



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

DIFUSIÓN DE TETRATIAFULVALENO EN UN MOF DE ZIRCONIO Y EVALUACIÓN DE SU  
INFLUENCIA EN LA ROTACIÓN INTRAMOLECULAR DE LOS LIGANTES DE LA RED

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. ERICK RENE HERNÁNDEZ SANTIAGO

DR. BRAULIO RODRÍGUEZ MOLINA  
INSTITUTO DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, ENERO 2023



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



## **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

### **PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

DIFUSIÓN DE TETRATIAFULVALENO EN UN MOF DE ZIRCONIO Y EVALUACIÓN DE SU INFLUENCIA EN LA ROTACIÓN INTRAMOLECULAR DE LOS LIGANTES DE LA RED

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. ERICK RENE HERNÁNDEZ SANTIAGO

DR. BRAULIO RODRÍGUEZ MOLINA

INSTITUTO DE QUÍMICA



Ciudad de México, Enero 2023

## **Agradecimientos**

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Programa de Posgrado en Ciencias Químicas y al Instituto de Química por la formación académica y científica que he recibido en sus aulas y laboratorios.

Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento del proyecto en Ciencia de Frontera (1715644), además por la beca de maestría otorgada (No. CVU: 1100059). También al financiamiento de parte del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnología (PAPIIT-IN207222).

Al Dr. Braulio Rodríguez Molina, por su inconmensurable orientación, paciencia y motivación para que se ejecutara este proyecto.

A todos los miembros del jurado por su tiempo, aportaciones y correcciones para la mejoría de este documento.

Al Dr. José Luis Belmonte por la orientación sintética que me brindó.

A los técnicos y técnicas académicos del Instituto de Química por su apoyo a las diferentes mediciones y capacitaciones en el uso de diferentes equipos, particularmente en espectrometría de masas FTIR-ATR, micro FTIR, EPR, RMN en tanto en disolución como en estado sólido, difracción de rayos X de polvos y UV-Vis de polvos: a la Dra. María Carmen García González, Dra. Adriana Romo Pérez, M. en C. Everardo Tapia Mendoza, M. en C. Virginia Gómez Vidales, Q. María de los Ángeles Peña Ortiz, Dra. Martha Elena García Aguilera también al M. en C. Marco Antonio Vera Ramírez de la UAM-Iztapalapa al Dr. Uvaldo Hernández Balderas al Dr. Joelis Rodríguez Hernández del Centro de Investigación en Química Aplicada y al Dr. Yohary Amador Sánchez.

Al magnífico equipo de trabajo del laboratorio 1-6, por sus consejos, compañía y amistad durante este proyecto.

# Índice

|  |    |
|--|----|
| <b>Antecedentes</b> .....  | 1  |
| <b>Estructuras Metal-Orgánicas (MOF)</b> .....                                 | 1  |
| <b>Dinámica en Estructuras Metal-Orgánicas</b> .....                           | 2  |
| <b>Estructuras Metal-Orgánicas y Complejos de Transferencia de Carga</b> ..... | 5  |
| <b>Propuesta</b> .....   | 6  |
| <b>Hipótesis</b> .....   | 7  |
| <b>Objetivo</b> .....  | 7  |
| <b>Objetivos particulares</b> .....  | 7  |
| <b>Resultados y discusión</b> .....  | 8  |
| <b>Síntesis del ligante y solvotérmica</b> .....                               | 8  |
| <b>Caracterización del MOF</b> .....   | 10 |
| <b>Difracción de rayos X de polvos</b> .....                                   | 10 |
| <b>Resonancia magnética nuclear en estado sólido</b> .....                     | 11 |
| <b>Inserción de tetratrafalvaleno</b> .....                                    | 12 |
| <b>Espectroscopía UV-Vis</b> .....   | 13 |
| <b>Espectroscopía EPR</b> .....  | 14 |
| <b>Síntesis del ligante deuterado</b> .....                                    | 16 |
| <b>Conclusiones</b> .....  | 17 |
| <b>Metodología</b> .....   | 18 |
| <b>Síntesis</b> .....  | 19 |
| <b>Referencias</b> .....   | 23 |
| <b>Anexos</b> .....  | 26 |

## Antecedentes

### Estructuras Metal-Orgánicas (MOF)

Las estructuras Metal-Orgánicas (MOF por sus siglas en inglés) son compuestos altamente cristalinos que poseen una gran porosidad, y se autoensamblan por la coordinación entre ligantes orgánicos que pueden ser derivados de ácidos carboxílicos, a iones de metales o a cúmulos metálicos (Figura. 1).<sup>[1]</sup>

En la literatura se puede observar que los MOFs reportados pueden estar diseñados con diferentes metales como cobalto, zinc, zirconio y diferentes ligantes, lo que ha permitido tener propiedades como almacenamiento y separación de gases,<sup>[2-4]</sup> catálisis en fase heterogénea,<sup>[5]</sup> propiedades optoelectrónicas de manera intrínseca que puedan tener.<sup>[6,7]</sup> También se han usado para la inserción de diferentes huéspedes,<sup>[8,9]</sup> además al tener esta porosidad intrínseca han podido ser utilizados como plataformas para la inserción de diferentes fragmentos moleculares para el estudio de su dinámica intramolecular.<sup>[10,11]</sup>

Particularmente, los MOFs que contienen zirconio se han destacado por generar diferentes topologías,<sup>[12]</sup> por ejemplo la topología *fcu* (cúbica centrada en la cara) que es la que adopta el MOF UiO-66<sup>[13]</sup> la cual posee la unidad de construcción secundaria (SBU) que se muestra en la Figura 1.

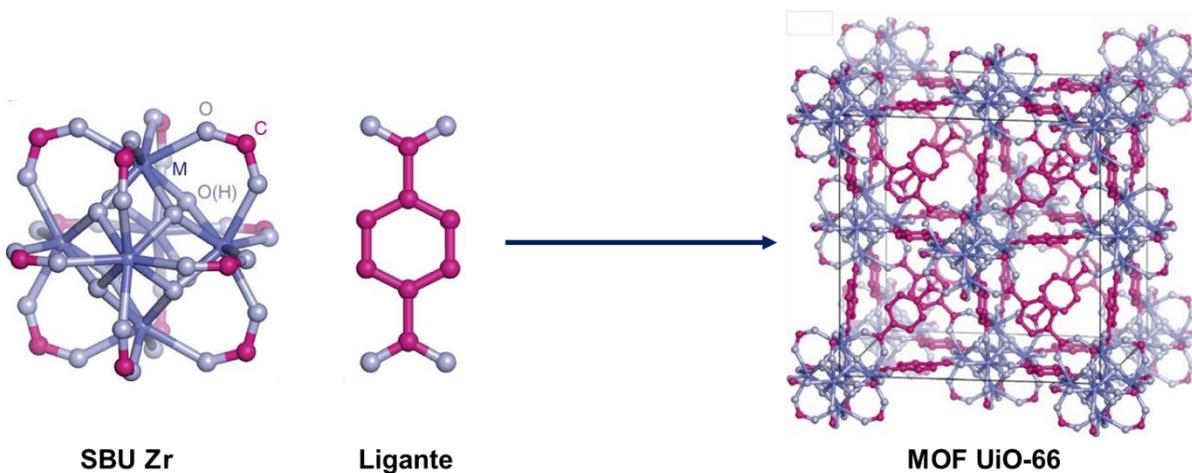


Figura. 1. La figura muestra la unidad de construcción secundaria, el ligante y la estructura del MOF UiO-66.

## Dinámica en Estructuras Metal-Orgánicas

La estructura porosa de los MOFs y la distancia entre los ligantes facilita el movimiento de ciertos fragmentos sin que tenga algún obstáculo para efectuar dicho movimiento. Gracias a estas características estructurales, se han integrado diversas máquinas moleculares como son motores, rotores, elevadores o rotaxanos en MOFs.<sup>[14]</sup> De estas máquinas moleculares los rotores moleculares poseen en su estructura, los cuales están conformados por un fragmento que presenta desplazamientos angulares (rotador), el cual se encuentra soportado a un eje que lo une a los fragmentos sin movilidad conocidos como estatores en el caso de los MOFs, el rotador puede ser el anillo aromático dentro de los ligantes mientras que las SBU pueden considerarse como estatores (Figura. 2a).

Uno de los primeros ejemplos en el estudio de la dinámica rotacional en estos materiales es el MOF-5.<sup>[10]</sup> Empleando RMN de  $^2\text{H}$  el estado sólido se pudo determinar que el anillo aromático en el ligante 1,4-fenilendicarboxilato no presenta movilidad a temperatura ambiente, pero al aumentar entre 363 a 435 K el anillo presenta una frecuencia rotacional de hasta 12 MHz.<sup>[15]</sup> En un ejemplo más reciente, Sozzani y colaboradores reportaron un MOF de zinc y otro de zirconio en los que se usó como ligante el ácido biciclo[1.1.1]pentano-1,3-dicarboxílico (Figura. 2) que presenta un movimiento de alta frecuencia ( $10^{10}$  Hz) aún a una temperatura extremadamente baja de 2 K.<sup>[16]</sup>

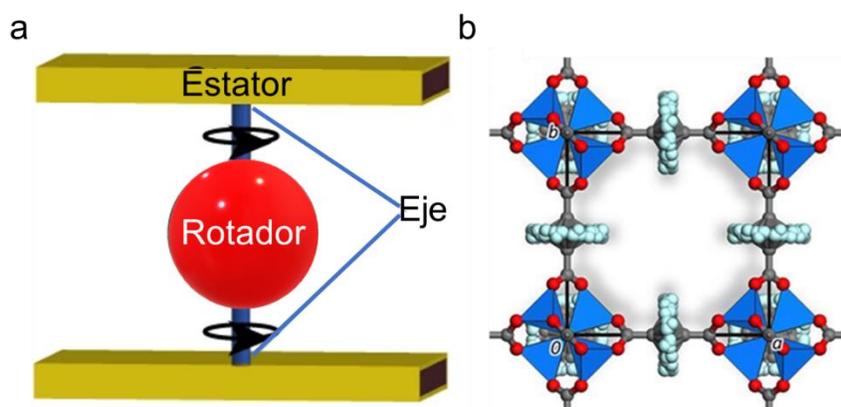


Figura. 2. a. Estructura de los rotores moleculares b. MOF con nodos de Zn y un ligante biciclo[1.1.1]pentano-1,3-dicarboxilato.

Nuestro grupo de investigación también ha incursionado en el estudio de la dinámica rotacional en MOFs. En el 2020 reportó el estudio de la dinámica del fragmento 1,4-dietinilfenileno en el MOF PIZOF-2. Este material está hecho de nodos de zirconio y el ligante extendido mencionado (*Figura. 3*). Los resultados indicaron que los anillos cercanos a la SBU giran con una frecuencia de 2.10 MHz a temperatura ambiente, mientras que anillo central lo hace con una frecuencia mayor a 10 MHz, esto debido que los alquinos imponen una barrera electrónica casi nula.<sup>[17]</sup>

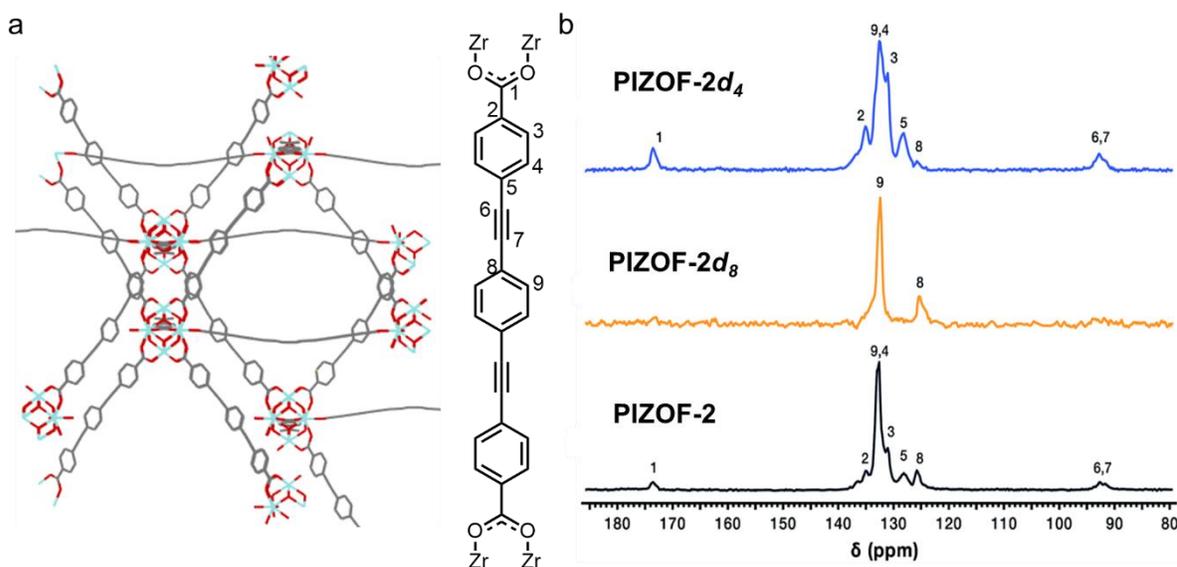


Figura. 3. a. MOF-PIZOF 2 y su ligante b. <sup>13</sup>C CP-MAS de los MOF deuterados y de abundancia natural

La dinámica en estas estructuras porosas se puede explorar con diferentes técnicas, como es UV-Vis con experimentos de temperatura variable,<sup>[18,19]</sup> espectroscopia dieléctrica,<sup>[20,21]</sup> RMN <sup>13</sup>C con giro en el ángulo mágico (CPMAS) (*Figura. 3b*) o <sup>2</sup>H eco de espín. Para realizar mediciones de RMN de <sup>2</sup>H en el estado sólido se debe realizar la deuteración selectiva de los componentes móviles en el MOF, lo que permite estudiar selectivamente el fragmento enriquecido isotópicamente.

### Complejos de Transferencia de Carga (CT)

Los complejos de transferencia de carga son complejos supramoleculares que al cristalizar forman nuevos compuestos cristalinos donde existe una redistribución de carga electrónica entre las moléculas involucradas, modificando las propiedades como la absorción y emisión de luz, debido al ajuste de niveles de energía. Este tipo de complejos se forman por diversas interacciones intermoleculares, se puede resaltar las interacciones de tipo π-π, CH-π o

algún otro tipo de contactos cortos relacionados al apilamiento  $\pi$ . Un ejemplo clásico es el cocrystal formado tetratrafalvaleno (TTF) y el tetracianoquinodimetano (TCNQ). Este complejo conduce la electricidad, lo cual contrasta con sus conformadores TTF y TCNQ, los cuales sin aislantes (Figura 4).<sup>[22]</sup>

Los datos experimentales indican de que la brecha energética resultante en el cocrystal resulta del HOMO de la molécula donadora y el LUMO del aceptor. La posición de los orbitales del HOMO-LUMO del complejo de transferencia (CT) se puede ajustar por medio del diseño molecular, tanto del aceptor con el donador.<sup>[23]</sup> En los CT, el número de electrones transferidos definen las propiedades físicas de los compuestos resultantes. Por ejemplo, si un electrón es transferido el material resultante podría servir como un semiconductor, pero si se transfiere más de uno, la conductividad podría presentar superconductividad a bajas temperaturas. Este tipo de conducción se puede estudiar por medio de la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) la cual permite determinar la presencia de radicales orgánicos y el ambiente magnético que experimentan.<sup>[24]</sup>

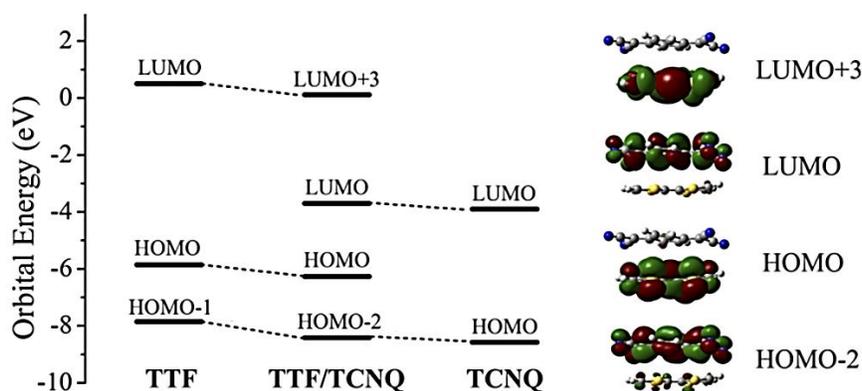


Figura 4. Orbitales moleculares del complejo de transferencia de carga TTF:TCNQ (1:1)

Esta clase de compuestos puede presentar cambios en la fotoluminiscencia, ya que la banda de emisión del complejo mostrará un desplazamiento con respecto a la variación de energía inducida por la interacción de CT.<sup>[25]</sup>

## Estructuras Metal-Orgánicas y Complejos de Transferencia de Carga

Considerando que los MOFs son materiales altamente porosos, se ha tomado ventaja de esta propiedad para incorporar diferentes tipos de moléculas en sus cavidades. Una de las aplicaciones típicas es la absorción y separación de gases; sin embargo, en años recientes se ha incrementado el interés de estudiar la difusión y el almacenamiento de diferentes huéspedes que puedan modificar sus propiedades luminiscentes,<sup>[26]</sup> optoelectrónicas y fotónicas (como biomarcadores,<sup>[27]</sup> antifalsificación<sup>[28]</sup> o iluminación en estado sólido<sup>[29]</sup>).

Diversos trabajos reportan la difusión de moléculas tanto deficientes como ricas en electrones, como TCNQ,<sup>[17]</sup> tetracianoetileno,<sup>[30]</sup> dianhídrido naftaleno tetracarboxílico, tetratiafulvaleno,<sup>[31]</sup> antraceno, naftaleno,<sup>[32]</sup> todas éstas basadas en interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$ . Un gran ejemplo es el trabajo realizado por Zhang y colaboradores,<sup>[32]</sup> quienes aprovecharon la arquitectura de un MOF con ligantes deficientes en electrones para poder insertar huéspedes aromáticos. La difusión modifica sus propiedades ópticas por el efecto de la transferencia de carga del huésped hacia el anfitrión, lo cual fue estudiado por medio de espectroscopia UV-Vis.

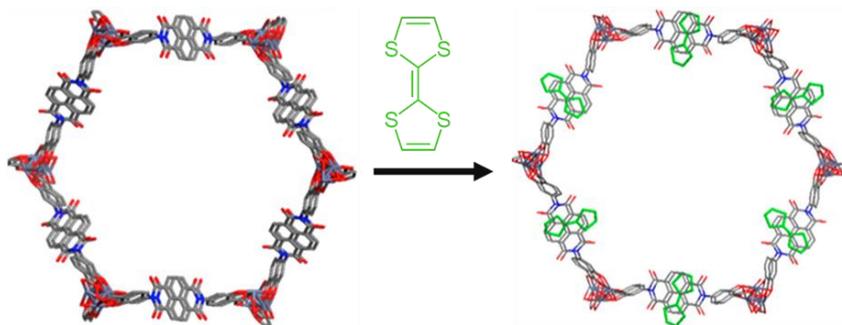


Figura 5. MOF-74 basado en DSNDI y con difusión de TTF.

En esta área, el tetratiafulvaleno se ha usado como un componente para la formación de ligantes para MOFs con conductividad eléctrica intrínseca debido a la fácil deslocalización de carga a través de los ligantes apilados por interacciones  $\pi$ .<sup>[8,33,34]</sup> Sin embargo, la inserción de esta molécula donadora como huésped en una estructura porosa ha sido menos estudiada. En el 2017 se reportó un MOF basado en nodos de zinc y el ligante con un derivado de naftalendiimida como grupo aceptor (Figura 5), dando lugar a un complejo CT. Esta clase de complejos formado entre el MOF y un huésped se puede estudiar por

medio de diferentes métodos espectroscópicos como PXRD, UV-Vis, RMN de sólidos y EPR para confirmar la transferencia de carga.<sup>[31,35]</sup>

### Propuesta

Se sintetizará el MOF-BTD, el cual contiene un fragmento de benzotiadiazol (BTD) en el centro del ligante alargado, que al ser coordinado el BTD presenta un desorden a  $180^\circ$ <sup>[36]</sup> (Figura 6) anticipando a que pueda presentar dinámica rotacional. Esta dinámica podría ser afectada por la inserción de una molécula huésped como tetratriafulvaleno provocando que se forme un complejo de transferencia de carga, lo que modificará sus propiedades iniciales de dinámica y/o emisión.

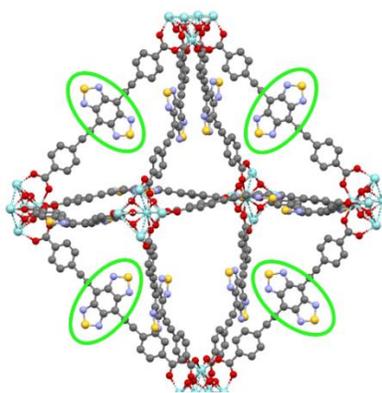


Figura 6. MOF-BTD con centro de benzotiadiazol

## Hipótesis

Por medio de la inserción de tetratiافلvaleno en el MOF-BTD podrá generarse una interacción de transferencia de carga entre el BTD y el TTF la cual permitirá cambiar la fotofísica del MOF y su dinámica rotacional.

## Objetivo

Explorar la difusión del TTF al interior del MOF-BTD para investigar la formación de un complejo de transferencia de carga que pueda cambiar la dinámica rotacional del benzotiadiazol en el MOF.

## Objetivos particulares

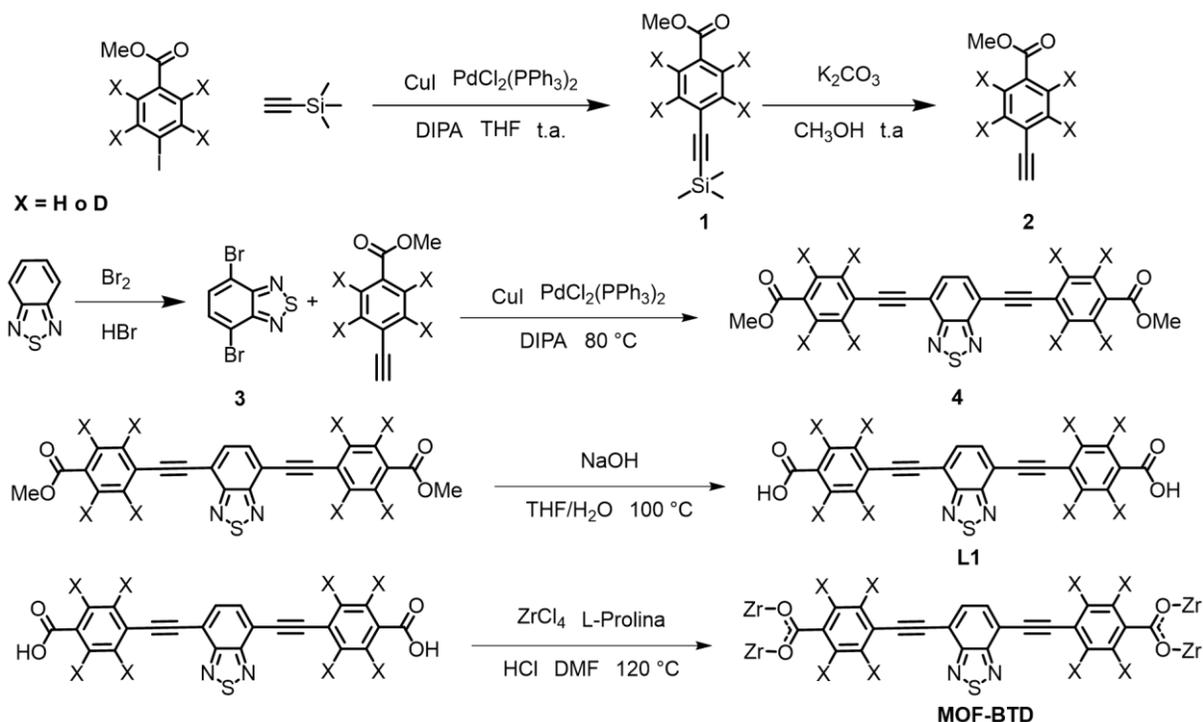
- Sintetizar el ligante **L1** para preparar el **MOF-BTD**.
- Caracterizar los intermediarios y el ligante final por medio de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , IR y espectrometría de masas.
- Caracterizar el **MOF-BTD** por medio de difracción de rayos X de polvos (PXRD), Resonancia Magnética Nuclear de Sólidos (RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS) y espectroscopia de infrarrojo por Reflectancia Total Atenuada (FTIR ATR).
- Explorar la inserción del huésped TTF dentro del **MOF-BTD** y caracterizarlo por medio de IR, calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopía de ultravioleta (UV-Vis) y EPR.
- Sintetizar el ligante **L1- $d_8$**  **L1- $d_2$**  para construir un MOF enriquecido isotópicamente.

## Resultados y discusión

A continuación, se describen los resultados más importantes de la investigación realizada. Se inició el proyecto con la síntesis del **MOF-BTD** reportado en la literatura, iniciando por la síntesis del ligante **L1**. Este ligante presenta una arquitectura del tipo donador-aceptor-donador, donde el fragmento central es el grupo benzotiadiazol el cual puede presentar dinámica rotacional. Después de la obtención del ligante, se sintetizó el MOF con nodos de zirconio, el cual fue caracterizado por difracción de rayos X de polvos (PXRD), así como por calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés), y análisis termogravimétrico (TGA). Este compuesto poroso se utilizó para la inserción moléculas de tetratifulvaleno, la cual tiene la capacidad de donar electrones por medio de interacciones  $\pi$ , como también se estuvo realizando la síntesis del ligante **L1** deuterado de manera selectiva (**L1-d<sub>8</sub>** y **L1-d<sub>2</sub>**).

### Síntesis del ligante L1

El ligante **L1** se sintetizó como se muestra en el Esquema 1. Empezando por el acoplamiento de la molécula de 4-iodobenzoato de metilo con etiniltrimetilsilano. Posteriormente, se removió el trimetilsilano mediante una desililación. De manera paralela se realizó la bromación del benzotiadiazol formando 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol en condiciones ácidas. Estos dos compuestos se hicieron reaccionar entre si por un acoplamiento de Sonogashira. Posteriormente, el éster obtenido se hidrolizó con una disolución de NaOH para obtener el ácido carboxílico correspondiente, obteniendo un polvo color amarillo oscuro con un rendimiento global del 51%. Este compuesto fue caracterizado por RMN <sup>1</sup>H, espectrometría de masas de alta resolución, RMN en estado sólido por <sup>13</sup>C CP-MAS e infrarrojo.



Esquema 1. Ruta sintética del **MOF-BTD**

### Síntesis del MOF-BTD

Para la obtención del **MOF-BTD** se emplearon condiciones de reacción solvotérmicas. El ligante sintetizado se mezcló con  $\text{ZrCl}_4$  y se sometió a calentamiento en DMF a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas en relación (1:1). El precipitado obtenido se lavó en repetidas ocasiones con DMF caliente y cloroformo, para retirar la mayor cantidad de impurezas en el compuesto como ligante que no se coordinó o modulador, hasta obtener un polvo cristalino de color amarillo (Figura 7a). Al ser observado bajo el microscopio, se pudieron constatar cristales octaédricos micrométricos que al ser irradiados con luz UV éstos presentan emisión en longitudes de onda verde-amarillo a  $468\text{ nm}$  (Figura 7b).

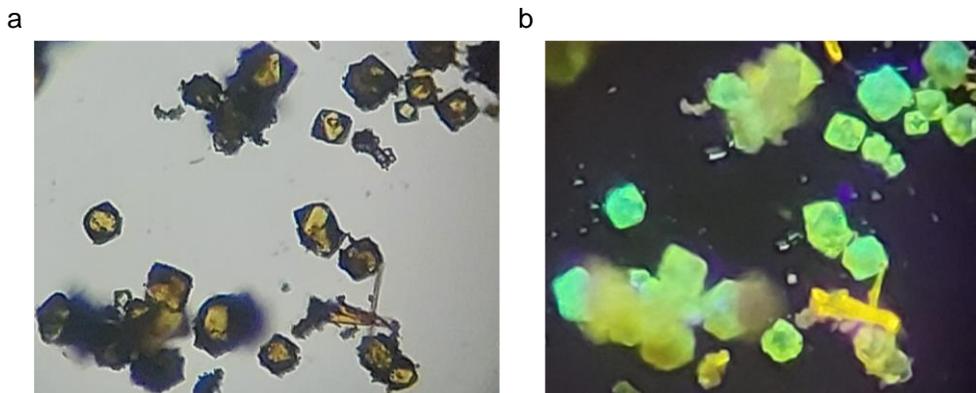


Figura 7. Cristales obtenidos después de la síntesis solvotérmica b. Cristales del producto irradiados a una longitud de onda de 365 nm.

## Caracterización del MOF

### Difracción de rayos X de polvos

El polvo obtenido de color amarillo se caracterizó por diferentes técnicas, primero por medio de difracción de rayos X de polvos. En la Figura 8 se observa la gráfica obtenida por medio del ajuste de tipo Le Bail en el cual se observa que el compuesto obtenido tiene una fase cristalina que concuerda con la fase calculada. Además, el ajuste realizado tiene una buena correlación, lo que permite corroborar que este producto coincide con el **MOF-BTD** previamente reportado, obtenido con condiciones distintas (Tabla 1).

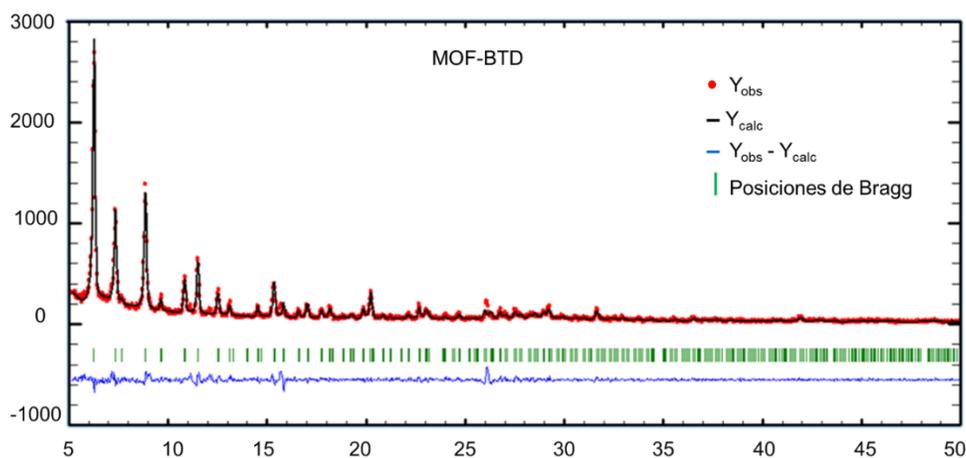


Figura 8. Refinamiento de Le Bail del **MOF-BTD**

Tabla 1. Parámetros del refinamiento de Le Bail

| MOF – BTD           |              |
|---------------------|--------------|
| Temperatura (K)     | 298          |
| Sistema cristalino  | Cúbico       |
| Grupo Espacial      | <i>Fd-3m</i> |
| a (Å)               | 39.9666      |
| V (Å <sup>3</sup> ) | 63851.2      |
| R <sub>p</sub>      | 10.6         |
| R <sub>wp</sub>     | 15.8         |
| R <sub>exp</sub>    | 12.12        |
| $\chi^2$            | 1.70         |

### Resonancia magnética nuclear en estado sólido

Posteriormente, al sólido obtenido se le realizaron estudios de Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido, comparando el compuesto **MOF-BTD** con el ligante **L1**. En la Figura 9 se observa una comparación entre los <sup>13</sup>C CP-MAS del ligante **L1** y del **MOF-BTD**. En estos espectros se resaltan dos diferencias importantes, la primera es la señal del carbono del ácido carboxílico y carboxilato, para el ligante y el MOF, respectivamente. El ligante presenta una señal ancha con un desplazamiento químico de 171 ppm. En el caso del MOF, la señal se observa en 168 ppm y con poca intensidad, lo que sugiere que ha cambiado su ambiente magnético.

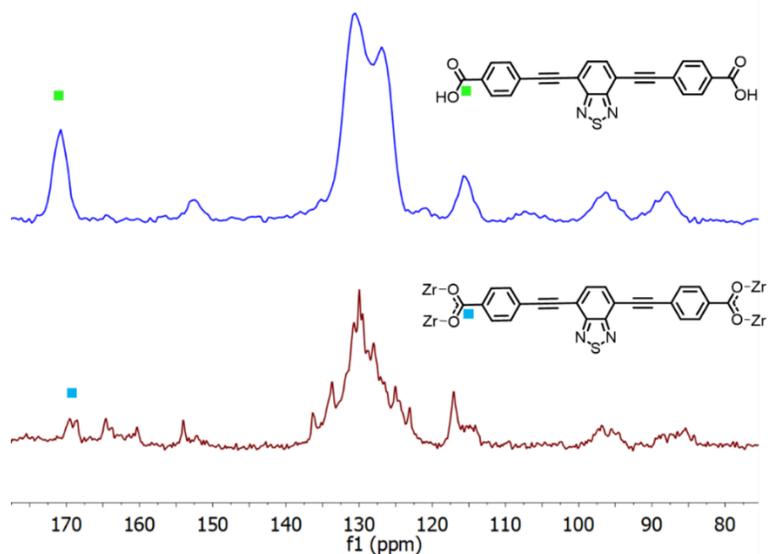


Figura 9. Comparación del <sup>13</sup>C CP-MAS entre el ligante y el MOF

La segunda diferencia en los espectros es un cambio en todas las señales del MOF, ya que estas pueden tener diferente número de señales que es atribuible a la mayor libertad conformacional en este tipo de materiales, ya que el ambiente magnético puede modificarse.<sup>[17],[20]</sup>

### Inserción de tetratíafulvaleno

Para este experimento, 20 mg de tetratíafulvaleno (TTF) fueron disueltos en metanol caliente. Esta suspensión se agregó al **MOF-BTD** en polvo y se dejó reposar por dos días. A primera vista, el polvo amarillo cambia de coloración hacia un color café oscuro. Al observar bajo el microscopio, se observan los cristales prismáticos de color café (Figura 10). Que además al obtener el PXRD del este material se vio que la inserción no modifica la estructura cristalina, ya que no presenta picos de difracción por medio de un ajuste de Le Bail.

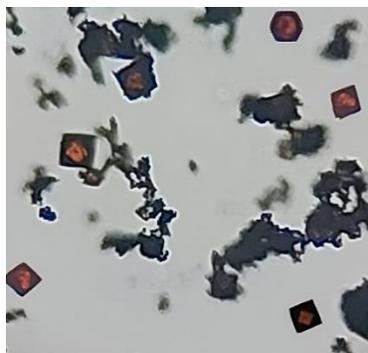


Figura 10. Cristales de **MOF-BTD** con TTF

### Espectroscopía UV-Vis

Por medio de la técnica de espectroscopía de UV-Vis se obtuvieron los espectros de absorción de las tres especies involucradas: el MOF-BTD, el huésped TTF y el material expuesto a tetratifulvaleno (MOF+TTF) (Figura 11). Al analizar estos espectros se puede observar que la absorción del MOF-BTD presenta un máximo alrededor de 437 nm y posteriormente éste decae completamente. Por el contrario, el TTF tiene un espectro diferente, en el cual la absorción máxima ocurre en 486 nm. Además, este espectro tiene un ensanchamiento considerable. Finalmente, al estudiar el MOF con el huésped TTF se observa un espectro que tiene una nueva banda alrededor de 682 nm (Figura 11 resaltada en verde). Este hombro en el espectro pudiera deberse a la transferencia de carga provocada por la cercanía del huésped TTF con el fragmento BTM del MOF aceptor, los cuales posiblemente presentan interacciones  $\pi$ - $\pi$ .

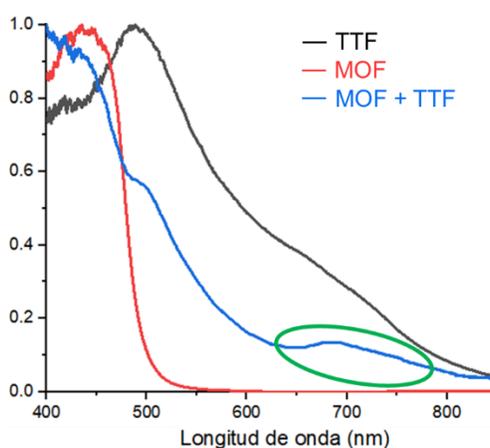


Figura 11. Espectros UV-vis del MOF (rojo), huésped TTF (negro) y MOF dopado con TTF (azul).

## Espectroscopía EPR

Considerando que los espectros de UV sugirieron que existe un posible complejo de transferencia de carga, las muestras cristalinas fueron estudiadas por medio de EPR para confirmar esta interacción. Asimismo, se estudió la muestra prístina del MOF, para determinar si existe alguna señal paramagnética en el material de partida.

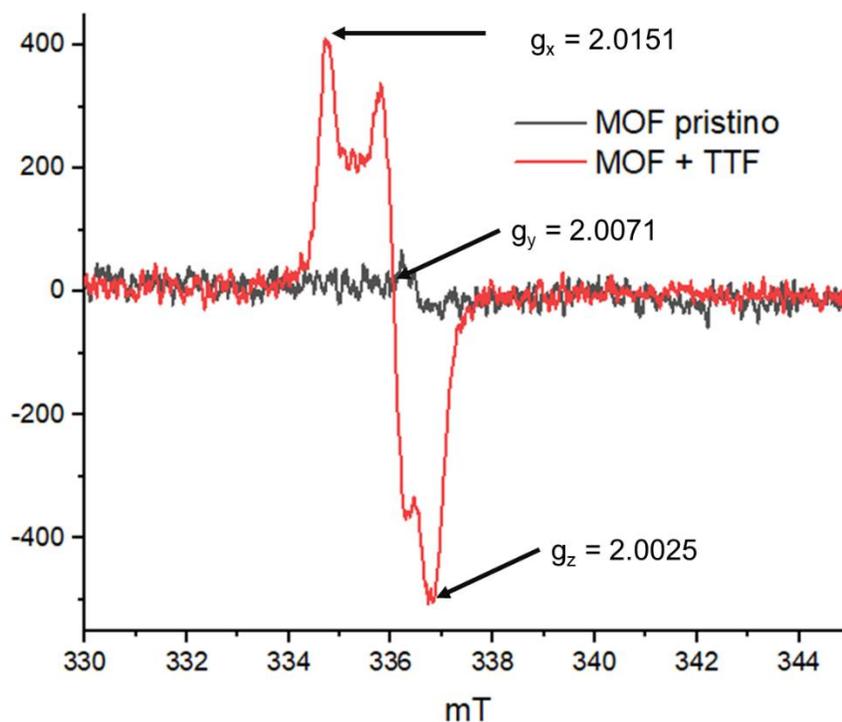


Figura 12. Comparación del EPR del **MOF-BTD** prístino (negro) y el MOF dopado de TTF (rojo).

Como se observa en la Figura 12, la traza negra corresponde al MOF prístino el cual no presenta ninguna señal paramagnética. De forma complementaria, la traza roja corresponde al espectro del MOF dopado con TTF la cual muestra una señal intensa además de tener una forma característica. La intensidad de la señal es una primera indicación para saber que hay una transferencia de carga por la formación de un radical orgánico, proveniente del TTF (que forma un radical catión) hacia el BTD (radical anión). Adicionalmente, la forma del espectro corresponde a una geometría rómbica teniendo tres valores de  $g$ :  $g_x = 2.0151$ ,  $g_y = 2.0071$  y  $g_z = 2.0025$ . Esta forma concuerda con la presencia del radical de TTF como huésped, tal como lo reporta Gou y colaboradores en el 2017.<sup>[35]</sup>

Posteriormente a este espectro de EPR se le realizó un ajuste de señal, tomando en cuenta la potencia a la cual fue medido, los valores de  $g$  obtenidos en el espectro y asumiendo que existe un solo tipo de radical. Considerando lo anterior, se modeló un espectro que presentó un buen ajuste con el resultado obtenido, confirmando que la señal observada se origina por un radical único proveniente de un complejo de transferencia de carga CT, al interior del MOF+TTF (Figura 13).

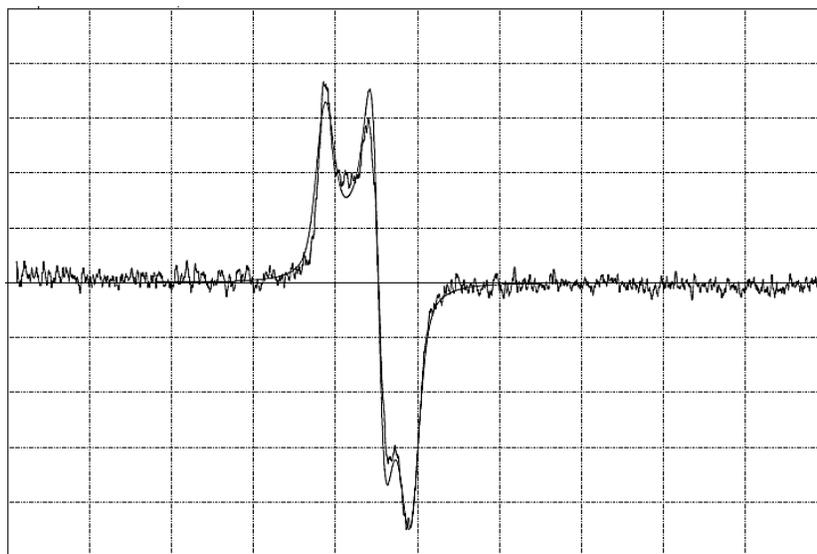


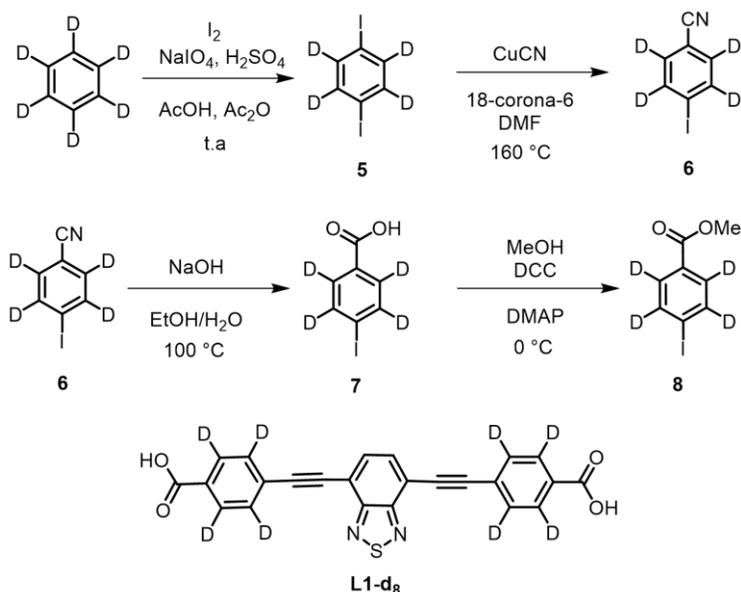
Figura 13. Comparación del EPR obtenido (línea con ruido) y del obtenido por simulación (línea continua).

Para que esta señal aparezca, se requiere de una buena proximidad entre las especies, lo que es posible debido al espacio al interior del MOF, que facilita la interacción entre el tetratrafalvaleno y el fragmento de benzotiadiazol, propiciando la formación de un apilamiento  $\pi$ .

Con esto se confirma la existencia de la transferencia de carga debido a la inserción del huésped donador dentro de la red porosa, que además por medio de RMN en estado sólido se observa un abatimiento de las señales correspondientes al TTF y al MOF, lo que es provocado por las especies paramagnéticas que se presentan en el compuesto, en este caso el radical.

## Síntesis del ligante deuterado

Con el objetivo de estudiar la dinámica de los diferentes fragmentos aromáticos en el ligante, se inició la síntesis del ligante enriquecido isotópicamente, siguiendo la ruta de síntesis descrita en el Esquema 2.



Esquema 2. Ruta sintética de los fragmentos deuterados

Se inició empleando benceno deuterado- $d_6$  y se realizó una yodación oxidativa (**5**). De esta manera, se obtuvo el yodobenceno- $d_4$  que posteriormente permitió insertar un grupo nitrilo mediante una reacción catalizada por cobre(I) en DMF (**6**). Este producto, se empleó para una hidrólisis en medio básico para obtener el ácido carboxílico correspondiente (**7**). El ácido fue utilizado para realizar una esterificación de Steglich para la síntesis del 4-iodobenzoato de metilo- $d_4$ . Cuando se obtuvo este éster se le realizó la misma ruta de síntesis que en el Esquema 1 análogo al de abundancia natural, para obtener el compuesto **L1-d<sub>8</sub>** confirmado por  $^1\text{H-RMN}$  y espectrometría de masas (DART) con un rendimiento global de 7.2% (Esquema 2).

Debido al poco ligante que se ha obtenido y los diversos pasos de síntesis solo se han logrado realizar una cantidad pequeña de MOF deuterado, la cual no es suficiente para poder hacer el análisis de RMN en  $^2\text{H}$  y conocer la dinámica de estos anillos, además de que deuterar el centro de BTD por medio de una reacción de hidrogenación a 180 °C ha sido un reto a la cual se debe realizar la síntesis.

## Conclusiones

Se realizó la síntesis del ligante **L1** con un rendimiento global de 51% y su posterior coordinación para la obtención del MOF-BTD, como también el ligante **L1-d<sub>8</sub>** con un rendimiento global de 7.2% después de ocho pasos de reacción.

Considerando que el MOF-BTD tiene en su constitución ligantes que contienen un fragmento de benzotriazol y este tiene la capacidad de ser aceptor de electrones, fue posible difundir una molécula huésped como tetratifulvaleno. Los resultados presentados en este informe indican que el huésped interactúa con la red por medio de interacciones  $\pi$ - $\pi$ , y que la estructura cristalina se mantiene, lo cual fue confirmado por medio de difracción de rayos X de polvos y espectroscopia UV-Vis de la muestra sólida, la cual mostró un nuevo máximo de absorción en 683 nm.

Además, al estudiar el MOF-BTD infiltrado por Espectroscopia Paramagnética de Resonancia se observó una señal característica que corrobora la transferencia de carga debido a la formación de un radical orgánico entre el TTF y el BTB. Esto es posible ya que el tetratifulvaleno forma un radical catión hacia la porción de benzotriazol, el cual forma un radical anión. Adicionalmente, la forma del espectro corresponde a una geometría rómbica teniendo tres valores de g:  $g_x = 2.0151$ ,  $g_y = 2.0071$  y  $g_z = 2.0025$ . Finalmente, el paramagnetismo de la muestra sólida causó un abatimiento de las señales de RMN en estado sólido, lo que sugiere de nuevo la formación del complejo de transferencia de carga mencionado anteriormente.

Finalmente, se consiguió sintetizar un análogo deuterado del ligante con benzotriazol, el cual permitirá iniciar el estudio de la dinámica de los distintos anillos aromáticos en el MOF-BTD y evaluar si la presencia del huésped TTF afecta la movilidad de los componentes de la red.

## **Metodología**

### **Materiales y equipos**

Los reactivos y disolventes fueron adquiridos a la compañía Sigma-Aldrich y se emplearon sin purificación previa.

### **Espectrometría de masas**

Los espectros de masas de baja resolución, así como de alta resolución fueron adquiridos en un espectrómetro Jeol The AccuTOF JMS.T100LC, mediante la técnica DART, (Análisis Directo en Tiempo Real), el estándar interno utilizado fue polietilenglicol 600 (PEG-600).

### **Espectroscopía de Infrarrojo**

Para la obtención de espectros se utilizó un equipo de FT-IR Bruker Tensor-27, equipado con un dispositivo ATR con punta diamante a temperatura ambiente (25 °C). La región analizada comprende entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se obtuvieron en espectrofotómetro Jeol Eclipse con una radiofrecuencia de 300 MHz y 75 MHz. Los disolventes fueron  $\text{CDCl}_3$  o  $\text{DMSO-d}_6$ , según sea el caso. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) son expresados en partes por millón referidas a las señales residuales de los disolventes utilizados. Las constantes de acoplamiento (J) son expresadas en Hertz (Hz).

### **Resonancia Paramagnética Electrónica**

Las mediciones de resonancia paramagnética electrónica (EPR por sus siglas en inglés) fueron realizadas a temperatura ambiente en un espectrómetro Jeol JES-TE-300 operando en la banda X que tiene una frecuencia de modulación de 100 KHz con una cavidad cilíndrica de modo  $\text{TE}_{011}$ . La calibración es llevada a cabo por un gaussmetro de precisión Jeol ES-FC5 y un frecuencímetro 5350B HP.

### **Difracción de Rayos X de Polvos**

Los patrones de difracción fueron colectados en una geometría Bragg-Brentano a temperatura ambiente con una radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $= 1.54183 \text{ \AA}$ ) en un difractorémetro Ultima IV Rigaku equipado con un detector D/teX. Se colectaron datos de 5 a 70° ( $2\theta$ ) con una velocidad de barrido de 5°/min.

## Síntesis

### Metil-4-((trimetilsilil)etnil)benzoato (1) o $d_4$

En un matraz de una boca en de 50 mL se le agregaron 100 mg de metil-4-iodobenzoato (0.38 mmol), 26.79 mg de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (0.04 mmol) con 0.06 mg (0.03 mmol de  $\text{CuI}$  disueltos en 5 mL de THF. La mezcla de reacción fue purgada con  $\text{N}_2$  para la formación de una atmosfera inerte, pasando 20 minutos del intercambio gaseoso se le agregan 0.06 mL de etniltrimetilsilano (0.50 mmol) y 1 mL de diisopropilamina. La mezcla se dejó en agitación por 5 horas.

Cuando terminó la reacción se agregó una disolución sobresaturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , después se realizó una extracción líquido-líquido con diclorometano. El compuesto fue purificado por medio de cromatografía de columna empleando como soporte sílica gel (malla 230-400) y con fase móvil una mezcla de disolventes hexano/diclorometano (8:2) obteniendo un compuesto sólido color café claro (0.85 mg, 96 %)  $^1\text{H}$  RMN (300 MHz  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.97 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 7.51 (d,  $J = 8.6$  Hz 2H), 3.91 (s, 3H), 0.29 (s, 9H),  $^{13}\text{C}$  RMN (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  166.62, 131.97, 129.78, 129.47, 127.87, 104.15, 97.79, 52.32, -0.08. EMAR  $m/z$   $[\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Si}]^+$  232. 0920

### 4-etnilbenzoato de metilo (2) o $d_4$

El compuesto fue obtenido por medio de una desililación, al agregar 80mg del compuesto 1 junto con 96 mg de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en 5 mL de metanol, la mezcla se deja toda la noche a temperatura ambiente. Para su purificación se le agregó una mezcla saturada de  $\text{NaHCO}_3$  y se hizo una extracción líquido-líquido con diclorometano recuperando la fase orgánica, éste se evaporó por medio de aire quedando un producto café. (0.050 g, 90 %)  $^1\text{H}$  RMN (300 MHz  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.99 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 7.54 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 3.92 (s, 3H), 3.22 (s, 1H),  $^{13}\text{C}$  RMN (76 MHz  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  166.53, 132.18, 130.23, 129.56, 126.84, 82.88, 80.14, 52.39 EMAR  $m/z$   $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2]^+$  160.1720

### 4,7-dibromobenzotiadiazol (3)

En un matraz bola de 100 mL de dos bocas se colocó 2.0 g de 2,1,3-benzotiadiazol (14.68 mol) y 30 mL de  $\text{HBr}$  (48%) bajo agitación vigorosa. Posteriormente se adicionó lentamente una disolución de 7.04 g  $\text{Br}_2$  (44.06 mmol) en 20 mL de  $\text{HBr}$ . Una vez finalizada la adición de  $\text{Br}_2$ , la mezcla de reacción se calentó a reflujo por 6 horas. Después de transcurrido este

tiempo, se vertieron 50 mL de una disolución saturada de NaHSO<sub>3</sub>, dando como resultado un sólido naranja. Dicho sólido se filtró al vacío y se lavó con agua. El producto se purificó mediante columna cromatográfica empleando una mezcla de hexano/diclorometano (8:2), teniendo un sólido blanco. (3.87 g 90 %). <sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.72 (s, 2H), <sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 1140, 132.5, 153.1 EMAR (DART) m/z [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S]<sup>+</sup> calculado 294.8363 encontrado: 294.8350.

#### **Dibenzoato de 4,4'-(benzo[1,2,5]tiazol-4,7-diylbis(etinil-2,1-diyl) de dimetilo o (d<sub>8</sub>)**

Se realizó en un matraz de 50 mL de dos bocas por medio de un acoplamiento de Sonogashira, agregando 200 mg del compuesto **3** (0.68 mmol), 250.64 mg del compuesto **2** (1.56 mmol) y 47.75 mg de PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.07 mmol), se disolvió en 8 mL de diisopropilamina, posteriormente se purgó el matraz con nitrógeno durante 45 minutos, pasando este tiempo se le agrego 4.10 mg de CuI, se dejó en agitación y con temperatura de 80 °C por 2 horas. Terminando el tiempo de reacción se agregó una disolución saturada de NH<sub>4</sub>Cl, al sólido precipitado se filtró y se lavó con agua, hexano y unas gotas de diclorometano. Se obtuvo un sólido amarillo. (0.23 g, 75%) <sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.07 (d, J = 8.1 Hz, 4H), 7.83 (s, 2H), 7.73 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 3.94 (s, 6H). EMAR (DART) m/z [C<sub>24</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S]<sup>+</sup> calculado 452.0831 determinado 453.0911

#### **Ácido ((benzo[1,2,5]tiazol-4,7-diylbis(etinil-2,1-diyl) dibenzoico o (d<sub>8</sub>)**

Al producto **4** se colocó 0.5 g (1.11 mmol) en un matraz de dos bocas de 100 mL con 441.97 mg de NaOH (11.05 mmol), se disolvió en una mezcla agua THF (7:3), se dejó agitar a una temperatura de 100 °C por toda la noche, terminado el tiempo de reacción se realizó una extracción líquido-líquido conservando la fase acuosa, a ésta se le agrego ácido clorhídrico hasta pH igual a 1. El compuesto precipitado se filtra y se deja secar. Se obtiene un sólido color amarillo oscuro. (415 mg, 88%) <sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 13.28 (s, 2H) 8.04 (d, J = 8.4 Hz, 6H), 7.78 (d, J = 8.2 Hz, 4H). EMAR (DART) m/z [C<sub>24</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S]<sup>+</sup> calculado 424.0518, observado 425.0560.

#### **1,4-diyodobenceno-d<sub>4</sub>**

En un matraz bola de dos bocas, adaptándole un embudo de adición y bajo atmósfera de nitrógeno, se suspendió una mezcla de NaIO<sub>4</sub> junto con I<sub>2</sub> en una disolución de AcOH glacial (15 mL) y Ac<sub>2</sub>O (10 mL). Esta mezcla se agitó durante 15 minutos a 0 °C usando un baño de hielo. Después se adicionaron 2.5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gota a gota cuidando la temperatura no

excediera los 10 °C. Una vez terminada la adición, la mezcla se agitó por 1 hora. Posteriormente se le agregó 1 mL de benceno deuterado. Finalmente se dejó en agitación por 5 horas a temperatura ambiente. Después se trató con 50 mL de una disolución saturada de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> hasta que el producto precipite en un sólido blanco. Se filtró y se recristalizó en EtOH. (3.2 g, 83 %) <sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 138.9, 93.4. EMAR (DART) *m/z* [C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>I<sub>2</sub>]<sup>+</sup> calculado 333.8653 encontrado 333.8666

#### **4-iodobenzonitrilo-d<sub>4</sub>**

Se agregaron 40.0 mg (0.446 mmol) de diiodobenceno-*d*<sub>4</sub>, 200 mg (0.595 mmol) con 7.87 mg de 18-corona-6 (0.039 mmol) con 5 mL de DMF. A la mezcla de reacción se le burbujó nitrógeno por 30 minutos, terminando el tiempo de reacción se calentó a reflujo a 160 °C por 72 horas. Terminando el tiempo de reacción se le agregó agua a saturación para precipitar el compuesto. Posteriormente el producto se soportó en silica gel y se purificó por medio de columna cromatográfica con mezcla de disolventes hexano/acetato (85/15). (43 mg, 30%) <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ:136.7, 132.7, 118.1, 110.3, 102.2. EMAR (DART) *m/z* [C<sub>7</sub>D<sub>4</sub>IN]<sup>+</sup> calculado 232.9639 encontrado 233.9540.

#### **Ácido 4-iodobenzoico-d<sub>4</sub>**

Se agregó 100 mg del compuesto **6** (0.429 mmol) en un matraz de dos bocas junto con 171.63 mg de NaOH (4.29 mmol) y se suspendió en 10 mL una mezcla de agua-etanol (8-2). Esta mezcla se dejó en ebullición por toda una noche. Terminado el tiempo de reacción se adicionó más agua y se extrajo con acetato de etilo, se recuperó la fase acuosa y se le acidificó con HCl hasta pH 1, el producto deseado precipitó, se filtró y se llevó a sequedad. (86 mg, 80 %) <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 169.3, 135.9, 130.3, 128.6 103.1. EMAR (DART) *m/z* [C<sub>7</sub>HD<sub>4</sub>IO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> calculado 251.9585 encontrado 252.5439.

#### **Benzoato-4-yodo de metilo-d<sub>4</sub>**

Para la esterificación de Steglich se colocó en un matraz de una boca 80 mg del compuesto **7** (0.317 mmol) junto con 72 mg de DDC (0.349 mmol) y como catalizador 10 mg de DMAP (0.01 mmol) y se metió en hielo con sal hasta alcanzar la temperatura de 0 °C. Después de esto se disolvió en diclorometano a 0 °C. Posteriormente se le agregó 0.03 mL de metanol a 0 °C. Se dejó en agitación por 3 horas. Terminado el tiempo de reacción se extrajo con una disolución de agua HCl (97:3). Consecutivamente se añade una disolución saturada de NaHCO<sub>3</sub>. La fase orgánica se separó y se concentró para soportarse en sílica gel y se eluyó

con una mezcla de hexano/diclorometano (9:1). (68 mg, 81 %)  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 165.9, 136.4, 130.5, 128.3, 101.8. 50.8. EMAR (DART)  $m/z$   $[\text{C}_7\text{HD}_4\text{IO}_2]^+$  calculado 265.9742 encontrado 266.0995

## Referencias

- [1] B. Li, H. M. Wen, Y. Cui, W. Zhou, G. Qian, B. Chen, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8819–8860.
- [2] H. Li, K. Wang, Y. Sun, C. T. Lollar, J. Li, H. C. Zhou, *Mater. Today* **2018**, *21*, 108–121.
- [3] K. B. Idrees, Z. Li, H. Xie, K. O. Kirlikovali, M. Kazem-Rostami, X. Wang, X. Wang, T. Y. Tai, T. Islamoglu, J. F. Stoddart, R. Q. Snurr, O. K. Farha, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 12212–12218.
- [4] L. Li, R. B. Lin, R. Krishna, H. Li, S. Xiang, H. Wu, J. Li, W. Zhou, B. Chen, *Science (80-. )*. **2018**, *362*, 443–446.
- [5] G. Lee, D. K. Yoo, I. Ahmed, H. J. Lee, S. H. Jhung, *Chem. Eng. J.* **2023**, *451*, 138538.
- [6] J. Dong, P. Shen, S. Ying, Z. Li, Y. Di Yuan, Y. Wang, X. Zheng, S. B. Peh, H. Yuan, G. Liu, Y. Cheng, Y. Pan, L. Shi, J. Zhang, D. Yuan, B. Liu, Z. Zhao, B. Z. Tang, D. Zhao, **2020**, DOI 10.1021/acs.chemmater.0c02277.
- [7] S. S. Park, E. R. Hontz, L. Sun, C. H. Hendon, A. Walsh, T. Van Voorhis, M. Dinc , *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1774–1777.
- [8] C. F. Leong, C. H. Wang, C. D. Ling, D. M. D'Alessandro, *Polyhedron* **2018**, *154*, 334–342.
- [9] X. Zhang, V. Vieru, X. Feng, J. L. Liu, Z. Zhang, B. Na, W. Shi, B. W. Wang, A. K. Powell, L. F. Chibotaru, S. Gao, P. Cheng, J. R. Long, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 9861–9865.
- [10] S. L. Gould, D. Tranchemontagne, O. M. Yaghi, M. a Garcia-garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3246–3247.
- [11] C. S. Vogelsberg, F. J. Uribe-romo, A. S. Lipton, S. Yang, K. N. Houk, S. Brown, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2017**, *114*, 13613–13618.
- [12] Y. Chen, X. Zhang, M. R. Mian, F. A. Son, K. Zhang, R. Cao, Z. Chen, S. J. Lee, K. B. Idrees, T. A. Goetjen, J. Lyu, P. Li, Q. Xia, Z. Li, J. T. Hupp, T. Islamoglu, A.

- Napolitano, G. W. Peterson, O. K. Farha, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 21428–21438.
- [13] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850–13851.
- [14] P. Martinez-bulit, A. J. Stirk, S. J. Loeb, *Trends Chem.* **n.d.**, *1*, 588–600.
- [15] S. L. Gould, D. Tranchemontagne, O. M. Yaghi, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3246–3247.
- [16] J. Perego, S. Bracco, M. Negroni, C. X. Bezuidenhout, G. Prando, P. Carretta, A. Comotti, P. Sozzani, *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 845–851.
- [17] A. Torres-Huerta, D. Galicia-Badillo, A. Aguilar-Granda, J. T. Bryant, F. J. Uribe-Romo, B. Rodríguez-Molina, *Chem. Sci.* **2020**, DOI 10.1039/d0sc04432f.
- [18] J. Liu, S. Wang, T. Huang, P. Manchanda, E. Abou-Hamad, S. P. Nunes, *Sci. Adv.* **2020**, *6*, 1–12.
- [19] C. Stähler, L. Grunenberg, M. W. Terban, W. R. Browne, D. Doellerer, M. Kathan, M. Etter, B. V. Lotsch, B. L. Feringa, S. Krause, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 8253–8264.
- [20] Z. Liu, Y. Wang, M. A. Garcia-Garibay, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 5644–5648.
- [21] S. Krause, N. Hosono, S. Kitagawa, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, *59*, 15325–15341.
- [22] W. H. Stuart, M. Lawler, Ronald, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *109*, 1971–1972.
- [23] R. C. I. MacKenzie, *Handb. Optoelectron. Device Model. Simul. Fundam. Mater. Nanostructures, LEDs, Amplifiers* **2017**, *1*, 191–218.
- [24] A. L. Sutton, B. F. Abrahams, D. M. D'Alessandro, T. A. Hudson, R. Robson, P. M. Usov, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 8906–8914.
- [25] W. Wang, L. Luo, P. Sheng, J. Zhang, Q. Zhang, *Chem. - A Eur. J.* **2021**, *27*, 464–490.
- [26] Y. Zhao, H. Zeng, X. W. Zhu, W. Lu, D. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 4484–4513.
- [27] S. Afreen, Z. He, Y. Xiao, J. J. Zhu, *J. Mater. Chem. B* **2020**, *8*, 1338–1349.

- [28] P. Kumar, S. Singh, B. K. Gupta, *Nanoscale* **2016**, *8*, 14297–14340.
- [29] J. Hao, X. Xu, H. Fei, L. Li, B. Yan, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1–22.
- [30] D. Ukaj, H. Bunzen, J. Berger, G. Kieslich, R. A. Fischer, *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 2532–2542.
- [31] I. Strauss, A. Mundstock, M. Treger, K. Lange, S. Hwang, C. Chmelik, P. Rusch, N. C. Bigall, T. Pichler, H. Shiozawa, J. Caro, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 14175–14181.
- [32] D. S. Zhang, Q. Gao, Z. Chang, X. T. Liu, B. Zhao, Z. H. Xuan, T. L. Hu, Y. H. Zhang, J. Zhu, X. H. Bu, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1–7.
- [33] J. Su, S. Yuan, H. Y. Wang, L. Huang, J. Y. Ge, E. Joseph, J. Qin, T. Cagin, J. L. Zuo, H. C. Zhou, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1–8.
- [34] J. Su, S. Yuan, T. Wang, C. T. Lollar, J. L. Zuo, J. Zhang, H. C. Zhou, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 1918–1925.
- [35] Z. Guo, D. K. Panda, M. A. Gordillo, A. Khatun, H. Wu, W. Zhou, S. Saha, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 32413–32417.
- [36] R. J. Marshall, Y. Kalinovsky, S. L. Griffin, C. Wilson, B. A. Blight, R. S. Forgan, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6253–6260.

## Anexos

### 1. Ajuste de Le Bail del MOF con TTF

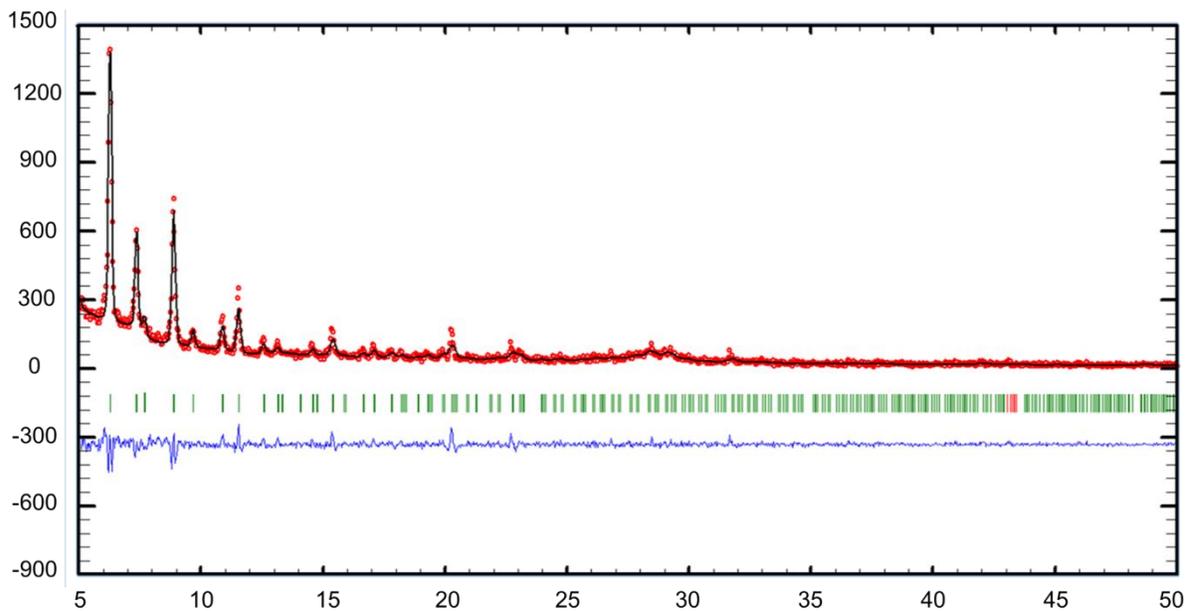


Figura 14. Ajuste de Le Bail del MOF + TTF

Tabla 2. Parámetros del ajuste de Le Bail del MOF + TTF

| MOF – BTD           |              |
|---------------------|--------------|
| Temperatura (K)     | 298          |
| Sistema cristalino  | Cúbico       |
| Grupo Espacial      | <i>Fd-3m</i> |
| a (Å)               | 39.8271      |
| V (Å <sup>3</sup> ) | 64163.8      |
| R <sub>p</sub>      | 13.2         |
| R <sub>wp</sub>     | 20.2         |
| R <sub>exp</sub>    | 15.35        |
| $\chi^2$            | 3.72         |

## 2. RMN en estado sólido de las tres especies

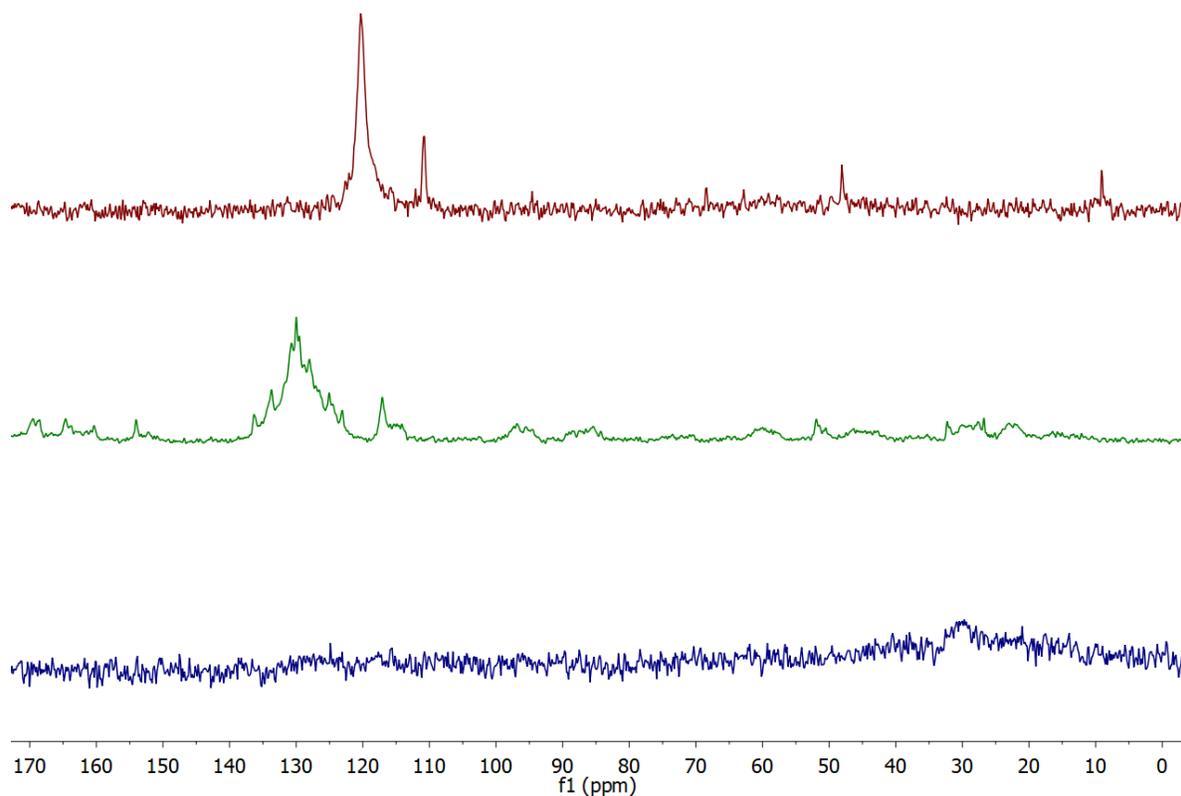


Figura 15. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido del TTF (rojo), MOF prístino (verde) y MOF+TTF (azul)