

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 957 536**

21 Número de solicitud: 202230514

51 Int. Cl.:

C09K 11/06 (2006.01)

G01N 21/76 (2006.01)

C07F 3/06 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

13.06.2022

43 Fecha de publicación de la solicitud:

22.01.2024

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

14.02.2024

Fecha de concesión:

07.06.2024

45 Fecha de publicación de la concesión:

14.06.2024

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE CASTILLA LA MANCHA
(100.0%)**

**Edif. José Prat, Pza. de La Universidad, 2
02071 Albacete (Albacete) ES**

72 Inventor/es:

**GUTIÉRREZ TOVAR, Mario;
DOUHAL ALAUI, Abderrazzak y
SÁNCHEZ MARTÍNEZ, Francisco**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **MATERIAL HÍBRIDO PARA DETECTAR VAPORES DE ÁCIDOS Y BASES**

57 Resumen:

La presente invención describe un material híbrido para detectar vapores de ácidos y bases, que comprende una red metal-orgánica y al menos un colorante encapsulado en los poros de dicha red metal-orgánica que presenta procesos de transferencia protónica. La presente invención también se refiere al método de fabricación de dicho material y su uso para detectar vapores de ácidos y bases.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 957 536 B2

DESCRIPCIÓN

MATERIAL HÍBRIDO PARA DETECTAR VAPORES DE ÁCIDOS Y BASES

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención pertenece al campo técnico de nuevos materiales, y más concretamente a un material que comprende moléculas de transferencia protónica luminiscentes encapsuladas en redes metal-orgánicas. La invención también se refiere
10 al uso de estos materiales para detectar vapores de ácidos y bases.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El rápido desarrollo industrial ha traído consigo algunos efectos secundarios negativos,
15 como la producción y posterior liberación de compuestos tóxicos (partículas sólidas y, especialmente, compuestos orgánicos volátiles, VOCs) al medio ambiente.

En este sentido, existe un interés en buscar nuevos materiales inteligentes y métodos asequibles que permitan una detección rápida y precisa de esos compuestos tóxicos
20 volátiles, para garantizar un crecimiento global sostenible y un medio ambiente saludable.

Las redes metal-orgánicas conocidas por sus siglas en inglés “MOF” (metal-organic frameworks) son una clase de materiales cristalinos formados por la unión de átomos
25 o agregados metálicos a través de ligandos orgánicos. Estos materiales han generado un gran interés durante los últimos años debido a las múltiples aplicaciones en muy diversas áreas, como la adsorción de gases o la catálisis heterogénea, entre otras (1). Su porosidad permite la difusión de gases, VOCs o moléculas dentro de su estructura, favoreciendo posibles interacciones químicas, y por tanto induciendo cambios físicos o
30 químicos en sus propiedades, que pueden ser medidos para cuantificar la cantidad del analito.

Una subclase especial de MOFs que ha ganado mucha atención son los MOFs luminiscentes (Luminescent metal-organic frameworks LMOFs), que son aquellos
35 MOFs capaces de emitir luz (2,3). Este tipo de LMOFs se ha empleado ampliamente

en diferentes campos científicos y en potenciales aplicaciones tecnológicas como la bioimagen celular (4-7), los LEDs (8-11), detección de falsificaciones (12,13) y especialmente para la detección de sustancias químicas (14-17).

5 Un ejemplo es la patente CN113024831A que describe un LMOF de indio para detectar de forma rápida, selectiva y reversible amoxicilina en agua. Las redes metal-orgánicas emisoras de luz se preparan con iones de indio como centro metálico y un ligando H₂L como ligando orgánico a través de un método solvotérmico. Los LMOFs tienen un método de preparación simple, buena estabilidad, alta eficiencia de
10 detección, alta practicabilidad y están listos para ser usados.

Otro ejemplo es CN104447377A que se refiere a una aplicación de un LMOF, formado por ácido 5-aminoisoftálico y una sal de un metal de transición (preferentemente zinc), en la detección de contaminantes nitro aromáticos, como el p-cloronitrobenceno, p-
15 nitroanilina, p-nitrotolueno y m-nitrotolueno. El material tiene una aplicación potencial en detección de explosivos.

Aunque el número de LMOFs utilizados para la detección de sustancias químicas es bastante elevado, la mayoría de estos ejemplos se basan en la detección de
20 sustancias químicas en soluciones, sin embargo, la detección de compuestos químicos en fase vapor es más escasa (18-23).

Por lo tanto, existe una necesidad de desarrollar nuevos materiales basados en LMOF
25 que permitan la detección de compuestos químicos en fase vapor y que puedan implementarse en el desarrollo de sensores para ser utilizados en diversos procesos industriales.

Por otro lado, los fluoróforos orgánicos que pueden sufrir una reacción de transferencia protónica (Proton Transfer, PT), conocidos como colorantes de
30 transferencia protónica, son uno de los colorantes más explorados debido a sus extraordinarias propiedades (24, 25). La reacción de transferencia protónica puede producirse en sus estados fundamentales o excitados, y puede ocurrir dentro de la misma estructura molecular (transferencia protónica intramolecular en estado excitado, ES IPT) o entre dos estructuras moleculares diferentes (transferencia protónica
35 intermolecular en estado excitado, ESPT). Los colorantes PT presentan muchas

ventajas sobre otros fluoróforos orgánicos, como la labilidad de su átomo de H, que les permite donar o aceptar este protón, dando lugar a numerosas conformaciones químicas posibles (enol, ceto, aniones, cationes, zwitteriones) con propiedades espectroscópicas (absorción y emisión) únicas. Además, algunas de estas conformaciones (ceto, aniones y zwitteriones) presentan un gran desplazamiento de Stokes ($6000-10000\text{ cm}^{-1}$), lo que evita fenómenos indeseados (por ejemplo, la autoabsorción de la luz emitida) observado en otros fluoróforos orgánicos.

Estos factores hacen que los colorantes PT sean candidatos ideales para la detección de ácidos/bases o aniones/cationes. De hecho, varios sensores de pH se basan en su capacidad de cambiar el color de la solución tras la protonación o desprotonación.

Por lo tanto, existe una gran oportunidad de combinar estos dos campos (LMOFs y colorantes PT) para explorar la capacidad de estos materiales para detectar vapores de sustancias químicas ácidas o básicas a través de cambios en su fluorescencia.

Hasta ahora, existen algunos ejemplos en los que se han utilizado moléculas que sufren procesos de transferencia protónica intramolecular en estado excitado (excited-state intramolecular proton transfer, ESIPT) como enlazador de los LMOF, pero no como huésped encapsulado dentro de los MOFs (21, 26-33). La mayoría de los ESIPT-LMOFs han utilizado el ácido 2,5-dihidroxiterftálico como enlazador (21, 34-37) aunque existen otros ejemplos (27, 31 y 38) para fotoinducir una reacción ESIPT y emplear el material MOF en la detección de aniones, cationes, disolventes orgánicos o agua. Sin embargo, en la mayoría de estos ejemplos el analito químico se detecta en solución, no en su fase vapor.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención resuelve los problemas existentes en el estado de la técnica mediante un material híbrido para detectar vapores de ácidos y bases, que comprende una red metal-orgánica y al menos un colorante encapsulado en los poros de dicha red metal-orgánica que presenta procesos de transferencia protónica.

Esto da lugar a una serie de materiales híbridos tipo huésped-anfitrión que presentan unas propiedades luminiscentes únicas. Estas propiedades luminiscentes se basan en la habilidad de aceptar o ceder un átomo de H por parte de las moléculas de colorante

encapsuladas. Cuando las moléculas aceptan o ceden dicho átomo de H, sus propiedades luminiscentes cambian drásticamente (cambios en el color e intensidad de fluorescencia). Debido a esto, dichos materiales híbridos se pueden emplear en la detección de compuestos tóxicos que permitan aceptar o donar un átomo de H, tal y como se ha demostrado en la detección de vapores de ácidos (HCl) o bases (triethylamina).

En un primer aspecto, la presente invención proporciona un material híbrido para detectar vapores de ácidos y bases, caracterizado porque comprende una red metal-orgánica y al menos un colorante encapsulado en dicha red metal-orgánica, en donde los colorantes presentan procesos de transferencia protónica en estado excitado.

En un modo preferente, el colorante se selecciona del grupo que consiste en 3-hidroxi-6-flavona, 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol, 2-(2'-hidroxifenil)benzimidazol, 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazol, ácido 8-hidroxi-1,3,6-trisulfónico, 1-hidroxi-11H-benzo[b]fluoren-11-ona, 2-[2-[4-(dimetilamino)fenil]etenil]-3-hidroxi-4H-chromen-4-ona, 2-etilpentil 2-ciano-3-(2-(2-hidroxifenil)benzo[d]oxazol-6-ol)propanoato, 2-((2-(2-hidroxifenil)benzo[d]oxazol-6-il)metil)malononitrilo, 2-(benzo[d]oxazol-2-il)-5-metoxifenol, 2-(2-hidroxifenil)benzo[d]oxazol-6-carboxilato de etilo, 2-(2-hidroxifenil)benzo[d]oxazol-6-carboxilato de etilo, 2-(2-hidroxifenil)benzo[d]oxazol-6-carbaldehído, 2-(benzo[d]oxazol-2-il)-5-(dietilamino)fenol, 2-(4-(dietilamino)-2-hidroxifenil)benzo[d]oxazol-6-carboxilato de etilo, 2-(benzo[d]tiazol-2-il)naftalen-1-ol, 3-(benzo[d]tiazol-2-il)naftalen-2-ol, 2,5-bis(benzo[d]tiazol-2-il)fenol, 2,6-bis(benzo[d]tiazol-2-il)naftalen-1-ol, 3,7-bis(benzo[d]tiazol-2-il)naftalen-2-ol, 2,5-bis(benzo[d]tiazol-2-il)benceno-1,4-diol, 2,6-bis(benzo[d]tiazol-2-il)naftalen-1,5-diol, 3,7-bis(benzo[d]tiazol-2-il)naftalen-2,6-diol, sal trisódica del ácido 8-aminopireno-1,3,6-trisulfónico, sal trisódica del ácido 8-isotiocianatopireno-1,3,6-trisulfónico, sal trisódica del ácido 8-O-carboximetilpirano-1,3,6-trisulfónico, sal trisódica del ácido 8-acetoxipireno-1,3,6-trisulfónico, 3,5,7-trihidroxi-6-flavona, 2',3,5,7-tetrahidroxiflavona, 3,4',5,7-tetrahidroxiflavona, 2',3,4',5,7-pentahidroxiflavona, 3',3,4',5,7-pentahidroxiflavona, 3'-metoxi-3,4',5,7-tetrahidroxiflavona, 4'-metoxi-3,3',5,7-tetrahidroxiflavona, 3,3',4',5,5',7-hexahidroxiflavona, 3',5'-dimetoxi-4',5,7-trihidroxi-6-flavona, 4'-dietilamino-3-hidroxi-6-flavona, 2-(benzo[d]tiazol-2-il)anilina, 4-amino-3-(benzo[d]tiazol-2-il)benzonitrilo, 2-(benzo[d]tiazol-2-il)benceno-1,4-diamina, 2-(benzo[d]tiazol-2-il)-N-metilanilina, 3-(benzo[d]tiazol-2-il)-4-(metilamino)benzonitrilo, N-

(2-(benzo[d]tiazol-2-il)-4-cianofenil)acetamida, 2,4-bis(benzo[d]tiazol-2-il)fenol, 7-hidroxi-1-indanona, 1-hidroxi-9H-fluoren-9-ona, 1-hidroxi-11H-benzo[b]fluoren-11-ona, 2-(1,4,5-trifenil-1H-imidazol-2-il)fenol, 2-(1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-2-il)fenol, 2-(1,4,5-trifenil-1H-imidazol-2-il)fenol, 1-(1,4,5-trifenil-1H-imidazol-2-il)naftalen-2-ol, 3-(1,4,5-trifenil-1H-imidazol-2-il)naftalen-2-ol, 3-(1,4,5-trifenil-1H-imidazol-2-il)-[1,1'-bifenil]-4-ol, 3-(1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-2-il)-[1,1'-bifenil]-4-ol, 3-(1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-2-il)naftalen-2-ol, 3-(4,5-difeniloxazol-2-il)naftalen-2-ol, 6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridina]-3,3'-diol, 4-bromo-6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridina]-3,3'-diol, 4-etinil-6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridina]-3,3'-diol, 8-hidroxiquinona, 5-nitro-8-hidroxiquinona, 5-cloro-8-hidroxiquinona, 7-bromo-8-hidroxiquinona, 5,7-dicloro-8-hidroxiquinona, 5-cloro-7-yodo-8-hidroxiquinona, 5,7-diyodo-8-hidroxiquinona, 5-amino-8-hidroxiquinona, 2-ciano-8-hidroxiquinona, 7-hidroxiquinona, 7-hidroxiquinona-(1H)-2-ona, 2-metil-7-hidroxiquinona, 7-hidroxiquinona-8-carbaldehído, ácido 7-hidroxiquinona-3-carboxílico, o-hidroxibenzaldehído, o-hidroxiacetofenona, salicilato de metilo, 1-hidroxi-2-naftaldehído, 1-hidroxi-2-acetonaftona, metil-1-hidroxi-2-naftoato, 2-hidroxi-1-naftaldehído, 2-hidroxi-1-acetonaftona, 2-hidroxi-1-naftoato de metilo, 2-hidroxi-3-naftaldehído, 2-hidroxi-3-acetonaftona, 2-hidroxi-3-naftoato de metilo, 8-azaxantina, ácido O-salicílico, 10-hidroxibenzo[h]quinolona, 1,2-Dihidroxiantraquinona, 1-hidroxipireno-2-carbaldehído, 1-metoxipireno-2-carbaldehído, hidroxifenil-imidazopiridina, 8-aminohidroxifenil-imidazopiridina, 4-amino-2-(imidazo[1,2-a]pirazin-2-il)fenol, 2-(imidazo[2,1-f][1,2,4]triazin-6-il)fenol, 2,4-diamino-6-(imidazo[1,2-a]pirazin-2-il)fenol, N-salicilidenolina, 2-(2H-1,2,3-triazol-2-il)fenol, 2-(1-H-pirazol-3-il)fenol, 4-(2,7a-dihidrobenczo[d]tiazol-2-il)benceno-1,3-diol, 4-cloro-2-(2,7 a-dihidrobenczo[d]tiazol-2-il)fenol, 2,4-dibromo-6-(2,7a-dihidrobenczo[d]tiazol-2-il)fenol, 2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 4'-metoxi-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 5'-Bromo-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 4'-Bromo-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 4'-hidroxi-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 4'-(NN-dimetil)-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 5'-metil-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 5'-fluoro-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 5'-ciano-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 3', 4', 5',6'-tetrafluoro-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 5'-cloro-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 5'-metoxi-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 8-Fenil-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 6-ciano-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 6-Cloro-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 6-Metil-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 6-Bromo-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 6-trifluorometil-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 6-cloro-5'metil-2-

(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 6-trifluorometil-5-Metil-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 3-Bencil-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 8-(4-metoxifenil)-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 8-(4-metilbenzoato de metilo)-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 6,8-difenil-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina,
 5 6-(4-metoxifenil)-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 6-Fenil-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 6-(4-metoxifenil)-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 2-(benzo[a]imidazo[5,1,2-cd]indolizin-1-il)fenol, 2-(benzo[a]imidazo[5,1,2-cd]indolizin-1-il)-4-fluorofenol, 2-(benzo[a]imidazo[5,1,2-cd]indolizin-1-il)-5-metoxifenol, 2-(benzo[a]imidazo[5,1,2-cd]indolizin-1-il)-4-metilfenol, dihidro-1H-
 10 ciclopenta[de]indeno[1,2-b]quinolona, o-hidroxibenzofenona, 2-hidroxibenzamida, 7-hidroxi-1-indanona, 2-(2'-aminofenil)benzotiazol, 5-(2-aminobencilideno)-2,3-dimetil-3,5-dihidro-4H-imidazol-4-ona, 10-aminobenzo[h]quinolona, 2-(imidazo[1,2-a]piridin-2-il)anilina, quinixalinona, N-salicilidenolina, benzotriazol, (E)-3-(4'-dimetilaminofenil)-1-(4'-fluoro-2'-hidroxifenil)-2-propen-1-ona, 2-(2-((2-
 15 hidroxibencilidina)amino)fenoxi)benzonitrilo, 2-(4-((2-hidroxi-4-metoxi bencilidina)amino)fenoxi)benzonitrilo, 2'-Hidroxicalcona, 2-[4-(Dimetilamino)fenil]-3-hidroxi-6,7-dimetoxi-4H-cromen-4-ona, 2-(4-(Dimetilamino)estiril)-3-hidroxi-6,7-dimetoxi-4H-cromen-4-ona, 2-(4-(Dimetilamino)estiril)-3-hidroxi-4H-benzo[g]cromen-4-ona, (E)-N'-(4-(dietilamino)-2-hidroxibencilideno)furan-2-carbohidrazida, (E)-N'-(4-(dimetilamino)-2-
 20 hidroxibencilideno)furan-2-carbohidrazida, (E)-N'-(4-fluoro-2-hidroxibencilideno)furan-2-carbohidrazida, (E)-N'-(4-cloro-2-hidroxibencilideno)furan-2-carbohidrazida, (E)-N'-(4-bromo-2-hidroxibencilideno)furan-2-carbohidrazida, (E)-N'-(4-nitro-2-hidroxibencilideno)furan-2-carbohidrazida, (E)-N'-(4-metil-2-hidroxibencilideno)furan-2-carbohidrazida, (E)-N'-(4-(dietilamino)-2-metoxibencilideno)furan-2-carbohidrazida, (E)-
 25 N'-(4-(dimetilamino)-2-hidroxibencilideno)tiofeno-2-carbohidrazida, (E)-N'-(4-(dietilamino)-2-hidroxibencilideno)tiofeno-2-carbohidrazida, N-(8-quinolil)salicilaldimina, N-(8-quinolil)-4-metoxisalicilaldimina, N-(8-quinolil)-4-nitrosalicilaldimina, 1,5-dihidroxi-antraquinona, 1,8-dihidroxi-antraquinona, 1,4-dihidroxi-antraquinona, tiofeno-2-il(4-(Tiofen-2-il)-1H-Imidazol-2-il)metanona, 1-((2-
 30 hidroxinaftalen-1-il)metileno)urea, 6-(1H-benzoimidazol-2-il)-2,3-dimetoxi-fenol, 2-(3-(trifluorometil)-1H-pirazol-5-il)quinolona, 4-azido-2-(benzo[d]tiazol-2-il)fenol, 3-(benzo[d]tiazol-2-il)-2-hidroxi-5-metoxi-benzaldehído, 3-(benzo[d]oxazol-2-il)-2-hidroxi-5-metoxibenzaldehído, 3-(benzo[d]selenazol-2-il)-2-hidroxi-5-metoxibenzaldehído, 8-(benzo[D]tiazol-2-il)-7-hidroxi-2H-benzopiran-2-ona, 8-(benzo[D]oxazol-2-il)-7-hidroxi-
 35 2H-benzopiran-2-ona, 8-(benzo[D] selenazol-2-il)-7-hidroxi-2H-benzopiran-2-ona, 8-(2'-

hidesoxifenil)-imidazopiridina, 8-(3'-hidesoxitienil)-imidazopiridina, 8-(5'-Fluoro-2'-hidesoxifenil)-imidazopiridina, 3-hidroxi-2-(naftalen-2-il)-4H-cromen-4-ona, 4-(benzo[d]oxazol-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol-5-ol, 5-(benzo[d]oxazol-2-il)quinoxalin-6-ol, 10-(benzo[d]oxazol-2-il)fenantren-9-ol y 1-((2-(benzo[d]tiazol-2-il)hidrazono)metil)naftalen-2-ol.

Más preferentemente, el colorante es 3-hidroxi-2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol y ácido 8-hidroxipireno-1,3,6-trisulfónico.

En otro modo preferente, la red metal-orgánica se selecciona del grupo que consiste ZIF-7, ZIF-8, ZIF-10, ZIF-11, ZIF-12, ZIF-20, ZIF-21, ZIF-22, ZIF-25, ZIF-60, ZIF-64, ZIF-65, ZIF-67, ZIF-70, ZIF-71, ZIF-80, ZIF-82, ZIF-90, ZIF-93, ZIF-95, ZIF-96, ZIF-97, ZIF-100, ZIF-303, ZIF-360, ZIF-365, ZIF-376, ZIF-386, ZIF-408, ZIF-410, ZIF-412, ZIF-413, ZIF-414, ZIF-486, ZIF-516, ZIF-615, ZIF-725, UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-66-(NH₂)₂, UiO-66-OH, UiO-66-(OH)₂, UiO-66-CN, UiO-66-Tz, UiO-67, UiO-67-(NH₂), UiO-67-(NO₂), UiO-67-(CN), UiO-67-(Tz), DUT-52, Zr-NDC-NH₂, Zr-NDC-NO₂, Zr-NDC-CN, Zr-NDC-Tz, MOF-5, MOF-177, MIL-100 (Al) y MIL-53 (Al).

Más preferentemente, la red metal-orgánica es ZIF-8 y UiO-66.

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un método de fabricación de un material híbrido, tal y como se ha descrito anteriormente, que comprende las siguientes etapas:

- a) proveer i) una red metal-orgánica o ii) una primera solución que comprende un ligando orgánico y un agente modulador seleccionado de entre una base o un ácido y una segunda solución que comprende una sal metálica para sintetizar la red metal-orgánica;
- b) proveer una solución de al menos un colorante que presenta procesos de transferencia protónica en estado excitado;
- c) mezclar la red metal-orgánica y la solución de la etapa b) o mezclar la primera solución de la etapa a) junto con la solución de la etapa b) y añadir la segunda solución de la etapa a) ; y
- d) centrifugar, lavar con un disolvente y secar la mezcla de la etapa c) para obtener el material híbrido.

- En un modo preferente los ligandos orgánicos para sintetizar la red metal-orgánica se seleccionan del grupo que consiste en imidazol, 2-nitroimidazol, 4,5-dicloroimidazol, 4-cianoimidazol, purina, 5-azabencimidazol, 2-metilimidazol, 5-clorobencimidazol, 2-etilimidazol, imidazol-2-carboxaldehído, bencimidazol, 4,5-dimetilimidazol, 4-metil-5-imidazolcarboxaldehído, 4-aminoimidazol-5-carbonitrilo, 4-hidroximetil-5-metilimidazol, ácido tereftálico, ácido 2-amino tereftálico, ácido 2,5-diamino tereftálico, ácido 2-hidroxi tereftálico, ácido 2,5-dihidroxi tereftálico, ácido 2-ciano tereftálico, ácido 2-tetrazol tereftálico, ácido 4,4'-bifenildicarboxílico, ácido 2-amino-4,4'-bifenildicarboxílico, ácido 2-nitro-4,4'-bifenildicarboxílico, ácido 2-ciano-4,4'-bifenildicarboxílico, ácido 2-tetrazol-4,4'-bifenildicarboxílico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico, ácido 4-amino-2,6-naftalendicarboxílico, ácido 4-ciano-2,6-naftalendicarboxílico, ácido 4-nitro-2,6-naftalendicarboxílico, ácido 4-tetrazol-2,6-naftalendicarboxílico, ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico.
- En un modo preferente, el colorante se selecciona del grupo que consiste en 3-hidroxiflavona, 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol, 2-(2'-hidroxifenil)benzimidazol, 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazol, ácido 8-hidroxipireno-1,3,6-trisulfónico, 1-hidroxi-11H-benzo[b]fluoren-11-ona, 2-[2-[4-(dimetilamino)fenil]etenil]-3-hidroxi-4H-chromen-4-ona, 2-etilpentil 2-ciano-3-(2-(2-hidroxifenil)benzo[d]oxazol-6-ol)propanoato, 2-((2-(2-hidroxifenil)benzo[d]oxazol-6-il)metil)malononitrilo, 2-(benzo[d]oxazol-2-il)-5-metoxifenol, 2-(2-hidroxifenil)benzo[d]oxazol-6-carboxilato de etilo, 2-(2-hidroxifenil)benzo[d]oxazol-6-carboxilato de etilo, 2-(2-hidroxifenil)benzo[d]oxazol-6-carbaldehído, 2-(benzo[d]oxazol-2-il)-5-(dietilamino)fenol, 2-(4-(dietilamino)-2-hidroxifenil)benzo[d]oxazol-6-carboxilato de etilo, 2-(benzo[d]tiazol-2-il)naftalen-1-ol, 3-(benzo[d]tiazol-2-il)naftalen-2-ol, 2,5-bis(benzo[d]tiazol-2-il)fenol, 2,6-bis(benzo[d]tiazol-2-il)naftalen-1-ol, 3,7-bis(benzo[d]tiazol-2-il)naftalen-2-ol, 2,5-bis(benzo[d]tiazol-2-il)benceno-1,4-diol, 2,6-bis(benzo[d]tiazol-2-il)naftalen-1,5-diol, 3,7-bis(benzo[d]tiazol-2-il)naftalen-2,6-diol, sal trisódica del ácido 8-aminopireno-1,3,6-trisulfónico, sal trisódica del ácido 8-isotiocianatopireno-1,3,6-trisulfónico, sal trisódica del ácido 8-O-carboximetilpirano-1,3,6-trisulfónico, sal trisódica del ácido 8-acetoxipireno-1,3,6-trisulfónico, 3,5,7-trihidroxiflavona, 2',3,5,7-tetrahidroxiflavona, 3,4',5,7-tetrahidroxiflavona, 2',3,4',5,7-pentahidroxiflavona, 3',3,4',5,7-pentahidroxiflavona, 3'-metoxi-3,4',5,7-tetrahidroxiflavona, 4'-metoxi-3,3',5,7-tetrahidroxiflavona, 3,3',4',5,5',7-hexahidroxiflavona, 3',5'-dimetoxi-4',5,7-trihidroxiflavona, 4'-dietilamino-3-hidroxiflavona, 2-(benzo[d]tiazol-2-il)anilina, 4-amino-

3-(benzo[d]tiazol-2-il)benzonitrilo, 2-(benzo[d]tiazol-2-il)benceno-1,4-diamina, 2-(benzo[d]tiazol-2-il)-N-metilanilina, 3-(benzo[d]tiazol-2-il)-4-(metilamino)benzonitrilo, N-(2-(benzo[d]tiazol-2-il)-4-cianofenil)acetamida, 2,4-bis(benzo[d]tiazol-2-il)fenol, 7-hidroxi-1-indanona, 1-hidroxi-9H-fluoren-9-ona, 1-hidroxi-11H-benzo[b]fluoren-11-ona,

5 2-(1,4,5-trifenil-1H-imidazol-2-il)fenol, 2-(1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-2-il)fenol, 2-(1,4,5-trifenil-1H-imidazol-2-il)fenol, 1-(1,4,5-trifenil-1H-imidazol-2-il)naftalen-2-ol, 3-(1,4,5-trifenil-1H-imidazol-2-il)naftalen-2-ol, 3-(1,4,5-trifenil-1H-imidazol-2-il)-[1,1'-bifenil]-4-ol, 3-(1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-2-il)-[1,1'-bifenil]-4-ol, 3-(1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-2-il)naftalen-2-ol, 3-(4,5-difeniloxazol-2-il)naftalen-2-ol, 6,6'-

10 dimetil-[2,2'-bipiridina]-3,3'-diol, 4-bromo-6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridina]-3,3'-diol, 4-etinil-6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridina]-3,3'-diol, 8-hidroxiquinona, 5-nitro-8-hidroxiquinona, 5-cloro-8-hidroxiquinona, 7-bromo-8-hidroxiquinona, 5,7-dicloro-8-hidroxiquinona, 5-cloro-7-yodo-8-hidroxiquinona, 5,7-diyodo-8-hidroxiquinona, 5-amino-8-hidroxiquinona, 2-ciano-8-hidroxiquinona, 7-hidroxiquinona, 7-hidroxiquinona-(1H)-2-ona, 2-metil-7-

15 hidroxiquinona, 7-hidroxiquinona-8-carbaldehído, ácido 7-hidroxiquinona-3-carboxílico, o-hidroxibenzaldehído, o-hidroxiacetofenona, salicilato de metilo, 1-hidroxi-2-naftaldehído, 1-hidroxi-2-acetonaftona, metil-1-hidroxi-2-naftoato, 2-hidroxi-1-naftaldehído, 2-hidroxi-1-acetonaftona, 2-hidroxi-1-naftoato de metilo, 2-hidroxi-3-naftaldehído, 2-hidroxi-3-acetonaftona, 2-hidroxi-3-naftoato de metilo, 8-azaxantina,

20 ácido O-salicílico, 10-hidroxibenzo[h]quinolona, 1,2-Dihidroxiantraquinona, 1-hidroxipireno-2-carbaldehído, 1-metoxipireno-2-carbaldehído, hidroxifenilimidazopiridina, 8-aminohidroxifenilimidazopiridina, 4-amino-2-(imidazo[1,2-a]pirazin-2-il)fenol, 2-(imidazo[2,1-f][1,2,4]triazin-6-il)fenol, 2,4-diamino-6-(imidazo[1,2-a]pirazin-2-il)fenol, N-salicilidenolina, 2-(2H-1,2,3-triazol-2-il)fenol, 2-(1-H-pirazol-3-il)fenol, 4-

25 (2,7a-dihidrobenczo[d]tiazol-2-il)benceno-1,3-diol, 4-cloro-2-(2,7 a-dihidrobenczo[d]tiazol-2-il)fenol, 2,4-dibromo-6-(2,7a-dihidrobenczo[d]tiazol-2-il)fenol, 2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 4'-metoxi-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 5'-Bromo-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 4'-Bromo-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 4'-hidroxi-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 4'-(NN-dimetil)-2-

30 (2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 5'-metil-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 5'-fluoro-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 5'-ciano-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 3', 4', 5',6'-tetrafluoro-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 5'-cloro-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 5'-metoxi-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 8-Fenil-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 6-ciano-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-

35 a]piridina, 6-Cloro-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 6-Metil-2-

(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 6-Bromo-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 6-
 trifluorometil-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 6-cloro-5'metil-2-
 (2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 6- trifluorometil -5'Metil-2-
 (2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 3-Bencil-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 8-
 5 (4-metoxifenil)-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 8-(4-metilbenzoato de metilo)-2-
 (2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 6,8-difenil-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina,
 6-(4-metoxifenil)-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 6-Fenil-2-
 (2'hidroxifenil)imidazo[1,2-a]piridina, 6-(4-metoxifenil)-2-(2'hidroxifenil)imidazo[1,2-
 a]piridina, 2-(benzo[a]imidazo[5,1,2-cd]indolizin-1-il)fenol, 2-(benzo[a]imidazo[5,1,2-
 10 cd]indolizin-1-il)-4-fluorofenol, 2-(benzo[a]imidazo[5,1,2-cd]indolizin-1-il)-5-metoxifenol,
 2-(benzo[a]imidazo[5,1,2-cd]indolizin-1-il)-4-metilfenol, dihidro-1H-
 ciclopenta[de]indeno[1,2-b]quinolona, o-hidroxibenzofenona, 2-hidroxibenzamida, 7-
 hidroxil-1-indanona, 2-(2'-aminofenil)benzotiazol, 5-(2-aminobencilideno)-2,3-dimetil-3,5-
 dihidro-4H-imidazol-4-ona, 10-aminobenzo[h]quinolona, 2-(imidazo[1,2-a]piridin-2-
 15 il)anilina, quinixalinona, N-salicilidenolina, benzotriazol, (E)-3-(4'-dimetilaminofenil)-1-
 (4'-fluoro-2'-hidroxifenil)-2-propen-1-ona, 2-(2-((2-
 hidroxibencilidina)amino)fenoxi)benzonitrilo, 2-(4-((2-hidroxi-4-metoxi bencilidina)
 amino)fenoxi)benzonitrilo, 2'-Hidroxicalcona, 2-[4-(Dimetilamino)fenil]-3-hidroxi-6,7-
 dimetoxi-4H-cromen-4-ona, 2-(4-(Dimetilamino)estiril)-3-hidroxi-6,7-dimetoxi-4H-
 20 cromen-4-ona, 2-(4-(Dimetilamino)estiril)-3-hidroxi-4H-benzo[g]cromen-4-ona, (E)-N'-
 (4-(dietilamino)-2-hidroxibencilideno)furan-2-carbohidrazida, (E)-N'-(4-(dimetilamino)-2-
 hidroxibencilideno)furan-2-carbohidrazida, (E)-N'-(4-fluoro-2-hidroxibencilideno)furan-
 2-carbohidrazida, (E)-N'-(4-cloro-2-hidroxibencilideno)furan-2-carbohidrazida, (E)-N'-(4-
 bromo-2-hidroxibencilideno)furan-2-carbohidrazida, (E)-N'-(4-nitro-2-
 25 hidroxibencilideno)furan-2-carbohidrazida, (E)-N'-(4-metil-2-hidroxibencilideno)furan-2-
 carbohidrazida, (E)-N'-(4-(dietilamino)-2-metoxibencilideno)furan-2-carbohidrazida, (E)-
 N'-(4-(dimetilamino)-2-hidroxibencilideno)tiofeno-2-carbohidrazida, (E)-N'-(4-
 (dietilamino)-2-hidroxibencilideno)tiofeno-2-carbohidrazida, N-(8-quinolil)
 salicilaldimina, N-(8-quinolil)- 4-metoxisalicilaldimina, N-(8-quinolil)- 4-
 30 nitrosalicilaldimina, 1,5-dihidroxi-antraquinona, 1,8-dihidroxi-antraquinona, 1,4-
 dihidroxi-antraquinona, tiofeno-2-il(4-(Tiofen-2-il)-1H-Imidazol-2-il)metanona, 1-((2-
 hidroxinaftalen-1-il)metileno)urea, 6-(1H-benzoimidazol-2-il)-2,3-dimetoxi-fenol, 2-(3-
 (trifluorometil)-1H-pirazol-5-il)quinolona, 4-azido-2-(benzo[d]tiazol-2-il)fenol, 3-
 (benzo[d]tiazol-2-il)-2-hidroxi-5-metoxi-benzaldehído, 3-(benzo[d]oxazol-2-il)-2-hidroxi-
 35 5-metoxibenzaldehído, 3-(benzo[d]selenazol-2-il)-2-hidroxi-5-metoxibenzaldehído, 8-

(benzo[D]tiazol-2-il)-7-hidroxi-2H-benzopiran-2-ona, 8- (benzo[D]oxazol-2-il)-7-hidroxi-2H-benzopiran-2-ona, 8-(benzo[D] selenazol-2-il)-7-hidroxi-2H-benzopiran-2-ona, 8-(2'-hidesoxifenil)-imidazopiridina, 8-(3'-hidesoxitienil)-imidazopiridina, 8-(5'-Fluoro-2'-hidesoxifenil)-imidazopiridina, 3-hidroxi-2-(naftalen-2-il)-4H-cromen-4-ona, 4-
 5 (benzo[d]oxazol-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol-5-ol, 5-(benzo[d]oxazol-2-il)quinoxalin-6-ol, 10-(benzo[d]oxazol-2-il)fenantren-9-ol y 1-((2-(benzo[d]tiazol-2-il)hidrazono)metil)naftalen-2-ol.

Más preferentemente, el colorante es 3-hidroxi-2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol y
 10 ácido 8-hidroxipireno-1,3,6-trisulfónico.

En otro modo preferente, la red metal-orgánica se selecciona del grupo que consiste ZIF-7, ZIF-8, ZIF-10, ZIF-11, ZIF-12, ZIF-20, ZIF-21, ZIF-22, ZIF-25, ZIF-60, ZIF-64, ZIF-65, ZIF-67, ZIF-70, ZIF-71, ZIF-80, ZIF-82, ZIF-90, ZIF-93, ZIF-95, ZIF-96, ZIF-97,
 15 ZIF-100, ZIF-303, ZIF-360, ZIF-365, ZIF-376, ZIF-386, ZIF-408, ZIF-410, ZIF-412, ZIF-413, ZIF-414, ZIF-486, ZIF-516, ZIF-615, ZIF-725, UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-66-(NH₂)₂, UiO-66-OH, UiO-66-(OH)₂, UiO-66-CN, UiO-66-Tz, UiO-67, UiO-67-(NH₂), UiO-67-(NO₂), UiO-67-(CN), UiO-67-(Tz), DUT-52, Zr-NDC-NH₂, Zr-NDC-NO₂, Zr-NDC-CN, Zr-NDC-Tz, MOF-5, MOF-177, MIL-100 (Al) y MIL-53 (Al).

20 Más preferentemente, la red metal-orgánica es ZIF-8 y UiO-66.

En otro modo preferente, la sal metálica se selecciona del grupo que comprende Al(NO₃), AlCl₃, AlBr₃, AlI₃, Al₂(SO₄)₃, Al(PO₄), Zn(NO₃)₂, ZnCl₂, ZnBr₂, ZnI₂, ZnSO₄, Zn₃(PO₄)₂, Zr(NO₃)₄, ZrCl₄, ZnBr₄, ZnI₄, Zn(SO₄)₂, Zr₃(PO₄)₄, Co(NO₃)₂, CoCl₂, ZnBr₂,
 25 CoI₂, Co(SO₄), Co₃(PO₄)₂, Fe(NO₃)₃, FeCl₂, FeBr₂, FeI₂, Fe(SO₄) y Fe(PO₄).

En un último aspecto, la presente invención se refiere al uso del material híbrido, tal y como se ha descrito anteriormente, para detectar vapores de ácidos y bases.

30 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Patrones de difracción de rayos X en polvo de a) ZIF-8 simulado, ZIF-8, HPTS@ZIF-8, 3-HF@ZIF-8 y HBO@ZIF-8; y b) UiO-66 simulado, UiO-66, HPTS@UiO-66 y 3-HF@UiO-66.

35

Figura 2. Espectros de emisión de a) HPTS@ZIF-8, b) 3-HF@ZIF-8 y c) HBO@ZIF-8 tras diferentes tiempos de exposición (1= materiales prístinos, 2 = 2 min; 3 = 5 min; 4 = 10 min; 5 = 20 min; 6 = 30 min para HPTS@ZIF-8 y 3-HF@ZIF-8, y 1= material prístino, 2 = 5 min; 3 = 10 min; 4 = 15 min; 5 = 20 min; 6 = 30 min para HBO@ZIF-8) a una atmósfera saturada de HCl.

Figura 3. Espectros de emisión de a) HPTS@UiO-66 y b) 3-HF@UiO-66 tras diferentes tiempos de exposición (1= materiales prístinos, 2 = 2 min; 3 = 4 min; 4 = 10 min; 5 = 30 min; 6 = 45 min; y 7 = 60 min) a una atmósfera saturada de Et₃N.

DESCRIPCIÓN DE MODOS DE REALIZACIÓN

Habiendo descrito la presente invención, se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos. El propósito de los ejemplos indicados a continuación sirve para ilustrar la invención, sin por ello limitar el alcance de esta.

Ejemplo 1. Método de fabricación del material híbrido de la presente invención

- Síntesis de redes metal-orgánicas (MOF) ZIF-8 y UiO-66

El ZIF-8 se sintetizó siguiendo la metodología de reacción de alta concentración (high concentration reaction, HCR) con algunas modificaciones, en las que se utilizó trietilamina (Et₃N, Essents®), para desprotonar el enlazador orgánico, aumentando el rendimiento de la reacción y acelerando el proceso.

A continuación, se añadieron 3 mmol de hexahidrato de nitrato de zinc (Zn(NO₃)₂·6H₂O), Essents®) en 5 mL de N,N-dimetilformamida (DMF) y se sonicó hasta su completa disolución (solución A). Se preparó otra solución añadiendo 6 mmol de 2-metilimidazol (mlm) y 6 mmol de trietilamina (Et₃N) en 20 mL de DMF (solución B).

Posteriormente, ambas soluciones (A y B) se mezclaron rápidamente bajo sonicación y se observó la formación instantánea de un gel blanco. La mezcla se sonicó durante otros 15 minutos, se lavó con DMF y se recogió por centrifugación (5000 rpm, 10min). El material se lavó otras 3 veces repitiendo el procedimiento anterior, pero aumentando la fuerza de centrifugación a 10.000 – 12.000 rpm para no obtener

material de ZIF-8 en la fase sobrenadante. A continuación, el ZIF-8 se secó a 100°C durante 4h.

El UiO-66 se sintetizó siguiendo la metodología descrita en Su, Z. et al (2017) (39) con algunas modificaciones menores. Se añadieron 0,8 mmol de cloruro de circonio (IV) anhidro (ZrCl_4 , 98%), 0,8 mmol de ácido tereftálico (BDC, 99+%), 3 mL de ácido acético glacial y 10 mL de DMF en un frasco Pyrex y se calentó a 120°C durante 24h. Transcurrido este tiempo, se obtuvo un polvo blanco que se recogió por centrifugación (10000 rpm, 10 min) y se lavó 2 veces más con DMF siguiendo el mismo procedimiento. Finalmente, el material de UiO-66 se secó a 100°C durante 4h.

– Síntesis de HPTS@ZIF-8, 3-HF@ZIF-8, HBO@ZIF-8, HPTS@UiO-66 y 3-HF@UiO-66

Se llevó a cabo la encapsulación de los colorantes 3-hidroxiflavona (3-HF), ácido 8-hidroxipireno-1, 3, 6-trisulfónico (HPTS), y 2-hidroxifenil benzoxazol (HBO) en los MOFs ZIF-8 y UiO-66 para obtener los materiales híbridos de la presente invención.

En el método de la presente invención, el colorante se añadió al mismo reactor que los reactivos que forman red metal-orgánica (MOF), de manera que el colorante quedó atrapado en los poros del MOF durante la formación de este último.

Colorante@ZIF-8

Para la síntesis de estos materiales, se prepararon 3 soluciones diferentes. La primera solución (solución A) contenía 6 mmol de 2-metilimidazol (mIm), 6 mmol de trietilamina (Et_3N) y 20 mL de N,N-dimetilformamida (DMF). La segunda solución (solución B) consiste en 10 mL de HPTS 10^{-3} M en DMF, mientras que la tercera solución (solución C) se preparó disolviendo 3 mmol de hexahidrato de nitrato de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en 5 mL de DMF.

Una vez preparadas las 3 soluciones, la solución B se vertió en la solución A y la mezcla se mezcló rápidamente. Posteriormente, la solución C se añadió inmediatamente a la mezcla anterior bajo sonicación y se formó rápidamente un gel amarillo. La mezcla se sonicó durante 15 minutos y se recogió por centrifugación (8000 rpm, 10 min). Por último, el HPTS@ZIF-8 se lavó minuciosamente siguiendo varios ciclos de centrifugación (5.000–12.000rpm) y lavado con DMF (6-8 ciclos) hasta

que dos sobrenadantes consecutivos estaban libres de cualquier luminiscencia de HPTS, indicando que el colorante está dentro de los poros del MOF o fuertemente unido a la superficie del MOF. A continuación, el material HPTS@UiO-66 se secó a 100 °C durante 4 h.

5

Para la síntesis de 3-HF@ZIF-8 y HBO@ZIF-8, se siguió exactamente el mismo procedimiento, pero sustituyendo la solución B, por una solución consistente en 10 mL de 3-HF 10^{-3} M en DMF o 10 mL de HBO 10^{-3} M en DMF.

10 Colorante@UiO-66

Para la síntesis de estos materiales, se vertieron 0,8 mmol de $ZrCl_4$, 0,8 mmol de ácido tereftálico (BDC), 3 mL de ácido acético glacial y 5 mL de HPTS 10^{-3} M en DMF en un frasco Pyrex y se calentaron a 120°C durante 24 h. Después, la muestra se lavó siguiendo varios ciclos de centrifugación (10.000rpm) y lavado con DMF fresco (4-6
15 ciclos) hasta que dos sobrenadantes consecutivos no mostraron rastros de luminiscencia de HPTS. A continuación, el material HPTS@UiO-66 se secó a 100°C durante 4 h.

Para la síntesis de 3-HF@UiO-66, se siguió exactamente el mismo procedimiento,
20 pero sustituyendo la solución de HPTS, por una solución de 5 mL de 3-HF 10^{-3} M en DMF.

Los materiales sintetizados, concretamente HPTS@ZIF-8, 3-HF@ZIF-8, y HBO@ZIF-8 mostraron un alto rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (29% para HPTS@ZIF-
25 8, 27% para 3-HF@ZIF-8 y 40% para HBO@ZIF-8) en estado sólido, y conservan estos valores durante un tiempo prolongado (4 meses), lo que refleja la gran robustez de estos materiales.

Estas extraordinarias capacidades luminiscentes y estabilidad química son características idóneas para el uso de estos materiales para la detección de vapores
30 de ácidos y bases.

Ejemplo 2. Uso del material híbrido de la presente invención para la detección de vapores de ácido clorhídrico (HCl)

Se expuso el HPTS@ZIF-8 obtenido en el ejemplo 1 a una atmósfera saturada de HCl durante un tiempo prolongado (de 2 a 30 min). Se observó que la emisión cambió drásticamente de color verde a azul acompañada de una disminución de su intensidad de fluorescencia (Figura 2a). Notablemente, justo después de 2 min de exposición al vapor de HCl, se apreció un cambio considerable en la emisión del material, con una disminución de la intensidad de emisión de la banda a 500 nm, y un aumento concomitante de la intensidad de la banda desplazada al azul, reflejando la rápida respuesta de este material a la presencia de HCl.

La nueva banda desplazada al azul, con su máximo a 445 nm, corresponde a la emisión de la forma enol del HPTS. Así, el mecanismo de detección de este material utiliza la capacidad de las moléculas aniónicas de HPTS dentro del MOF ZIF-8 para capturar un protón del vapor de HCl, lo que conduce a un cambio en la emisión de color que puede detectarse incluso a simple vista.

Por otra parte, se evaluó respuesta espectroscópica y fotodinámica del material 3-HF@ZIF-8, obtenido en el ejemplo 1, a la presencia de vapores de HCl. En un primer momento, sólo después de 2 minutos de exposición al HCl, el espectro de emisión del 3-HF@ZIF-8 se transformó radicalmente, mostrando un apagamiento de la banda de emisión aniónica (475 nm) y una nueva banda desplazada al rojo con una intensidad máxima a 530 nm (Figura 2b), lo que refleja la rápida respuesta de este material a la presencia de HCl, equivalente a la observada para el material HPTS@ZIF-8.

Al aumentar el tiempo de exposición a los vapores de HCl se produce un desvanecimiento casi completo de la emisión del anión, y además de la banda detectada en tiempos cortos (2 - 10 min) a 530 nm, se observa otra nueva banda con el máximo a ~435 nm (Figura 2b). Estas dos nuevas bandas pueden explicarse atendiendo a las posibles estructuras químicas del 3-HF, que puede existir en forma de especies protonadas (enol) o zwitteriónicas (Z).

Es conocido que el máximo de emisión del tautómero enol del 3-HF cae en la región de 380-440 nm, mientras que la emisión de Z se produce a longitudes de onda más largas con un máximo que oscila entre 525 - 540 nm. Por lo tanto, el mecanismo de detección de HCl para el 3-HF@ZIF-8 es un poco diferente del descrito anteriormente para el HPTS@ZIF-8. En este caso, la interacción del 3-HF@ZIF-8 con el HCl induce una protonación de las moléculas aniónicas de 3-HF encapsuladas dentro del MOF

para producir el tautómero tipo enol, que tras su fotoexcitación sufre una reacción de transferencia protónica intramolecular en estado excitado (ESIPT), dando lugar a la formación de especies Z.

Ejemplo 3. Uso del material híbrido de la presente invención para la detección de vapores de trietilamina (Et_3N)

En este ejemplo se evaluó la capacidad de los materiales de la presente invención para detectar vapores de trietilamina (Et_3N , compuesto básico). En este ejemplo se evaluaron los materiales HPTS@UiO-66 y 3-HF@UiO-66, obtenidos ambos según el ejemplo 1.

- 10 La exposición del material HPTS@UiO-66 a una atmósfera saturada de Et_3N provocó un gran cambio en su espectro de emisión (Figura 3a). Tras sólo 2 minutos de interacción, la emisión del material se desplaza al rojo un total de 65 nm ($\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$, de 440 a 505 nm), lo que refleja la respuesta superrápida y la eficacia de este material para detectar los vapores de Et_3N . A continuación, una exposición prolongada al Et_3N
- 15 (4 - 60 min) indujo un aumento de la intensidad de emisión de la banda a 505 nm del HPTS@UiO-66, lo que hace que este material sea aún más especial, ya que la mayoría de los ejemplos de sensores MOF luminiscentes conocidos en el estado del arte se basan en la disminución de la intensidad de emisión, mientras que los que reportan un mecanismo de detección con un aumento de la intensidad de la
- 20 luminiscencia son menos frecuentes.

Generalmente, el aumento de la intensidad de la luminiscencia o el desplazamiento de la longitud de onda de emisión es preferente para desarrollar sensores luminiscentes, ya que los que se basan en la disminución de la intensidad de la emisión pueden sufrir efectos no deseados (por ejemplo, la fotodegradación).

- 25 Por lo tanto, este material reúne ambos criterios (desplazamiento de la longitud de onda y aumento de la intensidad) para la detección vapocrómica del Et_3N .

- El comportamiento de luminiscencia del 3-HF@UiO-66 tras su exposición a los vapores de Et_3N es similar al descrito anteriormente para el HPTS@UiO-66. Brevemente, después de interactuar 2 minutos con Et_3N , el espectro de emisión del
- 30 material (Figura 3b) sufre un desplazamiento hacia el rojo (de 450 a $\sim 465 \text{ nm}$) en el

máximo de emisión acompañado de un aumento en la intensidad, debido a la desprotonación del 3-HF dentro del UiO-66, dando lugar a la especie aniónica.

Curiosamente, después de los primeros 4 minutos de interacción, no se apreció ningún cambio considerable en la emisión del material, poniendo de manifiesto la pronta
5 respuesta en la detección del analito básico.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Gándara, F. Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades. En *Anales de la Real Sociedad Española de Química*. Real Sociedad Española de Química, 2012. p. 190-196.
- 10 (2) 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.
- (3) di Nunzio, M. R.; Caballero-Mancebo, E.; Cohen, B.; Douhal, A., Photodynamical behaviour of MOFs and related composites: Relevance to emerging photon-based science and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2020, 44, 100355.
- 15 (4) Wang, H.-S., Metal-organic frameworks for biosensing and bioimaging applications. *Coordination Chemistry Reviews* 2017, 349, 139-155.
- (5) Liu, W.; Wang, Y.-M.; Li, Y.-H.; Cai, S.-J.; Yin, X.-B.; He, X.-W.; Zhang, Y.-K., Fluorescent Imaging-Guided Chemotherapy-and-Photodynamic Dual Therapy with Nanoscale Porphyrin Metal-Organic Framework. *Small* 2017, 13 (17), 1603459.
- 20 (6) Ryu, U.; Yoo, J.; Kwon, W.; Choi, K. M., Tailoring Nanocrystalline Metal-Organic Frameworks as Fluorescent Dye Carriers for Bioimaging. *Inorganic Chemistry* 2017, 56 (21), 12859-12865.
- 25 (7) Gao, X.; Wang, Y.; Ji, G.; Cui, R.; Liu, Z., One-pot Synthesis of Hierarchical-Pore Metal-Organic Frameworks for Drug Delivery and Fluorescent Imaging. *CrystEngComm* 2018, 20 (8), 1087-1093.
- (8) Gutiérrez, M.; Martín, C.; Hofkens, J.; Tan, J.-C., Long-lived highly emissive MOFs as potential candidates for multiphotonic applications. *J. Mater. Chem. C* 2021, 9 (43), 15463-15469.
- 30 (9) Gutiérrez, M.; Martín, C.; Kennes, K.; Hofkens, J.; Van der Auweraer, M.; Sánchez, F.; Douhal, A., New OLEDs based on zirconium metal-organic framework. *Adv. Opt. Mater* 2018, 6 (6), 1701060.

- (10) Gutiérrez, M.; Martín, C.; Souza, B. E.; Van der Auweraer, M.; Hofkens, J.; Tan, J.-C., Highly luminescent silver-based MOFs: Scalable eco-friendly synthesis paving the way for photonics sensors and electroluminescent devices. *Applied Materials Today* 2020, 21, 100817.
- 5 (11) Gutiérrez, M.; Martín, C.; Van der Auweraer, M.; Hofkens, J.; Tan, J.-C., Electroluminescent Guest@MOF Nanoparticles for Thin Film Optoelectronics and Solid-State Lighting. *Adv. Opt. Mater.* 2020, 2000670.
- (12) Zhou, H.; Han, J.; Cuan, J.; Zhou, Y., Responsive luminescent MOF materials for advanced anticounterfeiting. *Chemical Engineering Journal* 10 2022, 431, 134170.
- (13) Zhang, D.; Zhou, W.; Liu, Q.; Xia, Z., CH₃NH₃PbBr₃ Perovskite Nanocrystals Encapsulated in Lanthanide Metal–Organic Frameworks as a Photoluminescence Converter for Anti-Counterfeiting. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2018, 10 (33), 27875-27884.
- 15 (14) Hu, Z.; Deibert, B. J.; Li, J., Luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. *Chemical Society Reviews* 2014, 43 (16), 5815-5840.
- (15) Lustig, W. P.; Mukherjee, S.; Rudd, N. D.; Desai, A. V.; Li, J.; Ghosh, S. K., Metal–organic frameworks: functional luminescent and photonic materials 20 for sensing applications. *Chemical Society Reviews* 2017, 46 (11), 3242-3285.
- (16) Zhang, Y.; Yuan, S.; Day, G.; Wang, X.; Yang, X.; Zhou, H.-C., Luminescent sensors based on metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews* 2018, 354, 28-45.
- 25 (17) Yang, G.-L.; Jiang, X.-L.; Xu, H.; Zhao, B., Applications of MOFs as Luminescent Sensors for Environmental Pollutants. *Small* 2021, 17 (22), 2005327.
- (18) Li, H.-Y.; Zhao, S.-N.; Zang, S.-Q.; Li, J., Functional metal–organic frameworks as effective sensors of gases and volatile compounds. 30 *Chemical Society Reviews* 2020, 49 (17), 6364-6401.
- (19) Drache, F.; Bon, V.; Senkovska, I.; Adam, M.; Eychmüller, A.; Kaskel, S., Vapochromic Luminescence of a Zirconium-Based Metal–Organic Framework for Sensing Applications. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2016, 2016 (27), 4483-4489.

- (20) di Nunzio, M. R.; Gutiérrez, M.; Moreno, J. M.; Corma, A.; Díaz, U.; Douhal, A., Interrogating the Behaviour of a Styryl Dye Interacting with a Mesoscopic 2D-MOF and Its Luminescent Vapochromic Sensing. *International Journal of Molecular Sciences* 2022, 23 (1).
- 5 (21) Othong, J.; Boonmak, J.; Wannarit, N.; Kielar, F.; Puangmali, T.; Phanchai, W.; Youngme, S., Dual mode in a metal-organic framework based mixed matrix membrane for discriminative detection of amines: Vapoluminescent and vapochromic response. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2021, 343, 130066.
- 10 (22) Li, Y.; Xiao, A.-S.; Zou, B.; Zhang, H.-X.; Yan, K.-L.; Lin, Y., Advances of metal-organic frameworks for gas sensing. *Polyhedron* 2018, 154, 83-97.
- (23) Chaudhari, A. K.; Kim, H. J.; Han, I.; Tan, J. C., Optochemically Responsive 2D Nanosheets of a 3D Metal-Organic Framework Material. *Adv. Mater.* 2017, 29 (27), 1701463.
- 15 (24) Chen, L.; Fu, P.-Y.; Wang, H.-P.; Pan, M., Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) for Optical Sensing in Solid State. *Adv Opt Mater* 2021, 2001952.
- (25) Sedgwick, A. C.; Wu, L.; Han, H.-H.; Bull, S. D.; He, X.-P.; James, T. D.; Sessler, J. L.; Tang, B. Z.; Tian, H.; Yoon, J., Excited-state intramolecular proton-transfer (ESIPT) based fluorescence sensors and imaging agents. *Chemical Society Reviews* 2018, 47 (23), 8842-8880.
- 20 (26) Halder, A.; Maiti, A.; Dinda, S.; Bhattacharya, B.; Ghoshal, D., Unraveling the Role of Structural Dynamism in Metal Organic Frameworks (MOF) for Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Driven Water Sensing. *Crystal Growth & Design* 2021, 21 (11), 6110-6118.
- 25 (27) Bhowal, S.; Ghosh, A., Highly selective fluorescent turn-on-off sensing of OH⁻, Al³⁺ and Fe³⁺ ions by tuning ESIPT in metal organic frameworks and mitochondria targeted bio-imaging. *RSC Advances* 2021, 11 (45), 27787-27800.
- 30 (28) Yan, X.; Li, Y.-P.; Lei, J.; Wang, Y.; Li, S.-N.; Zhai, Q.-G., Introduction of continuous excited-state intermolecular proton transfer process into open yttrium-terephthalate framework for ratiometric fluorescent fluorion detection. *Journal of Solid State Chemistry* 2021, 300, 122212.

- (29) Huang, P.; Liu, Y.; Karmakar, A.; Yang, Q.; Li, J.; Wu, F.-Y.; Deng, K.-Y., Tuning the excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT)-based luminescence of metal–organic frameworks by metal nodes toward versatile photoluminescent applications. *Dalton Transactions* 2021, 50 (20), 6901-6912.
- (30) Zheng, X.; Zhao, Y.; Jia, P.; Wang, Q.; Liu, Y.; Bu, T.; Zhang, M.; Bai, F.; Wang, L., Dual-Emission Zr-MOF-Based Composite Material as a Fluorescence Turn-On Sensor for the Ultrasensitive Detection of Al³⁺. *Inorganic Chemistry* 2020, 59 (24), 18205-18213.
- (31) Tian, X.-M.; Yao, S.-L.; Qiu, C.-Q.; Zheng, T.-F.; Chen, Y.-Q.; Huang, H.; Chen, J.-L.; Liu, S.-J.; Wen, H.-R., Turn-On Luminescent Sensor toward Fe³⁺, Cr³⁺, and Al³⁺ Based on a Co(II) Metal–Organic Framework with Open Functional Sites. *Inorganic Chemistry* 2020, 59 (5), 2803-2810.
- (32) Papazoi, E.; Douvali, A.; Diamantis, S. A.; Papaefstathiou, G. S.; Eliseeva, S. V.; Petoud, S.; Hatzidimitriou, A. G.; Lazarides, T.; Manos, M. J., Unravelling the mechanism of water sensing by the Mg²⁺ dihydroxy-terephthalate MOF (AEMOF-1'). *Molecular Systems Design & Engineering* 2020, 5 (2), 461-468.
- (33) Li, Y.-P.; Zhu, X.-H.; Li, S.-N.; Jiang, Y.-C.; Hu, M.-C.; Zhai, Q.-G., Highly Selective and Sensitive Turn-Off–On Fluorescent Probes for Sensing Al³⁺ Ions Designed by Regulating the Excited-State Intramolecular Proton Transfer Process in Metal–Organic Frameworks. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2019, 11 (12), 11338-11348.
- (34) Yan, X.; Li, Y.-P.; Lei, J.; Wang, Y.; Li, S.-N.; Zhai, Q.-G., Introduction of continuous excited-state intermolecular proton transfer process into open yttrium-terephthalate framework for ratiometric fluorescent fluorion detection. *Journal of Solid State Chemistry* 2021, 300, 122212.
- (35) Huang, P.; Liu, Y.; Karmakar, A.; Yang, Q.; Li, J.; Wu, F.-Y.; Deng, K.-Y., Tuning the excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT)-based luminescence of metal–organic frameworks by metal nodes toward versatile photoluminescent applications. *Dalton Transactions* 2021, 50 (20), 6901-6912.
- (36) Li, Y.-P.; Zhu, X.-H.; Li, S.-N.; Jiang, Y.-C.; Hu, M.-C.; Zhai, Q.-G., Highly Selective and Sensitive Turn-Off–On Fluorescent Probes for Sensing Al³⁺

Ions Designed by Regulating the Excited-State Intramolecular Proton Transfer Process in Metal–Organic Frameworks. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2019, 11 (12), 11338-11348.

5 (37) Jayaramulu, K.; Kanoo, P.; George, S. J.; Maji, T. K., Tunable emission from a porous metal–organic framework by employing an excited-state intramolecular proton transfer responsive ligand. *Chemical communications* 2010, 46 (42), 7906-7908.

(38) Trannoy, V.; Guillou, N.; Livage, C.; Roch-Marchal, C.; Haouas, M.; Léaustic, A.; Allain, C.; Clavier, G.; Yu, P.; Devic, T., Fluorescent Zr(IV) Metal–Organic Frameworks Based on an Excited-State Intramolecular Proton Transfer-Type Ligand. *Inorganic Chemistry* 2019, 58 (10), 6918-6926.

10 (39) Su, Z.; Miao, Y.-R.; Zhang, G.; Miller, J. T.; Suslick, K. S., Bond breakage under pressure in a metal organic framework. *Chemical Science* 2017, 8
15 (12), 8004-8011.

REIVINDICACIONES

1. Un material híbrido para detectar vapores de ácidos y bases, caracterizado porque comprende una red metal-orgánica y al menos un colorante encapsulado en dicha red metal-orgánica, en donde los colorantes presentan procesos de transferencia protónica en estado excitado, y en donde la red metal-orgánica se selecciona del grupo que consiste en ZIF-8 y UiO-66.
2. El material de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el colorante se selecciona del grupo que consiste en 3-hidroxi flavona, ácido 8-hidroxipireno-1, 3, 6-trisulfónico y 2-hidroxifenil benzoxazol.
3. Método de fabricación de un material híbrido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, que comprende las siguientes etapas:
 - a) proveer i) una red metal-orgánica seleccionada del grupo que consiste en ZIF-8 y UiO-66. o ii) una primera solución que comprende un ligando orgánico y un agente modulador seleccionado de entre una base o un ácido y una segunda solución que comprende una sal metálica para sintetizar la red metal-orgánica;
 - b) proveer una solución de al menos un colorante que presenta procesos de transferencia protónica en estado excitado;
 - c) mezclar la red metal-orgánica y la solución de la etapa b) o mezclar la primera solución de la etapa a) junto con la solución de la etapa b) y añadir la segunda solución de la etapa a); y
 - d) centrifugar, lavar con un disolvente y secar la mezcla de la etapa c) para obtener el material híbrido.
4. El método de fabricación de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el colorante se selecciona del grupo que consiste en 3-hidroxi flavona, ácido 8-hidroxipireno-1, 3, 6-trisulfónico y 2-hidroxifenil benzoxazol.
5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 4, en donde la sal metálica se selecciona del grupo que comprende $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, AlCl_3 , AlBr_3 , AlI_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ZnCl_2 , ZnBr_2 , ZnI_2 , ZnSO_4 , $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$, ZrCl_4 ,

ZnBr_4 , ZnI_4 , $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CoCl_2 , ZnBr_2 , CoI_2 , $\text{Co}(\text{SO}_4)$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_2 , FeBr_2 , FeI_2 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)$ y $\text{Fe}(\text{PO}_4)$.

6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en donde
ligando orgánico se selecciona del grupo que consiste en imidazol, 2-nitroimidazol,
5 4,5-dicloroimidazol, 4-cianoimidazol, purina, 5-azabencimidazol, 2-metilimidazol, 5-
clorobencimidazol, 2-etilimidazol, imidazol-2-carboxaldehído, bencimidazol, 4,5-
dimetilimidazol, 4-metil-5-imidazolcarboxaldehído, 4-aminoimidazol-5-carbonitrilo,
4-hidroximetil-5-metilimidazol, ácido tereftálico, ácido 2-amino tereftálico, ácido 2,5-
diamino tereftálico, ácido 2-hidroxi tereftálico, ácido 2,5-dihidroxi tereftálico, ácido
10 2-ciano tereftálico, ácido 2-tetrazol tereftálico, ácido 4,4'-bifenildicarboxílico, ácido
2-amino-4,4'-bifenildicarboxílico, ácido 2-nitro-4,4'-bifenildicarboxílico, ácido 2-
ciano-4,4'-bifenildicarboxílico, ácido 2-tetrazol-4,4'-bifenildicarboxílico, ácido 2,6-
naftalendicarboxílico, ácido 4-amino-2,6-naftalendicarboxílico, ácido 4-ciano-2,6-
naftalendicarboxílico, ácido 4-nitro-2,6-naftalendicarboxílico, ácido 4-tetrazol-2,6-
15 naftalendicarboxílico, ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico.
7. Uso del material híbrido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2,
para detectar vapores de ácidos y bases.

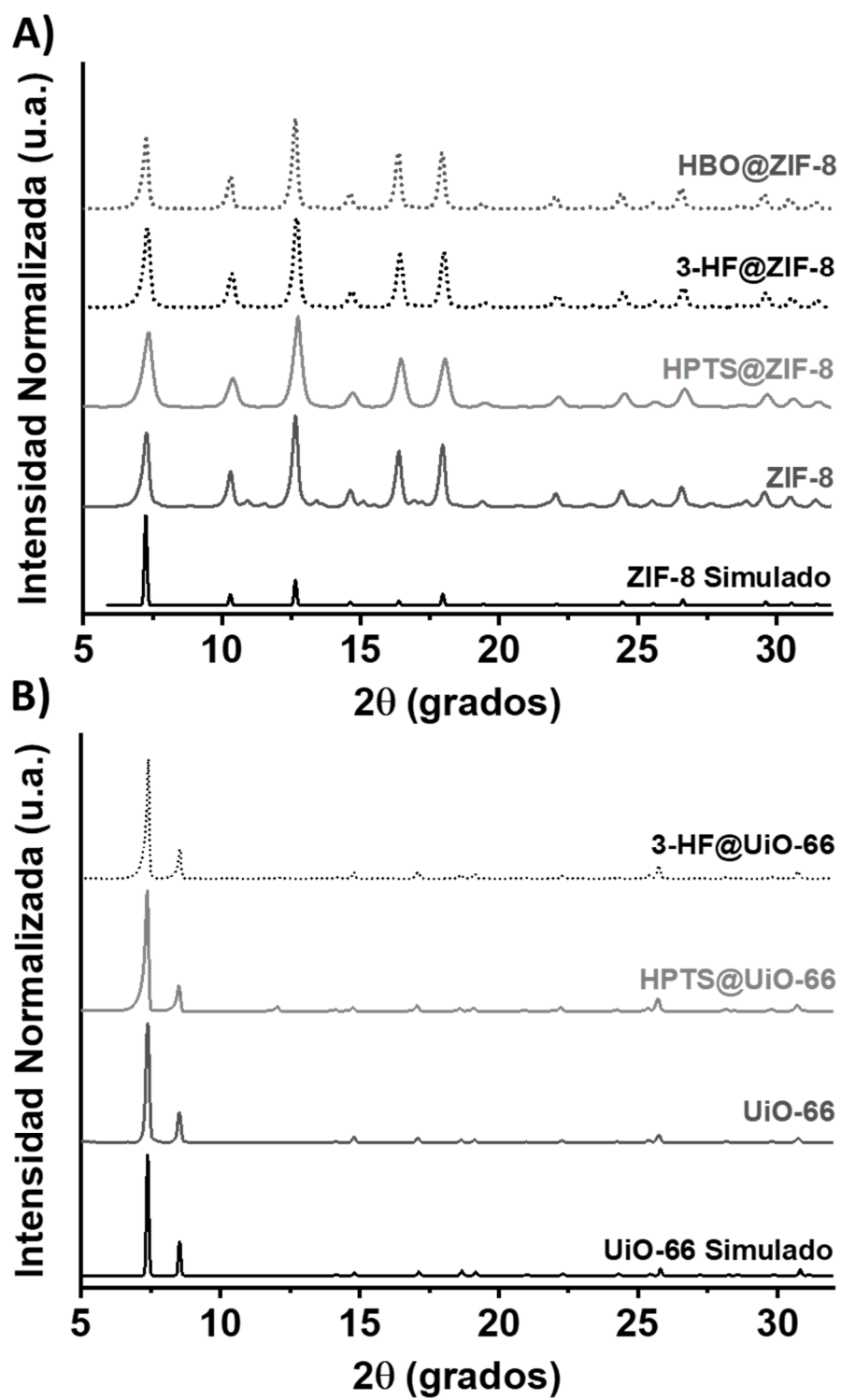


Fig. 1

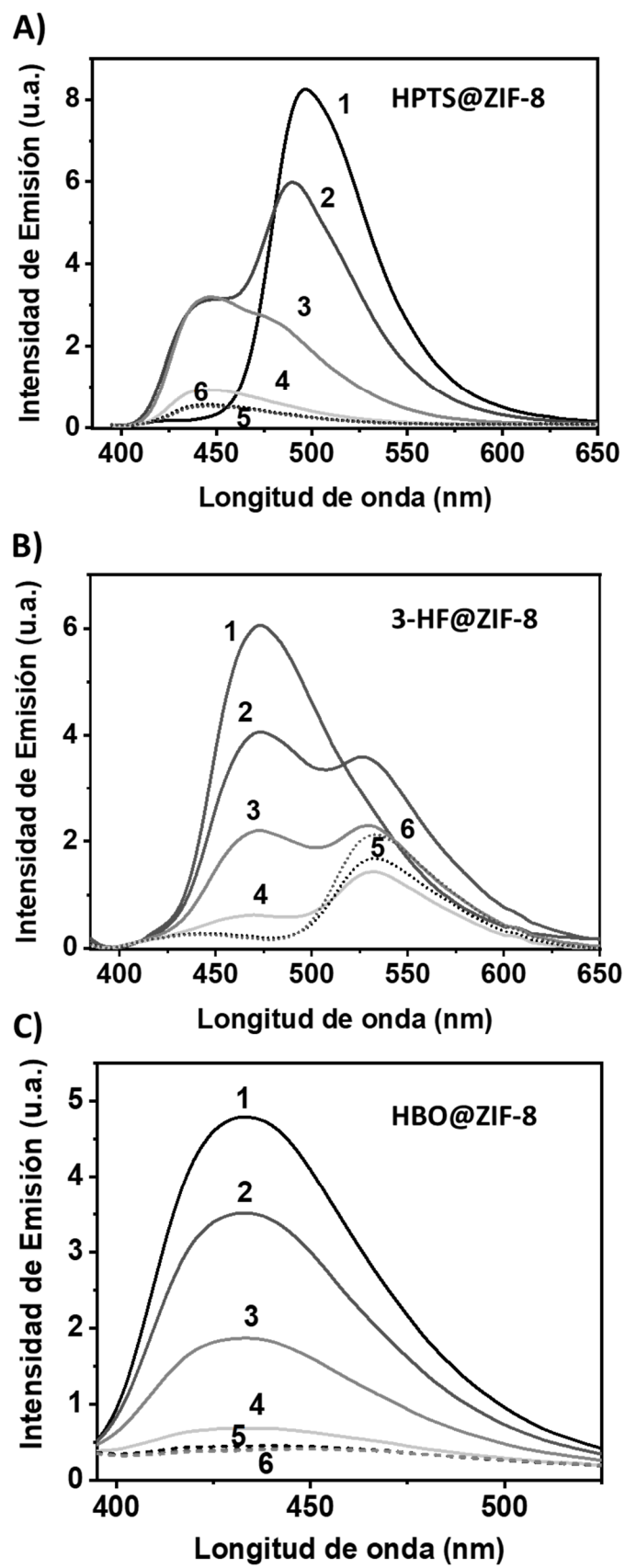


Fig. 2

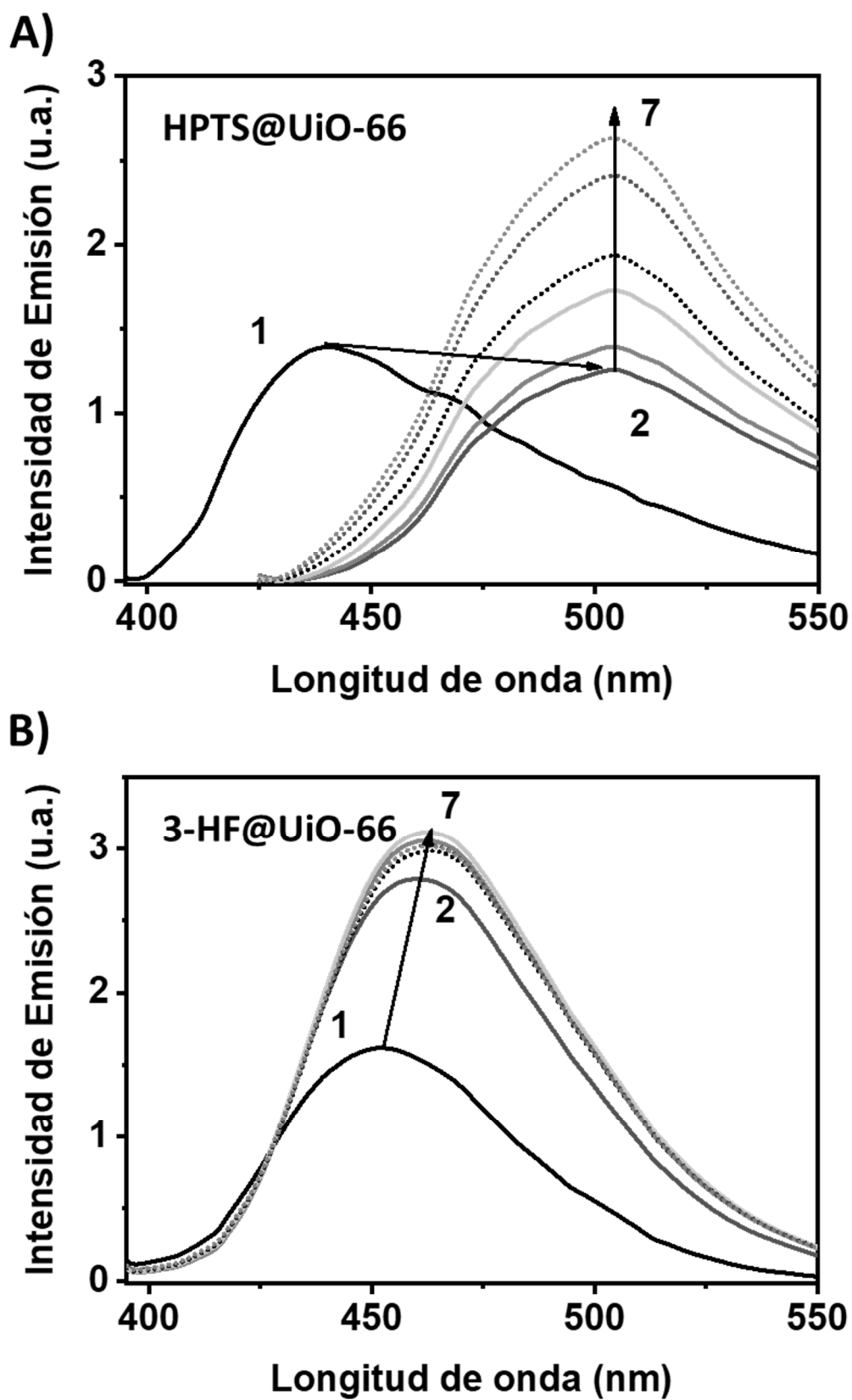


Fig. 3