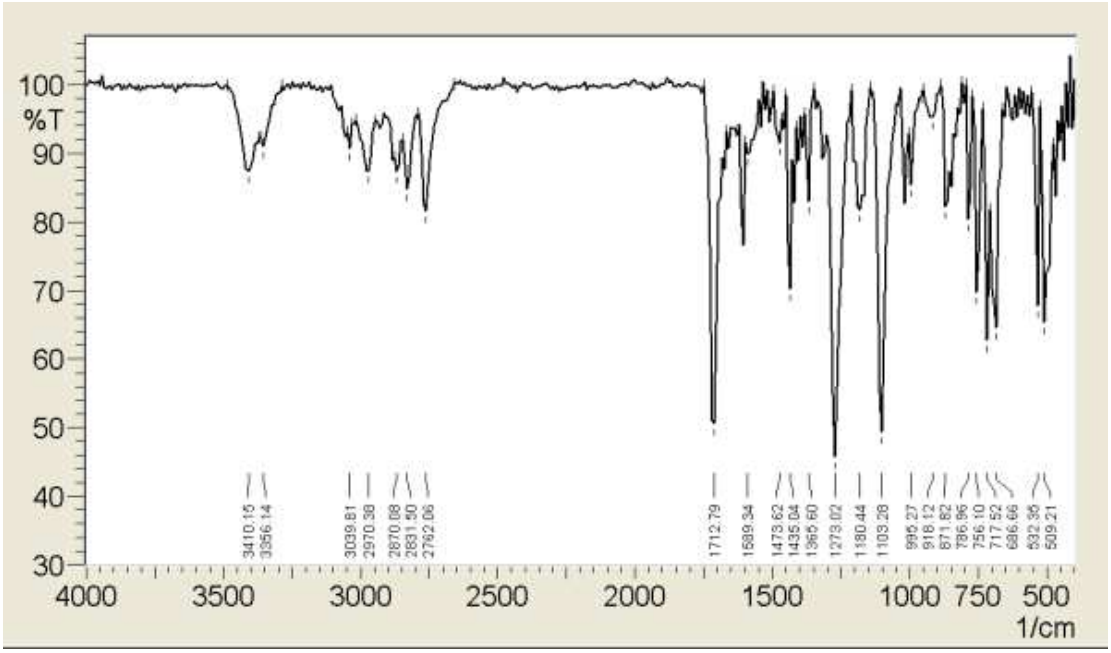
Espectro S3: FT-IR para el bromuro de 4-carboxibencilmetiltrifenilfosfonio



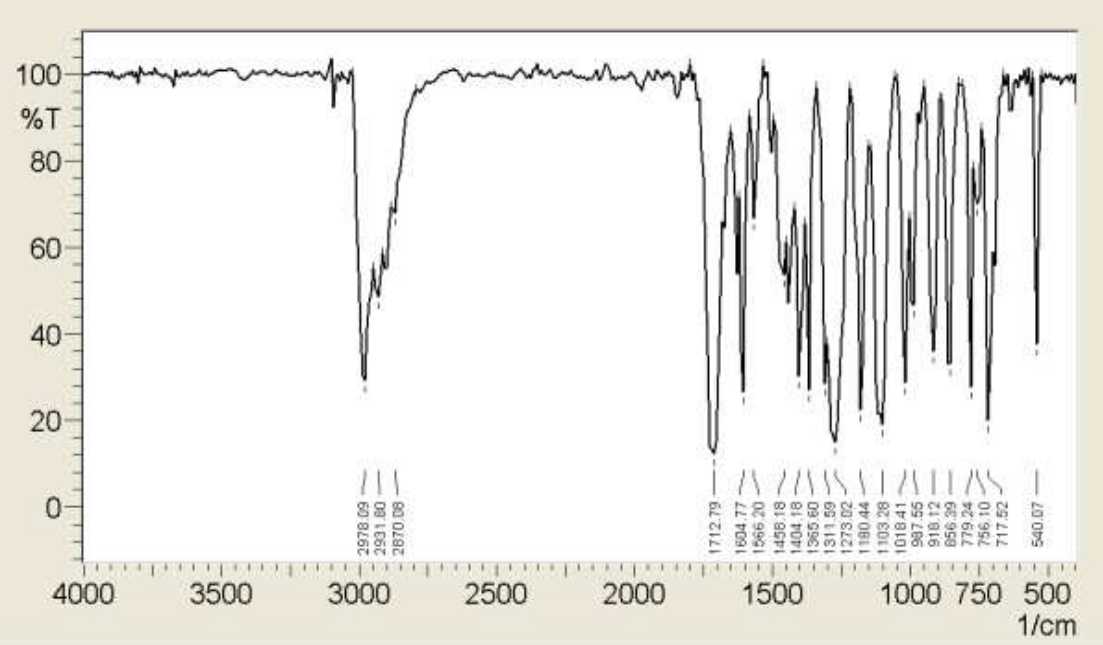
Espectro S4: FT-IRpara elácido 4-vinilbenzoico



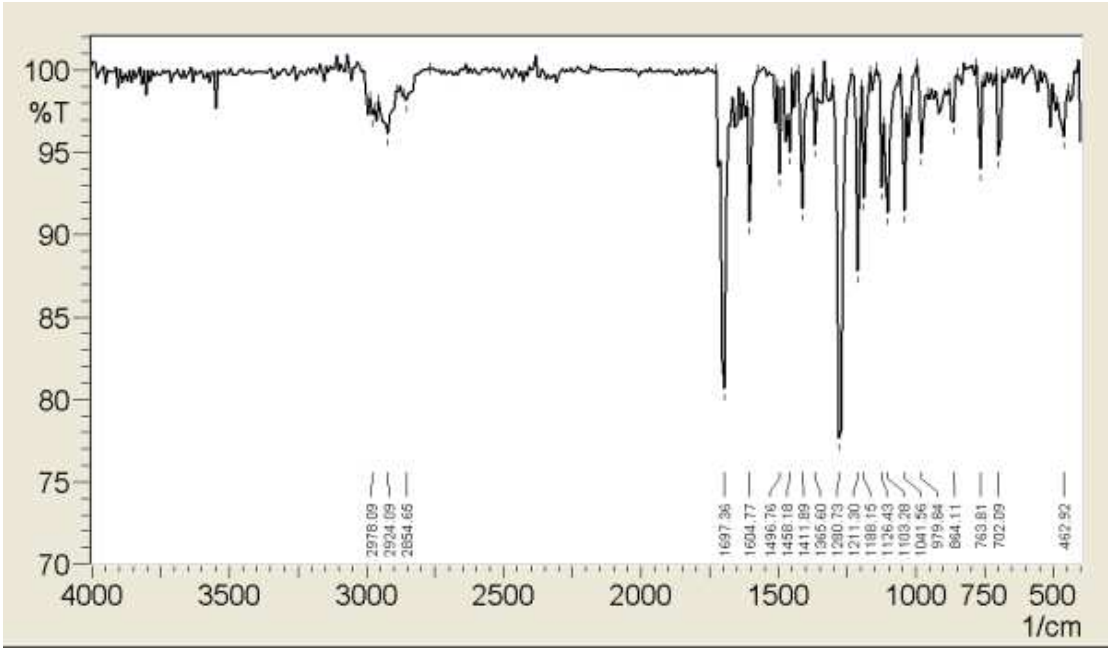
Espectro S5: FT-IRpara elbromuro de 4-(etilbenzoato)trifenilfosfonio.



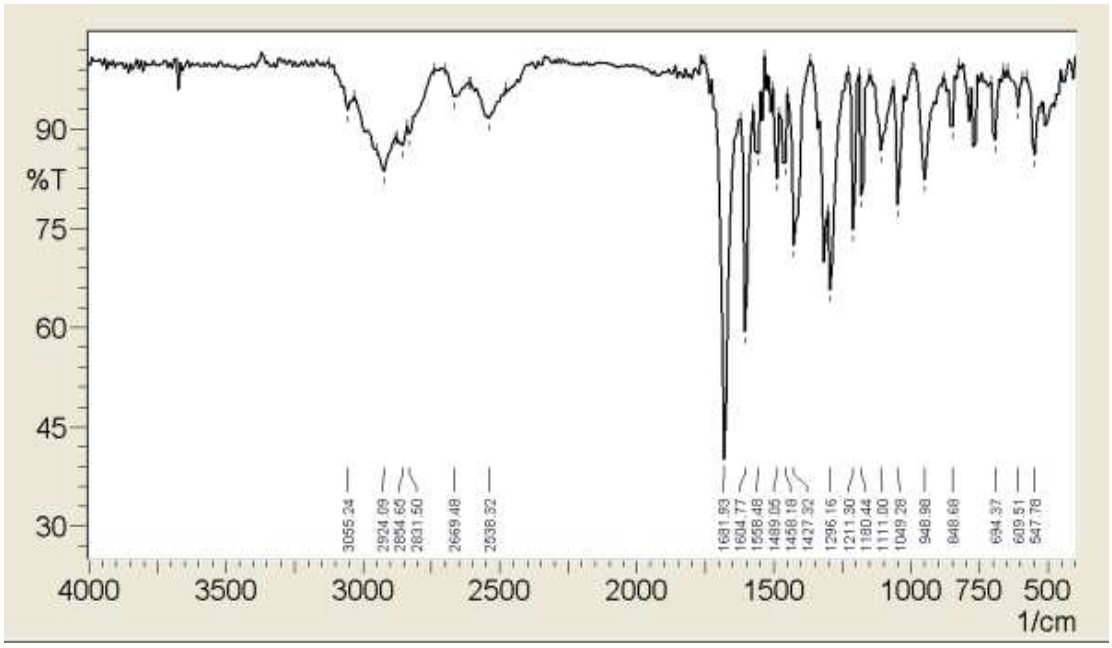
Espectro S6: FT-IRpara el 4-vinilbenzoato de etilo



Espectro S7: FT-IRpara el(*E,E*)-2,5-dimetoxi-1,4-bis[2-(4-etilcarboxiestiril)] benceno.

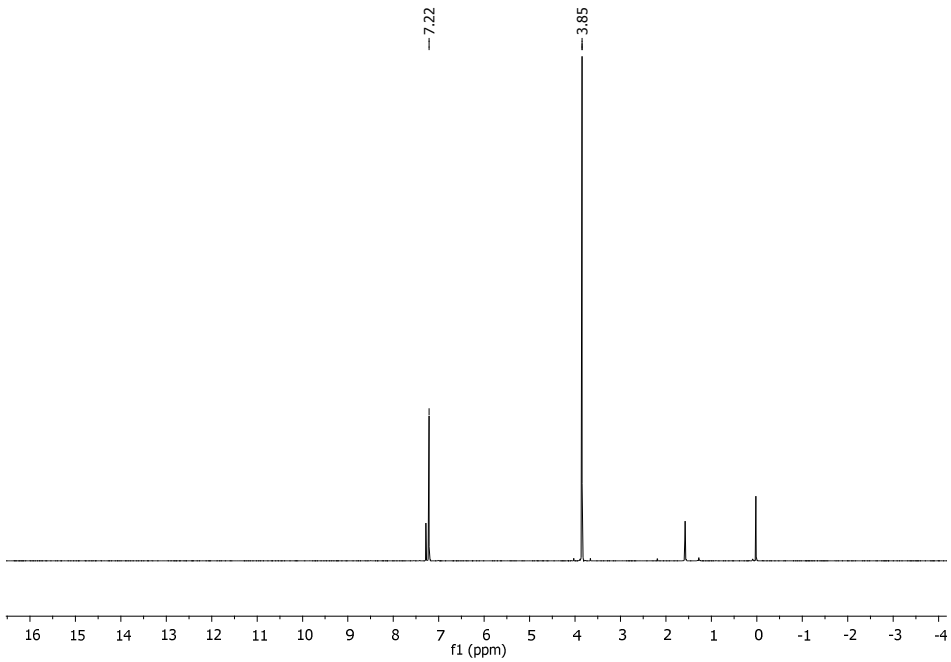


Espectro S8: FT-IRpara el(*E,E*)-2,5-dimetoxi-1,4-di(4-carboxiestiril)] benceno.

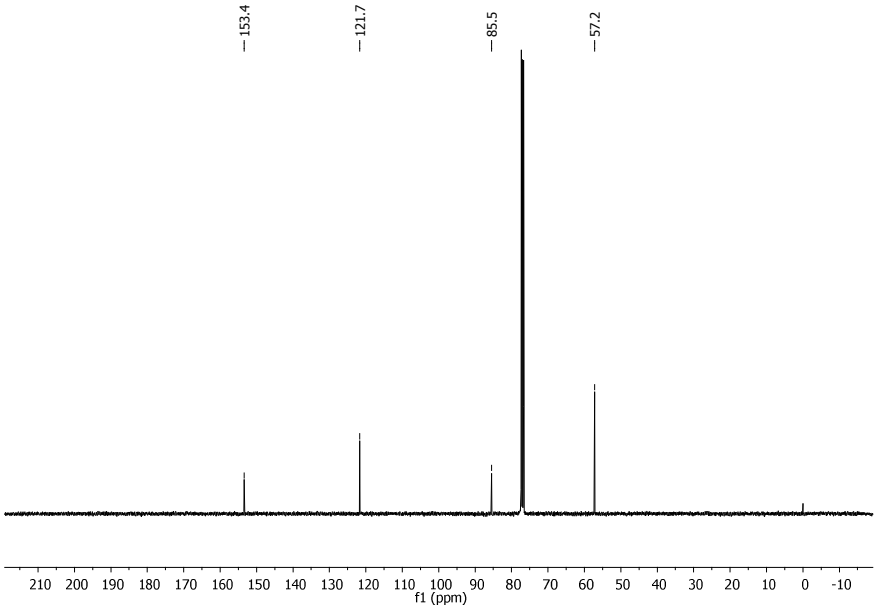


Espectros RMN de las moléculas sintetizadas.

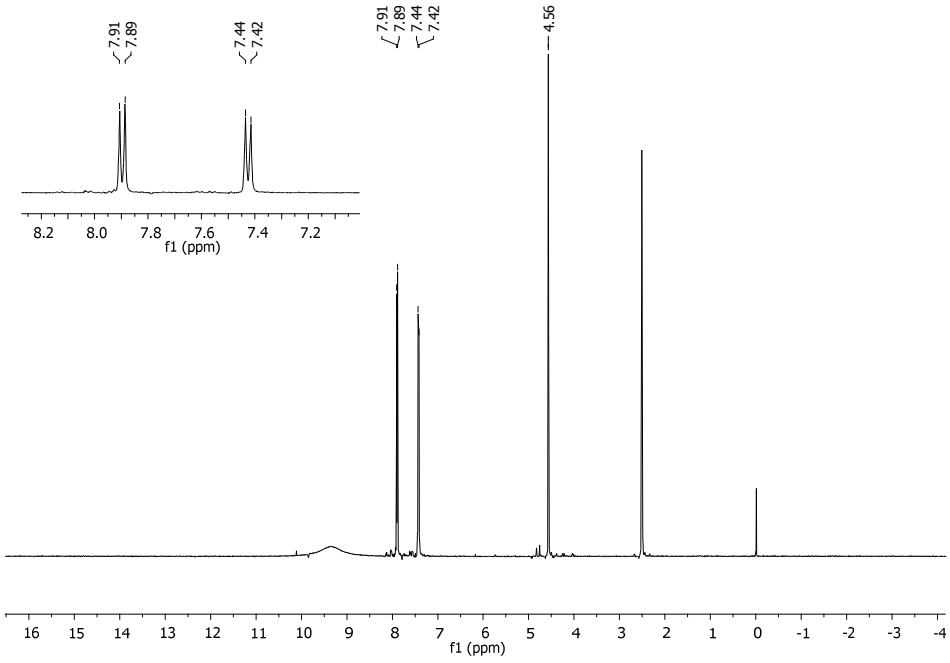
Espectro S9: RMN-^{1}Hpara el 2,5-diyodo-1,4-dimetoxibenceno



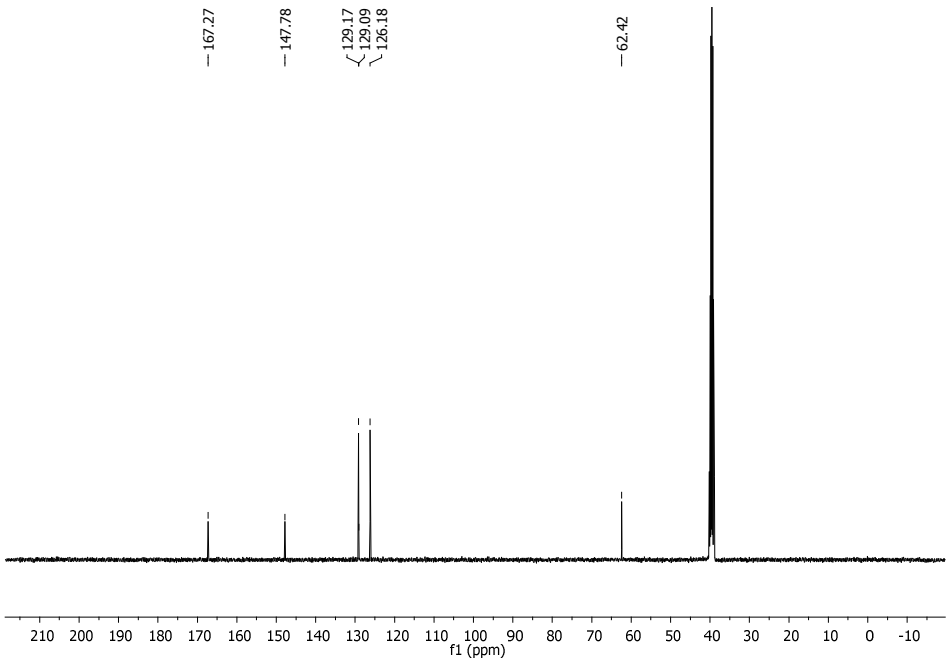
Espectro S10: RMN-^{13}Cpara el 2,5-diyodo-1,4-dimetoxibenceno



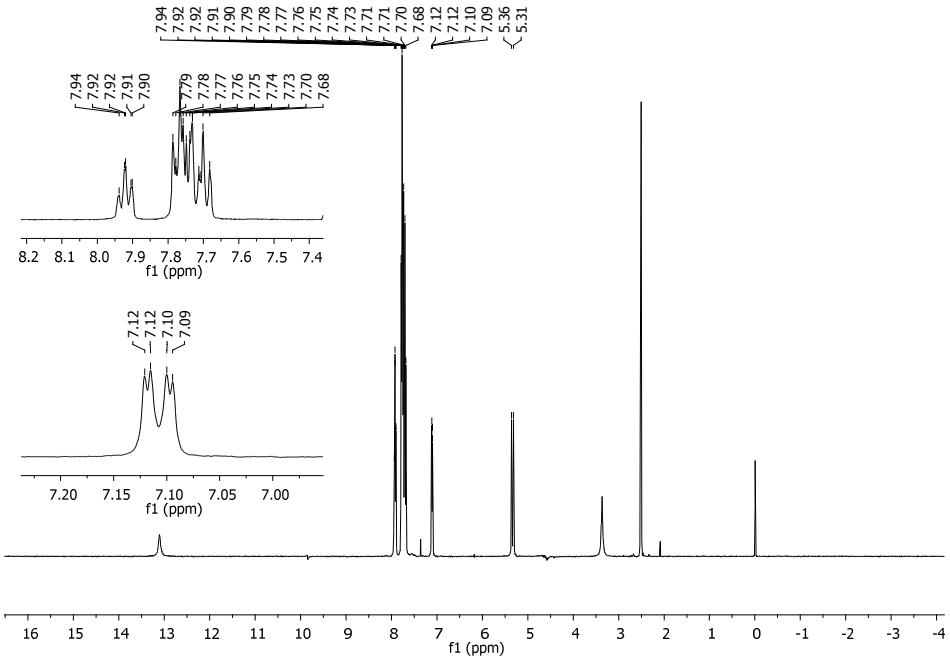
Espectro S11: RMN-^{1}Hpara el ácido 4-bromometilbenzoico



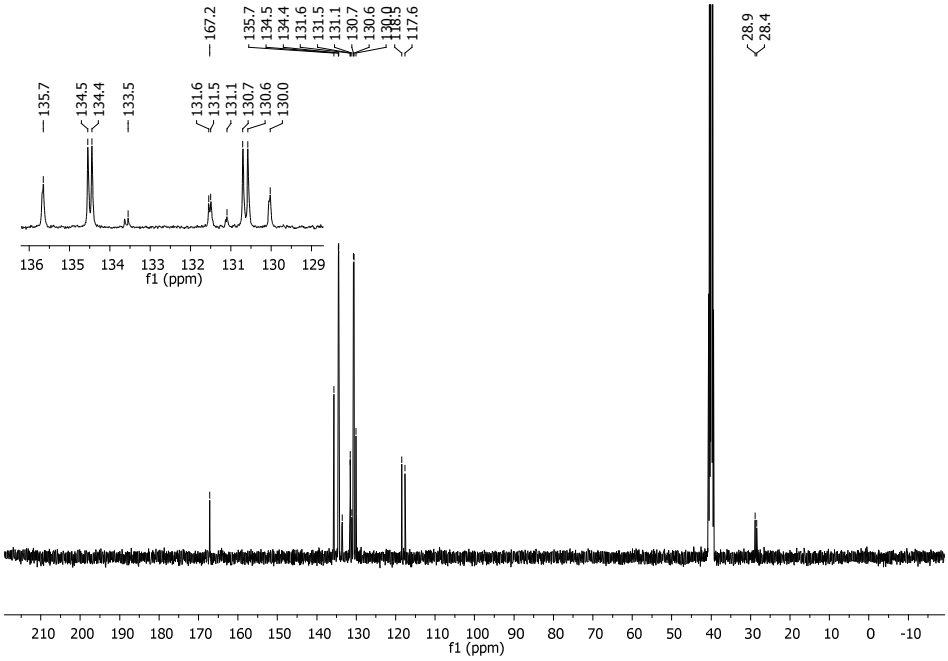
Espectro S12: RMN-^{13}Cpara el ácido 4-bromometilbenzoico



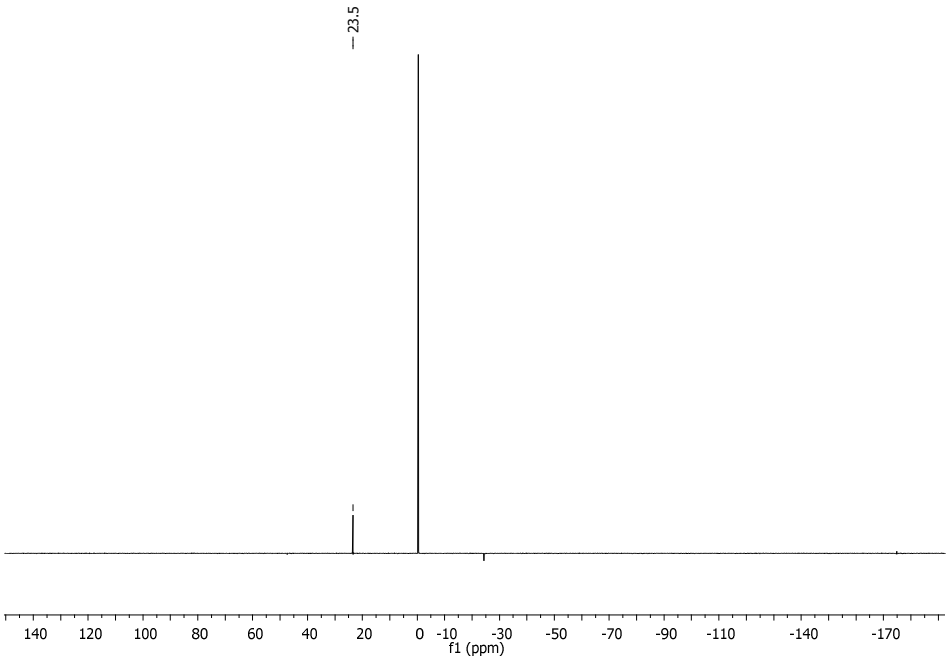
Espectro S13: RMN-^{1}H para elbromuro de 4-carboxibencilmetiltrifenilfosfonio



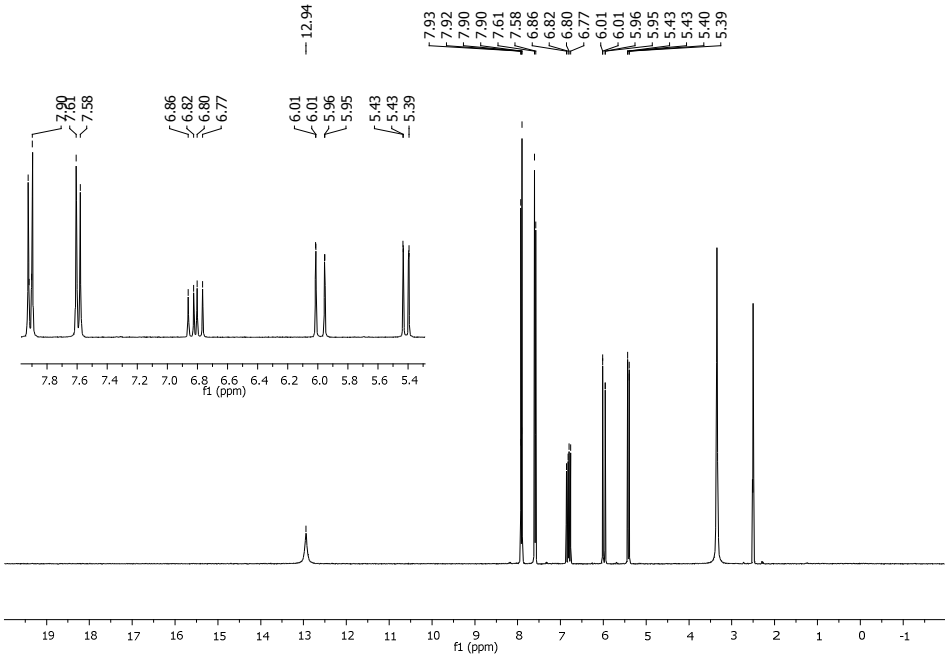
Espectro S14: RMN-^{13}Cpara el bromuro de 4-carboxibencilmetiltrifenilfosfonio



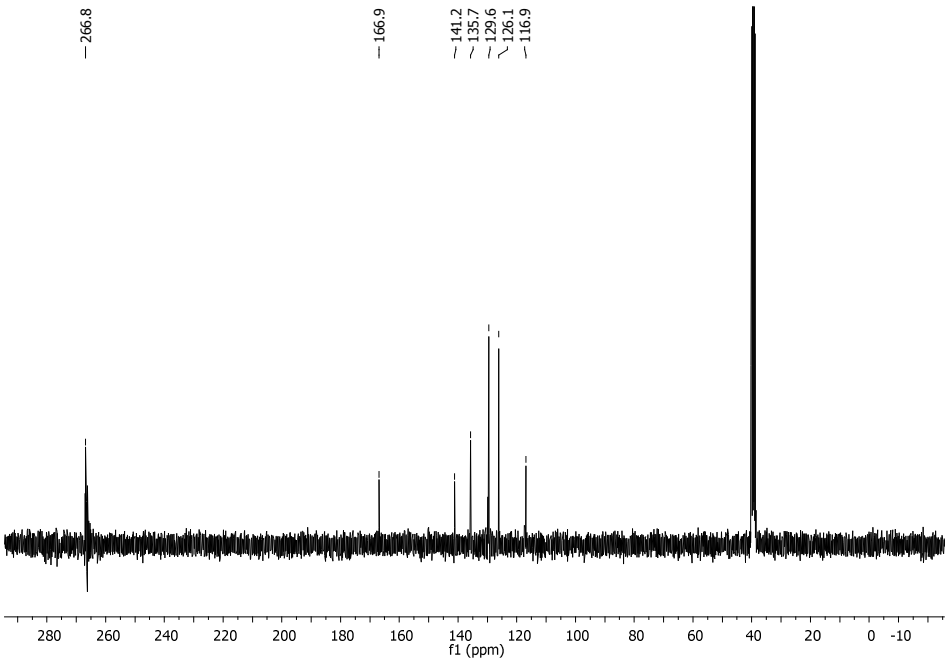
Espectro S15: RMN-^{31}P para elbromuro de 4-carboxibencilmetiltrifenilfosfonio



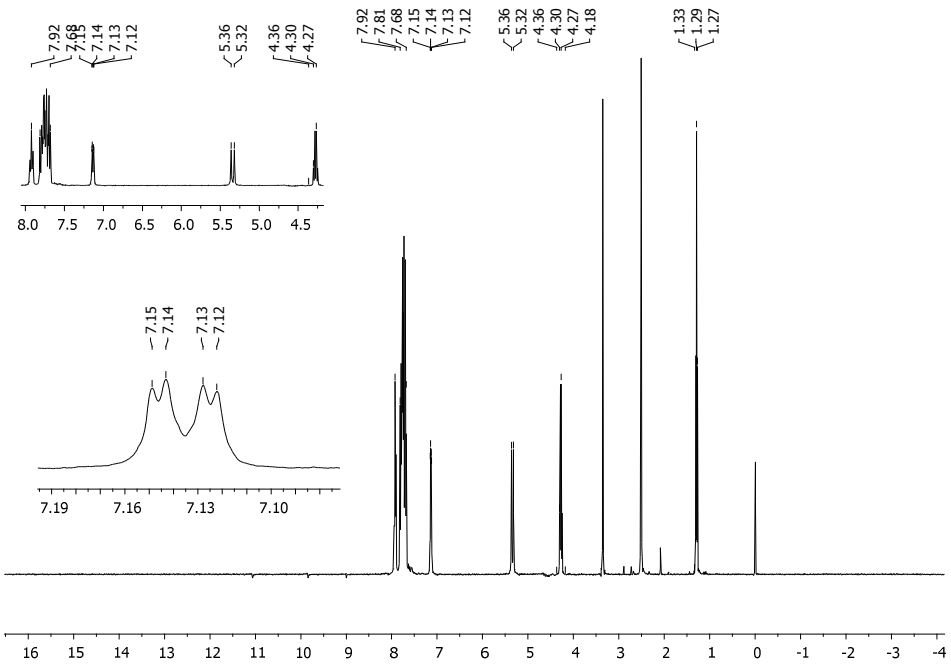
Espectro S16: RMN-^{1}H para elácido 4-vinilbenzoico.



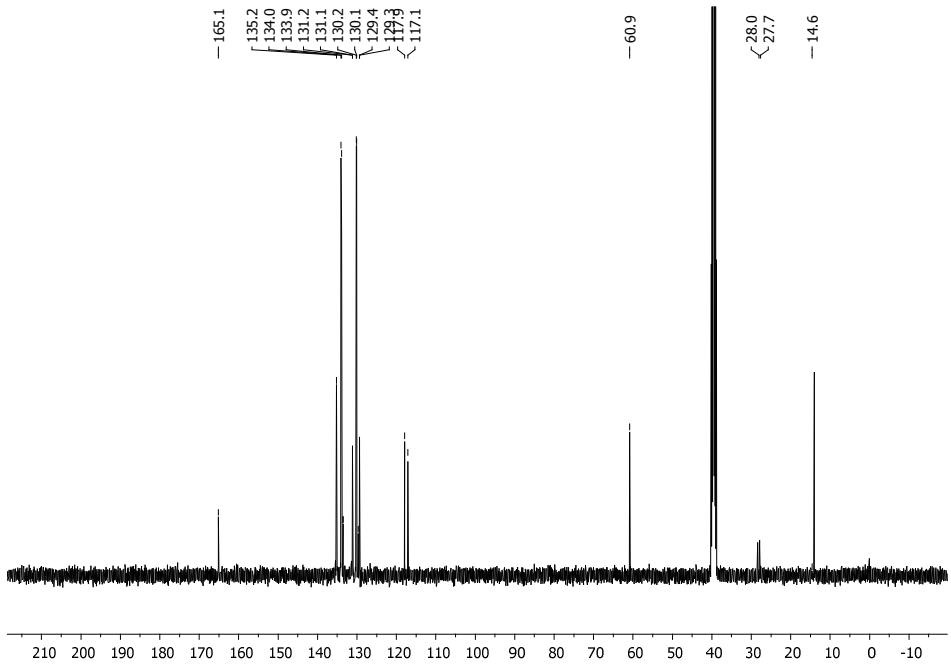
Espectro S17:RMN-^{13}Cpara el ácido 4-vinilbenzoico.



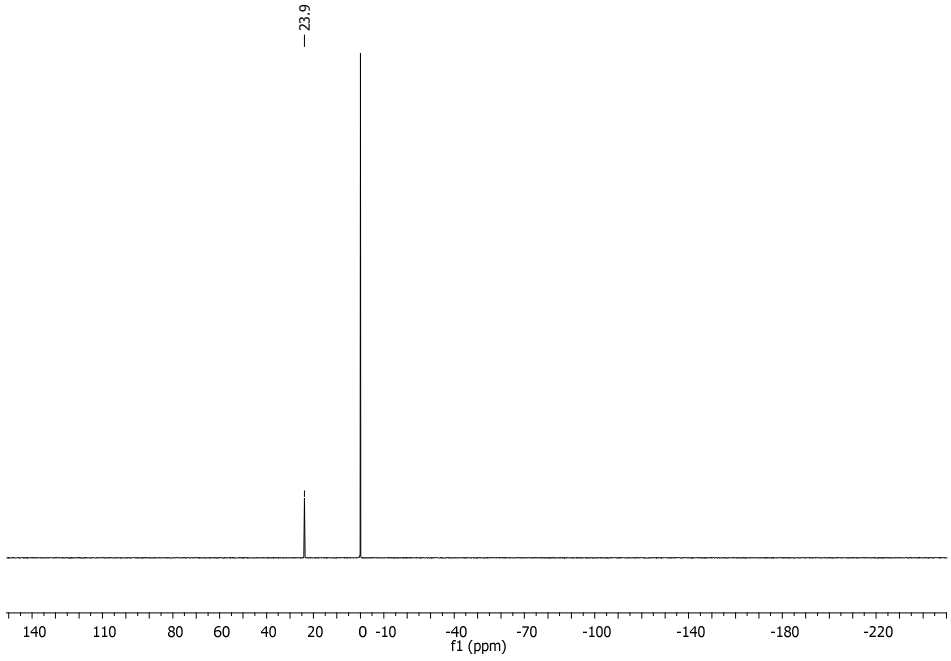
Espectro S18: RMN-^{1}Hpara el bromuro de 4-(etilbenzoato)trifenilfosfonio.



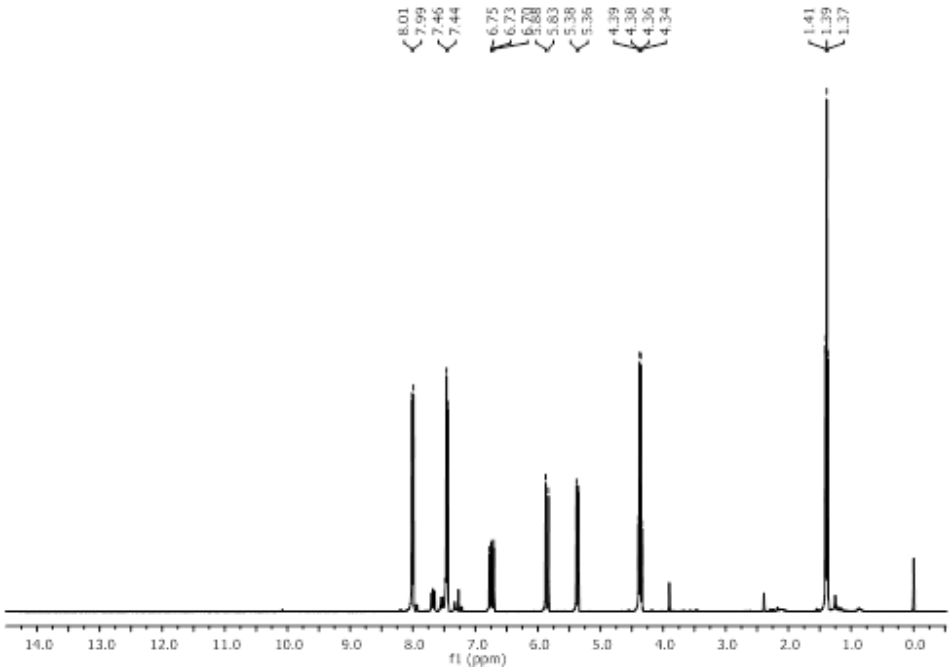
Espectro S19: RMN-^{13}C para elbromuro de 4-(etilbenzoato)trifenilfosfonio.



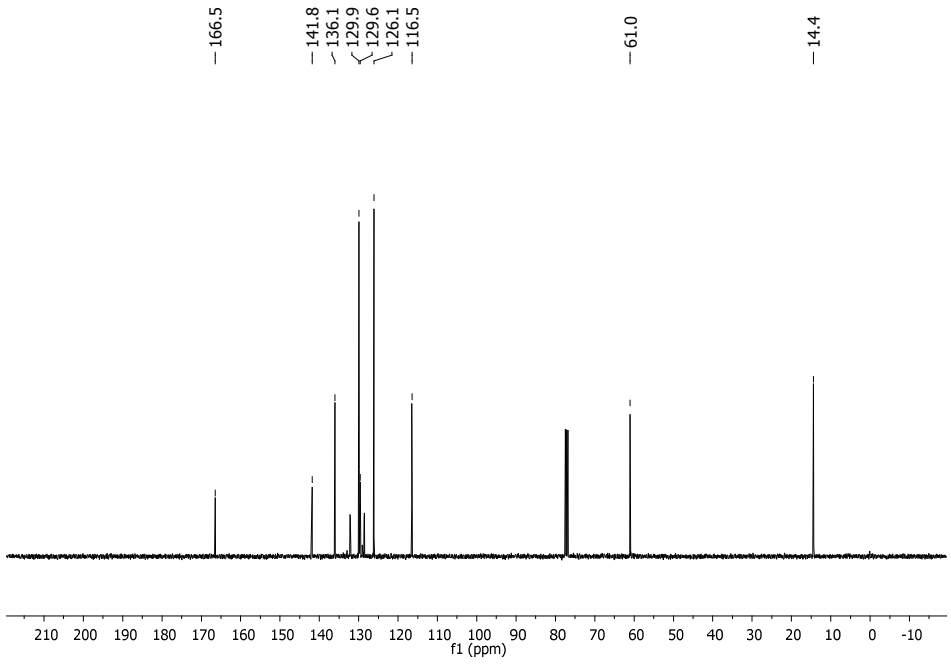
Espectro S20: RMN-^{31}P para elbromuro de 4-(etilbenzoato)trifenilfosfonio.



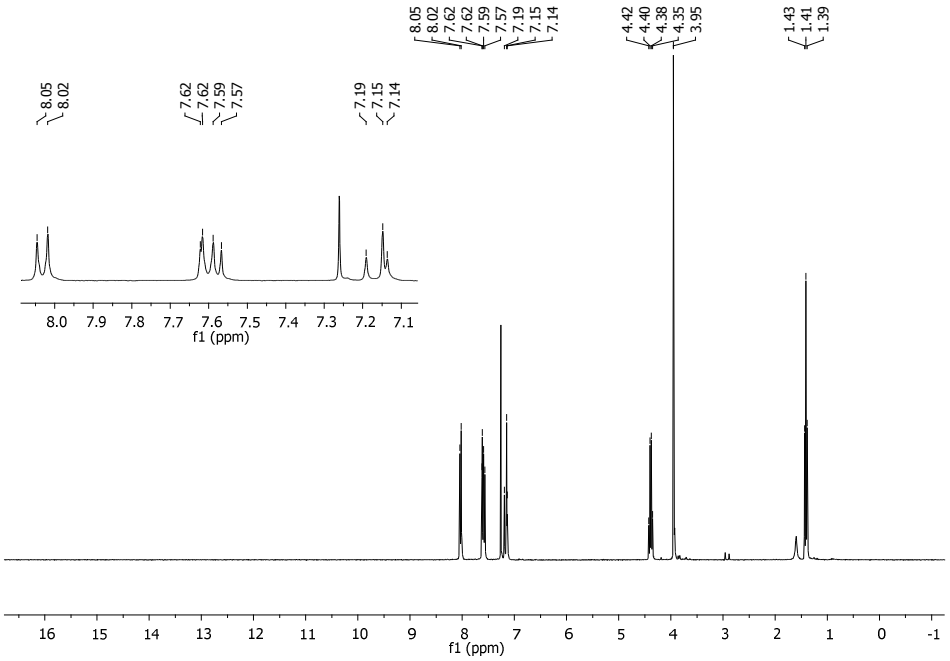
Espectro S21: RMN-^{1}H para el 4-vinilbenzoato de etilo.



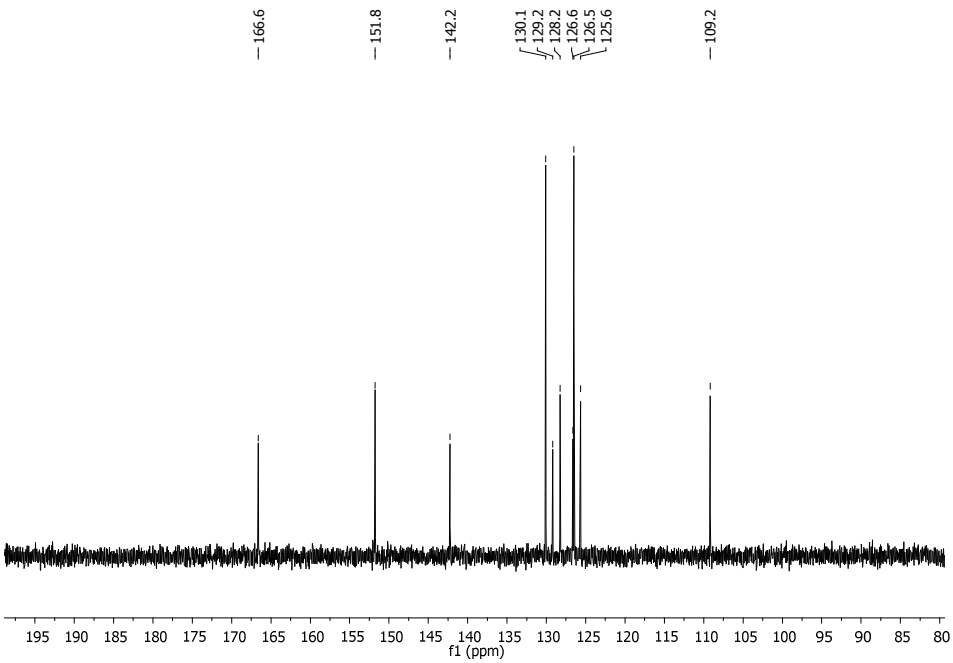
Espectro S22: RMN-^{13}C para el4-vinilbenzoato de etilo.



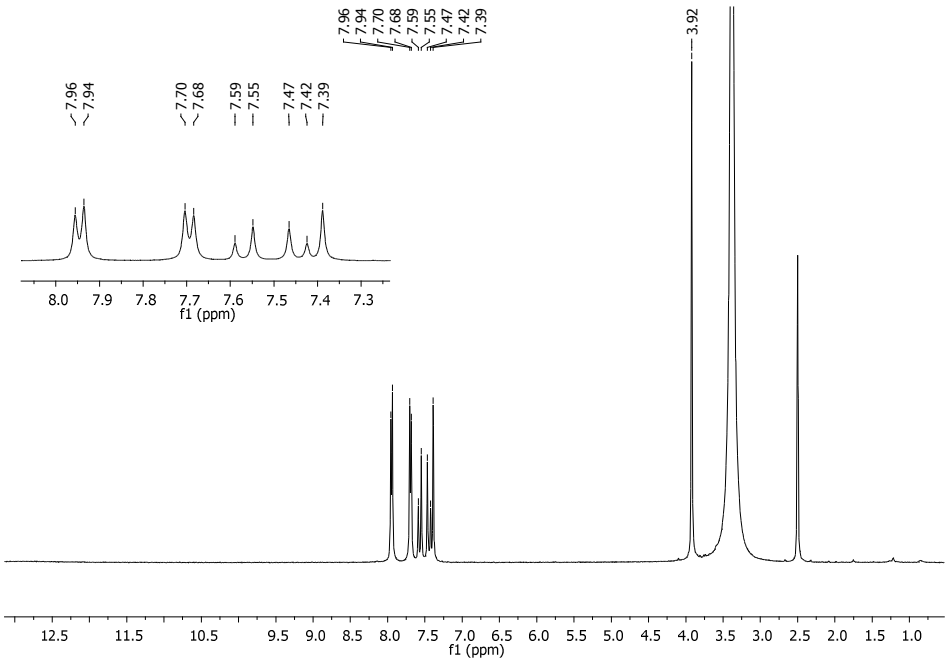
Espectro S23: RMN-^{1}H para el(*E,E*)-2,5-dimetoxi-1,4-bis[2-(4-etilcarboxiestiril)] benceno



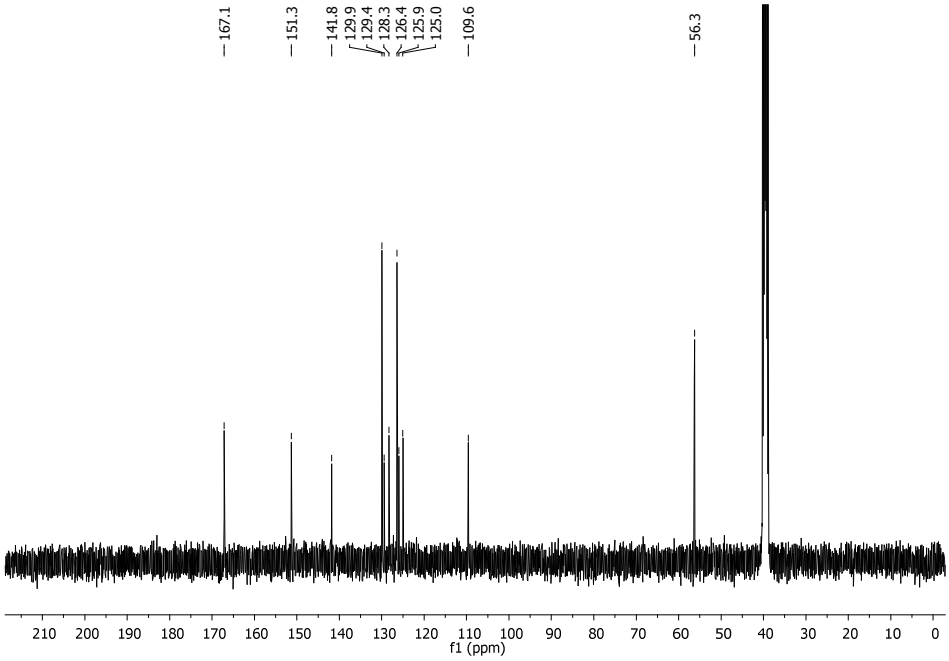
Espectro S24: RMN-^{13}C para el(*E,E*)-2,5-dimetoxi-1,4-bis[2-(4-etilcarboxiestiril)] benceno



Espectro S25: RMN-^{1}H para el(*E,E*)-2,5-dimetoxi-1,4-di(4-carboxiestiril)] benceno.

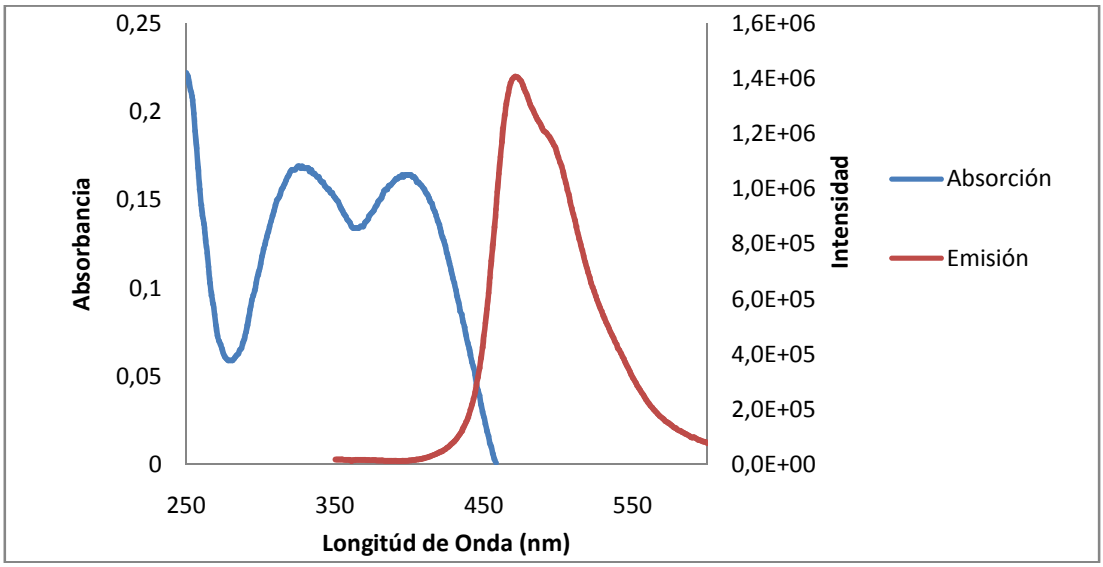


Espectro S26: RMN-^{13}C para el(*E,E*)-2,5-dimetoxi-1,4-di(4-carboxiestiril)] benceno.

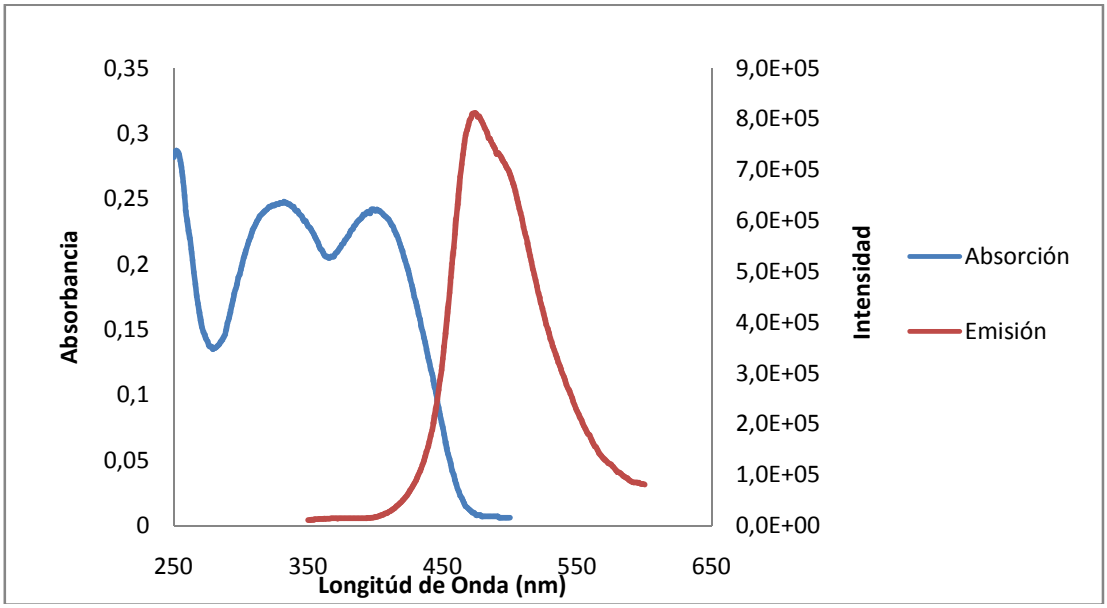


Espectros Ultravioleta-visible y Fluorescencia de los Fenilenvinilenos sintetizados

Espectro S27: UV-Vis y Fluorescencia para el(*E,E*)-2,5-dimetoxi-1,4-bis[2-(4-etilcarboxiestiril)] benceno.

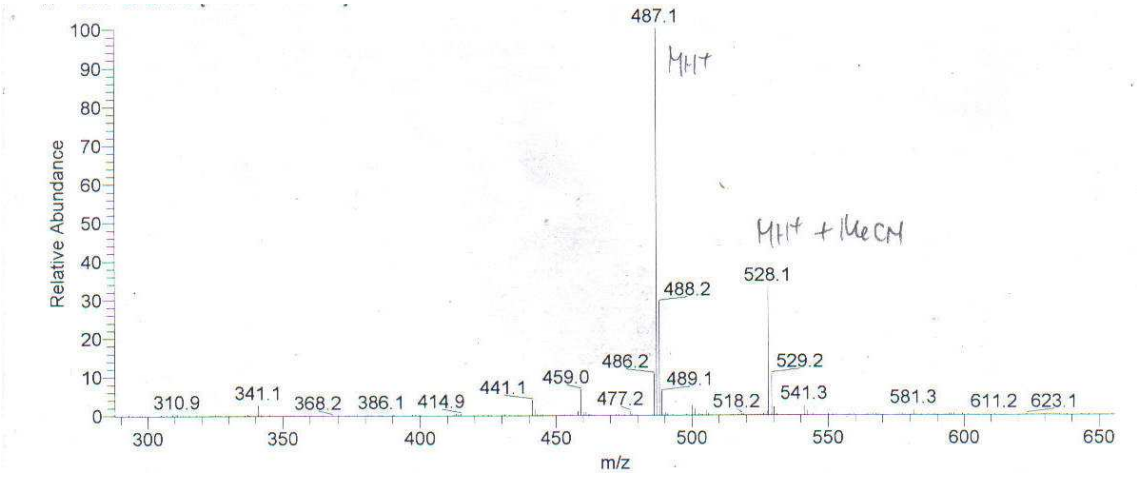


Espectro S28: UV-Vis y Fluorescencia para el(*E,E*)-2,5-dimetoxi-1,4-di(4-carboxiestiril)] benceno.

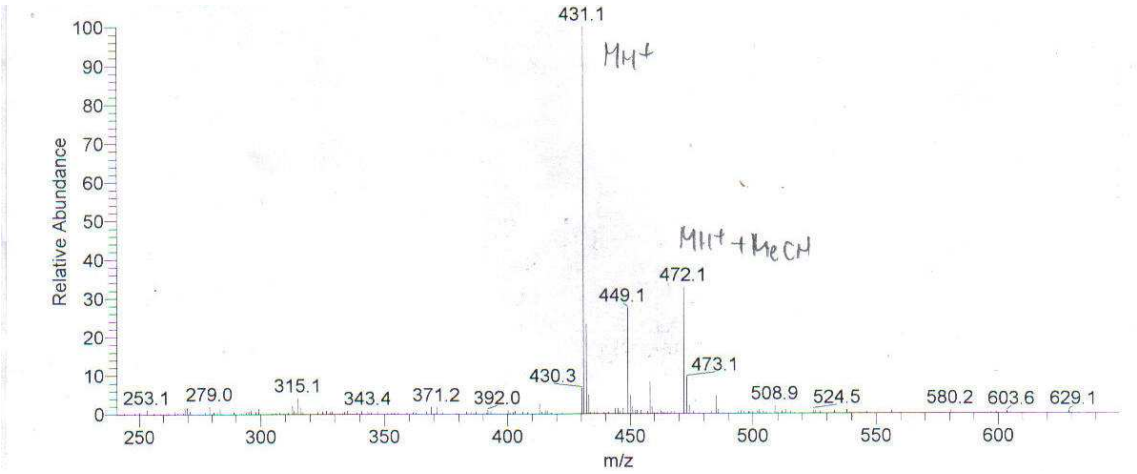


Espectros de Masas de los Fenilenvinilenos sintetizados

Espectro S29: Masas para el(*E,E*)-2,5-dimetoxi-1,4-bis[2-(4-etilcarboxiestiril)] benceno.



Espectro S30: Masas para el(*E,E*)-2,5-dimetoxi-1,4-di(4-carboxiestiril)] benceno.



Bibliografía

1. Carson, C. G.; Hardcastle, K.; Schwartz, J.; Liu, X.; Hoffmann, C.; Gerhardt, R. A.; Tannenbaum, R., Synthesis and Structure Characterization of Copper Terephthalate Metal–Organic Frameworks. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009,** 2009, (16), 2338-2343.
2. Ockwig, N. W.; Delgado-Friedrichs, O.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Reticular Chemistry:Occurrence and Taxonomy of Nets and Grammar for the Design of Frameworks. *Accounts of Chemical Research* **2005,** 38, (3), 176-182.
3. Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J., Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature* **2003,** 423, (6941), 705-714.
4. Qiu, S.; Zhu, G., Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties. *Coordination Chemistry Reviews* **2009,** 253, (23-24), 2891-2911.
5. Bhatia, S. K.; Myers, A. L., Optimum Conditions for Adsorptive Storage. *Langmuir* **2006,** 22, (4), 1688-1700.
6. Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.I., Functional Porous Coordination Polymers. *Angewandte Chemie International Edition* **2004,** 43, (18), 2334-2375.
7. Suh, M. P.; Cheon, Y. E.; Lee, E. Y., Syntheses and functions of porous metallosupramolecular networks. *Coordination Chemistry Reviews* **2008,** 252, (8-9), 1007-1026.
8. Lee, E. Y.; Jang, S. Y.; Suh, M. P., Multifunctionality and Crystal Dynamics of a Highly Stable, Porous Metal-Organic Framework $[Zn_4O(NTB)_2]$. *Journal of the American Chemical Society* **2005,** 127, (17), 6374-6381.
9. Fang, Q.-R.; Zhu, G.-S.; Jin, Z.; Xue, M.; Wei, X.; Wang, D.-J.; Qiu, S.-L., A Novel Metal-Organic Framework with the Diamondoid Topology Constructed from Pentanuclear ZincCarboxylate Clusters. *Crystal Growth & Design* **2007,** 7, (6), 1035-1037.
10. Bauer, C. A.; Timofeeva, T. V.; Settersten, T. B.; Patterson, B. D.; Liu, V. H.; Simmons, B. A.; Allendorf, M. D., Influence of Connectivity and Porosity on Ligand-Based Luminescence in Zinc Metal-Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2007,** 129, (22), 7136-7144.
11. McManus, G. J.; Perry; PerryPerry, M.; Wagner, B. D.; Zaworotko, M. J., Exciplex Fluorescence as a Diagnostic Probe of Structure in Coordination Polymers of Zn^{2+} and 4,4-Bipyridine Containing Intercalated Pyrene and Enclathrated Aromatic Solvent Guests. *Journal of the American Chemical Society* **2007,** 129, (29), 9094-9101.

12. Zhao, B.; Chen, X.-Y.; Cheng, P.; Liao, D.-Z.; Yan, S.-P.; Jiang, Z.-H., Coordination Polymers Containing 1D Channels as Selective Luminescent Probes. *Journal of the American Chemical Society* **2004,** 126, (47), 15394-15395.
13. Li, J.R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H.-C., Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009,** 38, (5), 1477-1504.
14. Robin, A. Y.; Fromm, K. M., Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made. *Coordination Chemistry Reviews* **2006,** 250, (1516), 2127-2157.
15. Sierra, C. A.; Lahti, P. M., A Photoluminescent, Segmented Oligo-Polyphenylenevinylene Copolymer with Hydrogen-Bonding Pendant Chains. *Chemistry of Materials* **2003,** 16, (1), 55-61.
16. Quan, S.; Teng, F.; Xu, Z.; Qian, L.; Hou, Y.; Wang, Y.; Xu, X., Solvent and concentration effects on fluorescence emission in MEH-PPV solution. *European Polymer Journal* **2006,** 42, (1), 228-233.
17. Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T., Luminescent metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009,** 38, (5), 1330-1352.
18. Wang, S., Comparative Molecular Simulation Study of Methane Adsorption in Metal-Organic Frameworks. *Energy & Fuels* **2007,** 21, (2), 953-956.
19. Daren, T.; Sarkisov, L.; Yaghi, O. M.; Snurr, R. Q., Design of New Materials for Methane Storage. *Langmuir* **2004,** 20, (7), 2683-2689.
20. Ndayikengurukiye, H.; Jacobs, S.; Tachelet, W.; Van Der Looy, J.; Pollaris, A.; Geise, H. J.; Claeys, M.; Kauffmann, J. M.; Janietz, S., Alkoxylated p-phenylenevinylene oligomers: Synthesis and spectroscopic and electrochemical properties. *Tetrahedron* **1997,** 53, (40), 13811-13828.
21. Jacobs, S.; Eevers, W.; Verreyt, G.; Geise, H. J.; De Groot, A.; dommisse, R., Spectroscopy and conductivity of the separate cis and trans isomers of a PPV oligomer. *Synthetic Metals* **1993,** 61, (12), 189-193.
22. Heck, R. F.; Nolley, J. P., Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides. *The Journal of Organic Chemistry* **1972,** 37, (14), 2320-2322.
23. Cárdenas, J. C.; Fadini, L.; Sierra, C. A., Triphenylphosphite and ionic liquids: positive effects in the Heck cross-coupling reaction. *Tetrahedron Letters* 51, (52), 6867-6870.
24. Shi, X.; Zhu, G.; Qiu, S.; Huang, K.; Yu, J.; Xu, R., $Zn_2[(S)\text{-}O_3PCH_2NHC_4H_7CO_2]_2$: A Homochiral 3D Zinc Phosphonate with Helical Channels. *Angewandte Chemie International Edition* **2004,** 43, (47), 6482-6485.
25. Fang, Q.; Zhu, G.; Xue, M.; Wang, Z.; Sun, J.; Qiu, S., Amine-Templated Assembly of Metal-Organic Frameworks with Attractive Topologies. *Crystal Growth & Design* **2007,** 8, (1), 319-329.
26. Zhang, W.X.; Yang, Y.-Y.; Zai, S.-B.; Weng Ng, S.; Chen, X.M., Syntheses, Structures and Magnetic Properties of Dinuclear Copper(II)–Lanthanide(III) Complexes Bridged by 2-

Hydroxymethyl-1-methylimidazole. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008,** 2008, (5), 679-685.
27. Ni, Z.; Masel, R. I., Rapid Production of Metal-Organic Frameworks via Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis. *Journal of the American Chemical Society* **2006,** 128, (38), 12394-12395.
28. Tranchemontagne, D. J.; Mendoza-Cortes, J. L.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009,** 38, (5).
29. Murray, L. J.; Dinca, M.; Long, J. R., Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009,** 38, (5).
30. Spokoyny, A. M.; Kim, D.; Sumrein, A.; Mirkin, C. A., Infinite coordination polymer nano- and microparticle structures. *Chemical Society Reviews* **2009,** 38, (5).
31. Bae, Y.S.; Dubbeldam, D.; Nelson, A.; Walton, K. S.; Hupp, J. T.; Snurr, R. Q., Strategies for Characterization of Large-Pore Metal-Organic Frameworks by Combined Experimental and Computational Methods. *Chemistry of Materials* **2009,** 21, (20), 4768-4777.
32. Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T., Luminescent metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009,** 38, (5).
33. Prodi, L.; Bolletta, F.; Montalti, M.; Zaccheroni, N., Luminescent chemosensors for transition metal ions. *Coordination Chemistry Reviews* **2000,** 205, (1), 59-83.
34. Bakker, E.; Bahlmann, P.; Pretsch, E., Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 1. General Characteristics. *Chemical Reviews* **1997,** 97, (8), 3083-3132.
35. Bahlmann, P.; Pretsch, E.; Bakker, E., Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 2. Ionophores for Potentiometric and Optical Sensors. *Chemical Reviews* **1998,** 98, (4), 1593-1688.
36. *Interfacial Design and Chemical Sensing*. American Chemical Society: 1994; p 356.
37. Burroughes, J. H. B., D.D.C.; Brown, A.R.; Marks, R.N.; Mackay, K.; Friend, R.H.; Burns, P.L.; Holmes, A.B., Light-Emitting Diodes Base on Conjugated Polymers. *Nature* **1990,** 347, 539-541.
38. S. Kuroda, K. L. K., Materials and Measurements in Molecular Electronics: Proceedings of the International Symposium on Materials and Measurements in Molecular Electronics. In Telos, S.V., Ed. Tokyo, 1996; p 269.
39. Akcelrud, L., Electroluminescent polymers. *Progress in Polymer Science* **2003,** 28, (6), 875-962.
40. Benzarti-Ghadira, M.; Hrichi, H.; Jaballah, N.; Ben Chabane, R.; Majdoub, M.; Ben Ouada, H., Investigation of the electrical properties of a new PPV derivative-based on a sandwich structure for opto-electronic applications. *Physica B: Condensed Matter* 407, (7), 1051-1054.
41. Woo, H. S.; Lhost, O.; Graham, S. C.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Quattrocchi, C.; Bradas, J. L.; Schenk, R.; Mallen, K., Optical spectra and excitations in phenylene vinylene oligomers. *Synthetic Metals* **1993,** 59, (1), 13-28.
42. Tian, B.; Zerbi, G.; Schenk, R.; Mullen, K., Optical spectra and structure of oligomeric models of polyparaphenylenevinylene. *The Journal of Chemical Physics* **1991,** 95, (5), 3191-3197.

43. Liao, Y.M.; Shih, H.M.; Hsu, K.H.; Hsu, C.S.; Chao, Y.C.; Lin, S.C.; Chen, C.Y.; Meng, H.F., High-performance poly(2,3-diphenyl-1,4-phenylene vinylene)-based polymer light-emitting diodes by blade coating method. *Polymer* 52, (17), 3717-3724.
44. Padmanaban, G.; Ramakrishnan, S., Conjugation Length Control in Soluble Poly[2-methoxy-5-((2-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEHPPV): Synthesis, Optical Properties, and Energy Transfer. *Journal of the American Chemical Society* **2000,** 122, (10), 2244-2251.
45. Kwon, T.; Sarwade, B. D.; Kim, Y.; Yoo, J.; Kim, E., A p-Phenylene Vinylene Polymer Bridged by a Triazine for Electro-Fluorescence Switching. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2008,** 486, (1), 101/[1143]-109/[1151].
46. Ichino, Y.; Ni, J. P.; Ueda, Y.; Wang, D. K., Vibronic structures in the optical spectra of distyrylbenzene derivatives. *Synthetic Metals* **2001,** 116, (1-3), 223-227.
47. Amrutha, S. R.; Jayakannan, M., Structure Control of π-Conjugated Polymers for Enhanced Solid-State Luminescence: Synthesis and Liquid Crystalline and Photophysical Properties of New Bulky Poly(p-phenylenevinylene)s and Oligo(phenylenevinylene)s Bearing Tricyclodecane Pendants. *Macromolecules* **2007,** 40, (7), 2380-2391.
48. Grimsdale, A. C.; Leok Chan, K.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B., Synthesis of Light-Emitting Conjugated Polymers for Applications in Electroluminescent Devices. *Chemical Reviews* **2009,** 109, (3), 897-1091.
49. Cheng, Y.J.; Yang, S.H.; Hsu, C.S., Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. *Chemical Reviews* **2009,** 109, (11), 5868-5923.
50. Lo, S.C.; Burn, P. L., Development of Dendrimers: Macromolecules for Use in Organic Light-Emitting Diodes and Solar Cells. *Chemical Reviews* **2007,** 107, (4), 1097-1116.
51. Namai, H.; Ikeda, H.; Hoshi, Y.; Kato, N.; Morishita, Y.; Mizuno, K., Thermoluminescence and a New Organic Light-Emitting Diode (OLED) Based on Triplet-Triplet Fluorescence of the Trimethylenemethane (TMM) Biradical. *Journal of the American Chemical Society* **2007,** 129, (29), 9032-9036.
52. http://gs.flir.com/detection/explosives/fido
53. Swager, T. M., The Molecular Wire Approach to Sensory Signal Amplification. *Accounts of Chemical Research* **1998,** 31, (5), 201-207.
54. Narayanan, A.; Varnavski, O. P.; Swager, T. M.; Goodson, T., Multiphoton Fluorescence Quenching of Conjugated Polymers for TNT Detection. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008,** 112, (4), 881-884.
55. Fujita, M., From Hofmann Complexes to Organic Coordination Networks. In *Metal-Organic Frameworks*, John Wiley & Sons, Inc.: pp 1-35.
56. Murray, L. J.; Dinca, M.; Long, J. R., Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009,** 38, (5), 1294-1314.
57. Farha, O. K.; Azgar Yazaydan, A.; Eryazici, I.; Malliakas, C. D.; Hauser, B. G.; Kanatzidis, M. G.; Nguyen, S. T.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T., De novo synthesis of a metal-organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities. *Nat Chem* 2, (11), 944-948.

58. Chen, B.; Yang, Y.; Zapata, F.; Lin, G.; Qian, G.; Lobkovsky, E. B., Luminescent Open Metal Sites within a Metal–Organic Framework for Sensing Small Molecules. *Advanced Materials* **2007,** 19, (13), 1693-1696.
59. Reineke, T. M.; Eddaoudi, M.; Fehr, M.; Kelley, D.; Yaghi, O. M., From Condensed Lanthanide Coordination Solids to Microporous Frameworks Having Accessible Metal Sites. *Journal of the American Chemical Society* **1999,** 121, (8), 1651-1657.
60. 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. *Angewandte Chemie International Edition* **2008,** 47, (6), 1080-1083.
61. Wagner, B. D.; McManus, G. J.; Moulton, B.; Zaworotko, M. J., Exciplex fluorescence of {[Zn(bipy)1.5(NO_3)$_2$}]CH_3OH0.5pyrene}: a coordination polymer containing intercalated pyrene molecules (bipy = 4,4-bipyridine). *Chemical Communications* **2002**, (18), 2176-2177.
62. Ma, J.P.; Yu, Y.; Dong, Y.B., Fluorene-based Cu(II)-MOF: a visual colorimetric anion sensor and separator based on an anion-exchange approach. *Chemical Communications* 48, (24), 2946-2948.
63. Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P.; Hupp, J. T., Metal-Organic Framework Materials as Chemical Sensors. *Chemical Reviews* 112, (2), 1105-1125.
64. White, K. A.; Chengelis, D. A.; Gogick, K. A.; Stehman, J.; Rosi, N. L.; Petoud, S. p., Near-Infrared Luminescent Lanthanide MOF Barcodes. *Journal of the American Chemical Society* **2009,** 131, (50), 18069-18071.
65. Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L., Purification of Laboratory Chemicals (5th Edition). In Elsevier: 2003.
66. Jones, B.; Richardson, E. N., Chloramines as a source of iodine chloride. Preparation of iodophenols, -naphthols and -aromatic ethers by means of a chloramine and an iodide. *J. Chem. Soc.* **1953**, 713-15.
67. Case, F. H., Derivatives of p-hydroxymethylbenzoic acid. II. Ether esters. *J. Am. Chem. Soc.* **1925,** 47, 3003-5.
68. Zhu, X.; Anderson, V. E.; Sayre, L. M., Charge-derivatized amino acids facilitate model studies on protein side-chain modifications by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2009,** 23, (14), 2113-2124.
69. Paul, G. K.; Indi, S. S.; Ramakrishnan, S., Synthesis and vesicular polymerization of novel counter-ion polymerizable/crosslinkable surfactants. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004,** 42, (20), 5271-5283.
70. Cho, S.H.; Ma, B.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T.; Albrecht-Schmitt, T. E., A metal-organic framework material that functions as an enantioselective catalyst for olefin epoxidation. *Chemical Communications* **2006**, (24), 2563-2565.
71. Silverstein, R. M., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Jhon Wiley & Sons, Inc: New York, 1998.

72. 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. *Chemical Communications* **2009**, (30), 4506-4508.
73. Stock, N.; Biswas, S., Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chemical Reviews* 112, (2), 933-969.
74. Meek, S. T.; Greathouse, J. A.; Allendorf, M. D., Metal-Organic Frameworks: A Rapidly Growing Class of Versatile Nanoporous Materials. *Advanced Materials* 23, (2), 249-267.
75. Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H., Crystal Growth of Extended Solids by Nonaqueous Gel Diffusion. *Chemistry of Materials* **1997,** 9, (5), 1074-1076.
76. Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Sing, K., *Absorption by Powders and Porous Solids*. Academic Press: 1998; p 467.
77. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938,** 60, (2), 309-319.
78. Barthelet, K.; Marrot, J.; Riou, D.; Férey, G., A Breathing Hybrid Organic–Inorganic Solid with Very Large Pores and High Magnetic Characteristics. *Angewandte Chemie International Edition* **2002,** 41, (2), 281-284.
79. Uemura, K.; Kitagawa, S.; Fukui, K. i.; Saito, K., A Contrivance for a Dynamic Porous Framework:Cooperative Guest Adsorption Based on Square Grids Connected by Amide-Amide Hydrogen Bonds. *Journal of the American Chemical Society* **2004,** 126, (12), 3817-3828.
80. Suh, M. P.; Cheon, Y. E.; Lee, E. Y., Syntheses and functions of porous metallosupramolecular networks. *Coordination Chemistry Reviews* **2008,** 252, (8â€“9), 1007-1026.
81. Volkringer, C.; Loiseau, T.; Guillou, N.; Ferey, G.; Elkaim, E.; Vimont, A., XRD and IR structural investigations of a particular breathing effect in the MOF-type gallium terephthalate MIL-53(Ga). *Dalton Transactions* **2009**, (12), 2241-2249.
82. Hafizovic, J.; Bjargen, M.; Olsbye, U.; Dietzel, P. D. C.; Bordiga, S.; Prestipino, C.; Lamberti, C.; Lillerud, K. P., The Inconsistency in Adsorption Properties and Powder XRD Data of MOF-5 Is Rationalized by Framework Interpenetration and the Presence of Organic and Inorganic Species in the Nanocavities. *Journal of the American Chemical Society* **2007,** 129, (12), 3612-3620.
83. Masaoka, S.; Tanaka, D.; Nakanishi, Y.; Kitagawa, S., Reaction-Temperature-Dependent Supramolecular Isomerism of Coordination Networks Based on the Organometallic Building Block [CuI2(μ2-BQ)(μ2-OAc)2]. *Angewandte Chemie International Edition* **2004,** 43, (19), 2530-2534.
84. Kim, J.; Yang, S.-T.; Choi, S. B.; Sim, J.; Kim, J.; Ahn, W.-S., Control of catenation in CuTATB-n metal-organic frameworks by sonochemical synthesis and its effect on CO2 adsorption. *Journal of Materials Chemistry* 21, (9), 3070-3076.

85. Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; OKeeffe, M.; Yaghi, O. M., Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science* **2002,** 295, 469-472.
86. Dinnebier, R. E.; Billinge, S. J. L., *Powder Diffraction: Theory and practice*. RSC Publishing: Cambridge UK, 2008.
87. Chang, N.; Gu, Z.Y.; Wang, H.F.; Yan, X.P., Metal-Organic-Framework-Based Tandem Molecular Sieves as a Dual Platform for Selective Microextraction and High-Resolution Gas Chromatographic Separation of n-Alkanes in Complex Matrixes. *Analytical Chemistry* 83, (18), 7094-7101.
88. Song, J.; Luo, Z.; Britt, D. K.; Furukawa, H.; Yaghi, O. M.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L., A Multiunit Catalyst with Synergistic Stability and Reactivity: A PolyoxometalateMetal Organic Framework for Aerobic Decontamination. *Journal of the American Chemical Society* 133, (42), 16839-16846.
89. Hawxwell, S. M.; Brammer, L., Solvent hydrolysis leads to an unusual Cu(ii) metal-organic framework. *CrystEngComm* **2006,** 8, (6), 473-476.
90. Kaduk, J., Terephthalate salts of dipositive cations. *Acta Crystallographica Section B* **2002,** 58, (5), 815-822.
91. Qiu, S.; Zhu, G., Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties. *Coordination Chemistry Reviews* **2009,** 253, (23,24), 2891-2911.