



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

DISEÑO Y SÍNTESIS DE LIGANTES CARBOXILADOS DERIVADOS DE
CARBAZOL PARA LA CONSTRUCCIÓN DE POLÍMEROS DE COORDINACIÓN
POROSOS

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. JOSÉ ALFREDO LÓPEZ OLVERA

Dr. BRAULIO VÍCTOR RODRÍGUEZ MOLINA

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

CDMX, NOVIEMBRE 2018



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.

Jurado Asignado

Presidente	Dr. Mikhail Zolotukhin	Instituto de Inv. en Materiales UNAM
Vocal	Dr. Emilio Bucio Carrillo	Instituto de Ciencias Nucleares UNAM
Vocal	Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde	UAM-Azcapotzalco
Vocal	Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado	Instituto de Inv. en Materiales UNAM
Secretario	Dr. Alejandro Dorazco González	Instituto de Química

Q. José Alfredo López Olvera

Sustentante

Dr. Braulio V. Rodríguez Molina

Tutor

Este trabajo se realizó en el laboratorio 1-6 del instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la supervisión del Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina, con apoyo financiero del proyecto PAPIIT-UNAM (IA201117), así como la beca otorgada por Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) con número de registro: 603976.

Los resultados más destacados del presente trabajo fueron presentados en el simposio interno del Instituto de Química que se llevó a cabo el 15 y 16 de junio de 2017.

Algunos de los resultados sobre la caracterización de la porosidad obtenida durante el primer semestre de la maestría del MOP-1 fueron publicados en el siguiente manuscrito.

López-Olvera, A.; Sánchez-González, E.; Campos-Reales-Pineda, A.; Aguilar-Granda, A.; Ibarra, I. A.; Rodríguez-Molina, B. *“CO₂ capture in a carbazole-based supramolecular polyhedron structure: the significance of Cu (II) open metal site” Inorg. Chem. Front.*, **2017**, 4, 56.

Dicho manuscrito fue galardonado con la portada del volumen 4 de la revista Inorganic Chemistry Frontiers.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Química por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de Maestría en sus instalaciones.

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la Universidad Nacional Autónoma de México UNAM.

Al Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de Maestría bajo su tutoría.

A los técnicos académicos del Instituto de Química de la UNAM: Dra. Beatriz Quiroz, M. en C. Elizabeth Huerta Salazar y Q. María de los Ángeles Peña Ortiz por su apoyo en la capacitación y adquisición de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear. Q.F.B. María del Rocío Patiño Maya por los análisis de espectroscopía de Infrarrojo. Al I. Q. Luis Velasco Ibarra y Dr. Francisco Javier Pérez Flores por los análisis de espectrometría de masas. Al Dr. Rubén Alfredo Toscano por su valioso apoyo en la colección de datos cristalográficos. A los técnicos académicos del Centro Conjunto de Investigaciones en Química Sustentable UAEM-UNAM: M. en C. Alejandra Núñez Pineda por los análisis térmicos.

Al Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado y su alumno el M. en C. Elí Sánchez González por los análisis de adsorción de CO₂ y N₂, además de su orientación en materia de adsorción.

Contenido

Agradecimientos	4
Introducción	1
Antecedentes	2
Materiales porosos.....	2
Polímeros de coordinación porosos (PCPs).....	4
Química Reticular	8
Unidades de construcción en los PCPs: Ligantes y cúmulos metálicos.....	10
Ligantes	10
Unidades de construcción secundaria (UCS)	11
Estrategias de síntesis para los PCPs.....	13
Poliedros metal orgánicos.....	15
Adsorción de CO ₂ en PCPs.....	19
Uso de carbazol para la síntesis de ligantes dicarboxilados angulares.....	22
Construcción del MOP-1	23
Hipótesis.....	26
Objetivos	27
Objetivo general.....	27
Objetivos particulares	27
Resultados y discusión	28
Estudios de adsorción de N ₂ y CO ₂ del MOP-1.....	28
Síntesis y caracterización en disolución de los ligantes 3, 10 y 18, así como sus intermediarios.....	34
Obtención del ácido 9-fenil-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico 3	34
Obtención del ácido 9-(4-nitrofenil)-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico 10	36
Obtención del ácido 4,4'-((9H-carbazol-3,6-diyl)bis(etino-2,1-diil)) dibenzóico.....	41
Evaluación del ligante sintetizado en la construcción de un polímero de coordinación poroso.....	49
Determinación de las condiciones para la síntesis solvotérmica.....	49
Caracterización del polímero de coordinación poroso mediante difracción de Rayos-X de monocristal.....	55
Conclusiones	60
Sección experimental	61
Preparación de las muestras para la síntesis solvotérmica con el ligante 3	61
Difracción de rayos X polvos y monocristal	62

Adsorción del MOP-1	62
Primer bloque: Obtención del ligante ácido 4,4'-((9H-carbazol-3,6-diyl)bis(etino-2,1-diyl)) dibenzoico	63
Segundo bloque: Obtención del ligante ácido 9-(4-nitrofenil)-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico	65
Tercer bloque: Obtención del ligante ácido 4,4'-((9H-carbazol-3,6-diyl)bis(etino-2,1-diyl)) dibenzóico	69
Anexo	75
Publicación derivada del trabajo de Maestría	85
Referencias	95

Abreviaturas

MOF	Metal organic framework	M	Metal
PCP	Polímero de coordinación poroso	K	Kelvin
Å	Angström ($1 \text{ Å} = 10^{-10}$)	dd	Sistema doble de dobletes
RMN	Resonancia Magnética Nuclear	d	Sistema doble
EM	Espectroscopía de masas	m	Multiplete
UCS	Unidad de construcción secundaria	t	Triplete
N ₂	Nitrógeno	q	Cuarteto
CO ₂	Dióxido de carbono		
CCF	Cromatografía en capa fina		
CC	Cromatografía en columna		
DMF	Dimetilformamida		
DMSO	Dimetilsulfóxido		
THF	Tetrahidrofurano		
EtOH	Etanol		
MOP	Metal organic polyhedra		
n-BuLi	nButil litio		
AcOH	Ácido acético		
KI	Yoduro de potasio		
KIO ₃	Yodato de potasio		
HCl	Ácido clorhídrico		
min	Minutos		
h	Horas		
mmol	Milimolar		
ppm	Partes por millón		
DCM	Diclorometano		
<i>J</i>	Constante de acoplamiento		
¹ H	Hidrogeno		
¹³ C	Carbono-13		
CDCl ₃	Cloroformo deuterado		
DMSO-d ₆	Dimetilsulfoxido deuterado		
mL	Mililitros		

Introducción

Los polímeros de coordinación porosos PCPs también conocidos como Metal-Organic Frameworks MOFs (por sus siglas en inglés) son una nueva clase de materiales en estado sólido, los cuales presentan una porosidad permanente en algunos casos con más del 90% del volumen libre y un área superficial interna superior a 6000 m²/g.¹ Estos materiales están constituidos por espaciadores orgánicos funcionalizados, coordinados a centros o cúmulos metálicos, esta combinación de dos grandes disciplinas como son la Química Inorgánica y Orgánica desemboca en potenciales aplicaciones tales como; almacenamiento de gases como hidrógeno, metano y dióxido de carbono,² catálisis heterogénea³ entre algunas otras.

Una de las áreas con un mayor grado de interés y oportunidad es el diseño y construcción de nuevas estructuras porosas basadas en ligantes orgánicos no disponibles comercialmente, además de que estos ligantes tengan la posibilidad de una modificación post-sintética, una vez que sean parte de la matriz porosa metal orgánica.

Actualmente, diversos grupos de investigación se enfocan en la modulación y control en la geometría y conectividad de los espaciadores orgánicos, ya que se conoce que estas dos variables son responsables del resultado en la arquitectura de los MOFs.⁴ Los ajustes en la geometría angular del ligante, la longitud y el grupo funcional pueden ajustar el tamaño, forma y propiedades de la superficie interna de un PCP, lo cual muestra una clara relación entre propiedad y diseño lógico.

Recientemente, nuestro grupo de investigación reportó una estructura poliédrica metal orgánica (MOP-1)⁵ basada en un cúmulo metálico en forma de paleta de remo con centros de cobre (II) y espaciadores orgánicos carboxilados teniendo como molécula plantilla el carbazol (HCDC), el ligante presenta una geometría angular de 90°. Este polígono poroso es el parteaguas del presente proyecto ya que, con base en sus propiedades porosas, se sintetizó una serie de ligantes isoreticulares con el fin de evaluarlos en la construcción de una nueva estructura porosa cristalina.

Antecedentes

Materiales porosos

Los materiales porosos son de interés científico y tecnológico debido a su disposición de interactuar con átomos, iones y moléculas no solamente en la superficie, sino también estas interacciones se presentan en el interior de este tipo de sólidos.⁶ Históricamente se conocen diversos materiales porosos naturales y sintéticos como sílice, carbón activado, esponjas metálicas, etc. Los representantes más emblemáticos de este tipo de materiales son las zeolitas, formadas principalmente por dos grupos de silicatos y aluminatos hidratados de calcio, sodio y potasio ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o $\text{NaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).⁷ Las zeolitas naturales fueron descubiertas en 1756 y durante el siglo XIX fueron empleadas en procesos industriales tales como adsorción, intercambio iónico y principalmente tamices moleculares. Sin embargo, no fue hasta 1940 que se logró sintetizar una serie de zeolitas con una cierta cantidad de Si/Al mediante técnicas hidro y geotermales. La obtención de zeolitas sintéticas fue determinante en el desarrollo de los materiales porosos clásicos y modernos.⁶ Estas estructuras porosas pueden ser descritas por diversos parámetros que incluyen el tamaño y forma de poro, así como las dimensiones, composición y características de los canales generados⁸.

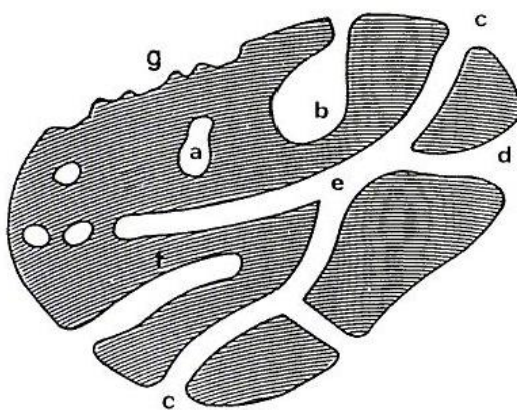


Figura 1. Clasificación de tipo de poro de acuerdo con su disponibilidad a los alrededores. a) Poro cerrado, b), c), d), e) y f), abiertos, b) y f) poro abierto de un solo extremo e) poro comunicado por ambos extremos, g) rugosidad

Actualmente, existen diversas clasificaciones para los materiales porosos dependiendo de las características físicas que puedan ser medidas. Uno de los primeros intentos para clasificar a los sólidos porosos fue dado por Kaneko, quien sugirió que los poros pueden ser clasificados acorde a su accesibilidad a los alrededores (Figura 1). Si las condiciones de síntesis para la matriz porosa no son las adecuadas (calentamiento o tiempo) se generarán poros cerrados (a).⁹ Los poros que se comunican con la superficie externa se denominan poros abiertos, como (b), (c), d), (e), y (f), éstos son accesibles para huéspedes en el entorno, algunos pueden estar abiertos solo en un extremo (b y f) y también otros pueden estar abiertos en los dos extremos (e) o bien la superficie del material dependiendo de los contenedores puede presentar rugosidad.

Lamentablemente, la clasificación dada por Kaneko únicamente considera a sólidos porosos irregulares, esto quiere decir que las cavidades no presentan periodicidad alguna, donde el tipo y tamaño de poro son diferentes entre sí. Por su parte Dubinin propuso una nueva clasificación para materiales porosos que presentan regularidad en sus huecos y canales, esta depende de la distribución en el tamaño del poro, y posteriormente esta clasificación fue adoptada oficialmente por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).¹⁰

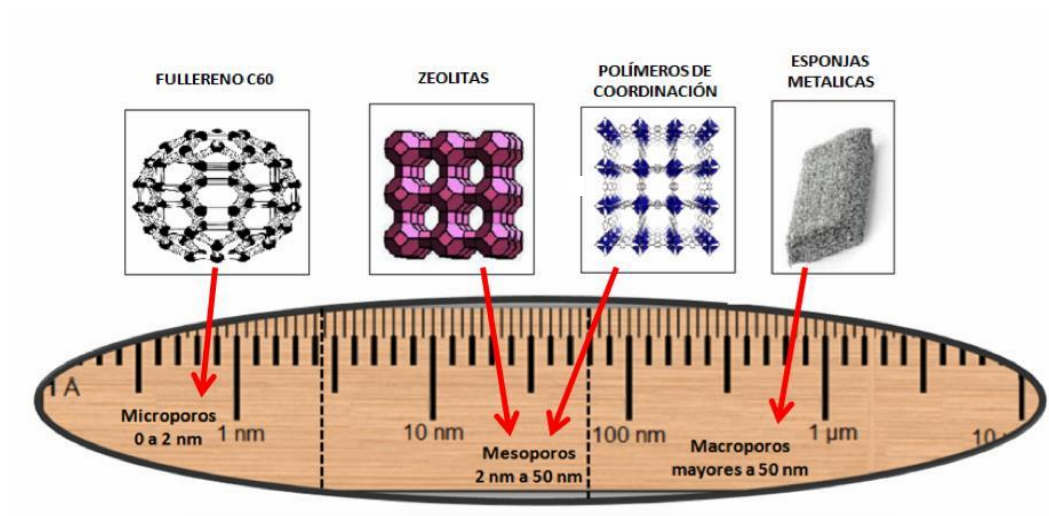


Figura 2. Escala de comparación de tamaños de poro.

Esta nueva clasificación considera tres tipos de cavidades regulares: tamaños de poro menores de 2 nm son denominados microporos, los sólidos que tienen poros en un intervalo entre 2 nm y 50 nm son llamados mesoporos y finalmente, materiales porosos con huecos superiores a 50 nm son

denotados macroporos, la Figura 2 muestra algunos ejemplos de materiales micro, meso y macroporos.¹¹ La distribución del tamaño, forma y volumen de los espacios vacíos en los materiales porosos está directamente relacionada a su capacidad de realizar funciones específicas.

Algunas desventajas que presentan estos materiales porosos clásicos son el control del tamaño, forma y rigidez de poro, además de la dificultad para funcionalizar la superficie de dicha cavidad.¹³ Estas limitaciones han llevado a la búsqueda de nuevos materiales porosos que mejoren las propiedades de los anteriores materiales, pero que permanezca la singularidad en resistencia, características mecánicas y térmicas de los materiales porosos ya conocidos.

Polímeros de coordinación porosos (PCPs)

Durante décadas, el desarrollo en materiales porosos ha sido uno de los grandes retos en diversas áreas de la ciencia como la ingeniería en materiales, y en áreas como Química Orgánica e Inorgánica ha tomado una presencia considerable.

Los compuestos metal orgánicos con estructuras porosas y cristalinas se conocen desde los trabajos que realizó Werner en 1893, él sintetizó y caracterizó una serie de materiales β - $[M(\text{PIC})_4(\text{NCS})_2]$ ($M=\text{Ni}^{2+}$, Co^{2+} , $\text{NCS}=\text{tiocianato}$).¹² Esta serie de compuestos mostraron estructuras cristalinas con espacios vacíos entre complejo y complejo (Figura 3). En 1969 Barrer fue el primero en mostrar que dichos compuestos pueden albergar ciertos gases como nitrógeno, oxígeno, gases nobles e hidrocarburos.¹³ Sin embargo, al calentar estos compuestos a ciertas temperaturas, se observó la pérdida de su cristalinidad, así como de su porosidad debido a que la estructura molecular colapsa cuando el gas sale de la red cristalina.

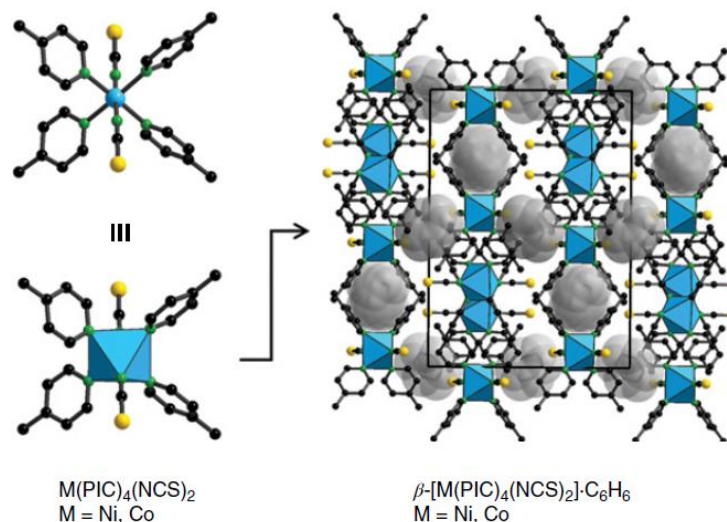


Figura 3. Complejo de Werner $\beta\text{-}[M(\text{PIC})_4(\text{NCS})_2](M=\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{NCS}=\text{tiocianato}, \text{PIC}=\alpha\text{-picolina})$. El empaquetamiento cristalino muestra las cavidades donde se puede encapsular moléculas de benceno formando canales en zigzag entre los complejos. En negro se representan los átomos de C, verde N, amarillo S y en azul el metal.

En 1897 Hofmann sintetizó un complejo que tomaría renombre algunos años más tarde, este compuesto es el $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ que el cual representó una nueva clase de materiales ya que se consideró como la primera red de coordinación.¹⁴ No fue hasta 1952 que Powell y colaboradores lograron realizar diversos análisis de rayos-X sobre el compuesto de Hofmann y observaron que el cristal se extiende en dos dimensiones apilándose una capa sobre la otra, lo que genera cavidades, alternándose octaedros de níquel y cuadrados planos del mismo metal, conectados a través de cuatro grupos nitrilo.¹⁴

La primera vez que se utilizó el término polímero de coordinación fue hasta 1959, cuando Saito y colaboradores cristalizaron una serie de compuestos provenientes del bis(alquilonitrilo) de cobre(I) el cual es un colorante que se encuentra en las fibras del poliacrilonitrilo.¹⁴ Esta serie de complejos está formada principalmente de unidades de tetraedros de $\text{Cu}(\text{-CN})_4$ conectados a través de cadenas lineales de hidrocarburos con diferentes longitudes. Dependiendo del número de carbonos que conforman la cadena de los espaciadores de dinitrilo resultan diversas estructuras.¹⁵ Para generar una estructura en forma de cadena en 1D el espaciador empleado es el succinonitrilo (SUC); por otro lado para la construcción de una capa en 2D el ligante es la glutaronitrilo (GLU) y finalmente, en la estructura tridimensional el espaciador es el adiponitrilo (ADI) (Figura 4).

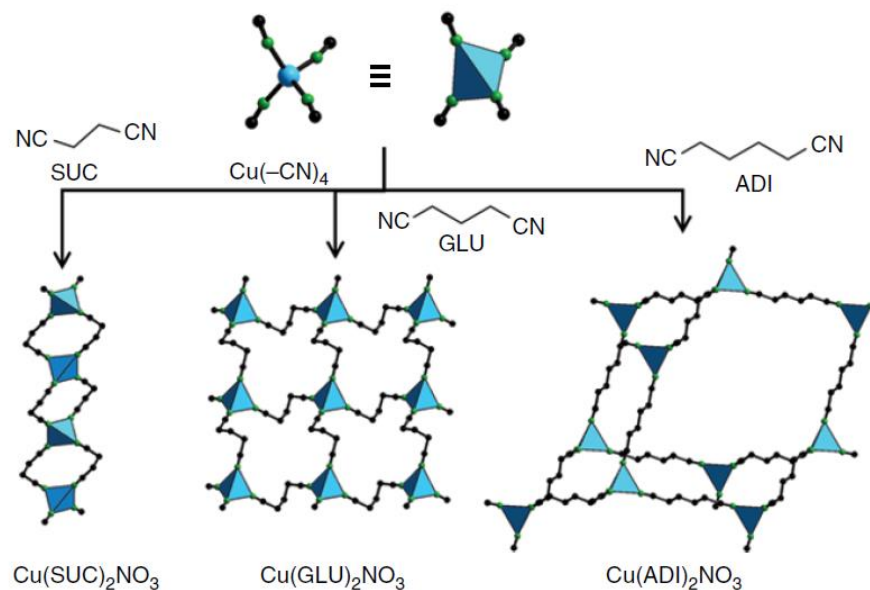


Figura 4. Estructuras de bis(alquilnitrilo) de cobre (I), la primera estructura propagada en 1D con forma de cadena, estructura del centro extendida en 2D con forma de capa y tercera estructura propagada en 3D con forma de red. En negro se representan los átomos de C, verde N y azul Cu.

Esta estructura tridimensional es muy relevante, debido a que fue la primera red de coordinación conocida que se propagaba en tres dimensiones. Se clasificó a esta red como una arquitectura molecular tipo diamante debido a la geometría que adoptaban sus cavidades. La variación de un carbono en las cadenas lineales modifica drásticamente la dimensionalidad de las estructuras generadas y los tres polímeros de coordinación carecen de porosidad permanente, ya que al realizar estudios de adsorción dichos compuestos pierden su dimensionalidad.

Hoskins y Robson en 1989 fueron pioneros al implementar el diseño lógico sobre la construcción de un polímero de coordinación.¹⁶ En esta contribución ellos reportaron un complejo con tetraedros de $\text{Cu}(-\text{CN})$ como nodo y como espaciador orgánico el 4,4',4'',4'''-tetracianotetrafenilmetano (TCTPM) generando una red extendida en 3D $[\text{Cu}(\text{TCTPM})]^+ \text{BF}_4^-$.

Basado en el trabajo que estableció Werner con sus complejos que presentan cavidades, los clatratos de Hofmann como las primeras redes de coordinación y los polímeros de coordinación reportados por Hoskins y Robson, en 1990 Omar Yaghi dio a conocer una nueva clase de materiales conocidos como metal-organic frameworks (MOFs) o polímeros de coordinación porosos (PCPs).¹⁷

A diferencia de los materiales porosos mencionados anteriormente, los MOFs son una clase de sólidos porosos altamente cristalinos los cuales empleando principalmente ácidos carboxílicos como espaciadores orgánicos forman cúmulos metálicos con sales (normalmente de la primera y segunda serie de los metales de transición). Este tipo de nuevos materiales tienen la capacidad de formar moléculas discretas o bien redes que se extiendan en 1, 2 o 3 dimensiones dependiendo de las unidades de construcción que los formen y las condiciones de síntesis aplicadas.¹⁸

Actualmente, esta nueva clase de materiales híbridos son empleados en diversas aplicaciones como catálisis heterogénea, almacenamiento de gases, sensores, purificación de diversos sistemas, liberación de fármacos entre algunas otras.¹⁹ Uno de los primeros MOFs que se dio a conocer por Omar Yaghi fue el MOF-2²⁰ en 1998, este polímero de coordinación poroso tiene una fórmula $Zn(BDC)(H_2O)$ (BDC=1,4-bencenodicarboxilato) dicha red muestra huecos que están ocupados por DMF y H_2O como disolventes de síntesis, el zinc adopta una geometría de coordinación cuadrado plano para formar un cúmulo metálico con los grupos carboxilatos resultando en un nodo con forma de paleta de remo, ésta se conecta a través de los BDC. La estructura tiene una forma de capa que se propaga en dos dimensiones (Figura 5).

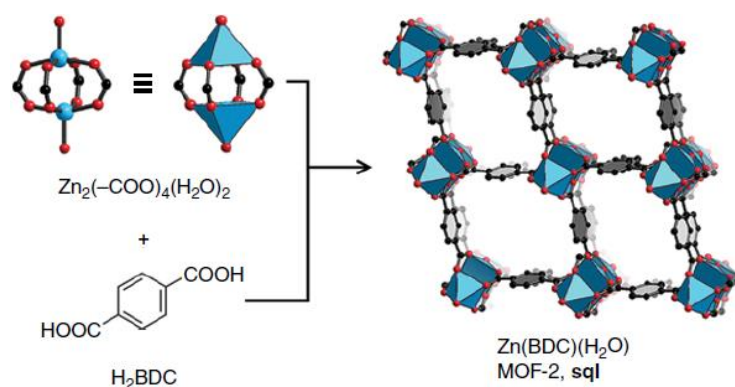


Figura 5. Estructura de rayos-X de monocristal del MOF-2, los canales rectangulares son claramente visibles. En negro se representan los átomos de C, rojo O y azul Zn.

Se considera que una de las mayores aportaciones por Omar Yaghi es el MOF-5, este MOF es uno de los más prominentes ejemplos de las redes metal orgánicas porosas para diversos campos de la investigación.²¹ El MOF-5 (Figura 6) está constituido por el mismo ligante del MOF-2 (BDC=1,4-bencenodicarboxilato) pero tiene como nodos cúmulo metálicos de zinc con fórmula $Zn_4O(-COO)_6$,

lo más importante es que la geometría de coordinación que toma el zinc en este caso es tetraédrica generando un nodo totalmente diferente al del MOF-2 y permitiendo una propagación de red en 3D.

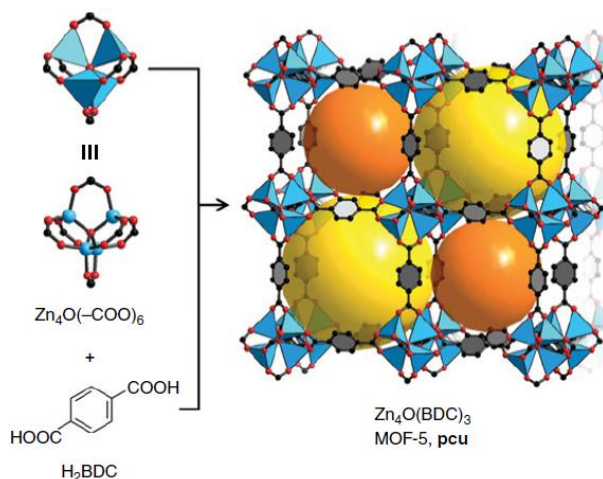


Figura 6. Estructura de rayos-X de monocristal del MOF-5 construido de $Zn_4O(-COO)_6$ secundaria y BDC. La red tridimensional tiene dos diámetros diferentes de cavidad esfera amarilla 15.1 Å y 11.0 Å. En negro se representan los átomos de C, rojo O y azul Zn.

La enorme popularidad de esta estructura se debe a tres principales causas: La ventaja de poder construir una red tridimensional mediante la aplicación de los principios de la Química Reticular, una fácil preparación y una alta porosidad permanente a pesar de perder los huéspedes que se alojan en su interior.

Química Reticular

Recientemente, una extensiva búsqueda acerca del diseño de los polímeros de coordinación porosos o MOFs ha llevado a numerosos desarrollos prácticos y conceptuales en esa dirección. La química de los MOFs ha proporcionado una extensa clase de materiales porosos con una alta cristalinidad, funcionalización orgánica y porosidad, sobresaliendo el control sobre el diseño en la construcción de materiales a partir de sus unidades mínimas de construcción.

En esencia, la Química Reticular se puede definir como el proceso de construcción lógico de estructuras químicas empleando bloques de construcción, para generar una red previamente

diseñada y la cual estará unida a través de enlaces de coordinación²¹ (Figura 7). Claramente la Química Reticular es diferente a la retrosíntesis de compuestos orgánicos ya que éste es un proceso únicamente de asociación molecular y en ningún momento se modifica la estructura química de las unidades básicas de construcción, similarmente la Química Reticular puede ser distinguida de la Química Supramolecular, ya que en ésta predominan interacciones débiles dentro del cristal y en la Química Reticular las interacciones para generar las redes cristalinas son enlaces de coordinación²² los cuales son mucho más fuertes.

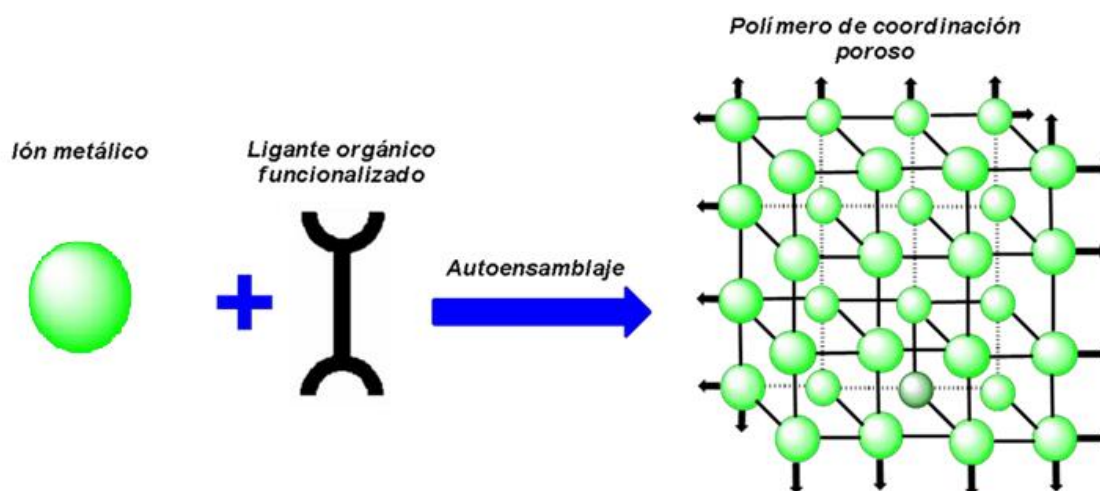


Figura 7. Representación del proceso de autoensamblaje llevado a cabo por la Química Reticular para generar una red tridimensional.

En resumen, el uso de los principios de la Química Reticular en el diseño de nuevos PCPs permite construir de manera más juiciosa una red de cierto tipo, este diseño lógico está regido principalmente por tres pasos:

- Selección del tipo de red, esto implica tener una idea de la dimensionalidad de propagación de la red (1D \rightarrow 3D).
- Selección de las unidades básicas de construcción que satisfagan la dimensionalidad previamente elegida, esto a través de la geometría de coordinación del metal y la angularidad del ligante.
- Finalmente, definición de las condiciones óptimas de asociación como medio de reacción, tiempo, temperatura entre, otras.

Unidades de construcción en los PCPs: Ligantes y cúmulos metálicos

Ligantes

En la década de los noventa, el uso de ligantes carboxilados en MOFs ó PCPs aumentó consistentemente, esto se debe a diversas razones, ya que los ácidos carboxílicos pueden ser desprotonados para equilibrar la carga del ion metálico, de esta manera se evita el uso de contraiones, permitiendo que las cavidades formadas en las redes tridimensionales solamente estén ocupadas por huéspedes tales como disolvente.²³

Por otra parte, la capacidad de los carboxilatos para formar más de un enlace de coordinación permite la posibilidad de tener diversas formas de coordinación (Figura 8), dando como resultado cúmulo metálicos con más de un ion metálico, conocidos mejor como unidades de construcción secundaria UCS.

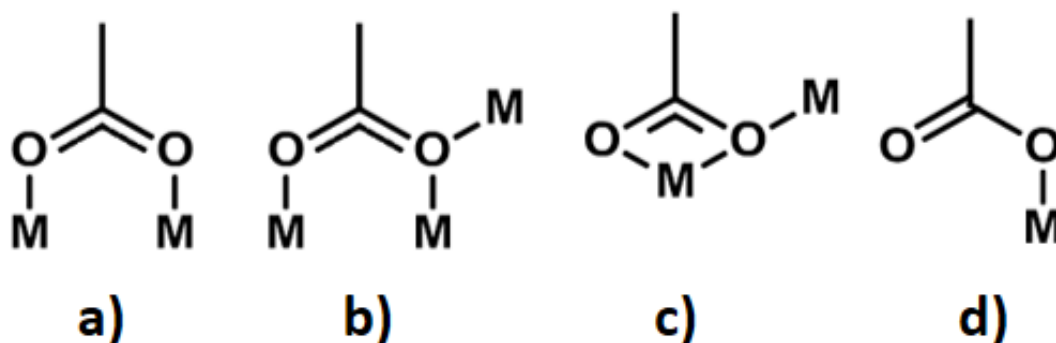


Figura 8. Modos de coordinación para grupos ácido carboxílico. a) Puente bidentado ($\mu_2\text{-}\kappa^1:\kappa^1$), b) puente tridentado ($\mu_3\text{-}\kappa^1:\kappa^2$), c) puente quelante tridentado ($\mu_2\text{-}\kappa^2:\kappa^1$), d) monodentado (κ^1).

Generalmente, los espaciadores orgánicos deben ser moléculas rígidas para asegurar que las redes sean suficientemente robustas y así puedan mantener una porosidad permanente lo cual es crucial para adsorción de gases. Típicamente, los ligantes consisten en moléculas aromáticas tales como fenilos o polifenilos²² (Figura 9) esto aunado a la versatilidad de los ácidos carboxílicos, los ligantes presentan flexibilidad limitada y un grado de rotación que en algunas aplicaciones es sumamente importante (reconocimiento quiral, sensores, dinámica molecular, etc)²⁴.

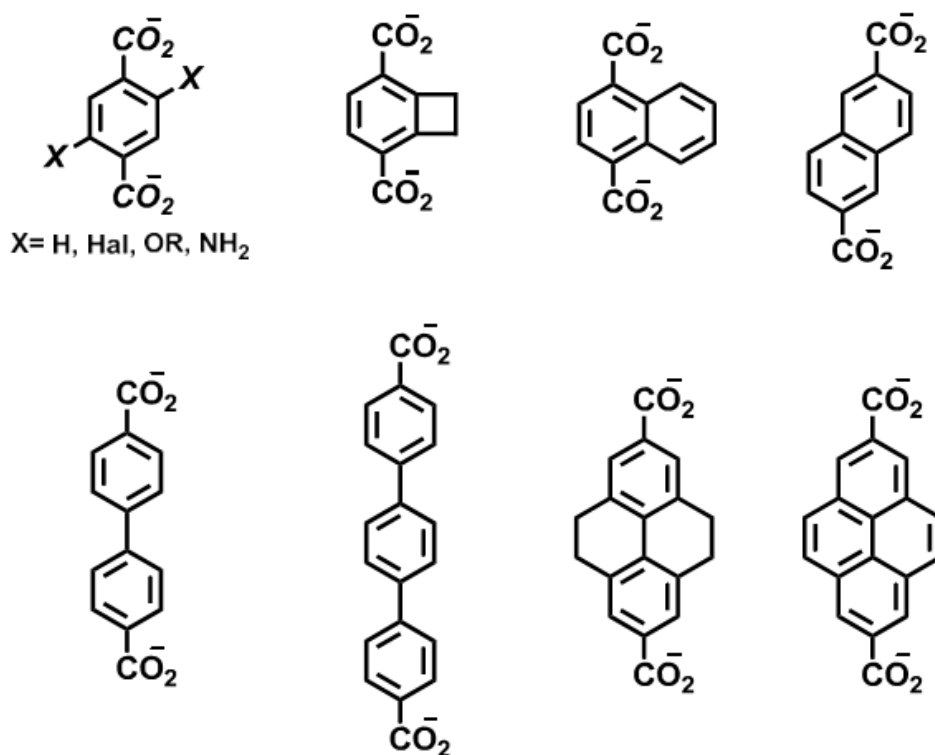


Figura 9. Ligantes rígidos con grupos ácidos empleados para la construcción de PCPs.

Unidades de construcción secundaria (UCS)

En 1950, Well propuso una manera de describir las redes extendidas de materiales porosos ya fuesen naturales o sintéticos, él propuso que cualquier red debe estar compuesta por lo menos de dos entidades (espaciadores y nodos). Las unidades de construcción secundarias (UCS) o cúmulos metálicos en la definición de Well se consideran como nodos en las redes extendidas, este tipo de nodos dependerán principalmente de la naturaleza del metal (geometría de coordinación) y del número de entidades metálicas que se asocien para generar estos nodos.²⁵

O'Keeffe y Yaghi²⁶ reportaron una manera para describir las UCS basado en el número de centros metálicos y su geometría de coordinación, proporcionando 131 posibles unidades de construcción secundarias. En la Figura 10 se muestran las cuatro UCS más comunes en los MOFs.

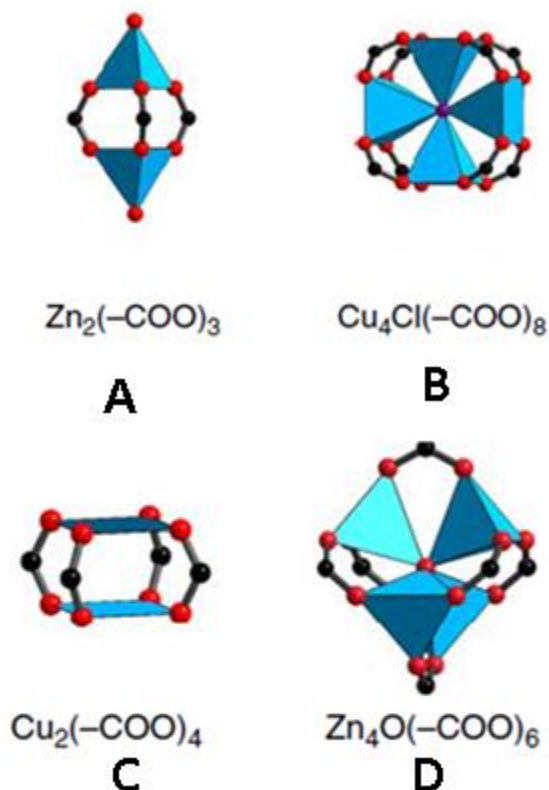


Figura 10. Cuatro ejemplos de UCS clásicas en la construcción de PCPs.

Como se puede observar, las estructuras de cada uno de los cúmulos dependen del tipo de centro metálico y del número de ácidos carboxílicos que intervienen en su formación. En el caso A, la UCS es una bipirámide trigonal conectada por tres ácidos carboxílicos y el zinc adopta una geometría de coordinación octaédrica, el uso de esta UCS se observa en el MOF-2. La UCS B puede considerarse como un cúmulo en forma de cubo constituido por cuatro centros metálicos de Cu (II) adoptando una geometría de coordinación tetraédrica conectados por ocho ácidos carboxílicos y enlazados en el centro del cubo por un ion cloruro. La UCS C es conocida como paleta de remo, formada por dos centros metálicos de Cu (II) con una geometría de coordinación cuadrado plano y conectada por cuatro ácidos carboxílicos, normalmente esta UCS se emplea en la formación de poliedros metal orgánicos como se explicará más adelante. Finalmente, El cúmulo D es un octaedro constituido por cuatro centros metálicos de Zn (II) con una geometría de coordinación tetraédrica y unidos mediante seis ácidos carboxílicos, de manera similar al ejemplo B este cúmulo esta enlazado en el centro por un grupo oxo, un ejemplo de uso de esta UCS es en el MOF-5.

Estrategias de síntesis para los PCPs

Si bien la Química Reticular proporciona el diseño lógico a partir de unidades básicas de construcción previamente seleccionadas, la parte práctica aborda el reto en la obtención de especímenes cristalinos adecuados para su análisis y caracterización. Dado que la cristalización es un proceso favorecido termodinámicamente,²⁷ las moléculas tienden a acomodarse eficientemente de tal manera que se genere una estructura robusta y estable, debido a esto es necesario definir las condiciones adecuadas para obtener el producto favorecido termodinámicamente (Figura 11).

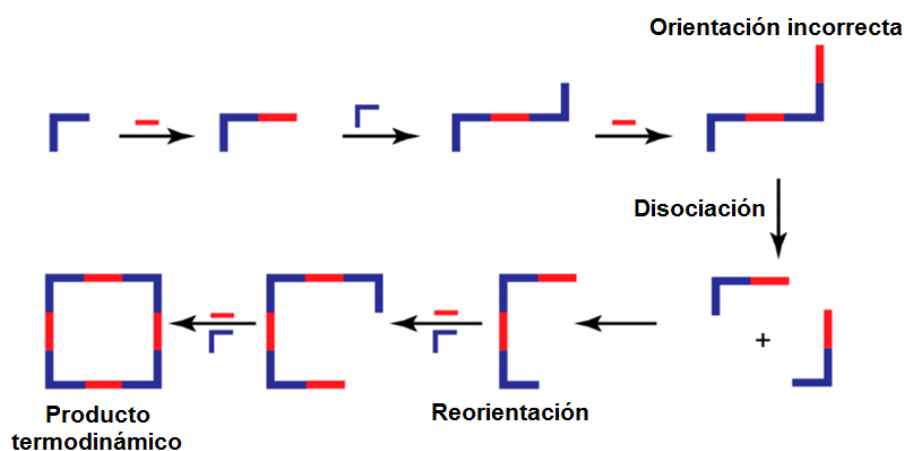


Figura 11. Proceso de autoensamblaje en la formación del producto termodinámicamente más estable.

La síntesis de las redes metal orgánicas consiste de manera general en la reacción entre sales metálicas como sulfatos, nitratos o acetatos de ciertos metales y ligantes orgánicos multidentados en un disolvente que favorezca las interacciones y tolere altas temperaturas. Se conocen diversas estrategias de síntesis para la obtención de redes metal orgánicas (Figura 12) y se agrupan como:

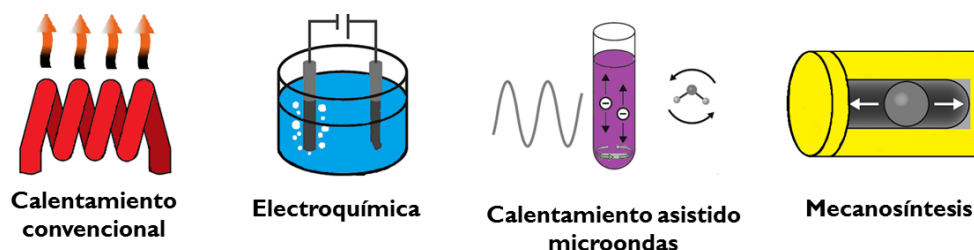


Figura 12. Estrategias sintéticas para la obtención de MOFs.

- Calentamiento convencional o síntesis solvotérmica: Estas reacciones se llevan a cabo en recipientes sellados bajo presión a una temperatura por encima del punto de ebullición del disolvente utilizado; comúnmente se utilizan disolventes orgánicos como DMF, DEF, DMSO, EtOH entre otros, también se puede emplear agua, en este caso se denomina síntesis hidrotérmica. El uso de rampas de calentamiento facilita la nucleación de cristales de cierto tamaño. Se utilizan dos tipos de recipientes; los viales de uso común son para reacciones con tiempos largos a temperaturas que no rebasen los 100°C, para reacciones de tiempos cortos y temperaturas por arriba de los 150°C se utilizan autoclaves de teflón que puedan ser sellados a presión.
- Síntesis electroquímica: En esta síntesis los iones metálicos se introducen continuamente a través de una disolución anódica al medio de reacción, la cual contiene a los ligantes previamente disueltos y están asociados a un conductor iónico. La deposición del metal sobre el cátodo se evita empleando disolventes próticos generando H₂ gaseoso.²⁸
- Síntesis asistida por microondas: Si bien no es una técnica nueva, no es tan común que se emplee para la obtención de PCPs. En este método se calienta la disolución o también se puede irradiar sólidos con radiación de microondas, el tiempo de calentamiento normalmente no excede la hora, de esta manera se generan cristales de escala nanométrica, pero en ocasiones se pueden generar otro tipo de tamaño de cristal. Dichos cristales tienen una calidad similar a los producidos por otros métodos y son sintetizados con tiempos mucho más cortos.³³
- Síntesis mecanoquímica: La revolución de la Química verde ha llevado a la aplicación de nuevas técnicas de síntesis para evitar generar desechos que no puedan ser tratados o reutilizados. Una alternativa de síntesis que actualmente ha tomado gran relevancia es la síntesis mecanoquímica, es un método de síntesis ausente o con muy poca cantidad de disolvente, donde la reacción se produce mediante la aplicación de una fuerza mecánica, de esta manera se formaran los enlaces de coordinación entre ligante y metal para el caso particular.

Poliedros metal orgánicos

El desarrollo en los materiales metal-orgánicos MOMs en la última década ha tenido un crecimiento notable debido a su fácil preparación, atractiva arquitectura y a su modularidad inherente. Dentro de los MOMs se puede clasificar a los poliedros metal orgánicos o MOPs por sus siglas en inglés, los cuales comparte características con los PCPs o MOFs (Figura 13).²⁹

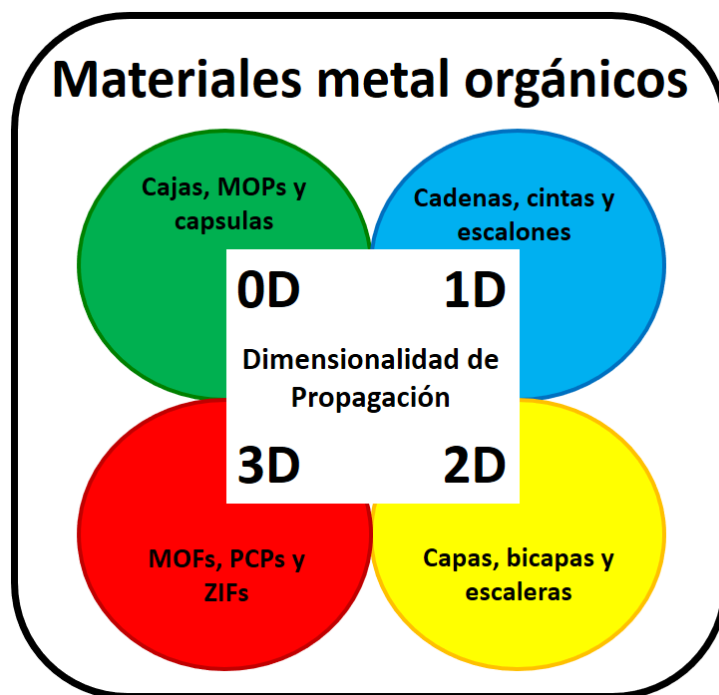


Figura 13. Clasificación y ejemplos de algunos materiales metal orgánicos dependiendo su dimensionalidad de propagación 0, 1, 2 o 3 dimensiones.

Los MOPs son moléculas discretas, estas arquitecturas poligonales no forman redes continuas. También conocidos como polígonos metal orgánicos, son compuestos de coordinación normalmente con una arquitectura molecular cuadrática, cúbica, tetraédrica y hexaédrica según las condiciones empleadas, estas estructuras están formadas por ligantes orgánicos normalmente ácidos carboxílicos y cúmulos metálicos como unidades de construcción secundaria.³⁰

Comúnmente, la UCS más utilizada para la construcción de MOPs es la paleta de remo que tiene una fórmula $M_2(-COO)_4$ como se describió anteriormente, la principal característica que distingue a los MOPs de los PCPs es la angularidad que presentan sus ligantes dicarboxílicos, generalmente en los PCPs es de 180° , mientras que, en el caso de los MOPs puede ser de 0° , 60° , 90° y 120° .

Tal vez uno de los poliedros que marcó un parteaguas en el desarrollo de este tipo de materiales fue dado a conocer por Eddaoudi y Yaghi ³¹ en 2001 (Figura 14). Los autores comentan que se tenían dos retos fundamentales en la generación de nuevas estructuras moleculares con amplios poros. El primero fue la obtención de especímenes cristalinos aptos para una completa caracterización y la segunda abordó el problema del diseño en entidades moleculares rígidas que sean capaces de mantener su estructura en ausencia de huéspedes.

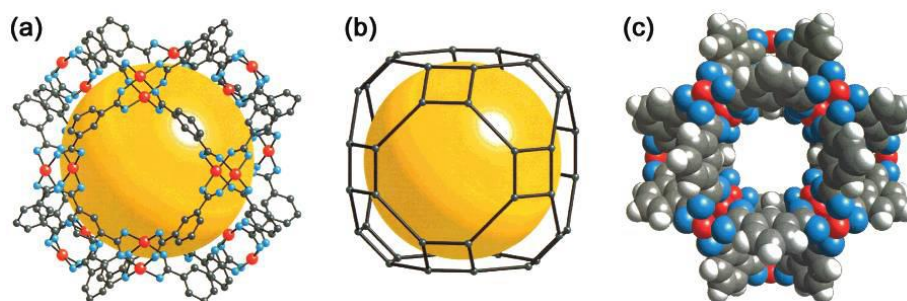


Figura 14. a) Arreglo cristalino de del primer MOP reportado. b) Representación de cuboctaedro adoptada por el material. c) Vista de los amplios poros con forma de ventana cuadrada.

Para afrontar los retos mencionados anteriormente, Yaghi y colaboradores decidieron utilizar la Química Reticular como eje de diseño, partiendo del empleo de ligantes con una geometría angular de 180° (BDC) en la construcción de estructuras periódicas infinitas como lo son el MOF-2 y MOF-5, se decidió sustituir dichos ligantes lineales por un ligante bidentado que presente una geometría angular no lineal, se empleó el ácido isotereftálico que guarda una angularidad del 120° y como nodos UCS en forma de paleta de remo con iones Cu (II). El resultado fue un cuboctaedro constituido por doce ligantes conectados mediante doce UCS (Figura 14), una de las características más sobresalientes de este nuevo material es su amplio diámetro interno de 25 \AA aproximadamente y su alta estructural.

En 2010 el grupo de investigación de Zhou³² publicó un estudio sobre el auto ensamblaje de arquitecturas moleculares. Este reporte muestra el efecto que tiene la angularidad de los ligantes dicarboxilados dentro de los polígonos metal orgánicos y se menciona que los ligantes con un ángulo diferente de 180° (ligantes no lineales) generaran poliedros bien definidos, los ángulos empleados en el estudio son 0° y 60° además de una UCS de paleta de remo con centros metálicos de Mo (II) como se muestra en la Figura 15.

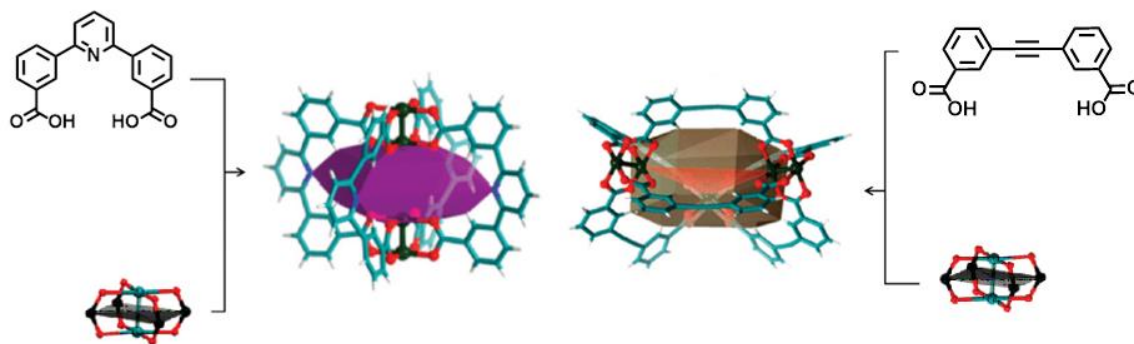


Figura 15. Ejemplos que muestran el efecto de la angularidad de los ligantes en la generación de dos diferentes poliedros metal-orgánicos, en el primer caso se emplea un ligante con una con un ángulo de 0° y una UCS de paleta de remo, en el segundo caso se emplea un ligante con un ángulo de 60° y el mismo tipo de UCS. En azul se representan los átomos de C, rojo O y verde Mo.

Claramente se pueden observar las diferencias entre cada una de las arquitecturas obtenidas, adicionalmente al estudio de la variación en la angularidad del espaciador orgánico, en el mismo reporte se muestra el efecto de la modificación en la longitud de un mismo ligante generado una serie isoreticular (Figura 16), esto quiere decir que la forma del ligante se mantiene intacta modificando únicamente la longitud entre el grupo $-COOH$ y la fracción rígida, este estudio se llevó a cabo con el fin de observar si una arquitectura con un mayor tamaño puede mantenerse estable sin perder su porosidad intrínseca.

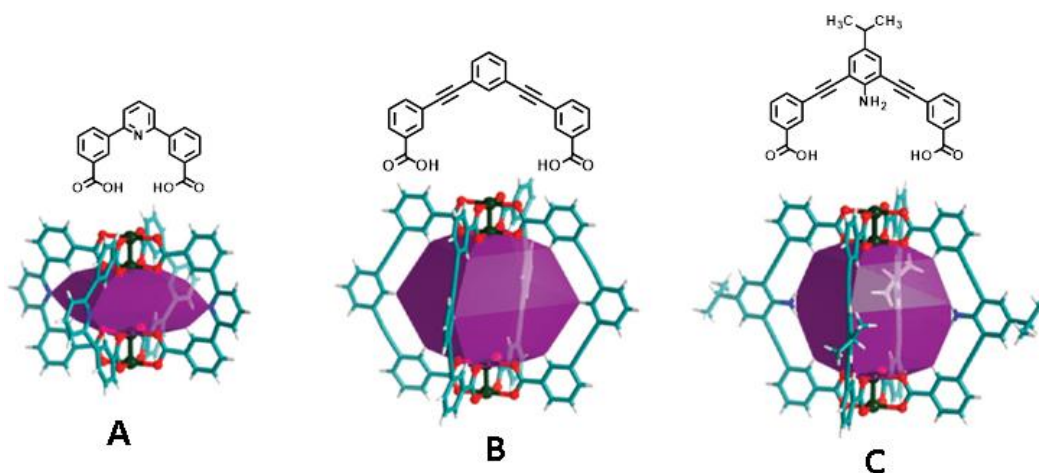


Figura 16. Ejemplos de una serie isoreticular para tres poliedros metal orgánicos con angularidad de ligante de 0° . En azul se representan los átomos de C, rojo O y verde Mo.

Como se puede observar en la Figura 16 las estructuras son isoreticulares entre sí, los autores indican que al pasar de la estructura A con una cavidad interna de 5.0 X 13.0 Å a la estructura B con una cavidad interna de 10.0 X 14.0 Å claramente se confirma la hipótesis del incremento de la cavidad sin alterar la forma del MOP, por otra parte, al pasar de la estructura B a la estructura C con dimensiones de 10.0 X 11.0 Å se nota una disminución de la cavidad, esto se asoció al grupo funcional amino que tiene el ligante.

En ese estudio, se concluyó que la forma y el tamaño de las arquitecturas moleculares reportadas son controladas principalmente por la modificación de la angularidad del espaciador orgánico, así como su longitud. La inserción de grupos funcionales en el caso de la estructura C disminuye la cavidad, pero incrementa la solubilidad además de favorecer ciertas interacciones con huéspedes en las cavidades del sólido generando nuevas aplicaciones.

En 2005 el grupo de investigación de Omar M. Yaghi³³ reportó la síntesis y la evaluación preliminar en absorción de diversos gases (N₂, Ar, C₆H₆, CO₂, CH₄ e H₂) para una serie isoreticular de MOPs con arquitecturas moleculares tetraédricas y heterocuboidales (Figura 17). De dicha serie el MOP-51 resalta por sus valores en la adsorción de diversos gases.

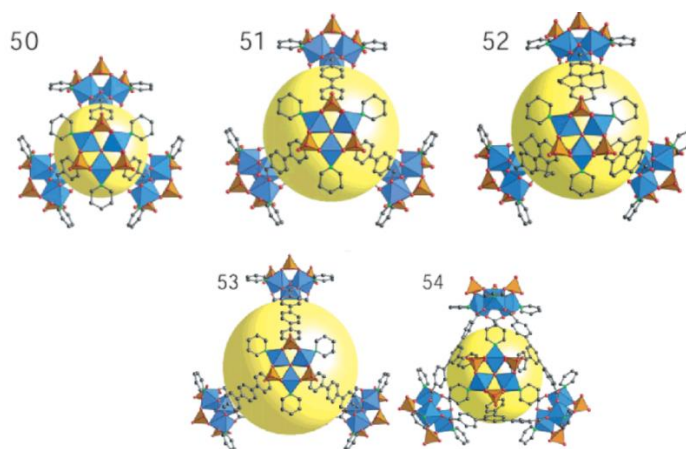


Figura 17. De izquierda a derecha y arriba abajo MOP-50, MOP-51, MOP-52, MOP-53 y MOP-54. En negro se representan los átomos de C, rojo O, los tetraedros azules formados por Fe (II) y los tetraedros en café formados por grupos hidroxilo del agua.

Los valores de adsorción mostrados por el MOP-51 (Figura 18), se consideran buenos resultados debido a que este tipo de materiales poliédricos no presentan un buen comportamiento respecto

a la captura de CO₂ y de N₂ debido a que no son enrejados metal orgánicos como los MOFs. Sin embargo, el resultado obtenido por Yaghi en 2005 sugiere que un a los MOPs como gran campo de oportunidad en la captura de CO₂, N₂ y otros gases al interior de estos poliedros metales orgánicos, ya que su arquitectura puede ser modificada para facilitar esta tarea.

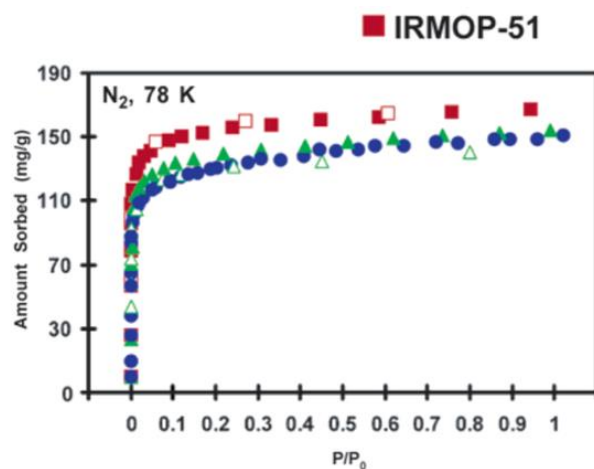


Figura 18. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 78 K para la serie isoreticular mostrada por Yaghi. Destaca los valores del MOP-51.

Recientemente, Furukawa³⁴ y colaboradores corroboraron dicha hipótesis sobre que los MOPs son candidatos para llevar a cabo la captura de CO₂ y N₂. Los autores dieron a conocer una estructura supramolecular basada en el autoensamblaje de poliedros metal orgánicos, el nuevo material mostro una captura de CO₂ a 195 K del 40.23 mmol/g. El resultado se justifica por una nueva estabilidad proporcionada por los monómeros de poliedros metal orgánicos conectados entre sí.

Adsorción de CO₂ en PCPs

Uno de los grandes retos a nivel mundial es afrontar y solucionar los daños del cambio climático, para poder disminuir los efectos de éste es necesario modificar los sistemas políticos, tecnológicos y geofísicos. Se estima que las emisiones futuras por dispositivos ya existentes que generan dióxido de carbono podrán llegar a ser 282 a 701 gigatoneladas únicamente de la combustión de combustibles fósiles entre los años 2010 y 2060 generando el incremento de temperatura ambiente aproximadamente de 1.3°C por año.³⁵ En 2007 el grupo Intergubernamental de Expertos

sobre el Cambio Climático³⁶ estableció como objetivo capturar el 90% del CO₂ generado a partir de la combustión de combustibles fósiles,

Actualmente, el uso de CO₂ como herramienta en la caracterización de materiales micro y meso porosos ha tomado una gran relevancia a nivel investigación e industria dado que este gas ha mostrado una mejor difusión en materiales que tienen ultra microporos (poros aproximadamente de 0.1 nm), su mayor atractivo radica en las temperaturas de adsorción. Los análisis de adsorción con CO₂ pueden llevarse a cabo a temperaturas a partir de 196 K dado que a este valor la difusión del CO₂ es más controlada permitiendo una mejor caracterización, además a temperatura ambiente este gas es un excelente candidato en la caracterización de materiales porosos y abre la puerta a una aplicación como es el almacenamiento de CO₂ que se encuentra en la atmósfera y se considera como uno de los más dañinos gases de efecto invernadero.³⁷

Se conocen diversos métodos para la captura de CO₂, algunos de ellos son³⁷: post y pre combustión, quimiosorción y matrices porosas, a nivel industrial la quimiosorción con aminas es una de las técnicas más utilizadas, sin embargo la desventaja de este método es que se lleva a cabo en disolución, dichas disoluciones son corrosivas y sumamente peligrosas para la salud.

Un método eficiente para la captura de CO₂ es la adsorción con sólidos porosos, en 2002 Rosario Hernández Huesca³⁸ reportó la adsorción de CO₂ (Figura 19) en tres zeolitas naturales mexicanas; erionita (ZAPS), modernita (ZNT) y clinoptilolita (ZN-19) a temperatura ambiente, los resultados para cada uno de estos sólidos fueron: ZN-19%, ZNT 9% y ZAPS 5.8%.

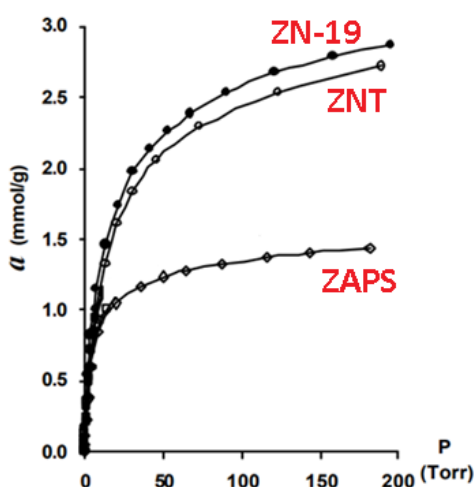


Figura 19. Isothermas de adsorción de CO₂ a temperatura ambiente mostradas en el trabajo de Rosario Hernández-Huesca para las zeolitas ZAPS, ZNT y ZN-19.

Aunque, las tres zeolitas presentaron buenos valores ninguna de ellas logró superar el 20% de adsorción de CO₂. Una alternativa a considerar en la confinación de gases de efecto invernadero como el CO₂ son los polímeros de coordinación porosos ya que sus características estructurales les permiten albergar diversos huéspedes, por ello este tipo de materiales comienzan a tomar un protagonismo en esta área.

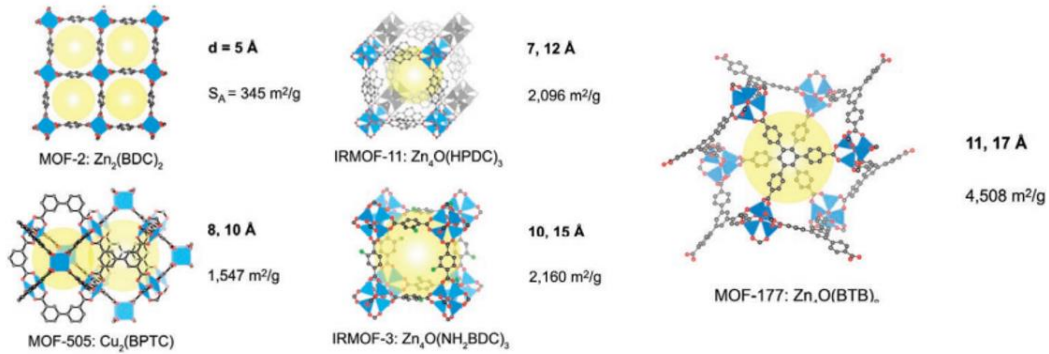


Figura 20. Serie de MOFs (MOF-2, IRMOF-11, IRMOF-3, MOF-74, IRMOF-6, MOF-177) que utilizó Andrew R. Millwar en la adsorción de CO₂ a temperatura ambiente.

En 2005 Andrew R. Millwar³⁹ y colaboradores realizaron un estudio sobre una serie de MOFs que muestran alta adsorción de CO₂ a temperatura ambiente (Figura 20). En dicho trabajo destaca la adsorción del MOF-177 (Figura 21) la cual es de aproximadamente 147 %. Los autores asocian este valor fascinante al área superficial tan grande que presenta este material (4,508m²/g).

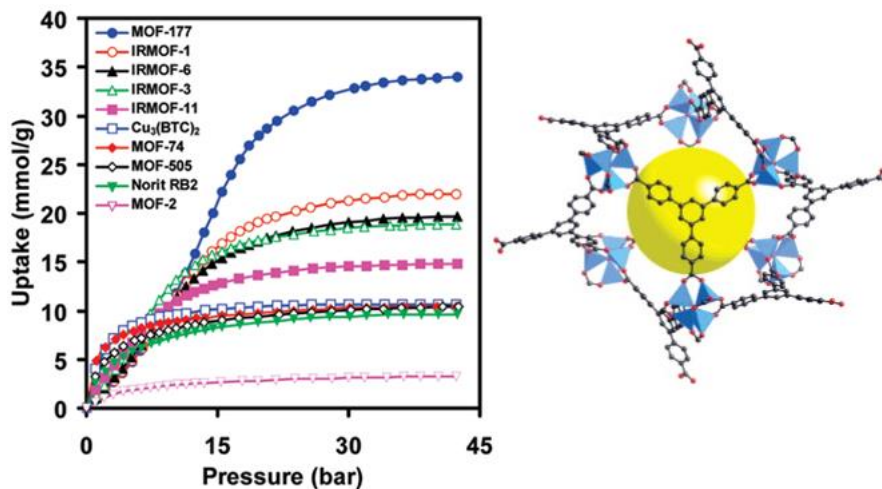


Figura 21. Isotherma de adsorción de CO₂ a temperatura ambiente en la serie que estudió Andrew R. Millwar , la línea azul corresponde al MOF-177, el cual se ejemplifica del lado derecho, construido con una UCS de Zn y un ligante con tres ácidos carboxílicos.

Si comparamos los valores que obtuvieron Andrew R. Millwar y Rosario Hernandez-Huesca, podemos observar que, si bien las zeolitas son un sistema útil para la captura de CO₂, los PCPs tiene una mayor capacidad para llevar a cabo este tipo de tareas a diversas temperaturas, especialmente a temperatura ambiente.

Uso de carbazol para la síntesis de ligantes dicarboxilados angulares

El carbazol (Figura 22) es un heterociclo aromático formado por dos anillos de benceno fusionados que generan un anillo de cinco miembros con un grupo *NH*, actualmente dicha molécula es empleada en diversos campos de la ciencia para llevar a cabo estudio de fluorescencia⁴⁰, polímeros⁴¹, dendrímeros⁴² entre otras.

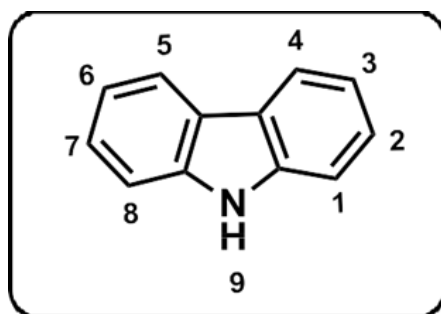


Figura 22. Estructura y numeración del carbazol.

En el grupo de investigación se emplea el carbazol como molécula plantilla por las siguientes razones: i) el carbazol es precursor de bajo costo que puede ser modificado principalmente en las posiciones 3, 6 para generar múltiples derivados (Figura 23a); ii) debido a su alta aromaticidad su estructura es plana y rígida además, cuenta con una alta estabilidad térmica y mecánica; iii) el grupo *N-H* puede ser modificado para producir nuevas estructuras (Figura 23b) iv), las disustituciones en posiciones 3, 6 del carbazol generan arquitecturas moleculares con una angularidad de 90° entre los sustituyentes (Figura 23c).

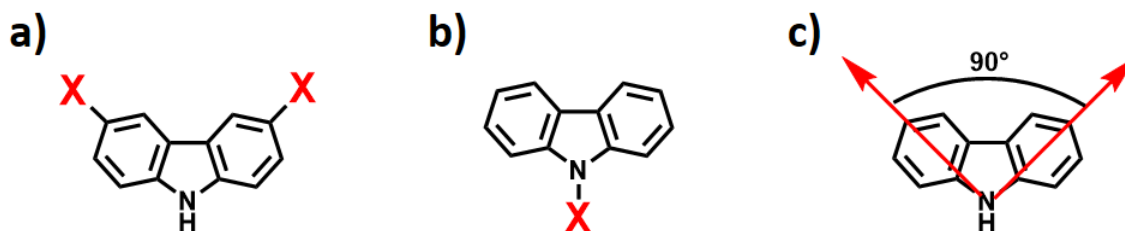


Figura 23. a) Sustitución en las posiciones 3, 6 del carbazol. b) Sustitución en la posición 9-*N* del carbazol. c) Angularidad de 90° generada por una disustitución en las posiciones 3, 6 del carbazol.

Construcción del MOP-1

Previamente el grupo de investigación del Dr. Braulio Rodríguez Molina se reportó la síntesis de una serie de ligantes carboxilados no disponibles comercialmente. El ligante principal en este trabajo fue el ácido 9*H*-carbazol-3, 6-dicarboxílico H₂CDC (Figura 24).

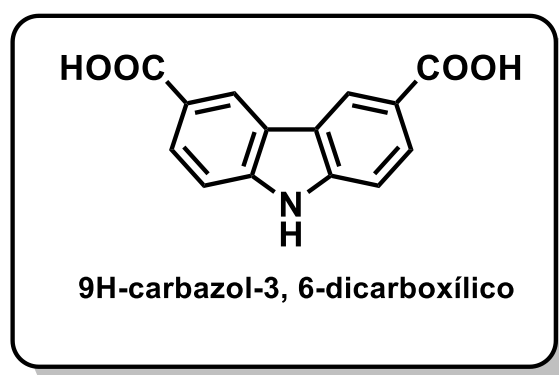
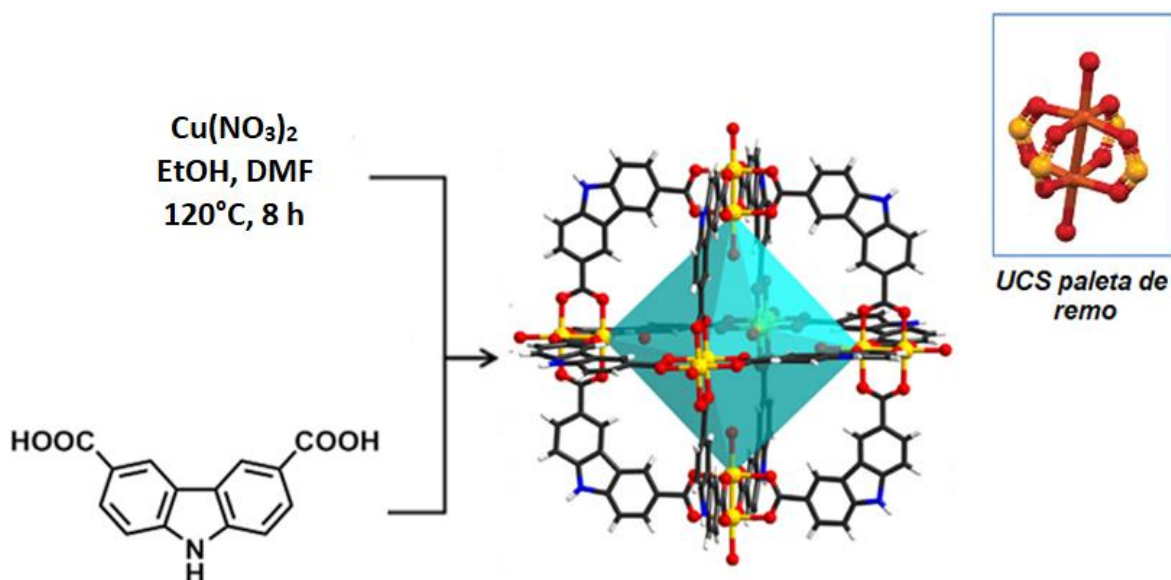


Figura 24. Estructura molecular del ligante 9*H*-carbazol-3, 6-dicarboxílico H₂CDC.

Además de la síntesis de los ligantes carboxilados, en el trabajo de previo se realizó la evaluación del ligante H₂CDC para la formación de un polímero de coordinación poroso, para esto se definieron las condiciones óptimas de síntesis solvotérmica. La reacción para la construcción del MOP-1 se ejemplifica en el Esquema 1, se hace reaccionar un equivalente del ligante y un equivalente de nitrato de cobre como fuente de centros metálicos, todo esto se disuelve en una mezcla EtOH/DMF y se calienta a 120°C durante 8 horas, el resultado son cristales color verde de un excelente tamaño para su caracterización, la estructura es un poliedro metal orgánico con

unidades de construcción secundaria en forma de paleta de remo unidas a través de los ligantes con una angularidad de 90° generando cavidades octaédricas



Esquema 1. Ruta de síntesis para la construcción del MOP-1 y su estructura de rayos-X de monocristal.

El arreglo cristalino de dicho poliedro está regido por enlaces de hidrógeno tipo N-H...O donde el donador es el nitrógeno del carbazol y el aceptor es el O de la DMF coordinada a los centros metálicos del cobre en las UCS (Figura 25), la distancia en esta interacción es de 2.89 Å, se conoce de la literatura que una interacción supramolecular no debe de exceder la suma de los radios de Van der Waals, en este el H del carbazol tiene un radio de 1.2 Å y el oxígeno de la DMF tiene un radio de 1.52 Å y la suma es de 2.72 Å, claramente podemos observar que la distancia medida excede la suma de los radios de Van der Waals, sin embargo la distancia medida considera al N del carbazol y el O de la DMF, podemos asumir que la distancia del hidrogeno y carbazol debe ser menor y por lo tanto se puede considerar esta interacción de fuerza media.

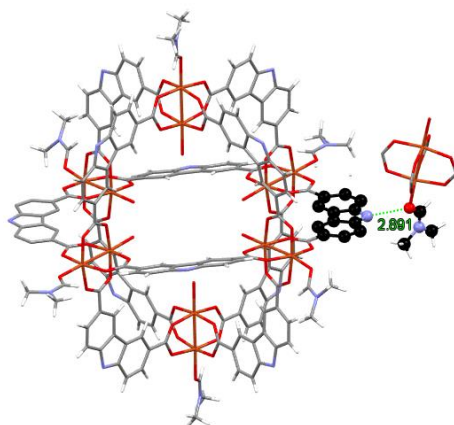


Figura 25. Interacción NH...O que predominan en el arreglo cristalino del MOP-1.

Los avances de la licenciatura concluyeron con la caracterización del poliedro metal orgánico mediante rayos-X de monocristal y de polvos. Sin embargo, restó por realizarse estudios de porosidad del material, los cuales fueron realizados durante el primer semestre de maestría.

Estos antecedentes fundamentan el estudio del presente trabajo, en el cual se aplicarán las bases de la Química Reticular para construir un PCP basado en un ligante isoreticular al H₂CDC (ligante del MOP-1), además de retomar los estudios de adsorción de gases en el MOP-1

Hipótesis

Es posible sintetizar una familia de ligantes dicarboxílicos con una geometría angular de 90° empleando el carbazol como molécula plantilla y que éstos sean isoreticulares al ligante 9H-carbazol-3, 6-dicarboxílico (H_2CDC), para construir un nuevo polímero de coordinación poroso que adopte una arquitectura molecular diferente a la del MOP-1, ya que el ligante utilizado presentara una fracción voluminosa en el N del carbazol, lo cual confirmara la influencia del puente de hidrogeno mostrada en el arreglo cristalino del MOP-1.

Objetivos

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar una serie isoreticular de ligantes carboxílicos empleando como molécula plantilla carbazol, los cuales contengan una angularidad estructural de 90° y evaluar uno de los ligantes para la construcción de un polímero de coordinación poroso PCP.

Objetivos particulares

- Determinar la porosidad del MOP-1 a través de estudios de adsorción de N₂ y CO₂.
- Introducir grupos voluminosos (fenilo y nitrobenzeno) al N del carbazol manteniendo la angularidad de 90° que guardan los ácidos carboxílicos en posiciones 3 y 6 del carbazol.
- Elongar la distancia del grupo ácido carboxílico –COOH con respecto al carbazol, en posiciones 3, 6 sin alterar la naturaleza NH del carbazol.
- Sintetizar y caracterizar los intermediarios y productos finales carboxilados a través de técnicas en disolución tales como espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ¹H, ¹³C, y espectrometría de Masas.
- Explorar nuevas condiciones de síntesis solvotérmica para la construcción de un polímero de coordinación poroso.
- Seleccionar y evaluar un ligante para la construcción de un polímero de coordinación poroso aplicando nuevas condiciones de síntesis solvotérmica, además de aplicar las condiciones previamente conocidas.
- Caracterizar el polímero de coordinación poroso generado a través de técnicas espectroscópicas estructurales como rayos-X de monocristal .

Resultados y discusión

A continuación, se describen los resultados más sobresalientes en el proyecto realizado en maestría, dichos resultados se dividen en cuatro principales secciones que serán discutidas detalladamente:

- Estudios de adsorción de N_2 y CO_2 del MOP-1.
- Síntesis y caracterización en disolución de los ligantes **3**, **10** y **18**, así como sus intermediarios
- Evaluación de un ligante sintetizado para la construcción de un polímero de coordinación poroso.
- Caracterización del polímero de coordinación poroso mediante difracción rayos-X de monocristal.

Estudios de adsorción de N_2 y CO_2 del MOP-1

Como se mencionó en trabajos previos, se obtuvo una caja tipo cuboctaedro nombrada como MOP-1 basada en el ligante H_2CDC y centros metálicos de cobre (II), paralelamente al desarrollo del presente proyecto, se llevaron a cabo estudios de adsorción de N_2 y CO_2 sobre el MOP-1 con el objetivo de determinar la porosidad de este material.⁴³

Para llevar a cabo de manera correcta las mediciones de adsorción fue necesario remover todo tipo de moléculas huésped; refiriéndonos a disolventes de síntesis, ligantes que no reaccionaron u otras especies que se encuentren localizadas en las cavidades del material y afecten directamente a las mediciones de adsorción. Por otra parte, fue importante verificar la estabilidad del material a la ausencia de moléculas huéspedes ya que es posible que al evacuar los huéspedes del material su porosidad pueda colapsar.⁹ La remoción de las moléculas huésped de los poros del material se le conoce como activación y puede realizarse de diversas maneras. Tradicionalmente la activación incluye el calentamiento del material bajo atmosfera de gas inerte.⁴³

Antes de llevar a cabo la activación del MOP-1 se realizó un tratamiento a la muestra conocido como intercambio de disolvente, el cual consiste en realizar diversos lavados con un disolvente de

menor punto de ebullición al disolvente con el que fue preparado el MOP1, se conoce que el intercambio de disolvente favorece la evacuación de las moléculas huésped sin la necesidad de alcanzar altas temperaturas.⁴⁴ El intercambio de disolvente se realizó con acetona grado analítico.

El MOP-1 presentó valores bajos de adsorción de N_2 , esto no es algo extraño para este tipo de materiales con arquitectura molecular poliédrica. En 2010 y 2013 Hong-Cai Zhou^{45, 46} presentó dos poliedros metal orgánicos los cuales mostraron una mínima captura frente de N_2 a temperaturas criogénicas⁶.

Debido a los valores desfavorables de adsorción de N_2 que presentó el MOP-1, se sugirieron dos posibles escenarios; i) el gas con el cual se realizaron las mediciones de porosidad no tuvo acceso a las cavidades, ya que el material puede no tener porosidad permanente o ii) el material muestra una selectividad a ciertos tipos de gases que posean interacciones con su arquitectura y constitución molecular. Esta última hipótesis toma una mayor sentido puesto que al efectuar análisis de IR (Figura 26) se observó que la muestra activada carece de moléculas de DMF coordinadas a los centros metálicos de Cu (II), este sería un buen argumento para proponer que los centros de cobre están disponibles para que se generen interacciones entre el Cu (II) y el CO_2 . Para confirmar cualquiera de las dos hipótesis propuestas fue necesario someter el MOP-1 a pruebas de adsorción con CO_2 a 196 K, basados en los experimentos reportados anteriormente.

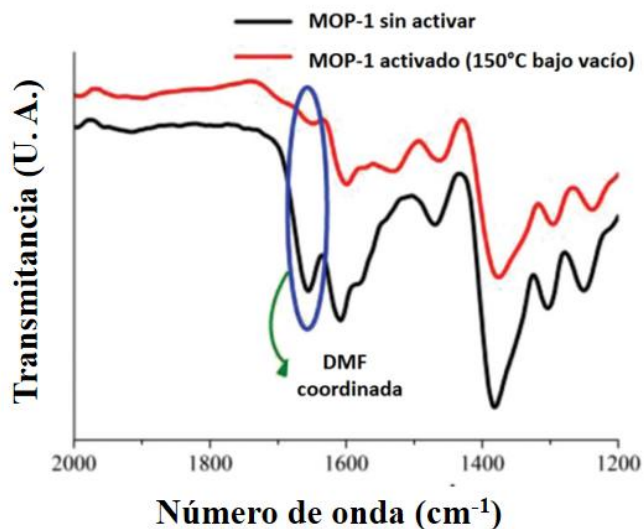


Figura 26. Espectro de IR del MOP-1, línea negra MOP-1 antes de la activación, línea roja MOP-1 después de la activación.

Para llevar a cabo los estudios de adsorción de CO₂ fue necesario sumergir una muestra del MOP-1 previamente activada en un baño de hielo seco/acetona para alcanzar la temperatura de 196 K. Los resultados de estos estudios fueron sumamente interesantes, ya que se obtuvo un valor de 12.1 mmol/g esto quiere decir que el material adsorbe aproximadamente 53.2 % respecto a su peso. Dichos resultados indican que el MOP-1 cuenta con una porosidad permanente, pero además es selectivo a CO₂ sobre N₂, ya que esta selectividad se debe a las interacciones entre los pares libres del oxígeno del CO₂ y los sitios disponibles del cobre (II).

Recientemente, el grupo de investigación de Zang⁴⁷ dio a conocer un nuevo MOP basado en Zr y un ligante carboxilado flexible con grupos sulfonato, el nuevo material mostro ser altamente selectivo a CO₂ sobre N₂ y O₂ a temperatura ambiente, los autores justifican el resultado debido a las cavidades tan amplias que muestra dicho poliedro metal orgánico además de sus grupos sulfonato que generan dipolos al interior de las cavidades del material, dicho resultado coincide con el comportamiento mostrado por el MOP-1.

La Figura 27 muestra la isoterma de adsorción y desorción de CO₂ a 196 K para el MOP-1, claramente se puede observar que dicho material presenta histéresis, esto evidencia una interacción entre el CO₂ gaseoso y el MOP1. Tal comportamiento en la selectividad ha sido reportado en otros materiales metal orgánicos tales como PCM-14⁴⁸, CUK-1⁴⁹ y NMC-1.⁵⁰

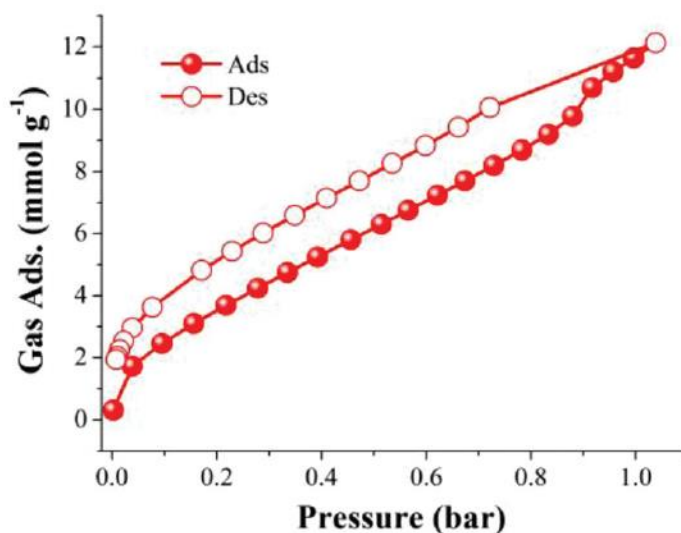


Figura 27. Isotherma de adsorción-desorción de CO₂ a 196K para el MOP-1.

Empleando los datos que reportados en 2005 por Omar Yaghi³³ se calculó la cantidad máxima de CO₂ adsorbida en el MOP-51 (Figura 28), ya que esta serie fungió como referencia para materiales poliédricos en la adsorción de CO₂ a diversas temperaturas. Si se comparan los valores obtenidos del MOP-51 (4.77 mmol de CO₂) (con los del MOP-1 (12.1mmol de CO₂) es clara la diferencia ya que el MOP-1 adsorbe aproximadamente el doble que el MOP-51. El diámetro de poro para el MOP-51 es de 6.4 Å, casi el doble en comparación del MOP-1 (3.3 Å), a pesar de que el MOP-51 cuenta con una cavidad más amplia, los valores de adsorción son inversamente proporcionales.

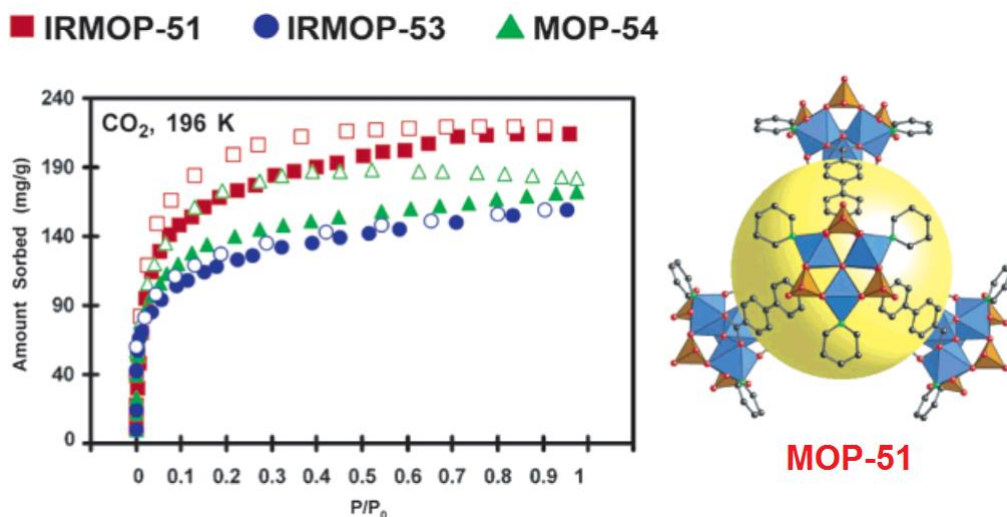


Figura 28. Isotherma de adsorción-desorción de CO₂ a 196 K para la serie isoreticular. Arquitectura molecular del MOP-51 el cual presentó una mayor adsorción de CO₂.

Este comportamiento puede ser explicado por la diferente composición entre el MOP-1 y el MOP-51, en el caso del MOP-1 se tiene una UCS en forma de paleta de remo con sitios de Cu(II) disponibles, mientras que el MOP-51 está con constituido por diversas UCS en forma de tetraedros de Fe (II) donde los centros metálicos de Fe no presentan sitios disponibles y son ocupados por moléculas auxiliares como piridina.

Motivados por los excelentes resultados y comparativa de los estudios de CO₂, se decidió explorar en dónde se alojaba este gas, a partir del estudio de su estructura. El MOP-1 además de presentar cavidades tipo caja con un diámetro de acceso de 3.3 Å (Figura 29a) presenta cavidades tipo canal formadas entre cada una de las unidades discretas (Figura 29 b), adicionalmente, la arquitectura de coordinación del MOP-1 cuenta con doce centros metálicos abiertos de dos tipos, seis al exterior y seis al interior, estos centros metálicos abiertos pueden estar disponibles para tener interacciones con las moléculas de CO₂ con cualquiera de los dos tipos de centros metálicos.

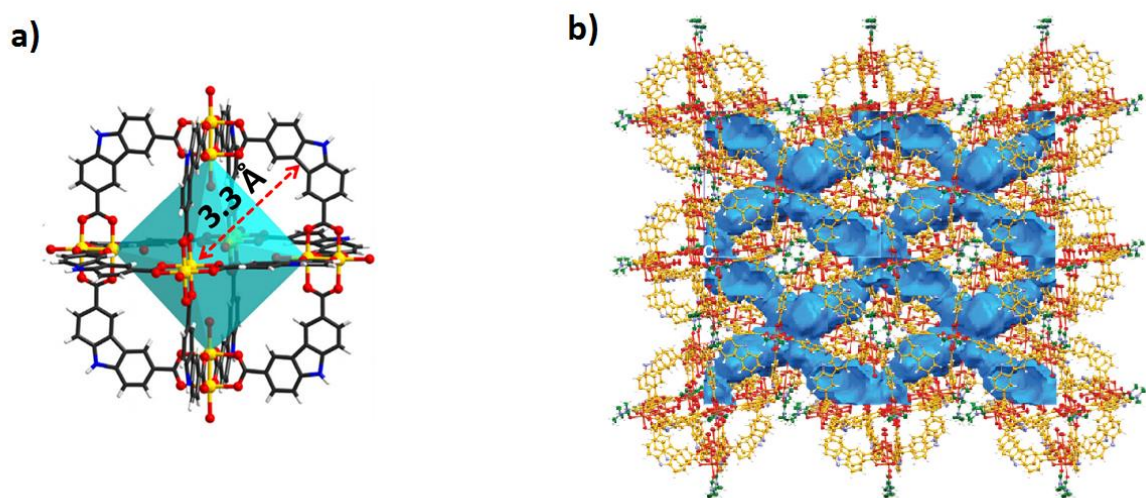


Figura 29. a) Cavidad tipo caja con apertura de 3.3 Å, b) cavidades tipo canal formados entre cada una de las moléculas discretas.

Finalmente, mediante experimentos de Raman se confirmaron las interacciones entre CO₂ y los centros metálicos de cobre del MOP-1, en este experimento se sometió una muestra del MOP-1 previamente activada, la muestra se expuso a una atmosfera de CO₂ e *in situ* y se llevaron las mediciones observando que la señal en 1389 cm⁻¹ se incrementaba de manera considerable (Figura 30), este tipo de comportamiento fue previamente descrito por Kitagawa⁵¹ y Lockard.⁵²

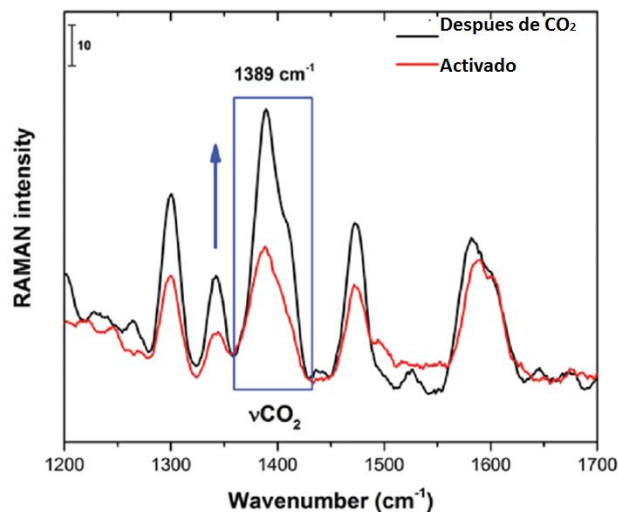


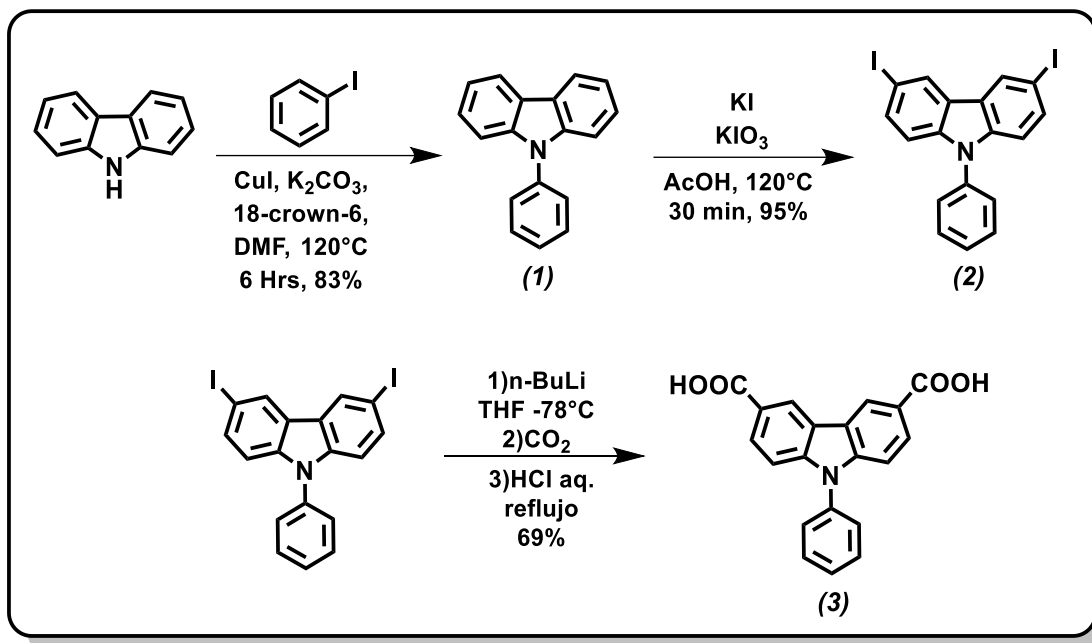
Figura 30. Cambios *in situ* en Raman para la señal característica de carbonilo cuando el MOP-1 se expone a CO₂.

El comportamiento descrito por el MOP-1 fue la principal motivación para llevar a cabo el diseño y síntesis de una familia de ligantes carboxilados no reportados basados en carbazol y posteriormente evaluarlos en la construcción de nuevas arquitecturas metal orgánicas. A continuación se detallan los resultados más destacados respecto a la síntesis y caracterización de una familia de tres ligantes carboxilados así como sus caracterización en disolución.

Síntesis y caracterización en disolución de los ligantes **3**, **10** y **18**, así como sus intermediarios

Obtención del ácido 9-fenil-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico **3**

Para la obtención del ligante **3** se empleó la metodología reportada por nuestro grupo de trabajo,⁶ esta ruta de síntesis consta de tres pasos (Esquema 2), dicha ruta sintética es versátil y tiene buenos rendimientos.



Esquema 2. Ruta de síntesis para la obtención del ligante **3**

Se inició con una reacción tipo Ullman entre el carbazol y el yodobenceno para generar **1**. Posteriormente se realizó una yodación oxidativa en las posiciones 3, 6 del carbazol empleando KI y KIO₃, la inserción de los yodos se realizó mediante una reacción de sustitución electrofílica aromática S_{EAr},⁵³ donde el nucleófilo es el anillo del carbazol y el electrófilo es una especie I⁺, el rendimiento de la reacción es del 95%.

Finalmente, se realizó una metalación sobre **2** con n-BuLi, seguida por la adición de hielo seco (CO₂) dando como resultado el carboxilato de litio correspondiente, éste fue inmediatamente acidificado con HCl concentrado para generar el ácido 9-fenil-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico **3**. La obtención de **3** se corroboró por técnicas espectroscópicas.

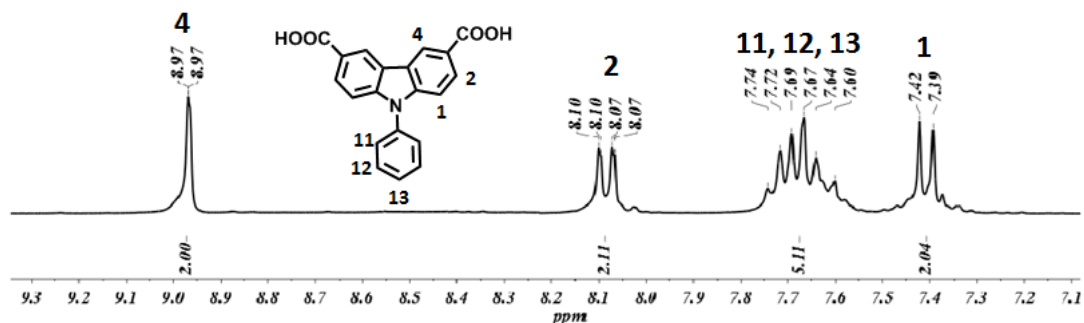


Figura 31. Ampliación del espectro RMN- ^1H del compuesto 3 en DMSO-d_6 a 300 MHz.

El espectro de RMN de ^1H (Figura 31) muestra un conjunto de señales características para el carbazol sustituido en posiciones 3, 6. La señal en $\delta = 8.97$ es doble con una $J_{\text{meta}} = 1.7$ Hz y se asocia al protón marcado en la posición 4 del carbazol, la señal en $\delta = 8.08$ es un doble de dobles con $J_{\text{meta}} = 1.7$ Hz y $J_{\text{orto}} = 8.7$ Hz y se asocia al protón en la posición 2, finalmente la señal en $\delta = 7.40$ es un doble con una $J_{\text{orto}} = 8.7$ Hz y se asigna a la posición 1 del carbazol, además se observa un multiplete en $\delta = 7.67$ y que se asocia a los protones 11, 12 y 13 pertenecientes al anillo enlazado al nitrógeno. Todas las integrales suman 11H para el total de protones de la molécula.

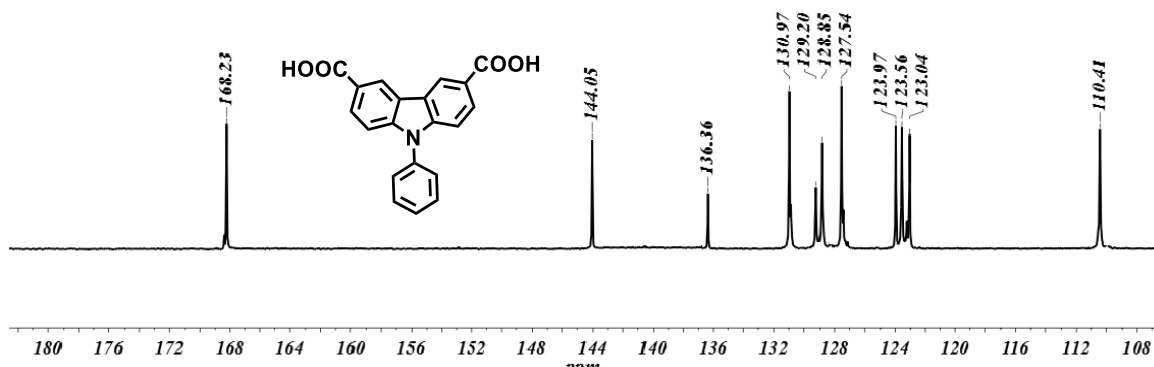


Figura 32. Ampliación del espectro RMN- ^{13}C del compuesto 3 en DMSO-d_6 a 75 MHz.

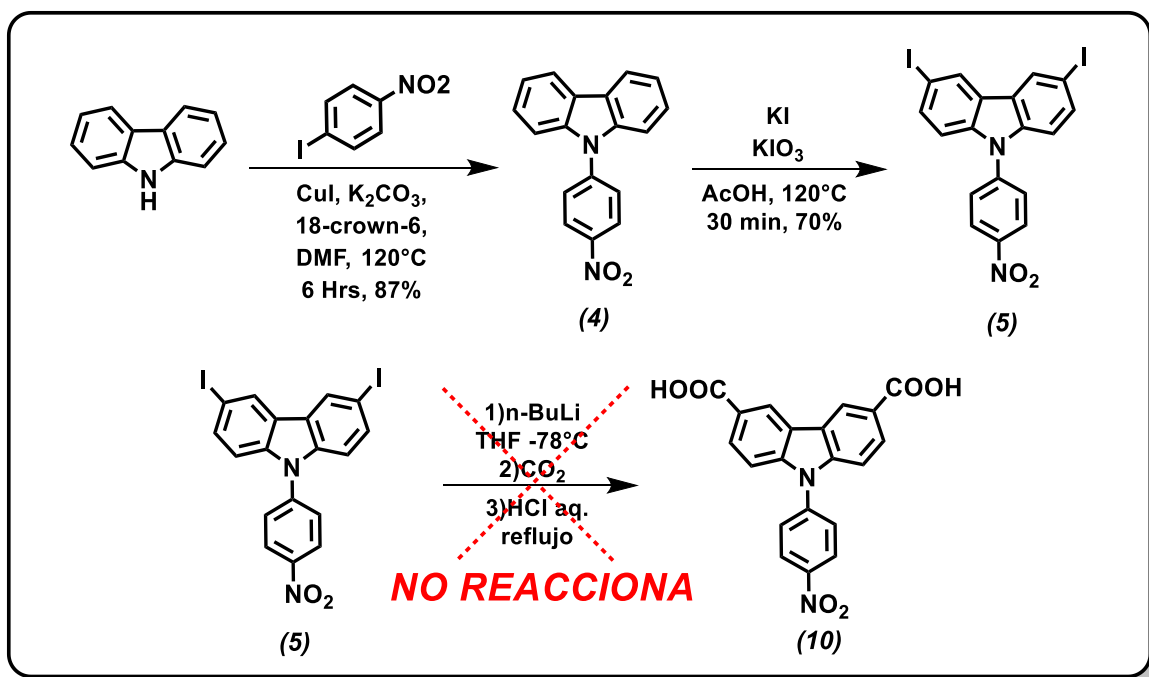
El espectro de RMN de ^{13}C (Figura 32) muestra un conjunto de señales por arriba de 100 ppm asociadas a la zona de carbonos aromáticos, se observan 11 señales que ajustan para el número de carbonos de dicho compuesto, la señal en 168 ppm es de un carbono del grupo ácido carboxílico. Por otra parte, los análisis de EM (DART alta resolución) muestran una relación m/z experimental 332.0919, que se comparó con m/z calculado 332.0922 con un error de 3.2 ppm

coincidiendo con una fórmula molecular de $C_{20}H_{13}NO_4$, los resultados anteriores, señalan la obtención del compuesto **3**. Los análisis complementarios para la serie de compuestos (**1**, **2**, y **3**) se muestran en el anexo.

Obtención del ácido 9-(4-nitrofenil)-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico **10**

La estrategia sintética para la obtención del ligante ácido 9-(4-nitrofenil)-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico (**10**) se muestra en el Esquema 3. Sin embargo, en el paso final de carboxilación para el intermediario **5** se tuvieron diversos problemas impidiendo completar la ruta de síntesis. Se notó que al realizar la metalación se formó un precipitado color negro, este precipitado es insoluble en THF durante todo el tiempo de reacción.

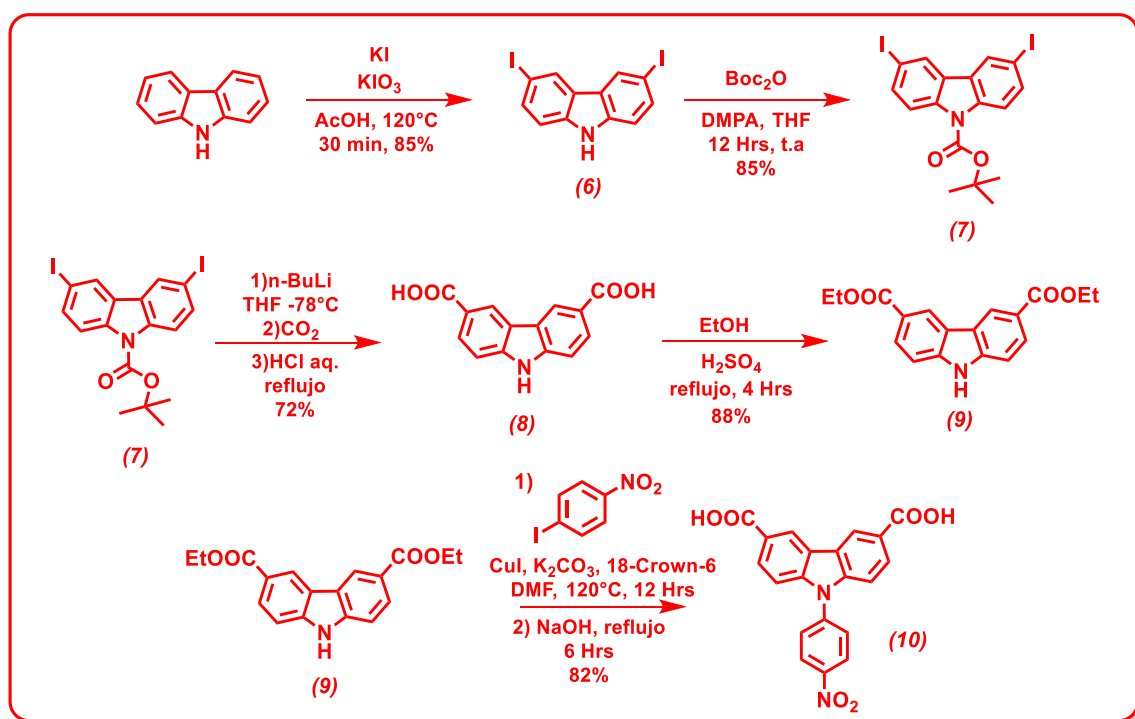
Al término de la reacción y de su correspondiente tratamiento, se observó por cromatografía en capa fina (CCF) una mancha diferente a la materia prima, los análisis de EM muestran un ion M+1 de 355 M/Z, esto sugiere que la reacción se llevó a cabo parcialmente, dicha masa coincide para un carboxilato de sodio.



Esquema 3. Ruta de síntesis para la obtención del ligante **10**

Considerando las desventajas que presentó la ruta sintética utilizada, se optó por replantear su síntesis

Utilizando la síntesis del ligante H₂CDC (ácido 9H-carbazol-3, 6-dicarboxílico) descrita en los antecedentes, se diseñó una nueva ruta sintética para obtener **10** (Esquema 4). Una vez obtenido **8** como se describe en la literatura, se procedió a proteger el ácido carboxílico a través de una esterificación de Fisher, esto se hizo para evitar que la acidez intervenga en reacciones posteriores. Finalmente, el compuesto **10** se obtuvo por medio de un acoplamiento tipo Ullman entre **9** y el 1-yodo-4-nitrobenzenceno, la reacción fue catalizada por Cu (I) y subsecuentemente se llevó a cabo una hidrolisis básica para regenerar el ácido carboxílico sobre el fragmento de carbazol, obteniendo un rendimiento del 82%.



Esquema 4. Replanteamiento de la ruta sintética para la obtención del ligante **10**

En el análisis de RMN ^1H (Figura 33) es posible apreciar un conjunto de señales en la zona de hidrógenos aromáticos, donde se puede distinguir las señales que caracterizan la sustitución en 3, 6 del carbazol doble $\delta = 8.99$ asociada a la señal marcada como 4, un doble de dobles $\delta = 8.11$ asociada a la señal marcada como 2 y un doble $\delta = 7.58$ asociada a la señal marcada como 1. Adicionalmente se observó un par de señales relacionadas a un sistema AA'-XX' asociadas a las señales 11 y 12 las cuales integran para 4H, corroborando la presencia del nitrobencono enlazado al nitrógeno del carbazol. Por otro lado, RMN de ^{13}C mostró únicamente 10 señales, aunque se esperaban 11 que corresponden a la mitad de la molécula debido a su simetría (Figura 34).

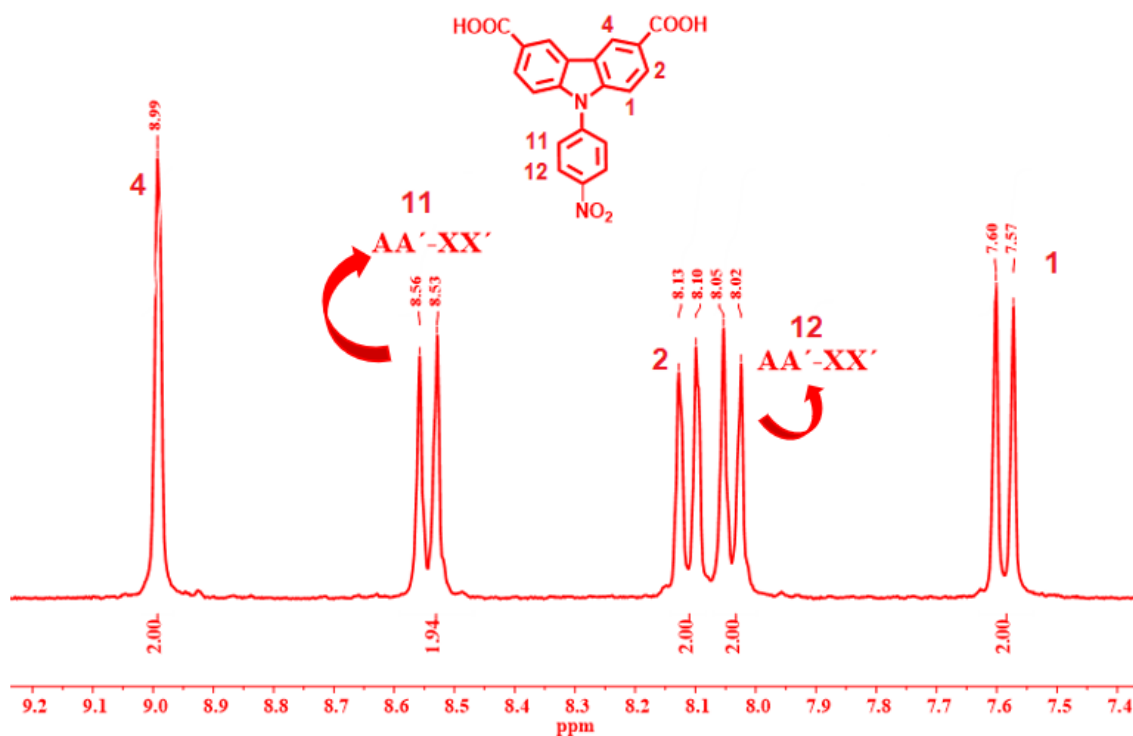


Figura 33. Ampliación del espectro RMN- ^1H del compuesto 10 en DMSO d_6 a 400 MHz.

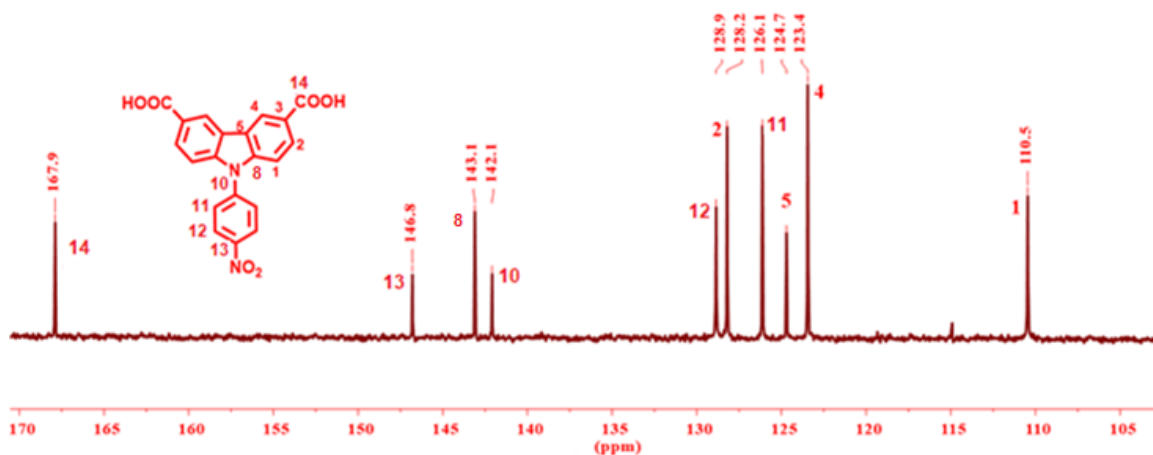


Figura 34. Ampliación del espectro RMN- ^{13}C del compuesto 10 en DMSO d_6 a 100 MHz.

La asignación completa de este ligante se llevó a cabo mediante las técnicas de HMBC y HSQC (Figura 35 y Figura 36). La señal del carbono C14 en $\delta = 167.9$ se asignó respecto a su correlación a tres enlaces de los protones H1 y H4 y debido a su desplazamiento, se asoció a un carbón de ácido carboxílico. Para la asignación del C13 se identificó mediante su correlación con H12, de igual manera se asignó el carbono C8 en $\delta = 143.1$ por su correlación a los protones H2 y H4, el C5 en $\delta = 124.7$ se asignó mediante su correlación a tres enlaces del protón H1 finalmente el carbono C10 en $\delta = 142.1$ se asignó gracias a su correlación a tres enlaces con el protón H11. Los carbonos restantes (C1, C2, C4, C11 y C12) se asignaron empleando HSQC que nos permite visualizar la correlación del protón a un enlace de distancia. Mediante el uso de estos experimentos fue posible determinar que la señal del carbono C3 presenta isocronía accidental con la señal asociada al C4. Sin embargo, fue imposible determinar su masa y su composición molecular ya que al realizar diversos estudios de EM en técnicas como DART e impacto electrónico estos no mostraron resultado alguno, lo que se asoció a su baja solubilidad.

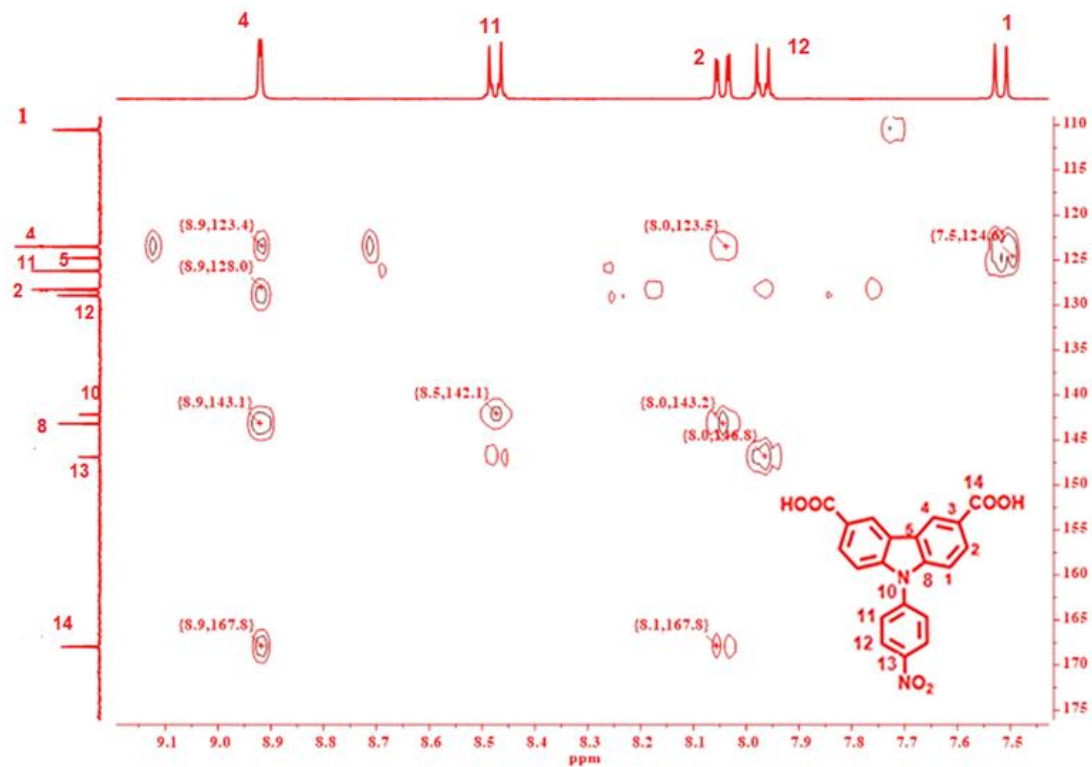


Figura 35. Ampliación del espectro RMN-HMBC del compuesto 10 en DMSO d₆ a 400 MHz.

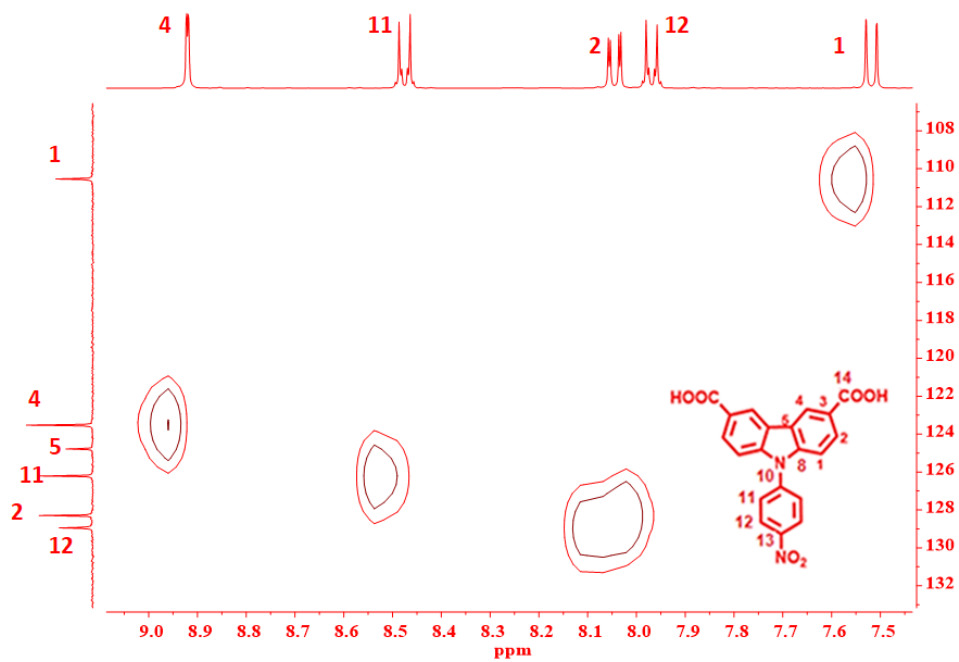
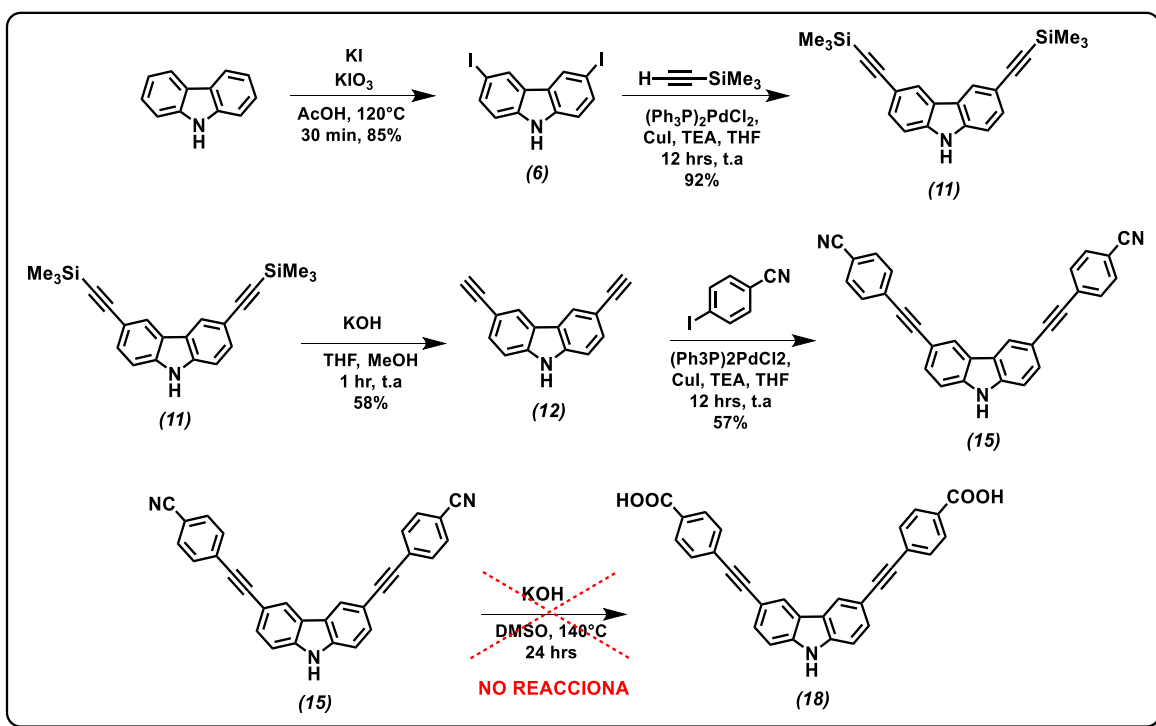


Figura 36. Ampliación del espectro RMN-HSQC del compuesto 10 en DMSO d₆ a 400 MHz.

Obtención del ácido 4,4'-((9H-carbazol-3,6-diyl)bis(etino-2,1-diil)) dibenzóico

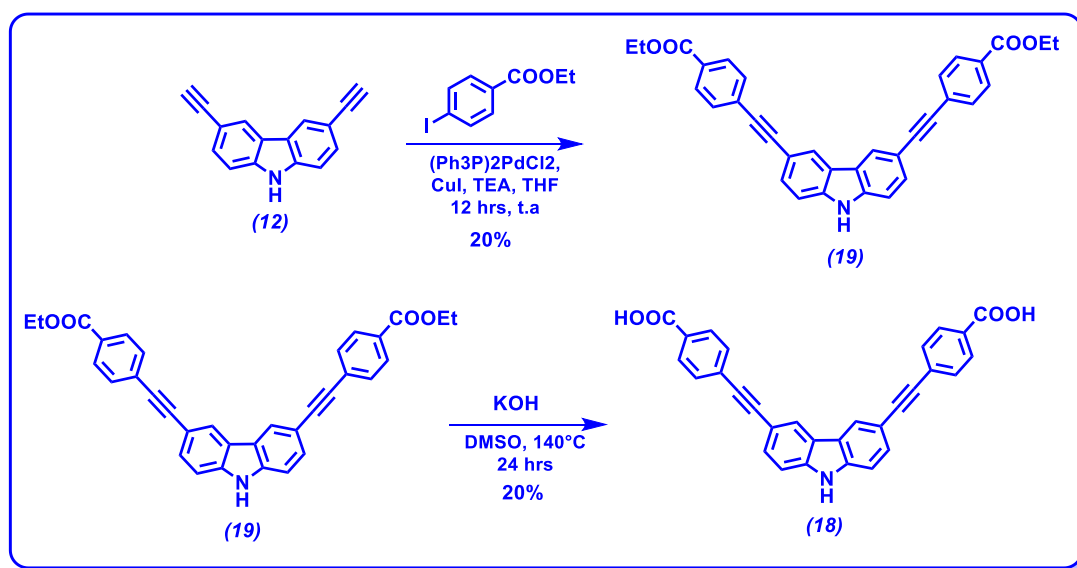
Para la obtención del ligante **18** se diseñó la ruta sintética mostrada en la Esquema 5, se inició con una yodación oxidativa del carbazol en posiciones 3, 6 como ya ha sido descrita anteriormente, posteriormente se llevó a cabo una alquiniación sobre el carbazol en posiciones 3, 6 mediante un acoplamiento de Sonogashira entre **6** y etiniltrimetilsilano catalizado por $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ y CuI generando **11** el cual inmediatamente se desililó para obtener los grupos alquinos libres. Posteriormente se llevó a cabo un acoplamiento de Sonogashira entre **12** y 4-yodobenzonitrilo para generar el intermediario **15**. El compuesto **15** representó un gran reto en la purificación ya que presentó baja solubilidad, una vez purificado se procedió a hidrolizar **15** en medio básico.

Esquema 5. Ruta de síntesis para la obtención del compuesto **18**

Lamentablemente, la hidrólisis de **15** no procedió en ninguna circunstancia debido a su baja solubilidad. La literatura sugiere utilizar un disolvente orgánico miscible con el agua como THF, CH_3CN , EtOH etc, para aumentar la solubilidad del compuesto y facilitar el contacto de éste con la disolución acuosa. Aunque se llevaron a cabo múltiples reacciones variando el disolvente orgánico y controlando la polaridad de estos, no se logró obtener el producto deseado.

Puesto que la limitación en la obtención del compuesto **18** es la hidrólisis del intermediario **15** por su baja solubilidad, una alternativa para resolver este problema es la inserción del ácido carboxílico en la molécula protegido como un éster alquílico, un ejemplo de esto es la obtención del ácido *4',5'-bis(4-carboxifenil)-[1,1':2',1''-terfenil]-4,4''-dicarboxílico* como lo muestra Martyn Poliakov⁵⁴ y colaboradores, este ácido puede ser preparado mediante un acoplamiento Suzuki entre 1,2,4,5-tetrabromobenceno y ácido-4-etoxicarbonilfenilborónico.

Tomando en cuenta el ejemplo de síntesis anterior, se replanteó la ruta sintética para el ácido 4,4'-((9H-carbazol-3,6-diil)bis(etino-2,1-diyl)) dibenzóico **18**. La modificación radica en el acoplamiento de Sonogashira (Esquema 6) entre el compuesto **12** y el 4-yodobenzoato de etilo.



Esquema 6. Modificación de la ruta sintética para la obtención del ligante **18**

El intermediario **19** se obtuvo con un bajo rendimiento del 20% a través de un acoplamiento de Sonogashira entre el compuesto dialquilinado de carbazol y el 4-yodobenzoato de etilo. Este intermediario fue caracterizado por técnicas espectroscópicas como RMN de ^1H y RMN de ^{13}C , EM (DART alta resolución).

El estudio de RMN de ^1H para el compuesto **19** reveló la aparición de dos señales clásicas para un éster etílico, la primera es un triplete ($\delta = 1.31, 1.34$ y 1.36) con una integral de 6H esta señal se asocia al $-\text{CH}_3$ de la cadena etílica, la segunda señal es un cuarteto ($\delta = 4.30, 4.32, 4.34$ y 4.37) con una integral de 4H y se asocia al $-\text{CH}_2-$ de la cadena etílica.

Como se esperaba, en la ampliación del espectro de RMN de ^1H (Figura 37) en la zona de aromáticos se distingue el patrón clásico de señales para una sustitución en 3, 6 del carbazol, un doble en $\delta = 8.51$, un doble de dobles en $\delta = 7.65$ y un doble $\delta = 7.58$. El total de las integrales para este sistema es de 6H ajustándose al número de protones para el fragmento del carbazol, asimismo se observó un sistema AA'-XX' en $\delta = 7.70$ y 8.00 ppm para los anillos aromáticos que se encuentran enlazados a los triples enlaces pendientes del carbazol y la integral para este sistema es de 8H confirmando la inserción del bezoato de etilo al fragmento alquilado de carbazol.

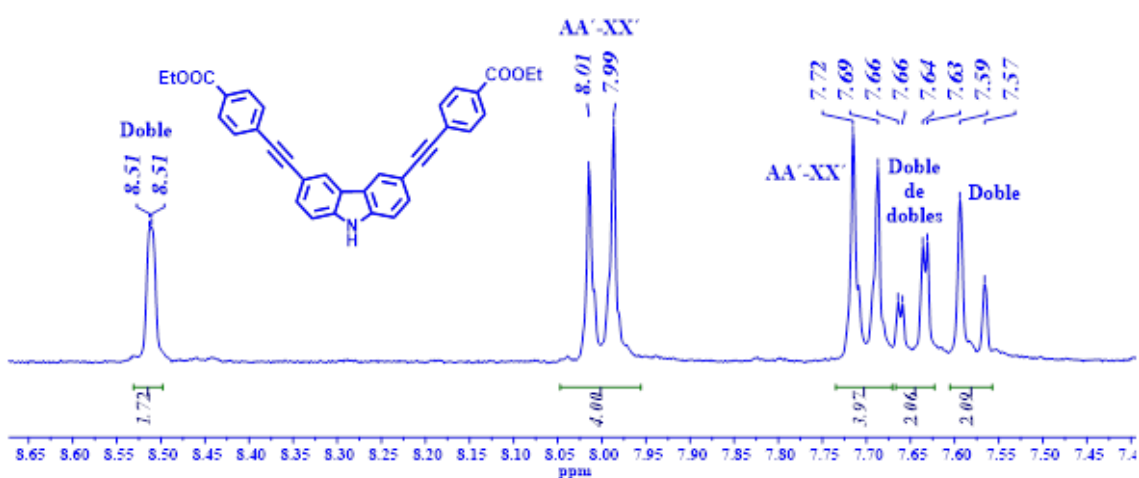


Figura 37. Espectro de RMN- ^1H del compuesto **19** en DMSO d_6 a 100 MHz.

El espectro de RMN de ^{13}C (Figura 38) muestra un conjunto de 15 señales debido a la simetría de la molécula y concuerdan con lo esperado para el compuesto **19**. Las señales en $\delta = 14.1$ y $\delta = 60.9$ asociadas a los $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-$ respectivamente ratifican la presencia de un éster etílico, además de la señal en $\delta = 165.2$ que corresponde a un carbón tipo carbonilo de éster. Los resultados de EM (DART alta resolución) muestran un ion m/z experimental 512.18341 y un m/z calculado de 512.18618 con una fórmula molecular $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_1\text{O}_4$, estos resultados corroboran la obtención y caracterización del intermediario **19** el cual será trascendental para la obtención del último ligante.

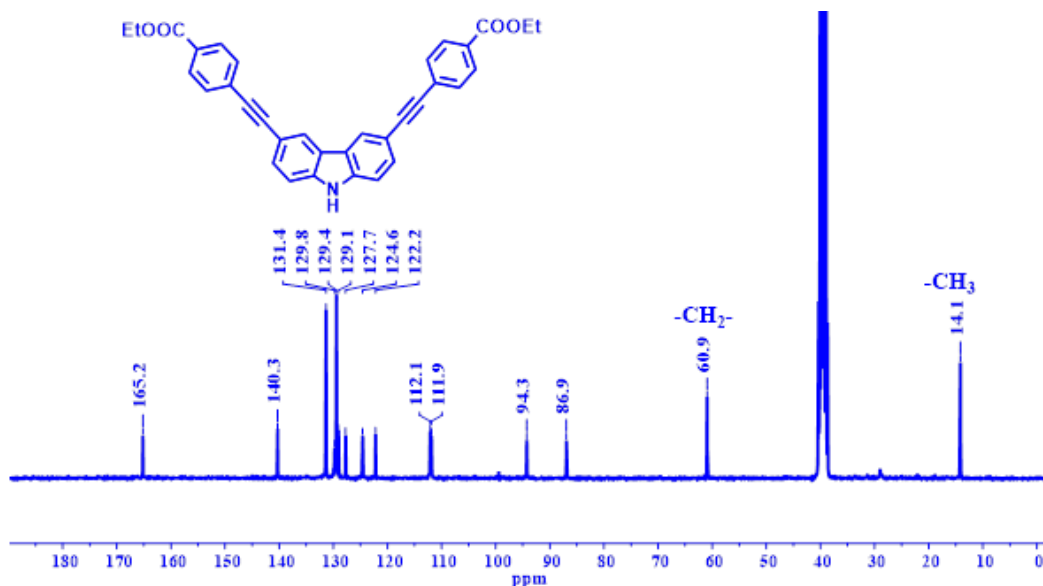


Figura 38. Espectro de RMN- ^{13}C del compuesto **19** en DMSO d_6 a 100 MHz.

Finalmente, la obtención del ácido 4,4'-((9H-carbazol-3,6-diyl)bis(etino-2,1-diyl)) dibenzóico (Esquema 6) se realizó a través de una hidrólisis básica del intermediario **19** empleando una disolución 2M de KOH y DMSO, de igual manera el sustrato **19** con un rendimiento del 20% presentó una solubilidad limitada en disolventes como CH_2Cl_2 , EtOH, THF entre otros. Esta hidrólisis se realizó para verificar qué tan viable es la obtención de compuesto **18** y comprobar si la nueva ruta propuesta (Esquema 6) puede solucionar el problema de solubilidad en la hidrólisis del sustrato **15**.

El espectro de RMN de ^1H (Figura 39) indican la desaparición de dos conjuntos de señales en la zona de alifáticos, el triplete en $\delta = 1.31, 1.34$ y 1.36 y un cuarteto en $\delta = 4.30, 4.32, 4.34$ y 4.37 . La desaparición de este conjunto de señales asociadas a la cadena etílica del éster señala que la hidrólisis de **19** se realizó en su totalidad, además se logra distinguir una señal ancha aproximadamente entre 13.5-12.5 ppm característica al protón de un $-\text{OH}$ de ácido carboxílico.

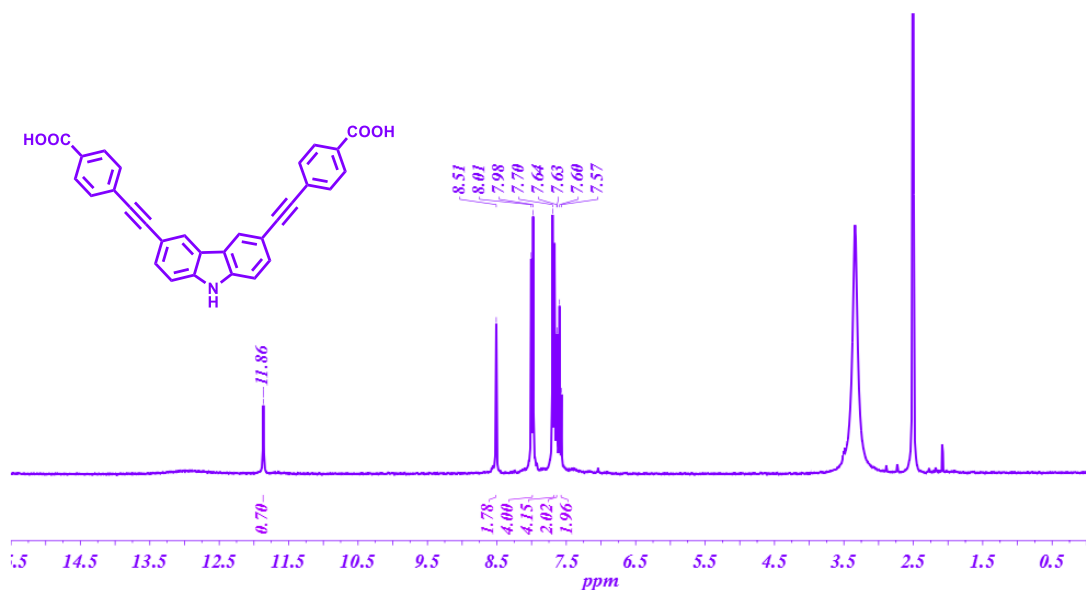


Figura 39. Espectro de RMN-¹H del compuesto **18** en DMSO d₆ a 400 MHz.

La ampliación del espectro de RMN-¹H del compuesto **18** (Figura 40) expone el sistema de señales sumamente similar al espectro de protón para el análogo esterificado, ya que lo único que se modificó en la hidrólisis del compuesto **19** son las cadenas alifáticas enlazadas al oxígeno del grupo carboxílico. Por otra parte, se identifica el patrón de señales característico para la sustitución en 3, 6 del carbazol (un doble en $\delta = 8.51$ asociado a la señal al protón 4 y con una integral aproximada de 2H, un doble de dobles en $\delta = 7.61$ asociada al protón 2 con una integral de 2H y un doble en $\delta = 7.58$ asociado al protón en 1 del carbazol y con una integral de 2H), como se esperaba se ubica el sistema AA'-XX' perteneciente a los fenilenos unidos del triple enlace los cuales tienen una integral de 4H cada uno siendo congruentes para lo esperado para esta molécula.

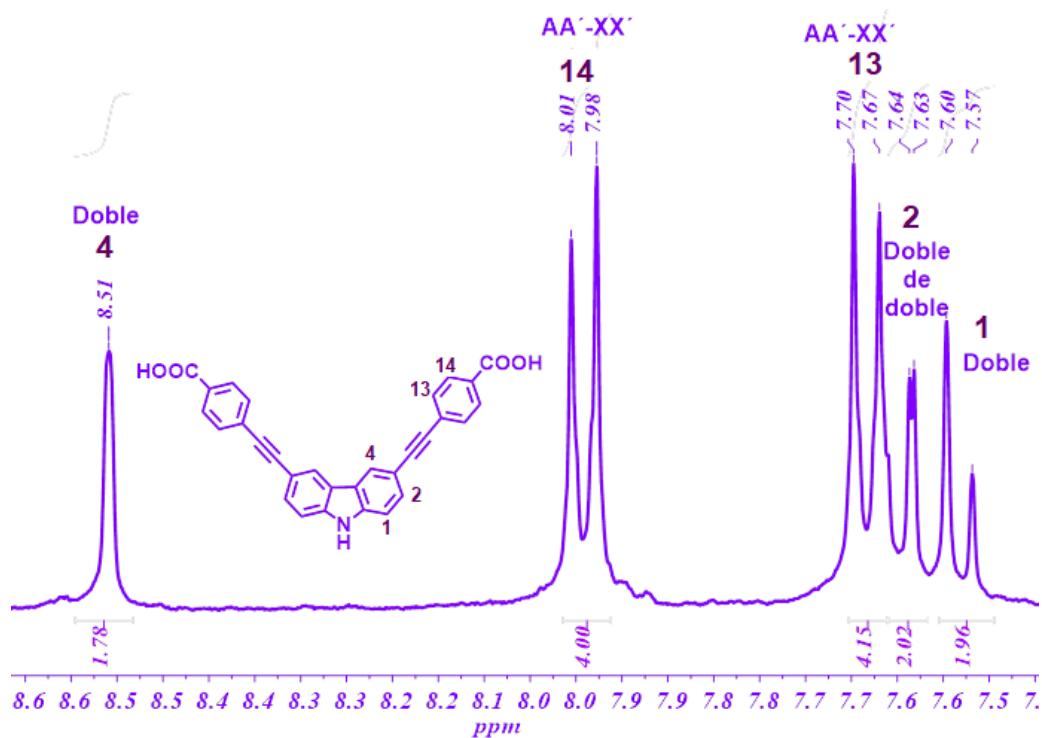


Figura 40. Ampliación de Espectro de RMN- ^1H del compuesto **18** en DMSO-d_6 a 400 MHz.

Para confirmar la obtención del compuesto **19** se realizó el análisis de RMN de ^{13}C (Figura 41), se observa la ausencia de las señales en zona de alifáticos con desplazamientos en $\delta = 14.1$ y $\delta = 60.9$ asociadas a $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-$ de la cadena alifática del éster etílico respectivamente.

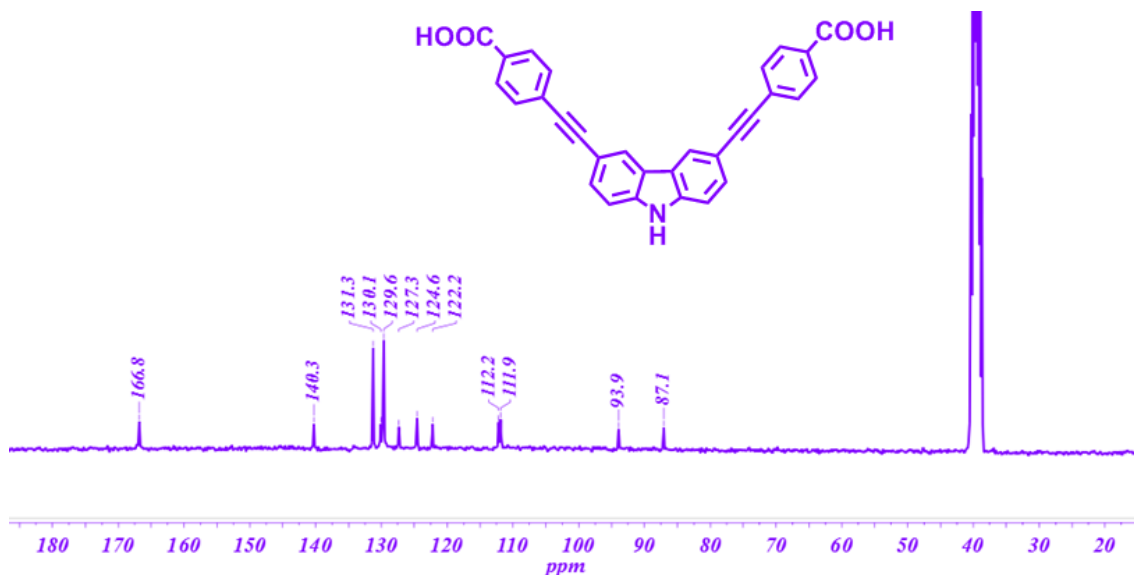


Figura 41. Espectro de RMN- ^{13}C del compuesto **18** en DMSO-d_6 a 100 MHz.

En la ampliación del espectro de carbono (Figura 42) se lograron localizar las señales asociadas al triple enlace en $\delta = 93.9$ y $\delta = 87.1$ marcadas como B y C, igualmente se ubicó la señal correspondiente al C del ácido carboxílico en $\delta = 166.8$. Sin embargo, se tienen doce señales y la molécula cuenta con trece carbonos magnéticamente diferentes.

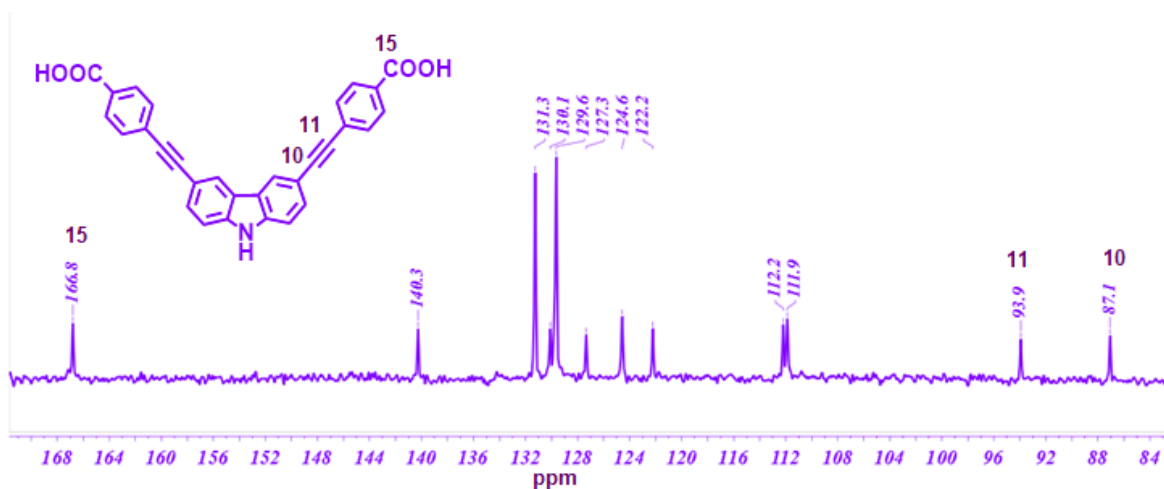


Figura 42. Ampliación del espectro de RMN-¹³C del compuesto **18** en DMSO d₆ a 100 MHz.

Al inspeccionar el espectro de carbono del intermediario **19** (Figura 43 línea azul) se identificaron tres señales cercanas entre sí en $\delta = 129.8$, 129.4 y 129.1 marcadas con una cruz, debemos recordar que los espectros de RMN de ¹³C del intermediario **19** y del ligante **20** en la zona de aromáticos no presenta un cambio drástico ya que la reacción de hidrólisis no altera la fracción aromática de la molécula, al comparar los espectros se observó que una de las señales enunciadas anteriormente falta en el espectro de carbono del ligante **18** (Figura 43 línea roja) por lo que se cree que presenta isocronía accidental, un caso muy similar al del ligante **10**, la obtención del ligante **18** se confirmó por estudios de EM de impacto electrónico indicando una masa molecular de m/z 455 ajustándose al valor teórico.

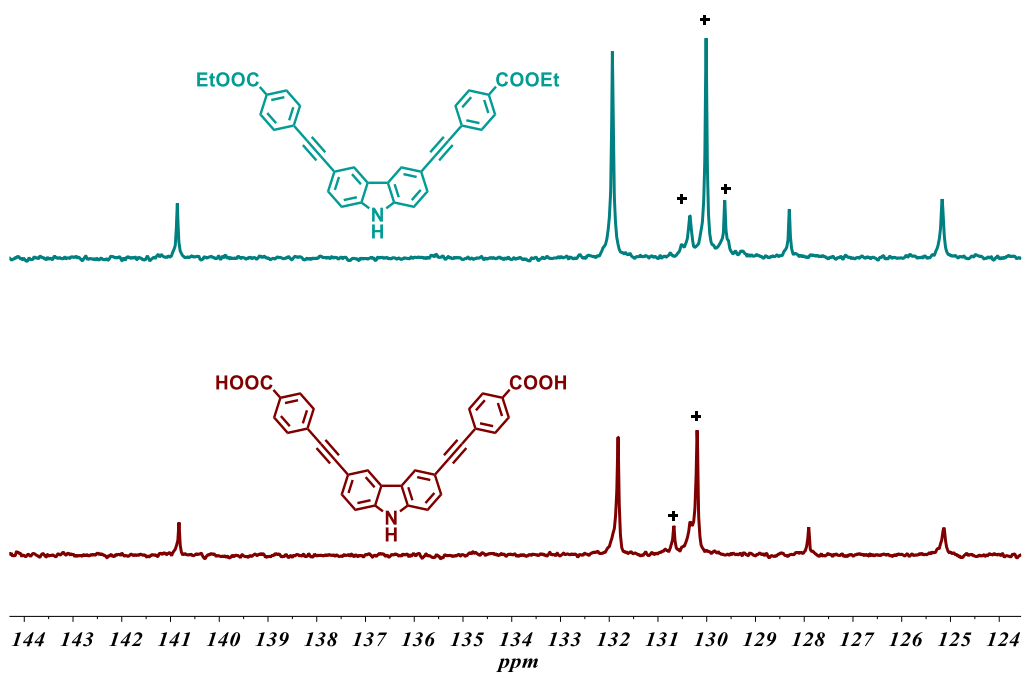


Figura 43. Comparación de espectros de RMN de ^{13}C de los compuestos 19 (línea azul) y 18 (línea roja), marcando la señal ausente en el espectro 18.

Con los resultados más sobresalientes en la síntesis de ligantes carboxílicos y su correspondiente caracterización en disolución, se seleccionó un ligante previamente sintetizado, profundizando en la determinación de condiciones de síntesis solvotérmica para la construcción y caracterización de la estructura metal orgánica resultante.

Evaluación del ligante sintetizado en la construcción de un polímero de coordinación poroso

Determinación de las condiciones para la síntesis solvotérmica

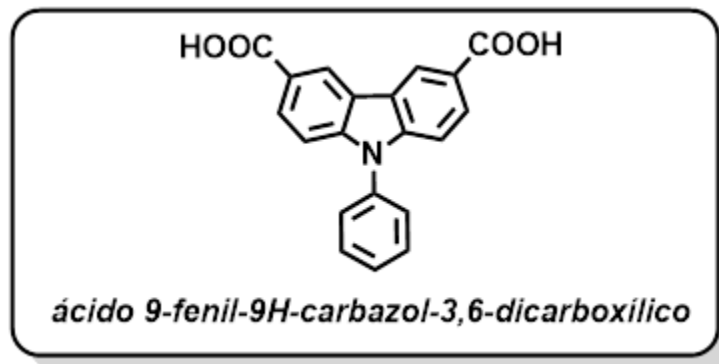
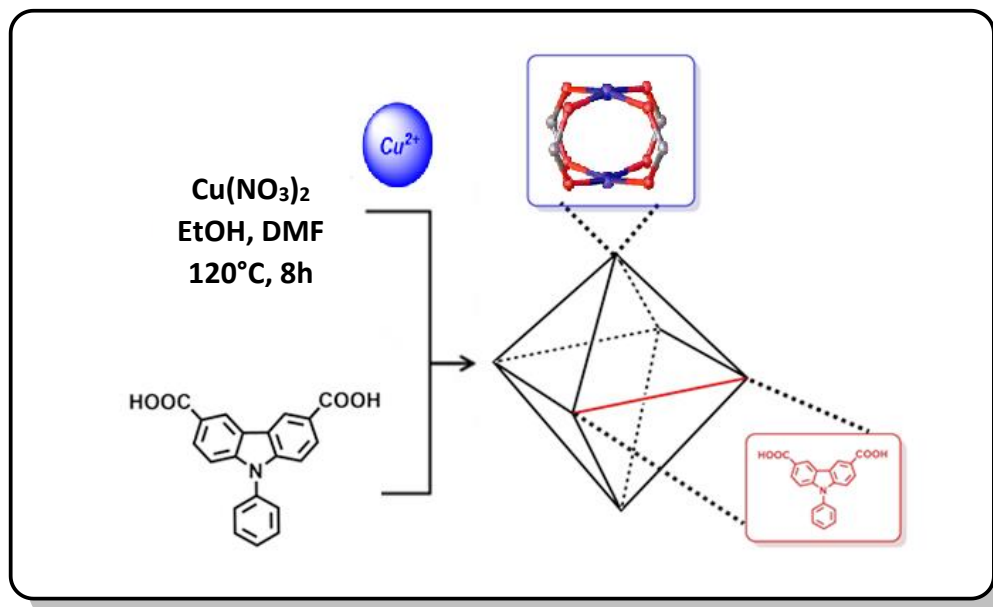


Figura 44. Ligante ácido 9-fenil-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico (H₂CDC-Ph) seleccionado para la construcción de un PCP.

Por practicidad y similitud al ligante H₂CDC, el ligante ácido 9-fenil-9-H-carbazol-3,6-dicarboxílico (**3**) se le llamará H₂CDC-Ph. Se seleccionó el ligante **3** (Figura 44) debido a las siguientes razones; i) se obtuvo a partir de una ruta sintética relativamente sencilla y ii) al tener un rendimiento del 69% facilita la generación de una cantidad considerable en masa para ser empleada en diversas pruebas de síntesis solvotérmica.

Como se mencionó los antecedentes, actualmente se cuenta con diversas estrategias para generar estructuras metal-orgánicas porosas, para nosotros la síntesis solvotérmica representa una manera práctica para construir este tipo de materiales. Se decidió iniciar con las condiciones de síntesis solvotérmica ya establecidas para el MOP-1.⁵

El Esquema 7 muestra la síntesis de un hipotético poliedro metal orgánico basado en el H₂CDC-Ph **3** como espaciador orgánico y Cu(NO₃)₂·5H₂O como fuente de centros metálicos, se empleó una mezcla EtOH/DMF como disolvente, esta reacción se calentó a 100°C durante 8h en un vial convencional. El resultado de la síntesis solvotérmica fue un compuesto de color verde, al observarlo bajo el microscopio se observó que carece de cristalinidad, para asegurar que dicho polvo es un material no cristalino se caracterizó empleando difracción de rayos-X de polvos.



Esquema 7. Síntesis solvotérmica de un hipotético poliedro metal orgánico basado en el ligante H₂CDC y centros metálicos de cobre (II).

El compuesto obtenido presentó una baja cristalinidad como se puede observar en el patrón de difracción de la Figura 45 (línea verde). Se observaron picos anchos y a valores altos de 2 teta el sólido menos semicristalino. Estos resultados se compararon con el patrón de polvos del MOP-1 (línea naranja), se observó que los difractogramas no coinciden por lo que se descarta la isoestructuralidad al arreglo cristalino del MOP-1.

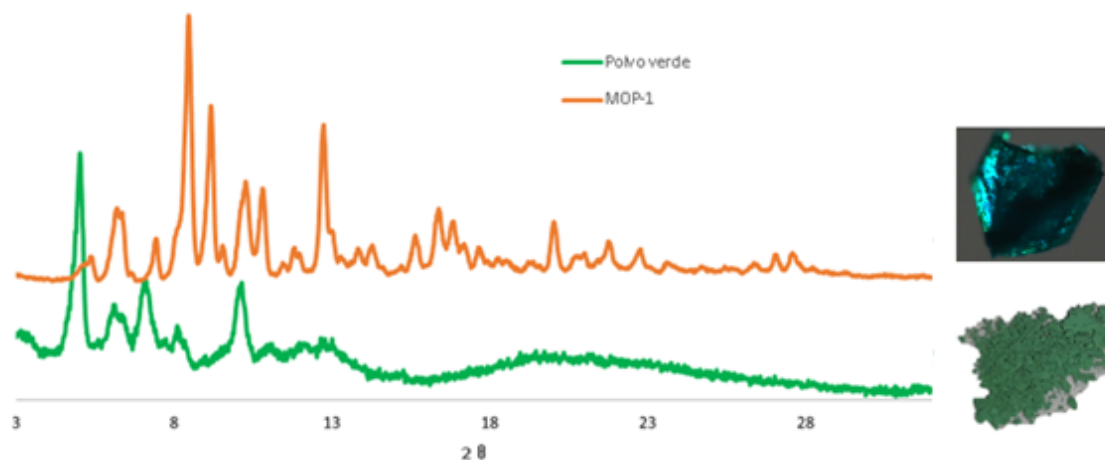
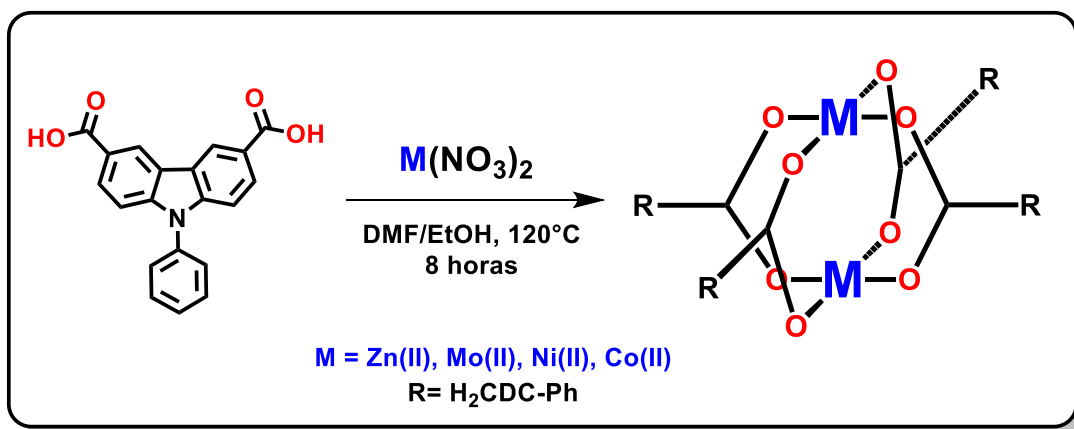


Figura 45. Difractogramas normalizado de polvos. Línea verde compuesto obtenido, línea naranja MOP-1.

Con base en estos resultados se decidió modificar las condiciones de síntesis solvotérmica, la primera variación fue aumentar el número de equivalentes del ligante, se inició con una relación 1:1 ligante/metal posteriormente se incrementó 0.5 equivalentes del ligante, se mantuvieron constante los equivalentes de la sal metálica, las condiciones fueron las misma a la prueba anterior (DMF/EtOH, 100°C por 8 hrs).

A pesar de la modificación al número de equivalentes del ligante esta variación no generó un resultado satisfactorio, ya que en todos los casos se obtuvo el mismo compuesto verde, de igual manera se realizaron modificaciones paulatinas al número de equivalentes de sal metálica, así como del tiempo de calentamiento alcanzando como máximo 24 horas e incrementando la temperatura hasta 120°C, lamentablemente el resultado fue el mismo para todas estas modificaciones.

Examinando en la literatura las diversas alternativas para generar una UCS en forma de paleta de remo, Bao-Qing Ma⁵⁵ reportó en 2005 una serie de PCPs constituidos por nodos en forma de paleta de remo a partir de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, en el trabajo de Hong-Cai Zhou³⁵ las estructuras formadas fueron construidas a partir de una sal de $Mo(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y finalmente Dan Tian⁵⁶ en 2014 presentó la construcción de diversos MOPs con UCS en forma de paleta de remo construidas de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Tomando como referencia los anteriores trabajos y como punto de partida en la generación de estructuras que contengan UCS en forma de paleta de remo, se decidió modificar en la síntesis solvotérmica el tipo de sal metálica probando sales de nitrato de Zn (II), Mo(II), Ni(II) y Co(II), sin modificar las demás variables (Esquema 8).



Esquema 8. Variación de sales metálicas en una nueva síntesis solvotérmica para la generación de una UCS en forma de paleta de remo.

La única prueba que no tuvo un resultado negativo fue cuando se utilizó $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, el resultado de esta prueba fue un compuesto color púrpura que, presentó birrefringencia, no obstante, el polvo presuntamente cristalino no tuvo la calidad necesaria para ser caracterizado por rayos-X de monocristal, por lo que se decidió modificar la síntesis para lograr el crecimiento de un monocristal adecuado para su difracción.

Para apoyarnos en la optimización de la síntesis solvotérmica con nitrato de cobalto se encontraron diversos ejemplos del uso de moléculas pilares, estas son moléculas que normalmente tienen grupos funcionales como bipyridina, pirazina o DABCO entre algunos otros (Figura 46 a), la función de estos ligantes auxiliares es ocupar los espacios abiertos que pueden presentar los metales en las UCS (Figura 46 b) y de esta manera proporcionar una mayor estabilidad a la arquitectura molecular generada, resultando en cristales de buen tamaño y una alta estabilidad al ambiente.

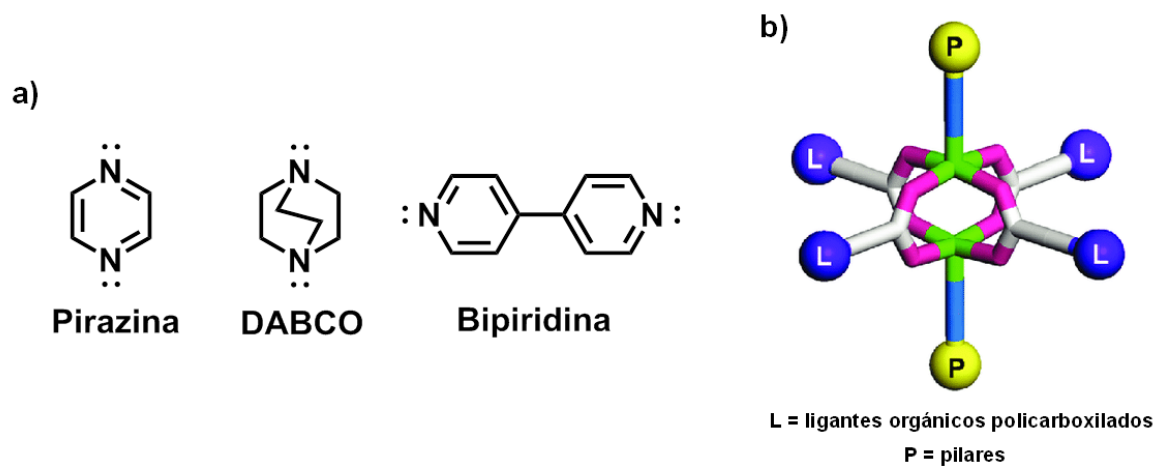
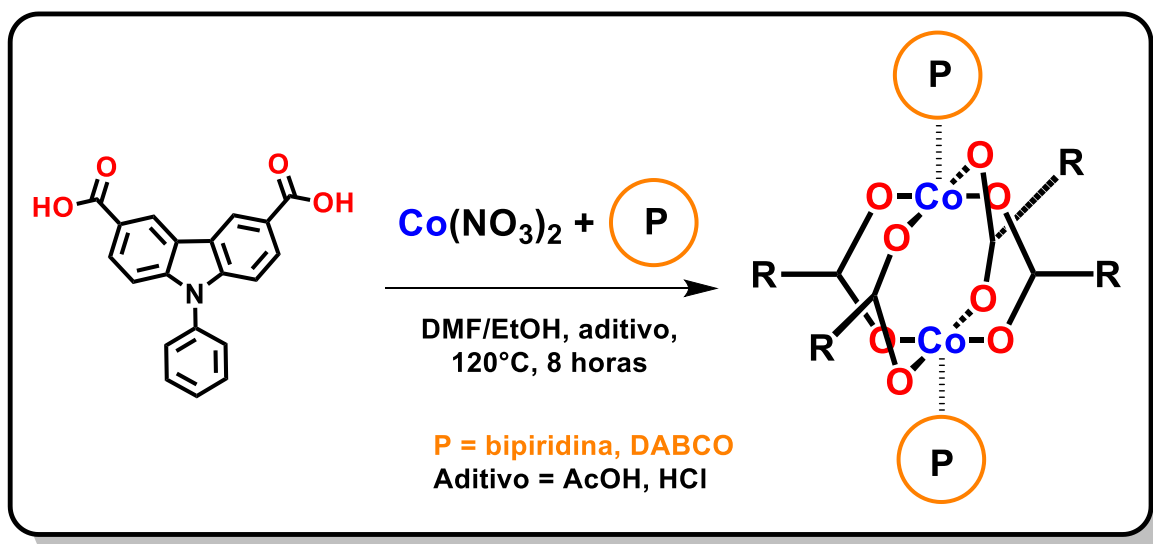


Figura 46. a) Moléculas pilares utilizadas como auxiliares en la síntesis solvotérmica de PCPs. b) Esquematización de la localización de moléculas pilares en una UCS en forma de paleta de remo.

También se conoce el empleo de unas gotas de los ácidos H_2SO_4 , HCl , AcOH o HNO_3 , como aditivos a la reacción, estos ácidos sirven como retardadores para una mejor coordinación entre metal-ligante permitiendo que el equilibrio entre producto termodinámico y cinético se desplace hacia el producto favorecido termodinámicamente. Considerando estas dos alternativas de asistencia en la

construcción de MOPs, MOF o PCPs se exploró el uso de estos auxiliares para generar especímenes cristalinos aptos para su caracterización.

Se utilizó como moléculas pilares DABCO y biperidina por ser bases fuertes y como retardador se probó AcOH y HCl, esto para verificar la influencia en la fuerza y naturaleza del ácido ya que el AcOH es un ácido de fuerza media de naturaleza orgánica así mismo el HCl es un ácido fuerte de naturaleza inorgánica. El nuevo planteamiento de síntesis se ilustra en el Esquema 9 y en la Tabla 1 se muestran las variaciones realizadas, es importante mencionar que todas las pruebas de reacción se llevaron a cabo en DMF/EtOH a 100°C durante 8 horas.



Esquema 9. Síntesis solvotérmica para la construcción de un PCP empleando $\text{H}_2\text{CDC-Ph}$ como ligante y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ como fuente de centros metálicos además del uso de moleculares pilares y gotas de aditivo.

Tabla 1. Condiciones de síntesis solvotérmica del Esquema 9 empleando moléculas pilares y aditivos.

No.	Ligante	Sal metálica	Disolvente	Pilar	Aditivo	Resultado
1	H ₂ CDC-Ph	Co(NO ₃) ₂	DMF/EtOH	Bipiridina	-----	Polvo
2	H ₂ CDC-Ph	Co(NO ₃) ₂	DMF/EtOH	Bipiridina	AcOH	Polvo
3	H ₂ CDC-Ph	Co(NO ₃) ₂	DMF/EtOH	Bipiridina	HCl	Polvo
4	H ₂ CDC-Ph	Co(NO ₃) ₂	DMF/EtOH	DABCO	-----	Polvo
5	H ₂ CDC-Ph	Co(NO ₃) ₂	DMF/EtOH	DABCO	AcOH	Cristales
6	H ₂ CDC-Ph	Co(NO ₃) ₂	DMF/EtOH	DABCO	HCL	Polvo
7	H ₂ CDC-Ph	Co(NO ₃) ₂	DMF/EtOH	-----	AcOH	Polvo
8	H ₂ CDC-Ph	Co(NO ₃) ₂	DMF/EtOH	-----	HCl	Polvo
9	H ₂ CDC-Ph	Co(NO ₃) ₂	DMF/EtOH	-----	-----	Polvo

En la mayoría de las pruebas se obtuvo como resultado el mismo compuesto morado descrito anteriormente, no obstante, la número cinco (la combinación de DABCO y AcOH) generó cristales purpuras. Al inspeccionar estos cristales bajo el microscopio (Figura 47) resaltó la diferencia al polvo purpura, confirmando que en efecto se contaba con cristales de una buena calidad para su caracterización mediante rayos-X de monocristal.

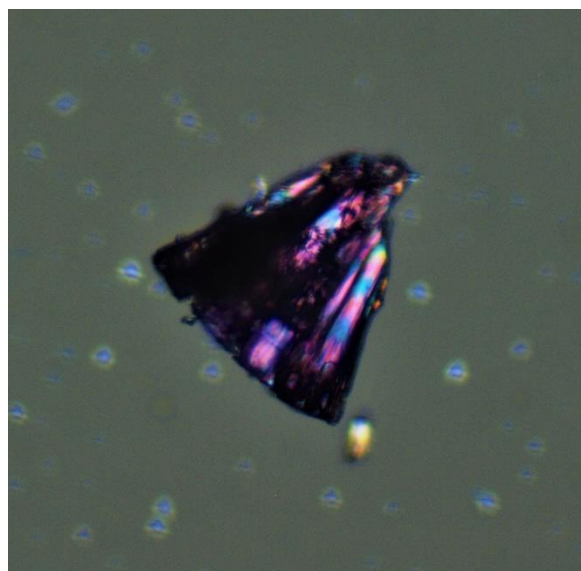


Figura 47. Cristal obtenido de la síntesis solvotérmica entre el ligante H₂CDC-Ph y sales de Co(II) auxiliadas por DABCO y AcOH.

Caracterización del polímero de coordinación poroso mediante difracción de Rayos-X de monocristal

La Figura 48a muestra el empaquetamiento cristalino del compuesto metal orgánico obtenido colectado a temperatura ambiente, la estructura está formada por eslabones, cada eslabón está constituido por dos ligantes $H_2CDC-Ph$ y dos iones $Co(II)$ (Figura 48b), para una mejor visualización y claridad se omite una densidad electrónica residual ubicada en el centro de los eslabones, además de moléculas de disolvente, se asume que esta densidad podría atribuirse a un catión ya que por balance de cargas del átomo de cobalto indica que este está cargado negativamente.

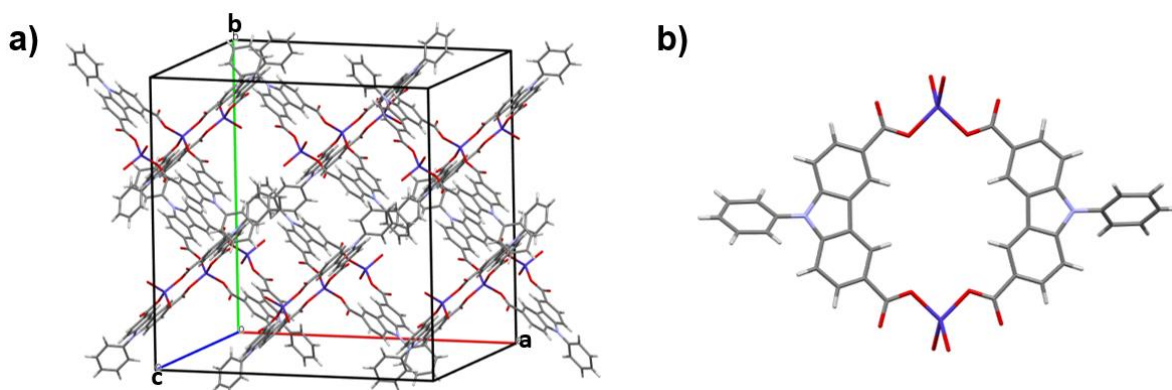


Figura 48. a) Empaquetamiento cristalino del compuesto metal orgánico. b) Eslabones formados por dos ligantes $H_2CDC-Ph$ y dos cobaltos.

Las mediciones de rayos-X de monocristal revelaron que el cristal obtenido cristalizó en un sistema tetragonal con un grupo espacial $I4_1/acd$, la unidad asimétrica cuenta con un ion $Co(II)$ y media molécula del ligante $H_2CDC-Ph$. Como se muestra en la Figura 49a el cobalto está rodeado por cuatro oxígenos generando un tetraedro distorsionado con ángulos de enlace $Co-O$ de 118.53° y 92.57° , la distancia $Co-O$ es de 1.973 \AA . Los cuatro oxígenos son equivalentes entre sí y están marcados como O1 (Figura 49b), el ligante adopta un modo de coordinación monodentado (Figura 49c), la distancia de enlace $C8-O1$ es de 1.255 \AA y $C8-O2$ de 1.224 \AA esto sugiere que el enlace $C8-O1$ es un enlace sencillo mientras que el enlace $C8-O2$ es un doble enlace tipo carbonilo.

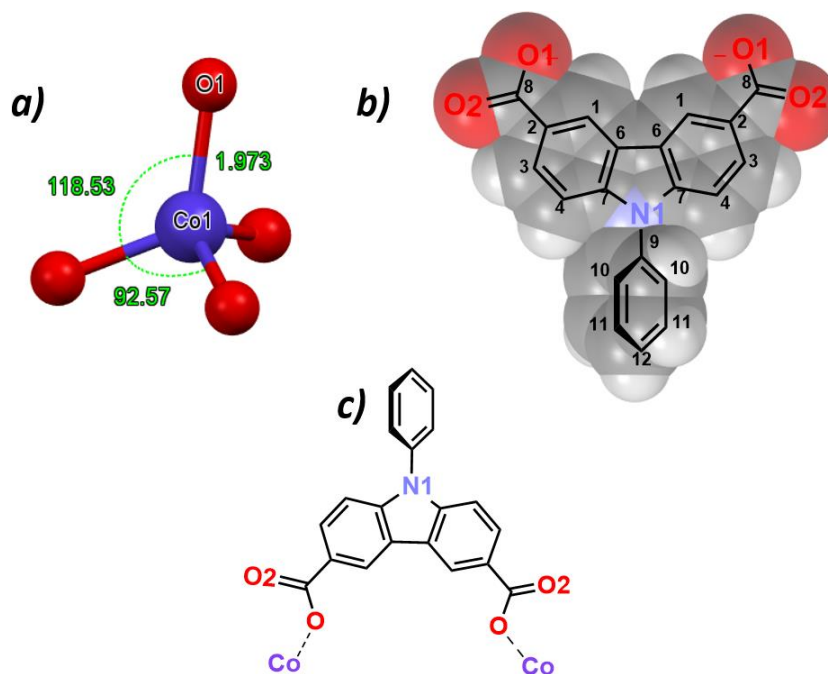


Figura 49. a) Cobalto con geometría de coordinación tetraédrica distorsionada. b) Átomos etiquetados según los datos cristalográficos. c) Coordinación monodentada del carbazol al Co(II).

La geometría de coordinación del Co (II) y la angularidad de 90° del ligante bidentado permiten que la propagación del compuesto metal orgánico sea en 1D a lo largo del eje cristalográfico C (Figura 50), dicha propagación genera que el arreglo molecular se asemeje a una cadena, además la localización de un eslabón (estructuras en color negro) con respecto a sus vecinos sobre el eje C (estructuras en color amarillo) forman un ángulo de 90° incrementado el parecido a una cadena metálica.

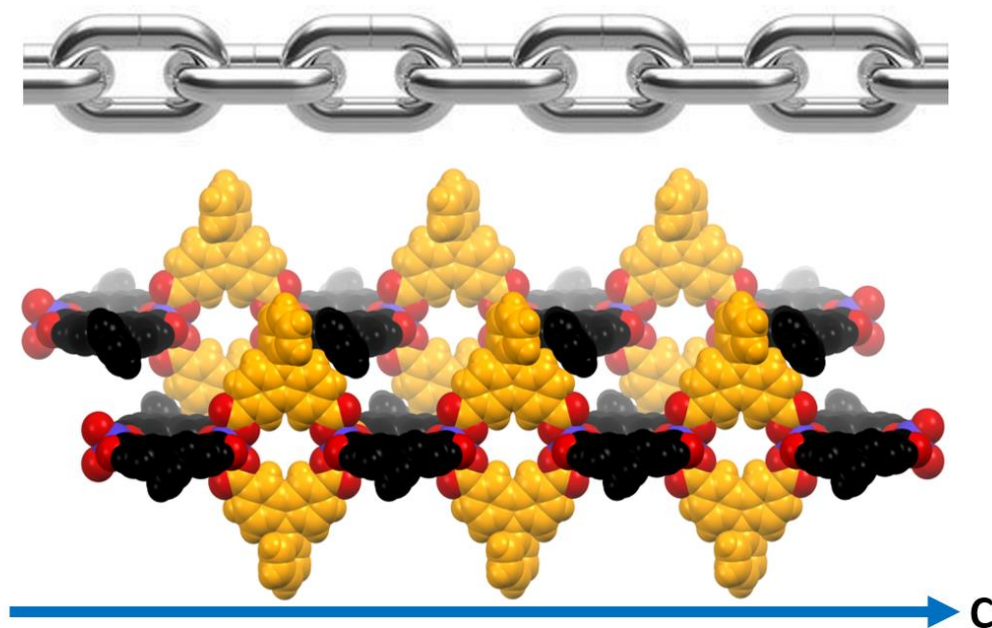


Figura 50. Estructura del polimero de coordinación obtenido, se propaga en 1D a lo largo del eje cristalografico C y muestra una torción de 90° entre eslabones sobre una cadena.

Como se puede observar en la Figura 51 los fenilenos enlazados al nitrógeno del carbazol se encuentran torsionados con respecto al eslabón formado por las fracciones de carbazol, los ángulos de torsión que presenta entre el plano del eslabón y los fenilenos son de 50.93° , adicionalmente cada uno de los fenilenos se localizan en diferentes planos generando un ángulo entre fenileno-fenileno de 73.93° .

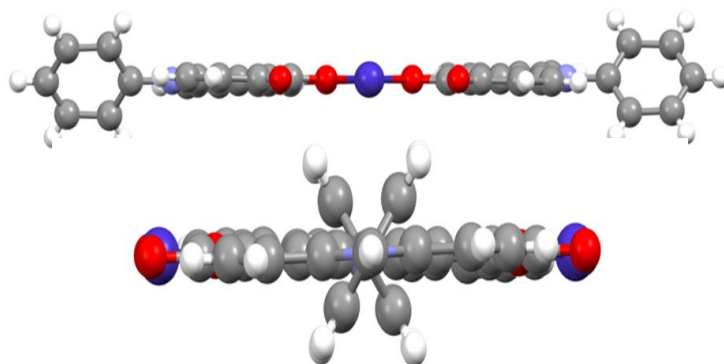


Figura 51. a) Visualización del ángulo de torsión de los fenilenos con respecto al eslabón. b) Visualización del ángulo de torsión entre fenilenos.

Examinando el arreglo cristalino se localizó una interacción supramolecular tipo $\text{CH}\cdots\pi$, donde los centroides de los fenilenos torsionados se comunican con el protón del carbono C4 del fragmento de carbazol (Figura 52a). La distancia entre dichos fragmentes es de 2.947 Å con un ángulo de 144.64° , se conoce de la literatura que estas interacciones $\text{CH}\cdots\pi$ son enlaces débiles de hidrogeno.⁵⁷ Sin embargo, sugiere que este enlace de hidrogeno otorgue soporte al empaquetamiento cristalino. Por otra parte, si se observa el empaquetamiento cristalino desde el eje B es posible distinguir que las cadenas se agrupan de manera desfasada similar a al arreglo de los ladrillos en una pared (Figura 52b).

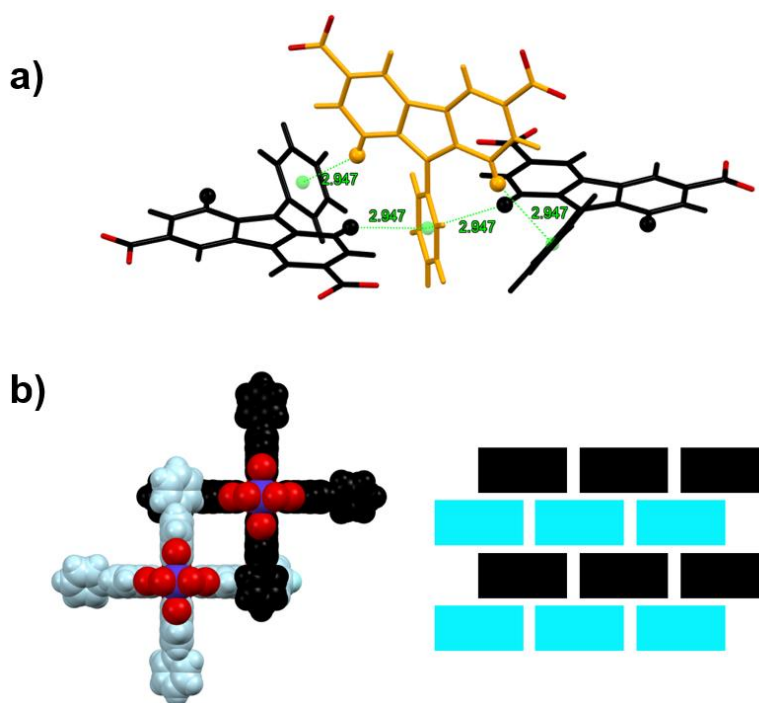


Figura 52. a) Interacciones $\text{CH}\cdots\pi$ del fenileno y el protón del carbono C4 del carbazol. b) Representación de las interacciones entre cadena (azul) y cadena (negra) localizándose desfasadamente.

La Figura 53a muestra los canales generados por el empaquetamiento cristalino, estos se propagan a lo largo del eje cristalográfico C y debido a las interacciones presentes los canales adoptan una geometría cuadrática, mediante el uso del arreglo cristalino fue posible realizar diversas aproximaciones para obtener el diámetro de las presuntas cavidades generadas, la mejor aproximación se muestra en la Figura 53b y se observó una longitud para la cavidad de 8.812 Å.

Con lo anterior se sugiere que el compuesto metal orgánico es un polímero de coordinación poroso que se propaga en 1D. Sin embargo, para tener la certeza sobre la longitud de los poros y si

el compuesto presenta una porosidad permanente es necesario llevar a cabo estudios de adsorción con N_2 y CO_2 .

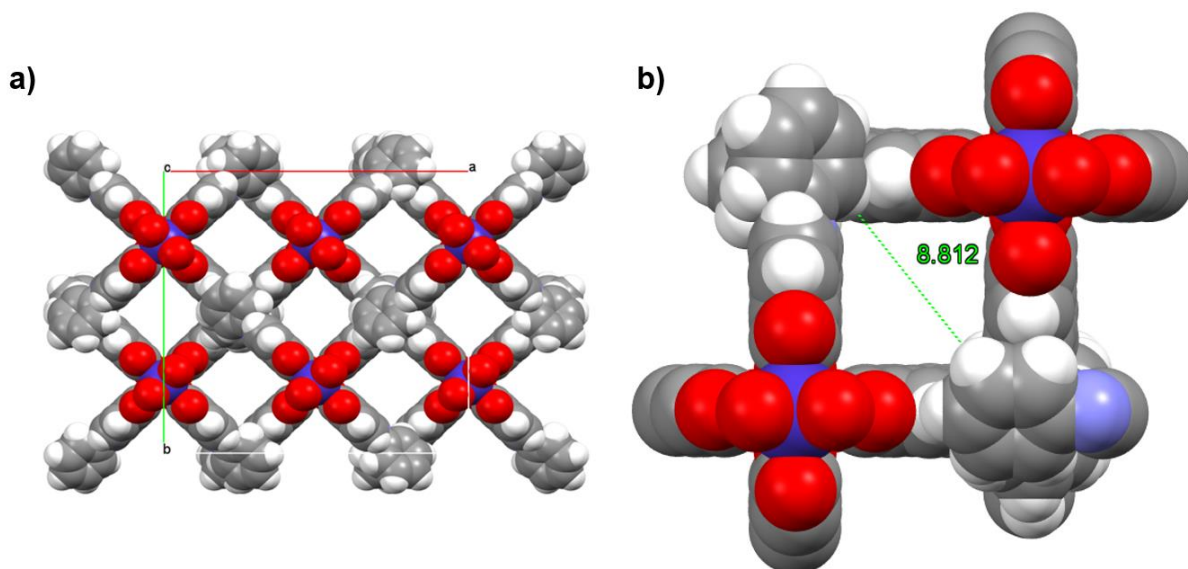


Figura 53. a) Perspectiva sobre el eje cristalográfico a del polímero de coordinación construido donde se observan posibles canales en el material. b) Longitud de 8.812 Å de un posible canal en forma cuadrática del polímero de coordinación en 1D.

En 2014 Jian Wang⁵⁸ y colaboradores reportaron un polímero de coordinación basado en el ácido 9-fenil-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico **3** y centros metálicos de Zn (II), al igual que nuestra estructura, el compuesto reportado está formado por eslabones unidos mediante UCS bimetálica de Zn (II), cada zinc adopta una geometría de pirámide de base cuadrada y se propaga en 1D a lo largo del eje cristalográfico C teniendo una forma de cadena.

Si bien el PCP reportado por Wang se propaga en 1D y comparte similitudes con el compuesto mostrado en el presente trabajo, también presenta diferencias, las arquitecturas moleculares de cada cadena son diferentes, como se mencionó cada eslabón de nuestro compuesto guarda 90° con respecto a su vecino próximo lo que lo hace que se propague linealmente, a diferencia del compuesto de Wang que se propaga en 1D la forma en la que crece la cadena es de manera escalonada y no lineal. Por otra parte, los autores reportan que este PCP tiene cavidades con una longitud de 10.7×6.6 Å esta longitud fue calculada empleando un software de modelación molecular, este valor justificaría de manera lógica la aproximación en la porosidad de nuestro polímero de coordinación.

Conclusiones

Basados en los resultados mostrados anteriormente las conclusiones son las siguientes:

Con respecto a los estudios de adsorción del MOP-1 se corroboró que éste es un material poroso, selectivo a CO₂ sobre N₂ y una con una excelente adsorción de CO₂ con un valor de 53.2% peso, además se confirmó la importancia de los grupos metálicos de Cu (II) disponibles para llevar a cabo la captura de CO₂.

Esta conclusión fue la columna vertebral en el diseño y síntesis de nuevos ligantes carboxilados empleando carbazol como molécula plantilla y la construcción de nuevos materiales metal orgánicos porosos, los resultados obtenidos de dicho trabajo generaron las siguientes conclusiones particulares:

- Se sintetizó una familia isoreticular de ligantes carboxilados con angularidad de 90° no reportados, con buenos rendimientos y mediante rutas de síntesis no conocidas.
- Se generó una nueva ruta de síntesis solvotérmica basada en centros metálicos de Co (II) y el ligante **3**, para la construcción de un PCP lineal no reportado.
- La introducción de grupos voluminosos en la posición del nitrógeno del carbazol en los ligantes restringe la formación de estructuras metal orgánicas con arquitectura similar al MOP-1.
- La geometría de coordinación tetraédrica del Co (II) es la principal responsable del arreglo unidimensional del nuevo polímero de coordinación poroso.
- Aunque los ligantes H₂CDC y el H₂CDC-Ph son ligantes isoreticulares la adición del grupo fenilo en el ligante H₂CDC-Ph conduce a interacciones supramoleculares diferentes a las del MOP-1 responsables del arreglo cristalino.
- Las cavidades observadas mediante los datos cristalográficos de rayos-X de monocristal sugieren la posibilidad de que el nuevo material unidimensional sea poroso ya que se observaron poros cuadráticos con un diámetro de 8.8 Å.

Sección experimental

Los compuestos fueron caracterizados empleando las técnicas espectroscópicas, infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y de ^{13}C y espectrometría de masas (EM). Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Fisher Johns y se reportan en grados centígrados no corregidos. Los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C se realizaron en un espectrofotómetro Bruker Fourier 300 MHz de radiofrecuencia, usando como disolvente cloroformo deuterado (CDCl_3) y dimetilsulfoxido deuterado. Los desplazamientos químicos de las señales están dados en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) están expresadas en Hertz. Los símbolos empleados en la descripción de las señales representan lo siguiente: s = señal simple, d = señal doble, t = señal triple, c = señal cuádruple, q = señal quintuple, m = señal multiple, dd = señal doble de doblete AA'-XX' sistema de acoplamiento para un anillo aromático con sustituyentes diferentes en posición para.

Los espectros de masas se registraron en un equipo Jeol The AccuTOF JMS- T100LC, utilizando la técnica DART en altas y bajas.

El THF se destiló con sodio metálico y benzofenona como indicador visual, el hexano utilizado se purificó en una columna de sílice antes de utilizarse. El curso de las reacciones se monitoreo por cromatografía en capa fina (CCF) utilizando cromatofolios marca MACHEREY-NAGEL y tipo xtra sil G/UV 254 con indicador de fluorescencia. Algunos de los productos fueron purificados por cromatografía en columna CC empleando sílica gel de malla 230x400, marca Sigma Aldrich.

Preparación de las muestras para la síntesis solvotérmica con el ligante 3

Para las diversas pruebas de síntesis solvotérmica se usaron sales metálicas tales como: nitrato de cobre (II)pentahidratado marca Aldrich con una pureza del 99.995, nitrato de cobalto (II) hexahidratado marca Merck con una pureza del 98%, nitrato de zinc (II) hexahidratado marca Aldrich con una pureza del 98%, el cloruro de molibdeno y nitrato de níquel utilizados no cuentan con descripción.

Respecto a los disolventes se utilizó dimetilformamida RA marca TECSIQUIM con una pureza del 99%, no se sometió a destilación, etanol absoluto RA marca TECSIQUIM con una pureza del 99.5%.

Se emplearon viales de rosca de 4 mL de de uso común para albergar muestras orgánicas. Para el proceso de calentamiento se utilizó un horno de secado para material de laboratorio con capacidad de 55 L marca MMM Group modelo Ecocell 55. Para la activación se utilizó un equipo Belsorp-mini de MicrotacBEL para los estudios de adsorción de nitrógeno, se llevaron a 77 K.

Difracción de rayos X polvos y monocristal

Los patrones de difracción de polvos se efectuaron en el Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM en un difractómetro marca Rigaku modelo IV operado a 1.6 KW (40 KV, 40 mA) el cual cuenta con una lámpara de cobre ($K\alpha_1$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), las mediciones se realizaron en condiciones estándar de temperatura, presión y en un intervalo de 2θ entre 2° y 40° con un paso angular de 0.02° y una velocidad de $0.05^\circ \text{ min}^{-1}$.

La obtención de los datos cristalográficos de monocristal se realizó en el Instituto de Química de la UNAM utilizando un difractómetro marca Bruker modelo Smart Apex equipado con una lámpara de molibdeno ($K\alpha_1$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), las mediciones se realizaron a temperatura ambiente. La resolución y refinamiento de la estructura la realizó el Dr. Rubén Alfredo Toscano empleando ShelXle como software de refinamiento estructural.

Adsorción del MOP-1

Los análisis de adsorción (N_2 y CO_2) los realizó el M. en C. Elí Sánchez González en el Instituto de Investigación en Materiales. Para dichos análisis fue necesario prepara el material MOP-1 implementando la metodología descrita en la sección “Construcción del MOP-1”, este material fue activado en celdas de cuarzo a una temperatura de 180°C durante 1 hora dentro de un módulo de activación BELPREP en condiciones de alto vacío, posteriormente se permitió que la muestra alcanzara temperatura ambiente bajo atmosfera de nitrógeno.

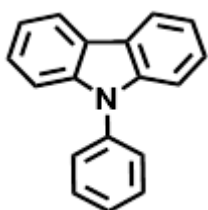
En la obtención de la isoterma de N_2 se empleó nitrógeno marca PRAXAIR con una pureza de 99.995%, estas isotermas fueron medidas en un analizador BELSORP Mini II hasta 1 bar y 77 K bajo condiciones de alto vacío.

De igual manera en las isotermas de CO_2 se utilizó dióxido de nitrógeno marca PRAXAIR con una pureza de 99% y se utilizó un equipo BELSORP-HP de MicrotacBEL hasta 1 bar y 196K, empleando un baño de hielo seco/ acetona.

A continuación, se detalla la síntesis de tres ligantes que se dividirán en tres bloques de reacciones esto para facilitar la identificación de los intermediarios de cada ácido preparado.

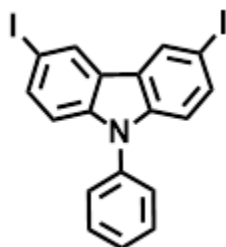
Primer bloque: Obtención del ligante ácido 4,4'-((9H-carbazol-3,6-diyl)bis(etino-2,1-diyl)) dibenzoico

1) Preparación del 9-Fenil-9H-carbazol (1)



En un matraz bola de 150 mL con dos bocas, equipado con agitador magnético, termómetro, atmosfera de nitrógeno y conectado a un condensador se colocaron los siguientes reactivos, carbazol (0.500g, 3 mmol), CuI (0.061 g, 0.3 mmol), 18 corona 6 (0.016 g, 0.065 mmol), K₂CO₃ (0.17 g, 12 mmol), con ayuda de una jeringa metálica se agregó 7 mL de DMF y una vez montado el matraz en el refrigerante se agregó el yodo benceno (5 mL, 4.4 mmol). Posteriormente se burbujó N₂ en el seno de la reacción aproximadamente por 15 minutos, al finalizar el burbujeo la reacción fue calentada a 120°C bajo agitación vigorosa aproximadamente durante 12 horas, al término de este tiempo se interrumpió la reacción adicionando 100 mL de agua destilada, se observó la formación de un precipitado color blanco el cual se filtró al vacío, el sólido obtenido se disolvió en DCM y se extrajo con una disolución de NH₄Cl (3 X 15 mL) la fase orgánica se secó sobre Na₂SO₄ anhídrido, el compuesto se purificó por CC (hexano acetato 9/1). Se obtuvo un sólido color blanco con una masa de 0.610 g, un rendimiento del 83% y un punto de fusión superior a los 280°C. ¹³C NMR (76 MHz, cloroformo-*d*) δ 141.0, 137.8, 130.0, 127.5, 127.2, 126.0, 123.4, 120.4, 120.0, 109.9. EM (DART alta resolución) m/z experimental 244.1113, calculado m/z 244.1126, error 5.16 ppm.

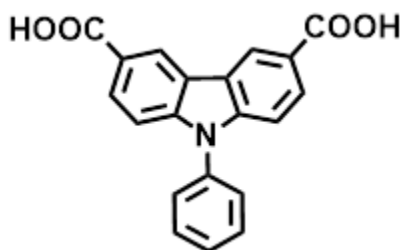
2) Preparación del 3,6-diiodo-9-fenil-9H-carbazol (2)



En un matraz bola de 150 mL con dos bocas, equipado con agitador magnético, atmosfera de nitrógeno y conectado a un condensador se colocaron los siguientes reactivos, **1** (0.400 g, 1.646 mmol), KI (0.370 g, 2.22 mmol) y KIO₃ (0.370 g, 1.728 mmol) y una vez montado el matraz en el refrigerante se agregó con ayuda de una jeringa metálica 8 mL de AcOH. La reacción se calentó a 120°C bajo agitación vigorosa durante 30 minutos, al término de este tiempo

se adicionó 100 mL de una disolución saturada de Na_2SO_3 se observó un precipitado color blanco el cual se filtró al vacío y se recristalizó en EtOH. Se obtuvo un sólido color blanco con una masa de 0.773 g y un rendimiento del 95%, con un punto de fusión superior a 280°C . ^{13}C NMR (76 MHz, Cloroformo-*d*) δ 140.2, 136.8, 134.9, 130.2, 129.4, 128.2, 127.0, 124.5, 112.1, 83.0. EM (DART alta resolución) m/z experimental 495.9052, calculado m/z 495.9059, error 1.39.

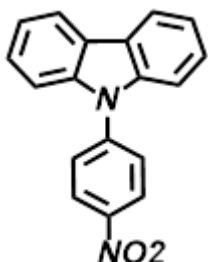
3) Preparación del ácido 9-fenil-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico. (3)



En un matraz bola de 100 mL con una boca equipado con agitador magnético y atmosfera de nitrógeno se colocó **2** (0.500 g, 1.010 mmol) y con ayuda de una jeringa metálica se adicionó 8 mL de THF seco. Se bajó la temperatura hasta -78°C con ayuda de un baño de hielo seco/ acetona, la mezcla de reacción se dejó bajo agitación durante 10 minutos, posteriormente se adicionó 3 mL de una disolución 2.5 M de n-BuLi en hexanos. La nueva mezcla de reacción se agitó durante 2 horas manteniendo la temperatura de -78°C , al concluir este tiempo se retiró el baño de hielo/acetona e inmediatamente se adicionó 20 g de hielo seco tratando de que la adición sea lo más rápido posible y tapando nuevamente el sistema. Se permitió que el exceso de CO_2 desprendido por el hielo seco salga por dos agujas perforando el septum, una vez que el matraz ya no tiene hielo seco se abrió el sistema y se evaporó el THF residual con ayuda del rotavapor, se observó la formación de un sólido color blanco el cual se extrajo con DCM (3 X 15 mL), se colectó la fase acuosa y se acidificó con HCl concentrado hasta alcanzar un $\text{pH} = 1$, se formó un sólido color blanco el cual se recristalizó en EtOH/DCM. Se obtuvo un sólido color blanco con una masa de 0.231 g y un rendimiento del 69%, con un punto de fusión mayor a los 250°C . ^{13}C NMR (76 MHz, DMSO-*d*₆) δ 167.7, 143.5, 135.8, 130.4, 128.6, 128.3, 127.0, 123.4, 123.0, 122.5, 109.9. EM (DART alta resolución) m/z experimental 332.0919, m/z calculado 332.0922 y un error de 3.2 ppm.

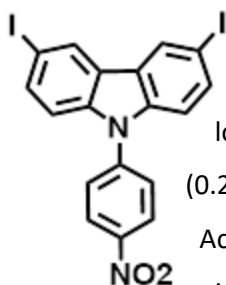
Segundo bloque: Obtención del ligante ácido 9-(4-nitrofenil)-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico

4) Preparación 9-(4-nitrofenil)-9H-carbazol (4)



En una matraz bola de 200 mL con dos bocas, equipado con agitador magnético, atmosfera de nitrógeno, termómetro y adaptado a un refrigerante se colocaron los siguientes reactivos, carbazol (0.500g, 3 mmol), 1-iodo-4-nitrobenzene (0.9 g, 3.6 mmol), CuI (0.046 g, 0.24 mmol), K₂CO₃ (0.17 g, 12 mmol), 18-corona-6 (0.026 g, 6 mmol) y con ayuda de una jeringa se agregó 5 mL de DMF. En el seno de reacción se burbujeo nitrógeno por 15 minutos al finalizar el burbujeo se calentó a 120°C bajo agitación vigorosa durante 12 horas. Al término de este tiempo se interrumpió la reacción adicionando 180 mL de agua, se observó la formación de un precipitado color café oscuro el cual se filtró al vacío, por CCF se observa dos manchas la primera corresponde a materia prima y la segunda al producto de interés, se purificó mediante recristalización con metanol. Se obtuvo un sólido color amarillo con masa 0.7503g, un rendimiento del 87% y un punto de fusión 149-152°C. EM (DART impacto electrónico) m/z experimental 289.7651, calculado m/z 289.1647 los cuales coinciden con lo reportado en la tesis *“Síntesis y caracterización de ligantes carboxilados derivados de carbazol y evaluación preliminar en la formación de un polímero de coordinación poroso”* Lopez-Olvera, J. A., Rodríguez-Molina B. Tesis UNAM 2016.

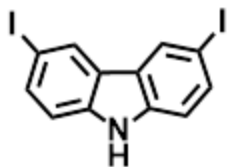
5) Preparación de 3,6-diiodo-9-(4-nitrofenil)-9H-carbazol (5)



En un matraz bola de 150 mL con dos bocas, equipado con agitador magnético, atmosfera de nitrógeno y adaptado a un refrigerante se colocaron los siguientes reactivos, **5** (0.280 g, 0.972 mmol), KI (0.216 g, 1.301 mmol), KIO₃ (0.216 g, 1.003 mmol) y con ayuda de una jeringa metálica se agregó 10 mL de AcOH, la mezcla de reacción se calentó a 120°C durante 30 minutos bajo agitación vigorosa. Una vez transcurrido este tiempo la reacción se suspendió añadiendo

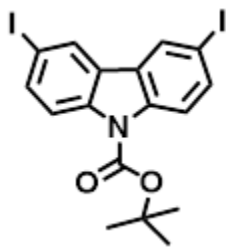
100 mL de una disolución saturada de Na_2SO_3 , se observó la formación de un sólido color amarillo el cual se filtró al vacío y se recrystalizó con EtOH. Se obtuvo un sólido color amarillo con una masa de 0.371 g y un rendimiento del 70% con un punto de fusión superior a los 250°C .

6) Preparación del 3,6-diiodo-9H-carbazol (6)



En un matraz bola de 200 mL con tres bocas, equipado con agitador magnético, termómetro y atmósfera de nitrógeno se colocaron los siguientes reactivos, carbazol (0.500g, 3 mmol), yoduro de potasio (0.650g, 4 mmol), yodato de potasio (0.650g, 3 mmol) y con ayuda de una jeringa se agregó 8 mL de ácido acético glacial. La mezcla de reacción se calentó a 120°C en reflujo bajo agitación vigorosa durante 30 minutos, pasado este tiempo se permitió que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente, se adicionaron 180 mL de una disolución saturada de sulfito de sodio, se observó que precipita un sólido el cual se filtró al vacío y se recrystalizó en etanol. En cromatografía de capa fina se observa un único analito. Se obtuvo un sólido color café claro con una masa de 1.103g, con un rendimiento del 85% y un punto de fusión $208-210^\circ\text{C}$. EM (DART impacto electrónico) m/z experimental 419.8756, calculado m/z 419.8746 error 2.36 ppm, estos datos coinciden con lo reportado en la tesis *“Síntesis y caracterización de ligantes carboxilados derivados de carbazol y evaluación preliminar en la formación de un polímero de coordinación poroso”* Lopez-Olvera, J. A., Rodríguez-Molina B. Tesis UNAM 2016.

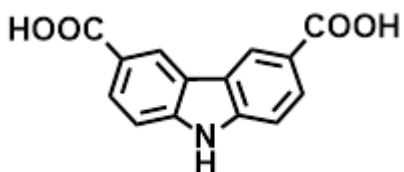
7) Preparación del tert-butil 3,6-diiodo-9H-carbazol-9-carboxilato (7)



En un matraz bola de 150 mL, equipado con agitador magnético y atmósfera de nitrógeno se colocaron los siguientes reactivos, **1** (1.000g, 2.4 mmol), dicarbonato de di-ter-butilo (0.450g, 2.6 mmol), 4-(Dimetilamino)-Piridina (0.320g, 2.6 mmol) y con ayuda de una jeringa se agregó 5 mL de THF, la mezcla de reacción se dejó bajo agitación vigorosa durante 24 horas. Al término de este tiempo se retiró el disolvente con ayuda del rotavapor y el sólido obtenido se recrystalizó con etanol. Se obtuvo un sólido color blanco con una masa 1.048 g con un rendimiento

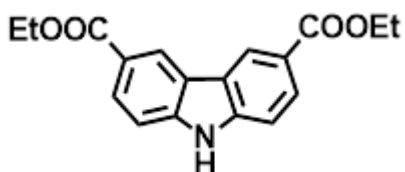
del 85% y un punto de fusión 177-181°C. EM (DART alta resolución) experimental m/z 519.9287, calculado m/z 519.9270 error 3.20 ppm, estos datos coinciden con lo reportado en la tesis *“Síntesis y caracterización de ligantes carboxilados derivados de carbazol y evaluación preliminar en la formación de un polímero de coordinación poroso”* Lopez-Olvera, J. A., Rodríguez-Molina B. Tesis UNAM 2016.

8) Preparación del ácido 9-(*tert*-butoxicarbonil)-9*H*-carbazol-3,6- dicarboxílico (8)



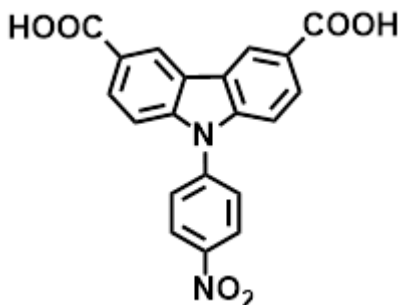
En un matraz bola de 100 mL, equipado con agitador magnético, atmosfera de nitrógeno y sellado con un septum se colocó, **7** (0.500 g, 0.96 mmol) y con ayuda de una jeringa se agregó 10 mL de THF seco. Se bajó la temperatura hasta -78°C con ayuda de un baño de hielo seco/acetona, la mezcla de reacción se dejó en agitación vigorosa durante 15 minutos. Concluyendo este tiempo se agregó con ayuda de una jeringa 2.3 mL de una disolución 2.5 M de n-BuLi en hexanos, la nueva mezcla de reacción se dejó bajo agitación vigorosa a una temperatura de -78°C durante 2 horas. Una vez concluidas las 2 horas se retiró el baño de hielo seco/acetona e inmediatamente se agregaron 50 g de hielo seco pulverizado evitando la entrada de humedad, permitiendo que el exceso de hielo seco escapara por dos agujas que perforan el septum, una vez que el matraz ya no contiene hielo seco se abrió el sistema y se eliminó en su totalidad el THF residual con ayuda del rotavapor, al sólido formado color amarillo se le agregó 20 mL de agua destilada y 80 mL de una disolución acuosa de NaOH 2M, se realizó una extracción con DCM (3 X 30 mL se colecto la fase acuosa y se agregó HCl concentrado hasta alcanzar un pH de 1. Se observó la formación de un precipitado color blanco, al finalizar la adición de HCl se deja en agitación vigorosa y se dejó bajo reflujo durante 2 horas. Al concluir este tiempo el sólido se filtró al vacío y se recristalizó con una mezcla 4:1 etanol/DCM. Se obtuvo un sólido color blanco con masa 0.245 g, con un rendimiento del 72% y un punto de fusión superior a 280°C. EM (DART alta resolución) experimental m/z 356.1137, calculado m/z 356.1134 error 0.90 ppm, estos datos coinciden con lo reportado en la tesis *“Síntesis y caracterización de ligantes carboxilados derivados de carbazol y evaluación preliminar en la formación de un polímero de coordinación poroso”* Lopez-Olvera, J. A., Rodríguez-Molina B. Tesis UNAM 2016.

9) Preparación del dietil 9H-carbazol-3,6-dicarboxilato (9)



En un matraz de 150 mL con dos bocas, equipado con agitador magnético y conectado a un refrigerante se colocó **8** (0.100 g, 0.391 mmol) y con ayuda de una jeringa metálica se adicionaron 10 mL de EtOH, la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 10 minutos, posteriormente se adicionó el H₂SO₄ 0.05 mL, la nueva mezcla de reacción se dejó bajo reflujo con agitación vigorosa durante 24 horas, al terminó de este tiempo se suspendió el calentamiento dejando que la reacción alcanzara temperatura ambiente, se eliminó el EtOH residual con ayuda del rotavapor. El sólido obtenido se disolvió en DCM y se extrajo con agua destilada (3 X 10 mL). El compuesto se purificó por CC (Hexano/ AcOEt, 9:1). Se obtuvo un sólido color amarillo pálido con una masa de 0.1219 g, un rendimiento del 88% y un punto de fusión superior a los 250°C. ¹H NMR (300 MHz, Cloroformo-d) δ 8.91 (s, 1H), 8.85 (d, J = 1.6 Hz, 2H), 8.17 (dd, J = 8.6, 1.6 Hz, 2H), 7.45 (d, J = 8.6 Hz, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, Cloroformo-d) δ 167.3, 142.9, 128.1, 123.2, 123.1, 122.6, 110.6, 61.02, 14.5. EM (DART alta resolución) experimental m/z 312.1221, calculado (m/z 312.12358) error 1.42ppm.

10) Preparación de ácido 9-(4-nitrofenil)-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico (10)

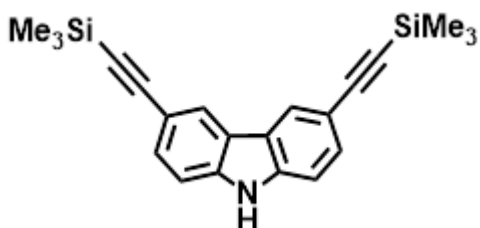


En una matraz bola de 200 mL con tres bocas, equipado con agitador magnético, atmosfera de nitrógeno, termómetro y adaptado a un refrigerante se colocaron los siguientes reactivos **9** (0.100 g, 0.321 mmol), 1-iodo-4-nitrobenceno (0.120 g, 0.481 mmol), CuI (6.117 mg, 0.032 mmol), K₂CO₃ (0.050 g, 0.321 mmol), éter 18-corona-6 (0.08 g, 0.321 mmol), el sistema fue sellado y posteriormente con ayuda de una jeringa se adicionó 8 mL de DMF, finalmente se burbujeó N₂ en el seno de la reacción durante 15 minutos. La mezcla de reacción se calentó a 120°C durante 24 horas bajo agitación vigorosa, al concluir este tiempo se suspendió el calentamiento y se adicionaron 100 mL de agua destilada, el sólido formado se filtró al vacío y se disolvió con 50 mL de DCM para ser extraído con una disolución saturada de NH₄Cl (3 X 15 mL). La

fase orgánica se sometió a CC (Hexano/ AcOEt, 9:1). El sólido obtenido se hidrolizó con una disolución de NaOH 2M. Se obtuvo un sólido color naranja con una masa de 0.0997 g y rendimiento del 82 % con un punto de fusión mayor a los 250°C. ^1H RMN (400 MHz, DMSO- d_6) δ 8.99 (d, 2H $J_{meta} = 1.7\text{Hz}$), 8.54 (AA'-XX' 2H), 8.11 (dd, 2H $J_{orto} = 8.7\text{Hz}$, $J_{meta} = 1.7\text{Hz}$), 8.03 (AA'-XX' 2H), 7.58 (d, 2H $J_{meta} = 8.7\text{ Hz}$), ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ 167.8, 146.8, 143.1, 142.0, 128.8, 128.2, 126.1, 124.7, 123.4, 110.4.

Tercer bloque: Obtención del ligante ácido 4,4'-((9H-carbazol-3,6-diyl)bis(etino-2,1-diyl)) dibenzóico

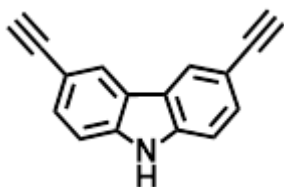
11) Preparación de 3,6-bis((trimetilsilil)etnil)-9H-carbazol. (11)



En un matraz bola de 150 mL con una boca, equipado con agitador magnético se colocaron los siguientes reactivos **1** (0.5 g, 1.2 mmol), $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ (0.086 g, 0.122 mmol), CuI (0.0115 g, 0.00609 mmol), el sistema fue sellado y posteriormente con ayuda de una jeringa

se adicionó 7 ml de THF seco, se agitó la mezcla de reacción durante 5 minutos, posteriormente se adicionó el etnil trimetilsilano (0.41 ml, 0.122 mmol) y finalmente se adicionó la TEA , a la nueva mezcla de reacción se le burbujeó N_2 durante 15 minutos. La reacción se dejó a temperatura ambiente bajo agitación vigorosa durante 24 horas, al término de este tiempo se eliminó el THF residual con ayuda del rotavapor, el sólido formado se disolvió en 50 ml de AcOEt y se extrajo con una disolución saturada de NH_4Cl (3 X 15ml). El compuesto se purificó por CC (Hexano/ AcOEt, 9:1). Se obtuvo un sólido color café claro con una masa de 0.396 g y un rendimiento del 92% con un punto de fusión superior a los 250°C. EM (DART alta resolución) experimental m/z 360.1586, calculado m/z 3160.1603 error 4.79 ppm. Los resultados de espectrometría de masas coinciden con los datos reportados en "Organometallics **2010**, 29, 2971–298."

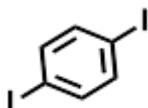
12) Preparación del 3,6-dietnil-9H-carbazol (12)



En un matraz bola de 100 mL con una boca, equipado con agitador magnético se colocaron los siguientes reactivos **7** (0.200 g, 0.607 mmol),

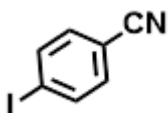
10 ml de una disolución de THF/MeOH (4:1) y 2 ml de una disolución 2M de KOH. La mezcla de reacción se dejó en agitación vigorosa a temperatura ambiente durante 2 horas. Al término de este tiempo se evaporaron los disolventes residuales con ayuda del rotavapor, el sólido resultante se disolvió en 40 ml de AcOEt y se extrajo con una disolución de HCl al 10%. El compuesto se purificó por CC (Hexano/ AcOEt, 9:1). Se obtuvo un sólido color verde con una masa de 0.075 g y un rendimiento del 58% con un punto de fusión superior a los 250°C. EM (DART alta resolución) experimental m/z 216.0802, calculado m/z 216.0813 error 5.0 ppm. Los resultados de espectrometría de masas coinciden con los datos reportados en “*Organometallics* **2010**, *29*, 2971–298.”

13) Preparación de 1,4-diyodobenceno. (13)



En un matraz bola de 150 mL con dos bocas, equipado con agitador magnético, atmosfera de nitrógeno, termómetro y embudo de adición se colocaron los siguientes reactivos NaIO_4 (1.2 g, 5.610 mmol), I_2 (3.2 g, 12.6 mmol), 10 ml de Ac_2O , 15 ml de AcOH, inmediatamente el sistema fue sellado y purgado en atmosfera de N_2 . Se bajo la temperatura hasta 0°C con ayuda de un baño de hielo/sal. Posteriormente se adicionó gota a gota el H_2SO_4 con ayuda del embudo de adición teniendo cuidado de no rebasar los 10°C, posteriormente se adiciono 1 mL de benceno. La nueva mezcla de reacción se dejó con agitación durante 6 horas. Al término de este tiempo se agregaron 100 ml de una disolución saturada de Na_2SO_3 , el sólido formado se filtró al vacío y se recrystalizo con EtOH. Se obtuvo un sólido color blanco con una masa de 1.900 g y un rendimiento del 80% , con un punto de fusión de 128-132 °C el cual coincide con lo reportado en “*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2000**, *73*, 951-956.”

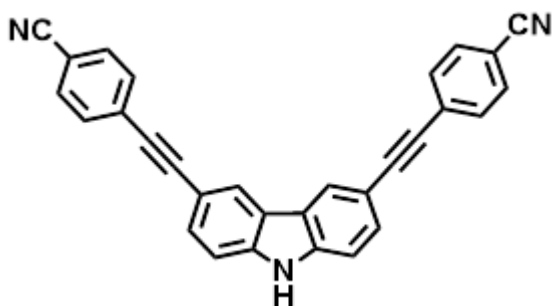
14) Preparación de 4-iodobenzonitrile 4-iodobenzonitrile (14)



En un matraz bola de 150 mL con dos bocas, equipado con agitador magnético, atmosfera de nitrógeno y conectado a un refrigerante se colocaron los siguientes reactivos **13** (1 g, 3.040 mmol), CuCN (0.140 g, 1.510 mmol), éter 18-corona-6 (0.150 g, 0.567 mmol) y con ayuda de una jeringa se adicionaron 7 mL de DMF, una vez montado

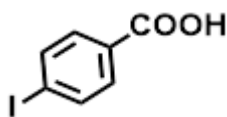
el sistema en el refrigerante se burbujeó N₂ en el seno de reacción durante 15 minutos. La mezcla de reacción se calentó a 120°C durante 6 horas bajo agitación vigorosa, al término de este tiempo se suspendió el calentamiento y se adicionaron 100 mL de agua destilada. Se observó la formación de un precipitado el cual se filtró al vacío y se disolvió el 50 mL de DCM para ser extraído con una disolución saturada de NH₄Cl. El compuesto se purificó por CC (Hexano/ AcOEt, 9:1). Se obtuvo un sólido color blanco con una masa de 0.260 g y un rendimiento del 75% con un punto de fusión superior a los 250°C. Los resultados de EM (DART alta resolución m/z experimental 229.9465, m/z calculado 229.9466, error 0.53 coinciden con lo reportado en “*Org. Lett.*, 2017, 19, 2518–2521”.

15) Preparación de 4,4'-((9H-carbazol-3,6-diyl)bis(etino-2,1-diyl))dibenzonitrilo (15)



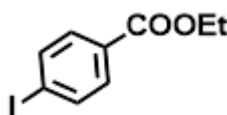
En un matraz bola de 150 mL con dos bocas, equipado con agitador magnético se colocó **12** (0.100 g, 0.462 mmol), **14** (0.264 g, 1.150 mmol), (Ph₃P)₂PdCl₂ (0.0324 g, 0.046 mmol), CuI (0.005g, 0.0263 mmol), con ayuda de una jeringa se adicionaron 7 mL de THF y finalmente se adiciono 1 mL TEA. Una vez sellado el sistema se burbujeó N₂ en el seno de reacción durante 15 minutos teniendo cuidado de que no se proyecten los sólidos en el matraz. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas, al finalizar el tiempo se eliminó el THF con ayuda del rotavapor, el sólido obtenido fue disuelto en DCM y extraído con una disolución saturada de NH₄Cl (3 X 15 mL). El compuesto fue purificado por CC (Hexano/ AcOEt, 6:4). Se obtuvo un sólido color amarillo rojizo con una masa de 0.1097 g y un rendimiento del 57% con un punto de fusión superior a los 250°C. EM (DART baja resolución) experimental m/z 418, calculado m/z 417. ¹H RMN (400 MHz, DMSO-d₆) δ 11.90 (s, 1H), 8.51 (d, J_{meta} = 1.6 Hz, 2H), 7.90 (AA'-XX', J = 8.6 Hz, 4H), 7.74 (AA'-XX', J = 8.6 Hz, 4H), 7.66 (dd, J_{orto} = 8.4, J_{meta} = 1.6 Hz, 2H), 7.59 (d, J_{orto} = 8.4 Hz, 2H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆) δ 140.86, 133.06, 132.31, 130.34, 128.36, 125.16, 122.63, 119.04, 112.39, 112.33, 110.81, 95.84, 86.98.

16) Preparación del ácido 4-yodobenzoico (16)



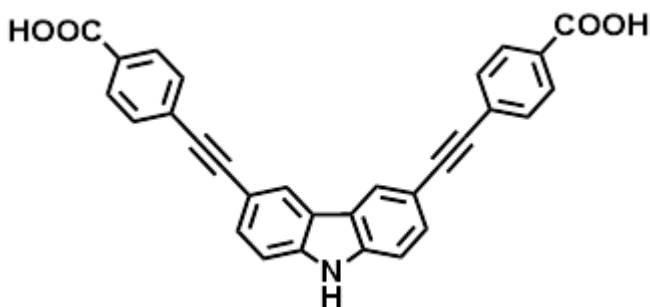
En un matraz bola de 150 mL con dos bocas, equipado con agitador magnético se colocaron los siguientes reactivos **14** (0.200 g, 0.873 mmol), 2 mL de EtOH y con ayuda de una jeringa metálica se adicionaron 5 mL de una disolución 2M de NaOH. La mezcla de reacción fue calentada a reflujo durante 6 horas bajo agitación vigorosa. Al término de este tiempo se suspendió el calentamiento permitiendo que la reacción alcanzara temperatura ambiente. La mezcla de reacción se extrajo con DCM (3 X 15 mL), la fase acuosa se acidificó con HCl concentrado hasta alcanzar pH de 1, el sólido formado se filtró al vacío y se recristalizó con EtOH. Se obtuvo un sólido color blanco con una masa de 0.2019 g y un rendimiento del 94% con punto de fusión superior a los 250°C. EM (DART alta resolución) experimental m/z 248.9423, calculado m/z 248.9412 error 4.59 ppm, los resultados de espectrometría de masas coinciden con los datos reportados en “*Synthesis* **2015**; 4713 1861-1868”

17) Preparación de 4-yodobenzoato de etilo (17)



En un matraz bola de 150 mL con dos bocas, equipado con agitador magnético, atmósfera de nitrógeno y conectado a un refrigerante se colocaron los siguientes reactivos **16** (0.15 g, 0.604 mmol), 7.5 mL de EtOH y 0.05 mL de H₂SO₄ concentrado. Una vez montado el matraz en el refrigerante se burbujeó N₂ en el seno de la reacción durante 15 minutos, la reacción se calentó a reflujo bajo agitación vigorosa durante 6 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se suspendió el calentamiento y se permitió que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente, con ayuda del rotavapor se eliminó el EtOH residual, el sólido obtenido se solubilizó en DCM y se extrajo con agua destilada (3 X 15 mL). El compuesto se purificó por CC (Hexano/ AcOEt, 9:1). Se obtuvo un líquido color amarillo no fue posible determinar el rendimiento ya que no se cuenta con la densidad experimental. EM (DART alta resolución) experimental m/z 276.9715, calculado m/z 276.9715 error 0.97 ppm, los resultados de EM coinciden con lo reportado en “*Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 9269”.

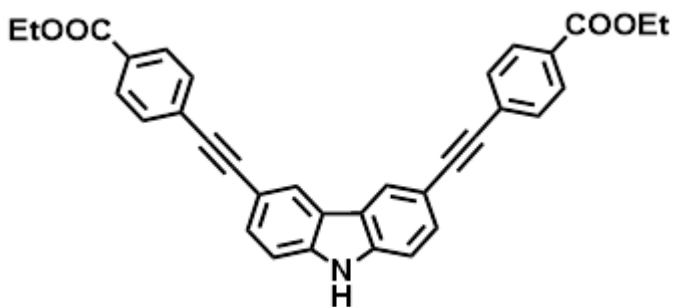
18) Preparación del ácido 4,4'-((9H-carbazol-3,6-diyl)bis(etino-2,1-diyl)) dibenzóico (18)



En un matraz bola de 150 mL con dos bocas, equipado con un agitador magnético se colocaron **19** (0.100 g, 0.195 mmol), una vez montado el matraz en el refrigerante se añadieron 5 mL de DCM y 5 mL de una disolución 2M de

NaOH. Posteriormente se selló el sistema y se continuó a burbujear N₂ en el seno de la reacción durante 15 minutos. La reacción se agitó durante 24 horas a 100°C, al término de este tiempo se abrió el sistema y se eliminaron los disolventes residuales con ayuda del rotavapor. El sólido formado se disolvió en AcOEt y se extrajo con una disolución 2 M de NaOH (3 X 15 mL), se colectó la fase acuosa y se acidificó con HCl concentrado. El sólido obtenido se filtró y recristalizó con EtOH/DCM. Se obtuvo un sólido color gris claro con una masa de 0.0615 g y un rendimiento del 70 % con un punto de fusión superior a los 280°C. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 11.87 (s, 1H), 8.51 (d, J = 1.6 Hz, 2H), 8.00 (AA'-XX', 4H), 7.69 (AA'-XX', 4H), 7.65 (dd, J = 8.4, 1.6 Hz, 2H), 7.59 (d, J = 8.4 Hz, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ 167.3, 140.8, 131.8, 130.6, 130.1, 127.9, 125.1, 122.7, 112.7, 112.4, 94.4, 87.6. EM (Impacto electrónico) experimental 455, calculado m/z 455.

19) Preparación del dietil 4,4'-((9H-carbazol-3,6-diil)bis(etino-2,1-diyl))dibenzoato (19)



En un matraz bola de 150 mL con una boca, equipado con agitador magnético, se colocaron los siguientes reactivos **12** (0.100g, 0.465 mmol), **17** (2 mL), (Ph₃P)₂PdCl₂ (0.032 g, 0.046 mmol), CuI (0.005 g, 0.023 mmol), 7 mL de THF y

1.5 TEA. Una vez sellado el sistema se continuó a burbujear N₂ en el seno de la reacción durante 15 minutos. La reacción se agitó por 24 horas a temperatura ambiente, al término de este tiempo se abrió el sistema y se eliminaron los disolventes residuales con ayuda del rotavapor, el sólido formado se disolvió en AcOEt y se extrajo con una disolución saturada de NH₄Cl (3 X 15 mL), la fase orgánica se colectó y se evaporó el AcOEt en el rotavapor. El compuesto se purificó por CC (Hexano/ AcOEt, 9:1). Se obtuvo un sólido color amarillo pálido con una masa de 0.110 g y un

rendimiento del 46% con un punto de fusión superior a los 280°C. ¹H RMN (300 MHz, DMSO-d₆) δ 11.89 (s, 1H), 8.51 (d, J = 1.6 Hz, 2H), 8.00 (AA'-XX', 4H), 7.70 (AA'-XX', 4H), 7.65 (dd, J = 8.4, 1.6 Hz, 2H), 7.58 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 4.33 (q, 5H), 1.34 (t, , 6H). ¹³C RMN (75 MHz, DMSO-d₆) δ 165.7, 140.8, 131.9, 130.3, 130.0, 129.6, 128.3, 125.1, 122.7, 112.6, 112.4, 94.8, 87.5, 61.5, 14.7 EM (DART alta resolución) experimental m/z 512.1834, calculado m/z 512.1861 error 2.78 ppm.

Anexo

A continuación, se muestran los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C que completan toda la caracterización de los intermediarios.

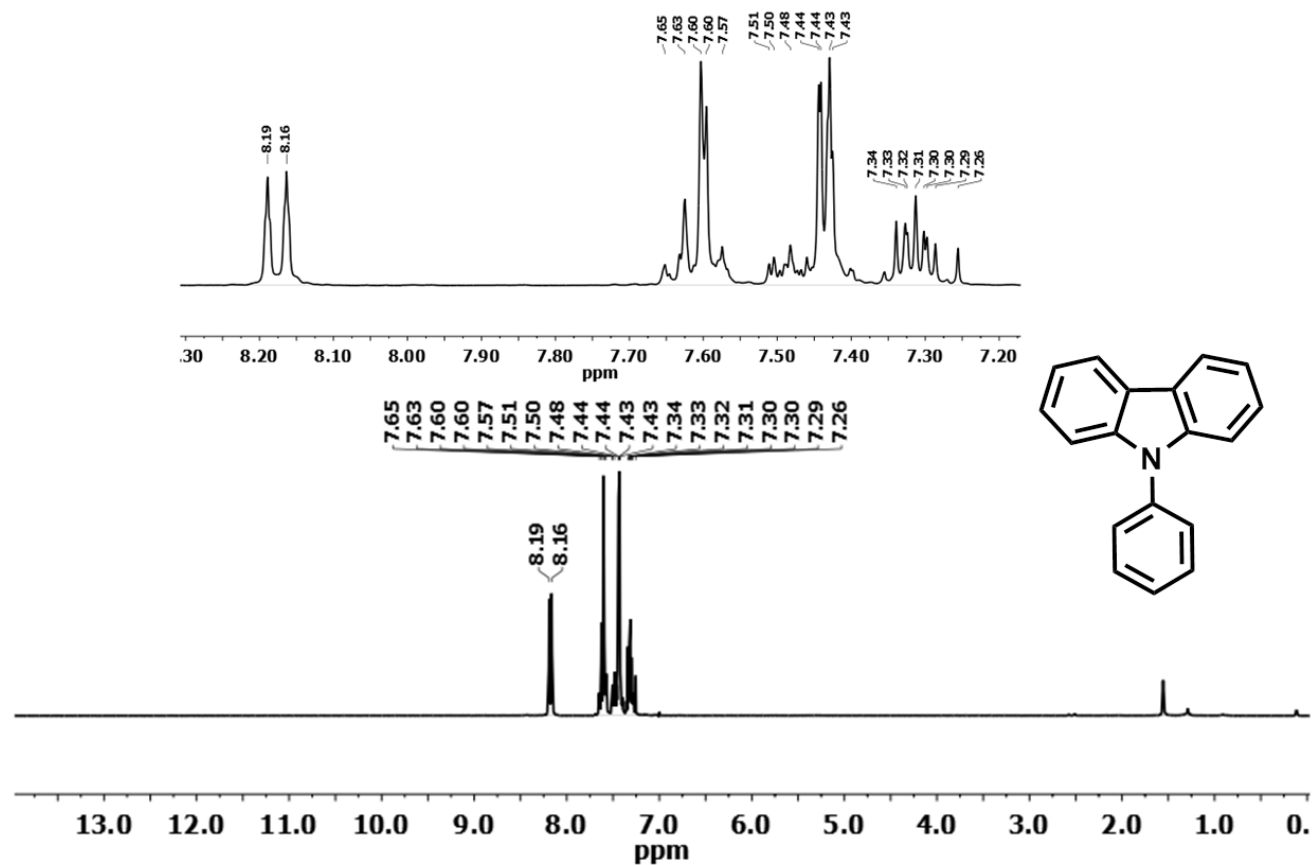
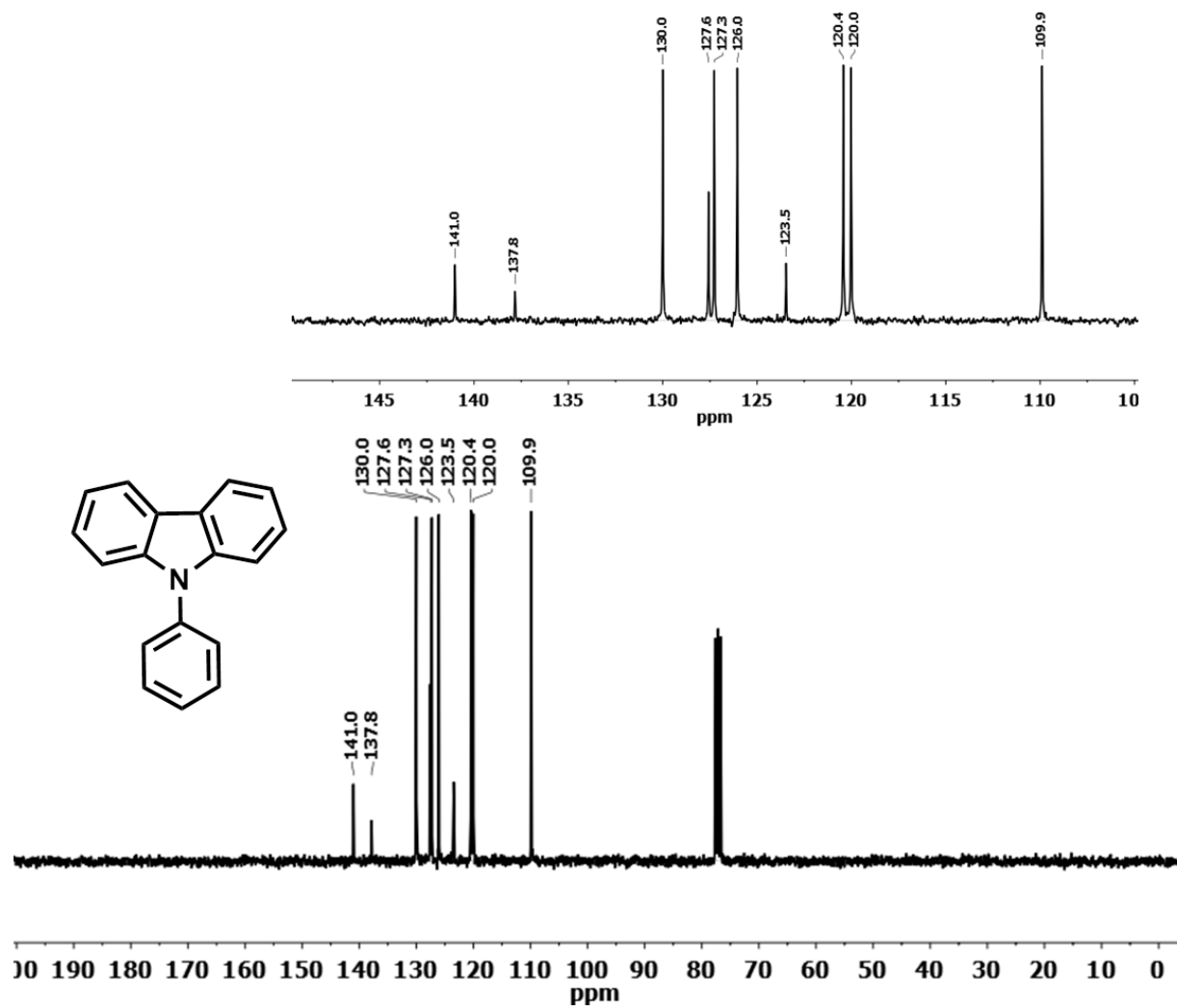
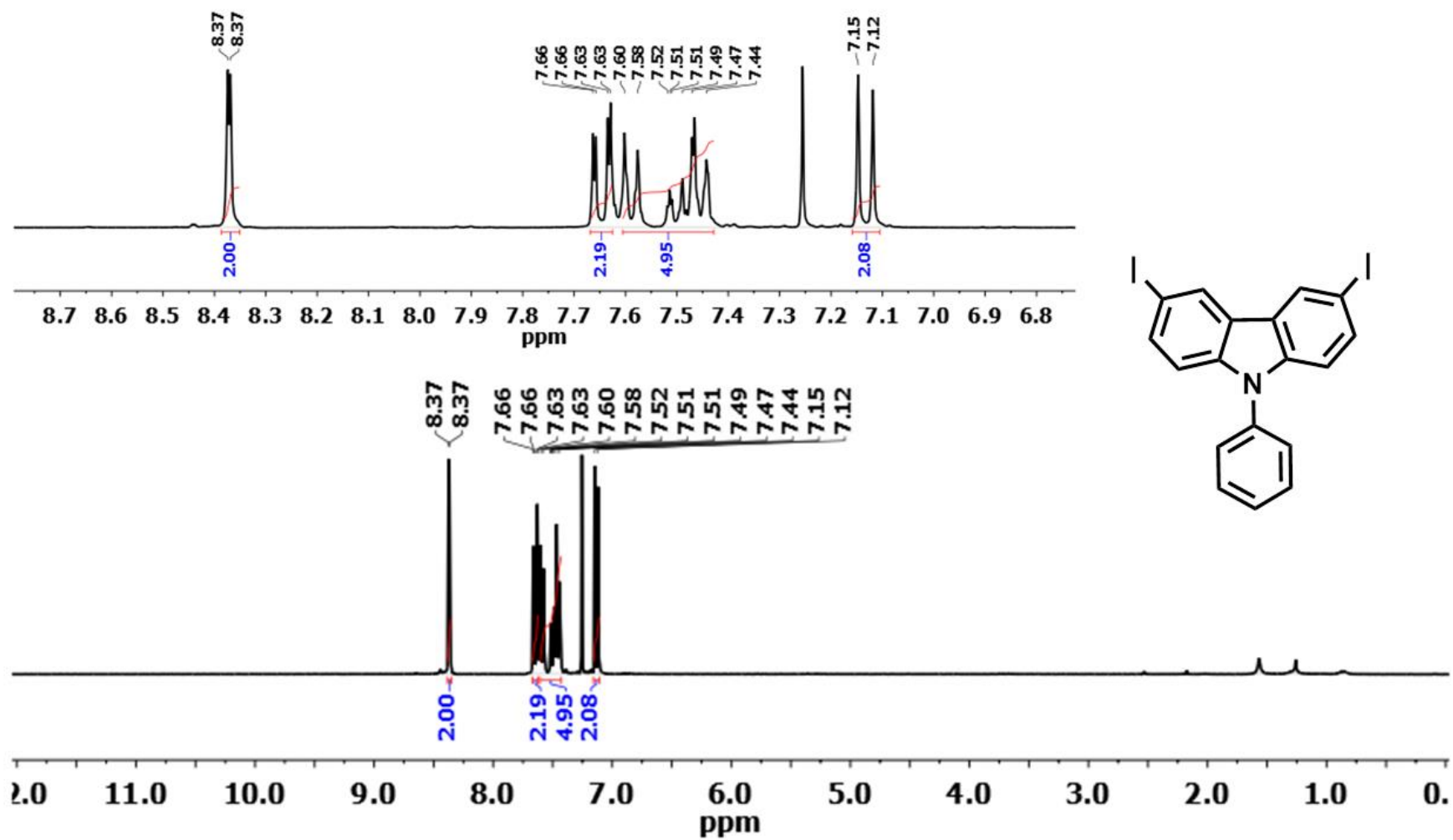
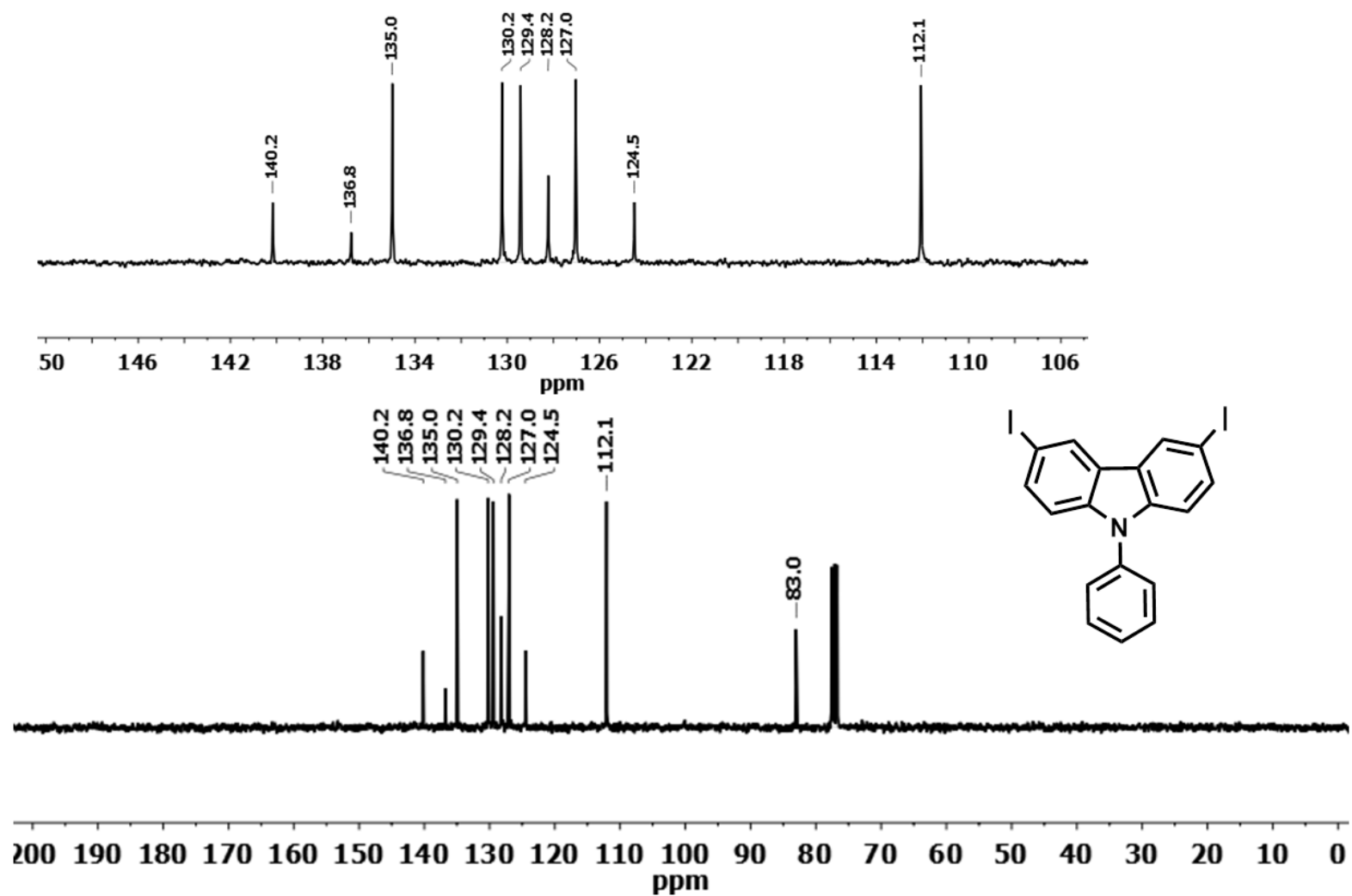
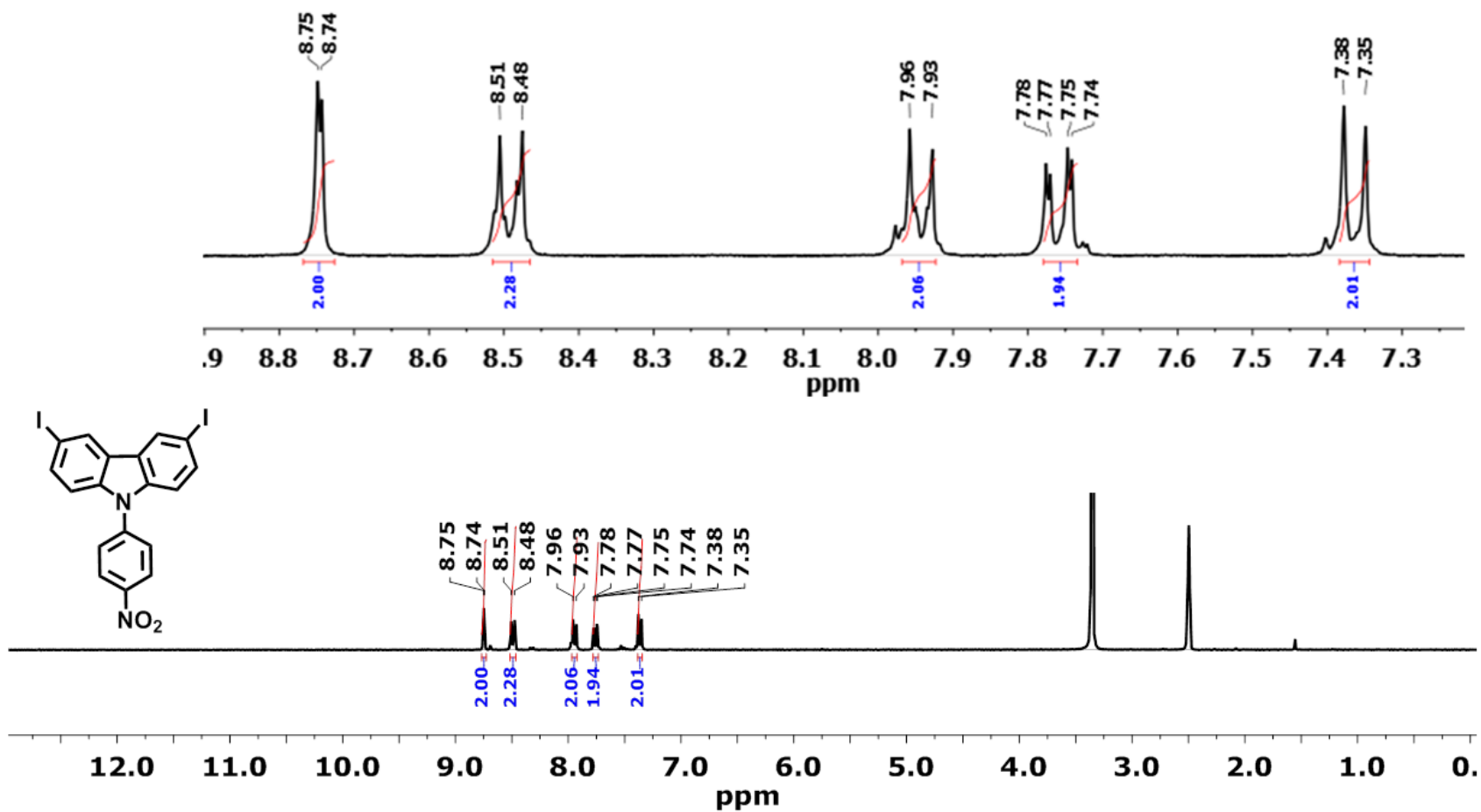


Figura 54. Espectro RMN- ^1H del compuesto 1 en CDCl_3 a 300 MHz.

Figura 55. Espectro RMN- ^{13}C del compuesto 1 en CDCl_3 a 75 MHz.

Figura 56. Espectro RMN- ^1H del compuesto 2 en CDCl_3 a 300 MHz.

Figura 57. Espectro RMN- ^{13}C del compuesto 2 en CDCl_3 a 75 MHz.

Figura 58. Espectro RMN- ^1H del compuesto 5 en DMSO-d_6 a 300 MHz.

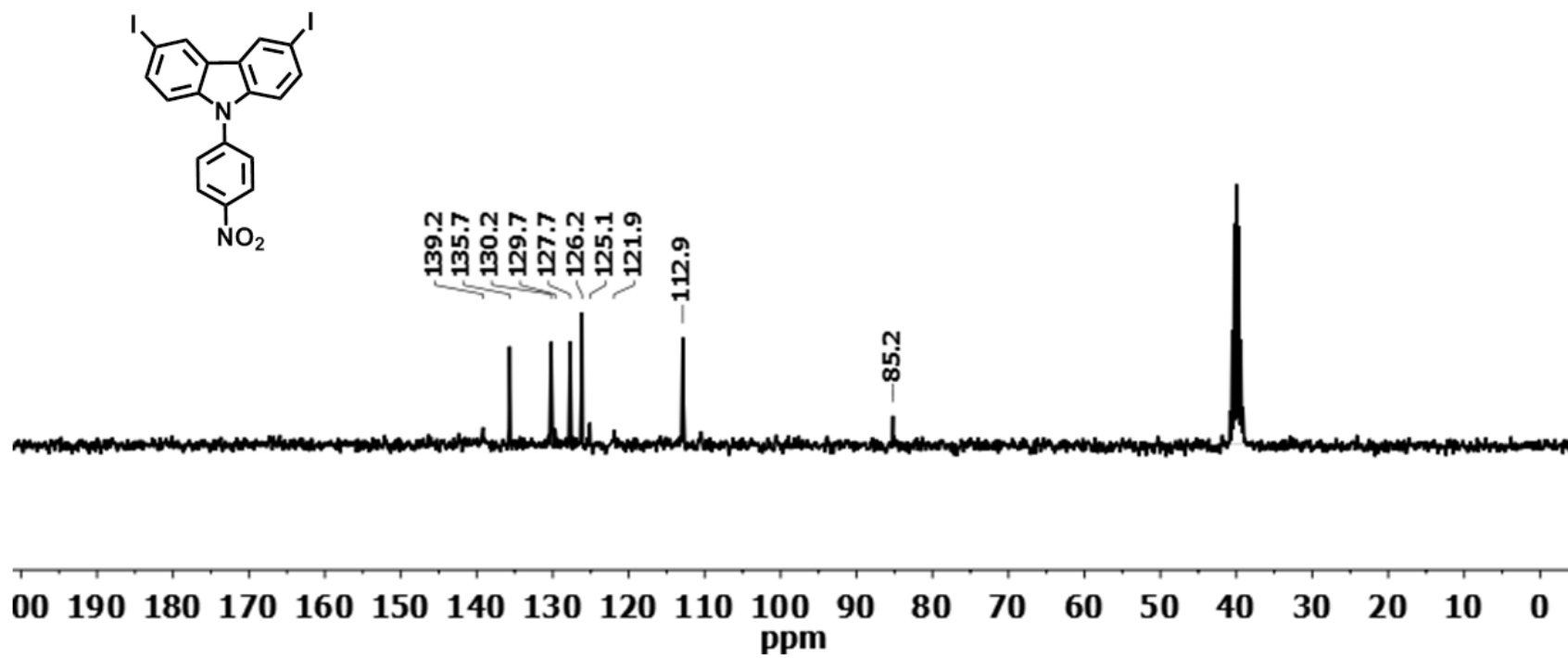
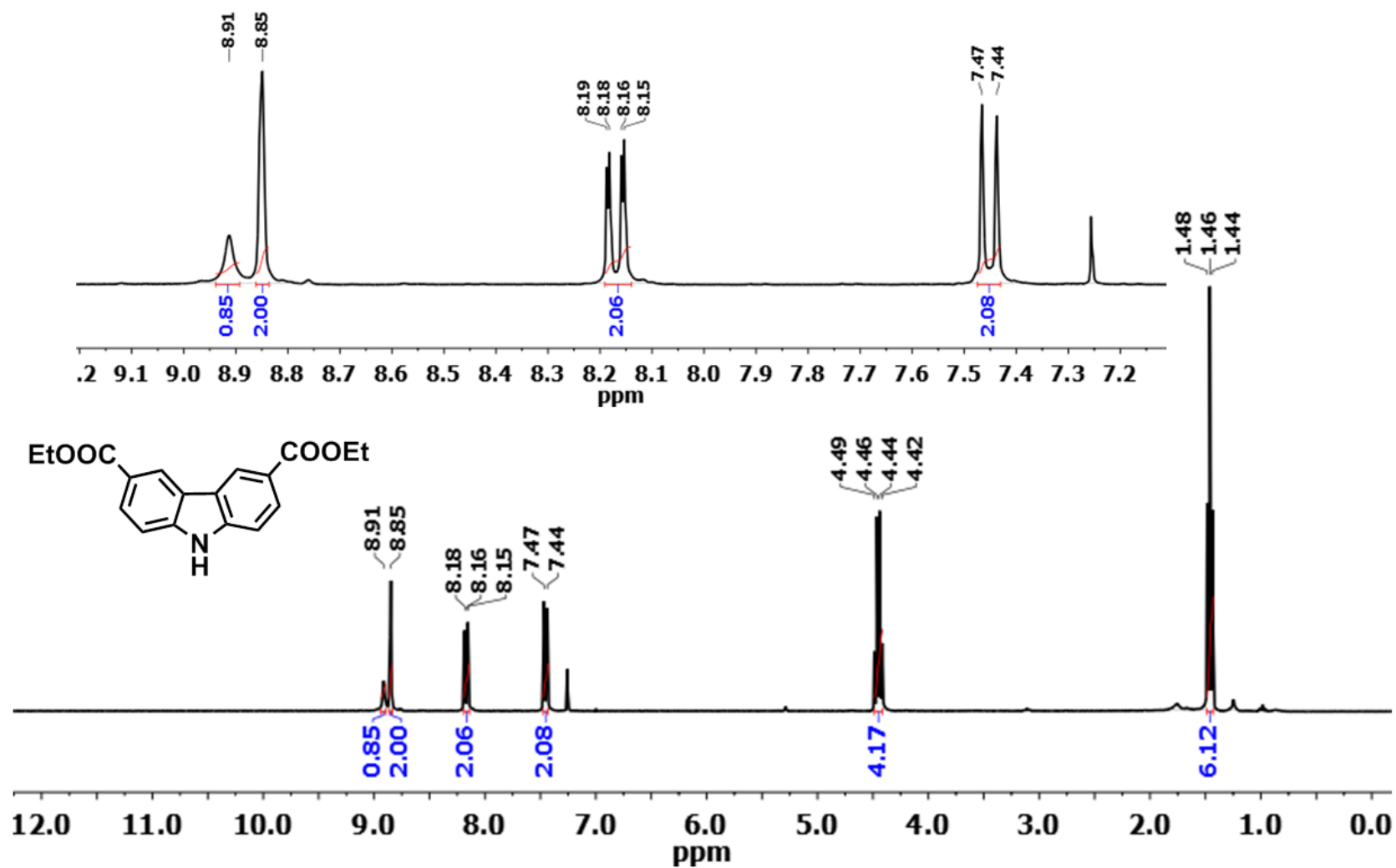
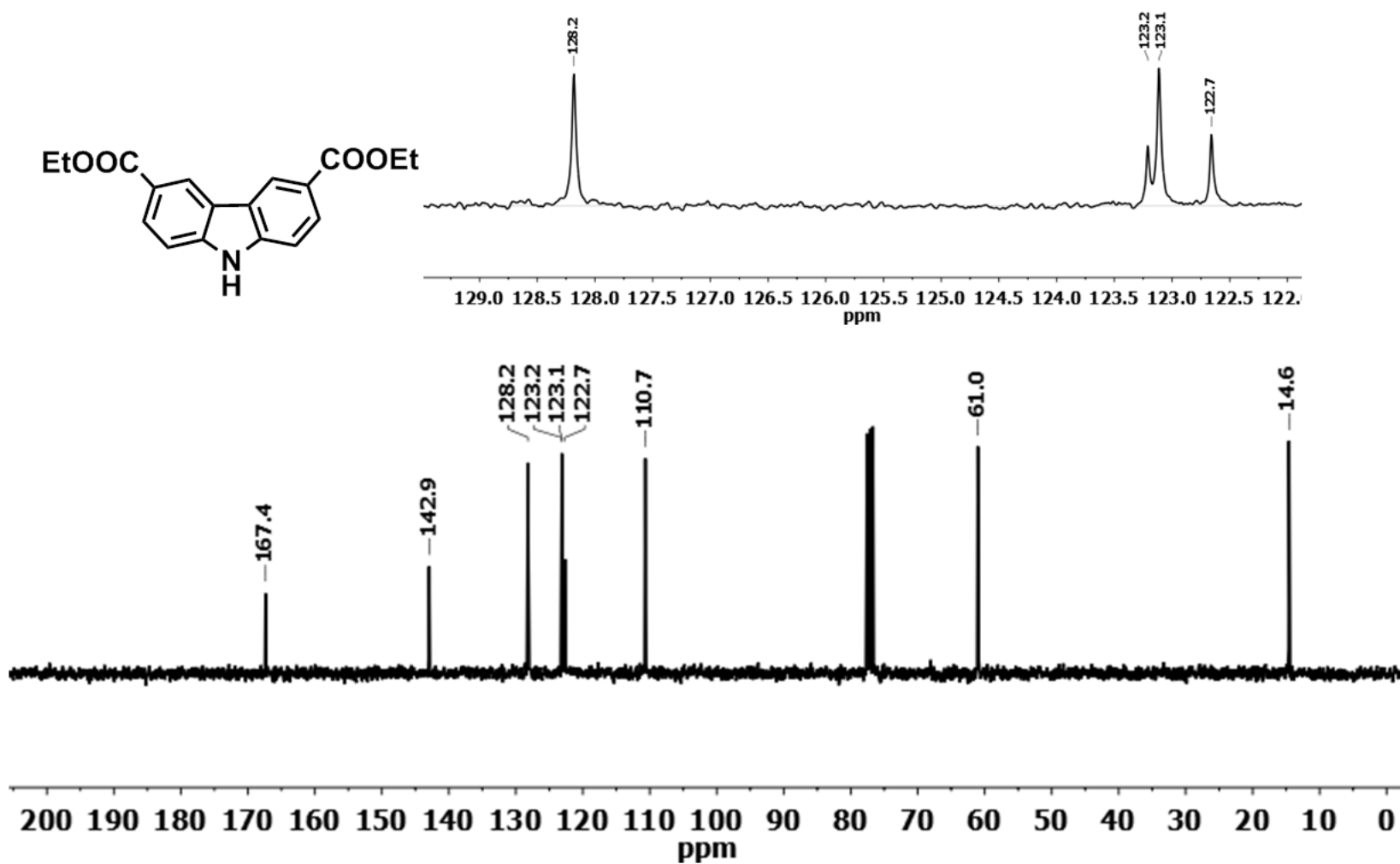
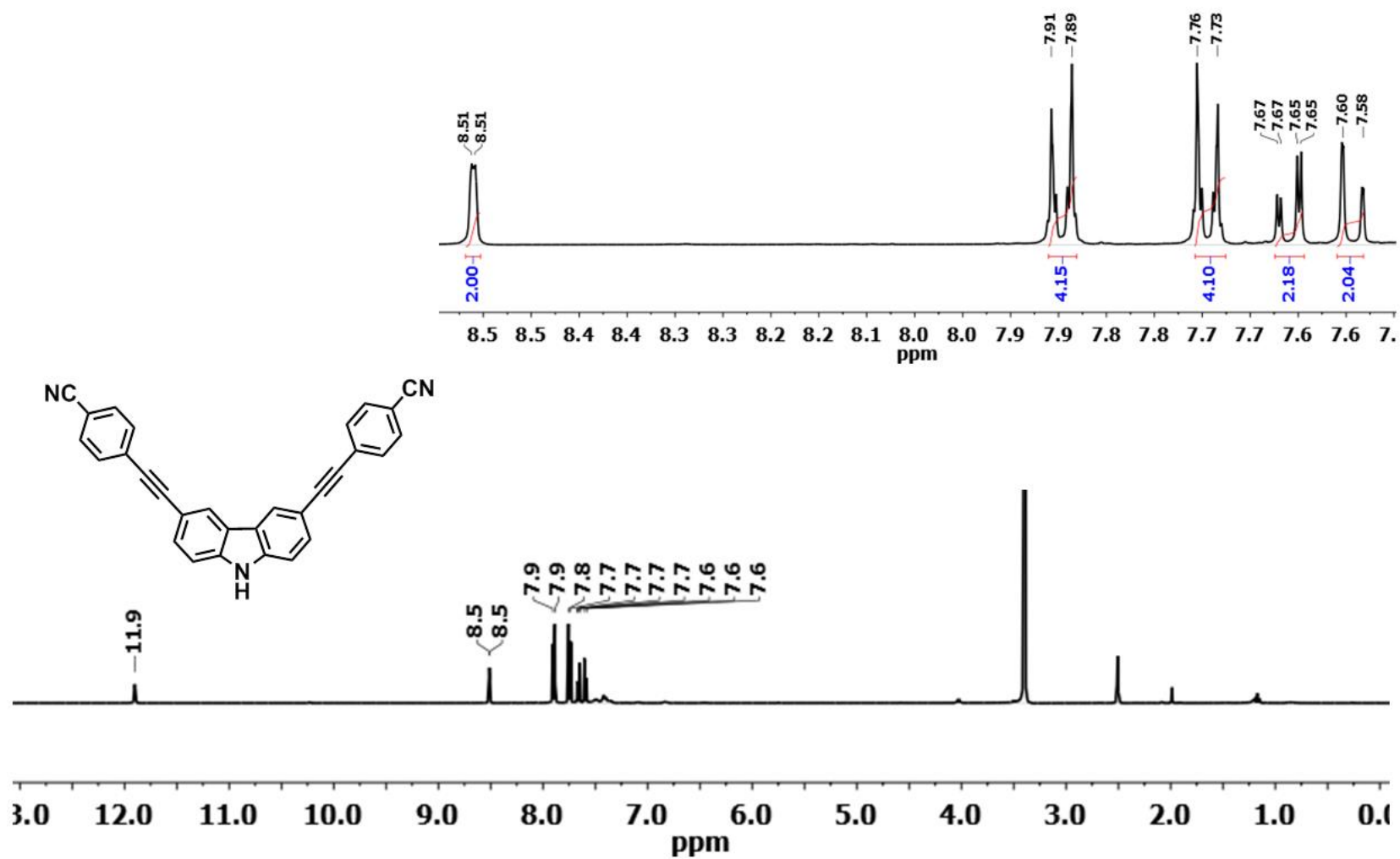
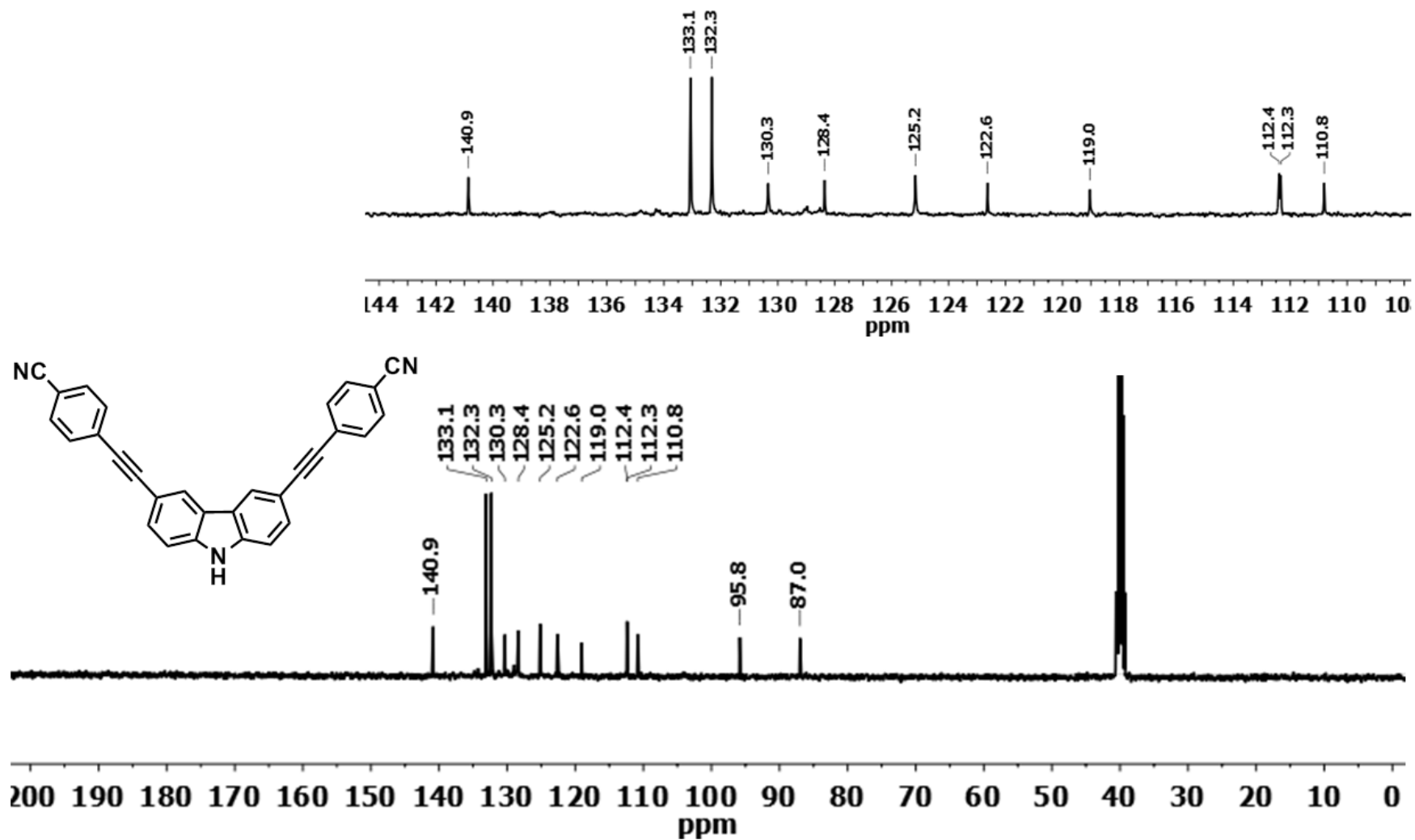


Figura 59. Espectro RMN-¹³C del compuesto 5 en DMSO-d₆ a 75 MHz.

Figura 60. Espectro RMN- ^1H del compuesto 9 en CDCl_3 a 300 MHz.

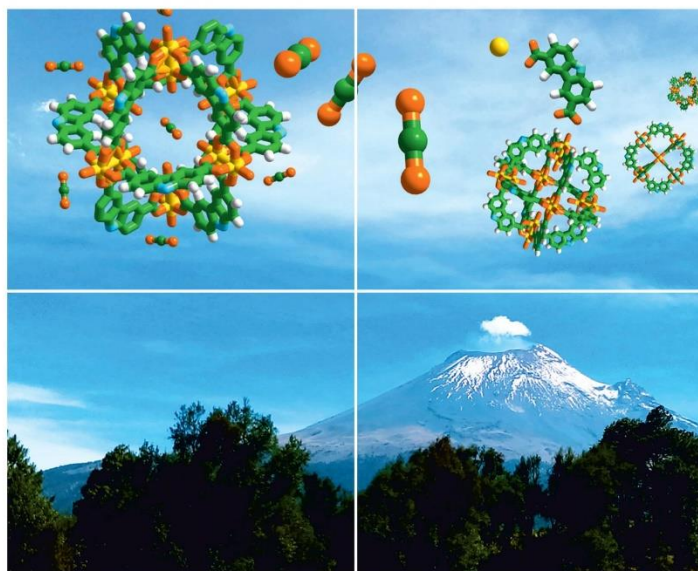
Figura 61. Espectro RMN-¹³C del compuesto 9 en CDCl₃ a 75 MHz.

Figura 62. Espectro RMN- ^1H del compuesto 15 en DMSO- d_6 a 400 MHz.

Figura 63. Espectro RMN- ^{13}C del compuesto 15 en CDCl_3 a 100 MHz.

Publicación derivada del trabajo de Maestría

Volume 4 | Number 1 | January 2017

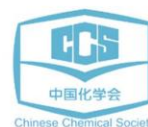


INORGANIC CHEMISTRY

FRONTIERS



rsc.li/frontiers-inorganic



RESEARCH ARTICLE

View Article Online
View Journal | View IssueCite this: *Inorg. Chem. Front.*, 2017,
4, 56CO₂ capture in a carbazole-based supramolecular polyhedron structure: the significance of Cu(II) open metal sites†Alfredo López-Olvera,^{‡a} Elí Sánchez-González,^{‡b} Alberto Campos-Reales-Pineda,^b Andrés Aguilar-Granda,^a Ilich A. Ibarra*^b and Braulio Rodríguez-Molina*^a

A crystalline, porous Metal–Organic Polyhedron (MOP) **4** was readily assembled starting from 9H-carbazole-3,6-dicarboxylic acid, which was synthesised in only three steps. The single crystal X-ray diffraction analysis of the resulting supramolecule evidenced voids that were occupied by coordinated as well as uncoordinated solvent molecules from the solvothermal reaction. Careful analysis of its desolvation process, activating the sample at 150 °C and 10^{−5} bar (followed by FTIR), evidenced that all solvents were completely removed, leaving an empty but nevertheless crystalline MOP with coordinatively-unsaturated Cu(II) sites that was studied for gas adsorption using N₂ at 77 K, and CO₂ at 196 K. Notably, carbon dioxide was found to be strongly adsorbed in the activated **4** (12.1 mmol g^{−1}, 53.2 wt%) with a molar enthalpy of adsorption of $\Delta H = 65.12$ kJ mol^{−1}, revealing a great selectivity over nitrogen, which in turn showed negligible uptake under the same activation conditions. *In situ* Raman experiments demonstrated the direct interaction of CO₂ molecules and coordinatively-unsaturated Cu(II) sites within **4**.

Received 28th August 2016,
Accepted 31st October 2016

DOI: 10.1039/c6qi00342g

rsc.li/frontiers-inorganic

Introduction

Carbon dioxide (CO₂) emissions, from fossil fuel combustion,¹ negatively impact our atmosphere causing the continuous increase of temperature across the planet, which contributes to one of the greatest threats to human civilisation: global warming. Startlingly, last year global CO₂ emissions increased up to 35.7 billion tonnes and 90% of these emissions are exclusively related to fossil fuel combustion.² Clearly, a severe reduction of atmospheric CO₂ emissions is critical to diminish the associated risks that global warming presents to our planet. At this time, many international governments are actively encouraging the growth of new CO₂ capture technologies.³ Industrially, large-scale carbon capture is achieved by chemical absorption of CO₂ (Lewis acid) by aqueous solutions of alkanolamines (Lewis base). However, their major

drawbacks include heat instability, corrosion of pipelines and significant costs for solvent regeneration, thus restraining the long-term application and widespread use of these alkaline solutions considerably.⁴

Alternatively, the use of porous solid materials for CO₂ capture (adsorption process) is nowadays a very hot research area. Poliakoff⁵ proposed ‘the twelve principles of CO₂ chemistry’ where CO₂ sequestration represents one of these principles (maximise integration). Hence, the search for porous materials with high structural stability, adsorption capacity, solvent stability, fast sorption kinetics and mild regeneration conditions represents a major challenge for scientists. Porous metal–organic frameworks (MOFs) or porous coordination polymers (PCPs) are amongst the most promising candidates for CO₂ capture and separation because their sorption selectivity to CO₂ is directly tailored as a function of the chemical composition of the pores.⁶ Regarding CO₂ sequestration there is a vast emphasis on optimising the interactions between MOF materials and CO₂ molecules, leading to the discovery of new functional porous materials with enhanced CO₂ capture properties.⁷ Current synthetic approaches to enhance host-guest interactions in MOF systems employ the functionalisation of the pores with basic (Lewis) nitrogen-containing groups such as triazole,⁸ amines,⁹ and tetrazole.¹⁰ Additionally, the introduction of open (uncoordinated) metal sites¹¹ represents a very exciting post-synthetic modification, and although the generation of uncoordinated metal sites has been usually

^aInstituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Del. Coyoacán, 04510 Ciudad de México, Mexico.

E-mail: argel@unam.mx, brodriguez@iquimica.unam.mx; Fax: +52(55) 5622-4595

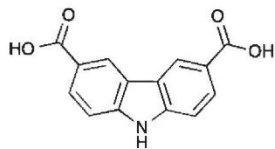
^bInstituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Del. Coyoacán, 04510 Ciudad de México, Mexico† Electronic supplementary information (ESI) available: ¹H NMR and ¹³C NMR data, TGA data, PXRD data, N₂ isotherm data and relevant crystallographic parameters. CCDC 1501023. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c6qi00342g

‡ These authors contributed equally to this work.

applied for increasing the affinity of MOFs towards H_2 ,¹² significant efforts have also been made in CO_2 capture.¹³

CO_2 capture occurs in MOF materials due to the intrinsic and well defined porosity that they commonly show. Thus, the combination of high surface areas and post-synthetic modifications within the pores (*vide supra*) of these materials is essential to achieve very promising CO_2 sequestration results. Conversely, non-porous materials would be anticipated as very poor CO_2 capturing materials. However, some non-porous materials that have open metal sites are post-synthetically modified, and hence they can capture CO_2 . As an example we can mention PCM-14,¹⁴ a non-porous coordination polymer constructed from $Ca(II)$ and an organophosphonium ligand (mptbc²⁻ = tris(*p*-carboxylate)triphenyl-methyl phosphonium). PCM-14 is formed from one $Ca(II)$ metal ion coordinated to one mptbc ligand and three molecules of water (H_2O), $[Ca(mptbc)(OH_2)_3]$, and these water molecules can only be removed under the right activation conditions, generating open metal sites within PCM-14. Interestingly, when this material was activated from room temperature to 150 °C (under 10^{-10} bar) the three water molecules remained coordinated to the $Ca(II)$ metal centres. However, when activated at 180 °C and 10^{-10} bar, the removal of the coordinated water molecules was feasible and therefore the generation of uncoordinated metal sites promoted CO_2 capture in this material (2.92 wt% at 196 K).

Carbazole-containing materials are very attractive for the following reasons: (i) 9*H*-carbazole is an inexpensive precursor that can be chemically modified at its 2, 3 or 6, 7 positions to provide a wide range of derivatives; (ii) since it is fully aromatic, its chemical stability is considerably high; (iii) the *N-H* functional group can also be modified for different applications; (iv) its fused structure can be used in emissive materials enabling new applications.¹⁵ In our groups, we are interested in the design and synthesis of metal-organic polyhedra (MOPs) constructed from carbazole-carboxylate ligands because the flexibility that carbazole offers to be chemically modified opens a vast range of new and emerging applications; for example, carbazole-based materials can be very emissive and therefore highly desirable for the construction of photovoltaic cells, among other possibilities.¹⁶ Therefore, we report here the synthesis, characterisation and crystal structure description of a carbazole-based supramolecular polyhedron (4) constructed from a carbazole-carboxylate ligand (H_2L^1 , Scheme 1) and $Cu(II)$ metal centres along with its CO_2 capture properties.



Scheme 1 9*H*-Carbazole-3,6-dicarboxylic acid (H_2L^1) (3) ligand used for the synthesis of the metal-organic polyhedron discussed here.

Experimental section

Synthetic preparation

Carbazole, potassium iodide, potassium periodate, glacial acetic acid, sodium sulphite, di-*tert*-butyl dicarbonate, 4-(dimethylamino)pyridine, *n*-butyllithium (2.5 M in hexanes), sodium hydroxide, dichloromethane, hydrochloric acid (conc.), ethanol and *N,N'*-dimethylformamide were used as purchased, without the need for further purification. Tetrahydrofuran was purified prior to use by drying with metallic sodium followed by column distillation and hexane was purified by flash column chromatography.

3,6-Diiodide-9*H*-carbazole (1). Carbazole (500 mg, 3 mmol), potassium iodide (650 mg, 4 mmol) and potassium periodate (650 mg, 3 mmol) were placed in a three neck round-bottomed flask (200 mL) fitted with a magnetic stirring bar, condenser and thermometer under N_2 . Through a rubber septum fitted to the round-bottomed flask, 8 mL of glacial acetic acid were added and a vigorous stirring was started. The reaction mixture was heated to 120 °C under refluxing conditions for 30 min. Then, the reaction mixture was cooled down to room temperature and 180 mL of a saturated solution of sodium sulphite was added. After a precipitate was formed, it was recovered by filtration and re-crystallised in ethanol. The final product was a brown solid (1.103 g) with a yield of 85%. IR (ATR) cm^{-1} ν : 3410, 1867, 1736, 1560, 818, 418. M.p. 208–210 °C. ¹H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 11.53 (s, 1H), 8.54 (d, 2H J_{meta} = 1.8 Hz), 7.63 (dd, 2H J_{ortho} = 8.5, J_{meta} = 1.8 Hz), 7.33 (d, 2H J_{ortho} = 8.5 Hz), see Fig. S1.† ¹³C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ 138.9, 134.2, 129.3, 123.9, 113.6, 82.0. HMRS experimental m/z 419.8756, calculated m/z = 419.8746, error 2.36 ppm, see Fig. S2.†

***tert*-Butyl 3,6-diiodide-9*H*-carbazole (2).** 3,6-Diiodide-9*H*-carbazole (1000 mg, 2.4 mmol), di-*tert*-butyl dicarbonate (450 mg, 2.6 mmol) and 4-(dimethylamino)pyridine (320 mg, 2.6 mmol) were placed in a two neck round-bottomed flask (100 mL) fitted with a magnetic stirring bar and under an inert atmosphere of N_2 . Through a rubber septum fitted to the round-bottomed flask, 5 mL of tetrahydrofuran were added and a vigorous stirring was started. After the reaction mixture was stirred for 24 h at room temperature, the solvent was removed under reduced pressure and the solid obtained was re-crystallised in ethanol. The final product yielded a white solid (1.048 g) with a yield of 85%. IR (ATR) cm^{-1} ν : 2971, 2926, 1726, 1134, 804, 625, 475. M.p. 177–181 °C. ¹H NMR (301 MHz, chloroform- d) δ 8.19 (d, 2H J_{meta} = 1.8 Hz), 8.02 (d, 2H J_{ortho} = 8.8 Hz), 7.73 (dd, 2H J_{ortho} = 8.8, J_{meta} = 1.8 Hz), 1.74 (s, 9H), see Fig. S3.† ¹³C NMR (75 MHz, chloroform- d) δ 150.7, 138.1, 136.5, 128.7, 126.8, 118.1, 86.9, 84.9, 28.4. HMRS experimental m/z = 519.9287, calculated m/z = 519.9270, error 3.20 ppm, see Fig. S4.†

9*H*-Carbazole-3,6-dicarboxylic acid (H_2L^1) (3). *tert*-Butyl 3,6-diiodide-9*H*-carbazole (400 mg, 0.77 mmol) was placed in a two neck round-bottomed flask (100 mL) fitted with a magnetic stirring bar and under an inert atmosphere of N_2 . 10 mL of dry tetrahydrofuran were added with constant stirring to

dissolve the white solid (*tert*-butyl 3,6-diiodide-9*H*-carbazole). Then, the round-bottomed flask was cooled down to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ with a dry ice/acetone bath. After the reaction mixture was at that temperature for approximately 15 min, 2.3 mL of a 2.5 M solution of *n*-butyllithium was slowly added through a rubber septum and left at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 2 h. Then, the dry ice/acetone bath was removed and 100 g of fresh CO_2 pellets were carefully added and left to react completely; the excess of CO_2 was released through a couple of needles fitted to the rubber septum. Once the gas evolution was finished, the residual tetrahydrofuran was removed under reduced pressure and a yellow solid was obtained. Subsequently, 20 mL of deionised water and 50 mL of NaOH (2 M) were added to the round-bottomed flask and the yellow solid was completely dissolved. This aqueous solution was combined with dichloromethane (30 mL) and extracted twice ($2 \times 30\text{ mL}$). The organic phase was disposed and the aqueous phase recovered. Concentrated HCl was then added dropwise to the aqueous solution until reaching a pH = 1 and a white solid precipitates. This mixture was refluxed for 1.5 h and the resulting solid was filtered and dried to obtain (157 mg) with a yield of 79%. M.p. $>280\text{ }^{\circ}\text{C}$. IR (ATR) cm^{-1} ν : 3396, 2960, 2639, 1678, 1603, 1462, 1411, 1246, 769. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 12.30 (s, 1H), 8.8 (s, 2H), 8.0 (d, 2H $J_{ortho} = 8.5\text{ Hz}$), 7.59 (d, 2H $J_{ortho} = 8.5\text{ Hz}$). ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 168.4, 143.6, 127.8, 123.3, 122.7, 122.5, 111.3. HRMS m/z 255.0540 calculated $m/z = 255.0532$, error 3.3 ppm, see Fig. S6.†

Carbazole-based supramolecular polyhedron (4). In a typical run, 9*H*-carbazole-3,6-dicarboxylic acid (H_2L^1 , Scheme 1), (8 mg, 0.031 mmol) and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (4.8 mg, 0.022 mmol) were mixed in 1.5 mL of 1:1 *N,N'*-dimethylformamide/ethanol. The solution was then heated in a scintillation vial at $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 8 h to yield prismatic blue-green crystals of the target material, which were isolated by decanting away from the mother liquor and dried in open vials for 6 h (yield 9.2 mg, 67%).

Single-crystal X-ray crystallography

The precipitated crystals from the solvothermal reaction were preserved in their mother liquor for microscopy observation. For diffraction experiments, one crystal was removed from the solvent, mounted in a Cryoloop® and immediately covered with Paratone® oil while it was cooled down for analysis. Data collection was performed at 150 K on a Bruker-APEX-II CCD diffractometer with Mo $\text{K}\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$. The structure was solved by direct methods and refined using SHELXL-2014. Some highly disordered solvent molecules could neither be located nor refined due to their rapid volatility during the acquisition, so their diffused electron densities were removed from the dataset using the SQUEEZE protocol of PLATON¹⁷ and they are not represented in the unit cell. Relevant crystallographic parameters are compiled in Table S1 in the ESI.†

Adsorption isotherms for N_2 and CO_2

N_2 and CO_2 isotherms (up to 1 bar) were recorded on a Belsorp mini II and a Belsorp HP (High Pressure) analyser, respectively,

under high vacuum in a clean system with a diaphragm and turbo pumping system.

Adsorption microcalorimetry for CO_2

CO_2 adsorption microcalorimetry experiments were carried out at 196 K using approximately 100 mg of sample (4). The evolved heat was measured using a Tian-Calvet microcalorimeter (CA-100, ITI). This instrument measures the CO_2 isotherm and the enthalpy of adsorption for CO_2 simultaneously using a point by point introduction of CO_2 gas to the sample. Prior to any adsorption experiment, the freshly synthesised sample 4 was activated at $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 10^{-5} bar for 1 h.

Results and discussion

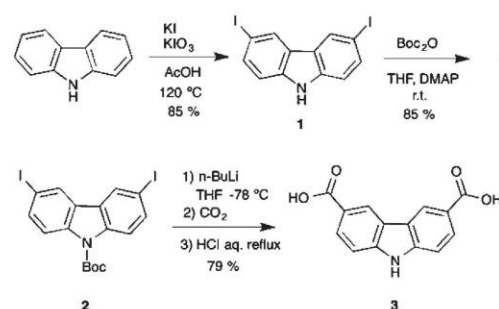
Synthesis and characterization

The carbazole dicarboxylic ligand 3 used for the solvothermal synthesis of the MOP reported here was synthesized using a new methodology involving three steps with good yields (Scheme 2). First of all, an oxidative iodination over the positions 3 and 6 allowed us to obtain the di-iodinated carbazole precursor 1 (yield 85%).

Subsequently, we carried out the *N*-protection using Boc_2O to remove the reactivity of the nitrogen atom in the carbazole obtaining intermediate 2 (yield 85%). Finally, a metalation with *n*-butyllithium followed by the addition of dry ice (CO_2) gave a solid intermediate that was immediately treated with HCl to remove the protecting group and afford the desired ligand 3 (yield 79%). The isolated intermediates and the final product were fully characterized by spectroscopic techniques as detailed in the Experimental section and the ESI.†

X-ray single crystal studies

The solvothermal reaction of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ with H_2CDC^1 3 (Scheme 2) in DMF/EtOH afforded the supramolecular polyhedron $[\text{Cu}_2(\text{CDC})_2(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_6 \cdot 7\text{DMF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4) as blue-green crystals; CDC (9*H*-carbazole-3,6-dicarboxylate). The single-crystal X-ray structural determination confirms that 4 crystallises in the monoclinic space group $P2_1/n$ and has a structure based on the dinuclear building block, paddlewheel clusters,



Scheme 2 Synthesis of ligand 3 for the solvothermal synthesis of the MOP.

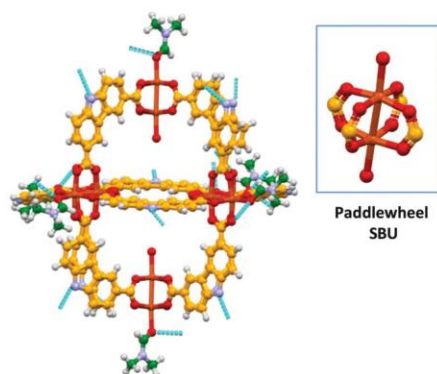


Fig. 1 Ball and stick view of **4** with all the carbazole ligands involved in hydrogen bonds (dashed lines) and with a slightly distorted conformation. The insert highlights the paddlewheel SBU. Uncoordinated solvent molecules were removed for clarity purposes.

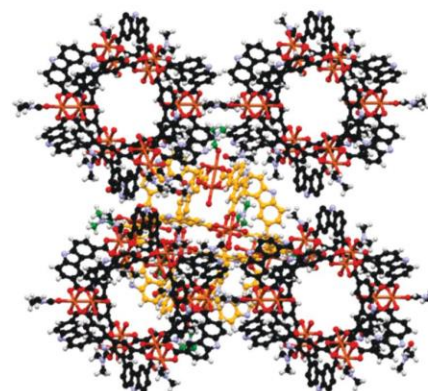


Fig. 2 Ball and stick view along the *a*–*b* plane of the layered array of the MOP **4**. Uncoordinated solvent molecules were removed to highlight the potential cavity of the polyhedron.

$[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ (Fig. 1), two of which are present in the unit cell. Furthermore, we noticed that although the heterocyclic ligand is planar, the carbazole rings in each paddlewheel adopt a conformation slightly above or below a dividing plane, allowed by minor changes in the orientation of the coordinating carboxylate group, rendering a slightly distorted polyhedron.

The solid state array of this polyhedron was dominated by hydrogen bonds of the N–H...O type, where the donor is the nitrogen of the carbazole moieties and the acceptors are either coordinating DMF in neighbouring MOPs or uncoordinated solvent molecules (dashed lines in Fig. 1). Using these intermolecular interactions that propagate along all directions, the molecules finally adopted a layered array in which the major difference is the orientation of the polyhedron, as presented in Fig. 2, giving rise to a crystalline packing that is isostructural to a similar polyhedron reported earlier.¹⁸

The analysis of the molecular structure evidenced six coordinated DMF molecules in the outer part of the discrete assembly along with six coordinated water molecules within the cavity. This cavity was also occupied by solvent molecules (water and DMF) that could be possibly eliminated to allow access to permanent porosity, as described in the following sections. As an early observation, when the crystals were exposed to open air under the microscope they lost their prime quality within a few minutes, revealing a fragility that was characterized in detail as discussed in the following sections.

Thermal studies

In order to characterize the stability of the crystalline sample a thermogravimetric analysis (TGA) of **4** was carried out under N_2 . This study showed a continuous weight loss of 13% over a temperature range of 25–180 °C (see Fig. S7, ESI†). MOP **4** reaches a plateau above 180 °C with the structure decomposing at 270 °C (see Fig. S7, ESI†). Powder X-ray diffraction (PXRD) measurements on sample **4** confirmed a good fit

observed between the experimental PXRD data and the calculated single-crystal data (see Fig. S8, ESI†).

Infrared spectroscopy

As previously described, one of the most interesting features of **4** is the di-copper(II) paddlewheel clusters (Fig. 1). These clusters have been extensively studied¹⁹ since terminal-coordinated ligands (such as DMF and H_2O) can be removed to afford square planar coordinated Cu(II) metal centres, where the oxidation state of copper is unchanged and the crystallinity of the materials is retained, *e.g.* HKUST-1.²⁰ Typically the generation of coordinatively unsaturated metal sites has been applied to significantly increase the interaction between H_2 and MOFs¹² and most recently, considerable actions have been directed towards CO_2 capture.²¹ Thus, the generation of open Cu(II) metal sites within **4**, that is the fate of coordinated H_2O molecules, was studied with FTIR spectroscopy. Then, FTIR spectra were acquired at room temperature (25 °C) on two different samples. First, the FTIR spectrum of **4** at 25 °C, non-activated (Fig. 3, black line), exhibits a broad adsorption band at 3250 cm^{-1} corroborating the presence of non-coordinated H_2O inside the material.

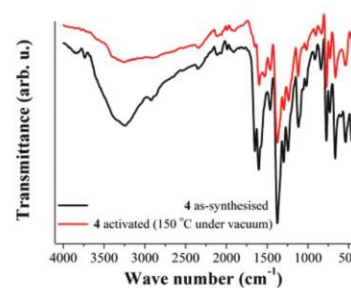


Fig. 3 FTIR spectra of **4** at 25 °C. As-synthesised (black line) and activated at 150 °C under vacuum (10^{-5} bar, red line).

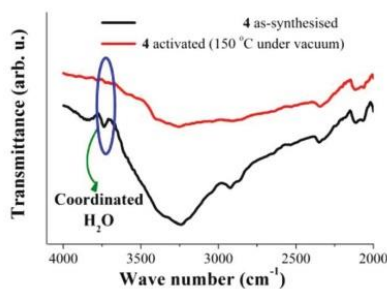


Fig. 4 FTIR spectra of **4** at 25 °C. As-synthesised (black line) and activated at 150 °C under vacuum (10^{-5} bar, red line), emphasising the fading of coordinated H_2O molecules.

At 3730 cm^{-1} , a characteristic sharp peak attributed to metal-coordinated H_2O ^{12,22,23} is discernible in the spectrum (Fig. 3, black line). Additionally, the DMF $\nu(\text{CO})$ band coordinated to the metal centre²⁴ appears at 1655 cm^{-1} in the spectrum (Fig. 3, black line).

Later, a sample of **4** was activated at 150 °C under vacuum (10^{-5} bar) for 1 h. The activated sample was cooled down to 25 °C and a FTIR experiment was carried out (Fig. 3, red line). This FTIR spectrum showed a major reduction in the intensity of the broad absorption band ($\nu = 3250\text{ cm}^{-1}$) and the sharp peak at 3730 cm^{-1} is lost from the spectrum (Fig. 3, red line). In Fig. 4, the decrease in the intensity of the $\nu = 3730\text{ cm}^{-1}$ band is emphasised, which confirms the removal of the coordinated water to the $\text{Cu}(\text{II})$ metal centres at 150 °C and 10^{-5} bar.

It is also possible to observe the reduction of the intensity of the band at 1655 cm^{-1} (Fig. 3). As occurred previously for the characteristic sharp peak of coordinated H_2O , the intensity reduction for this band ($\nu = 1655\text{ cm}^{-1}$) on the activated sample indicates the removal of coordinated DMF molecules to the $\text{Cu}(\text{II})$ metal centres. Fig. 5 highlights the loss of these DMF molecules within the material.

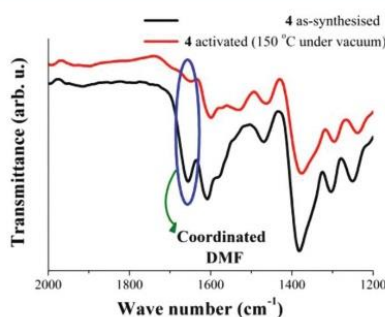


Fig. 5 FTIR spectra of **4** at 25 °C. As-synthesised (black line) and activated at 150 °C under vacuum (10^{-5} bar, red line), emphasising the fading of coordinated DMF molecules.

Adsorption experiments

N_2 sorption analyses were conducted in order to study the porosity in **4**. A sample of as-synthesised **4** was activated at 150 °C and 10^{-5} bar for 1 h and a N_2 adsorption–desorption experiment (at 77 K) was performed. The very low uptake of N_2 , even at the cryogenic temperature of 77 K (see Fig. S9, ESI†), suggested two possible scenarios: (i) there is no access to any permanent porosity within **4** or (ii) MOP **4**, selectively, does not adsorb N_2 even at 77 K. Indeed, we managed to elucidate its remarkable selectivity of CO_2 over N_2 at cryogenic temperatures (*vide infra*).

We activated the sample at 150 °C and 10^{-5} bar for 1 h since these conditions provided access to uncoordinated $\text{Cu}(\text{II})$ metal sites as demonstrated previously by FTIR (*vide supra*). A PXRD was carried out on the activated sample **4** to investigate the crystallinity of the material. Surprisingly, retention of the crystallinity of **4** after the activation process was observed (see Fig. S10, ESI†). Although the crystalline phase of the activated sample showed to be different from the as-synthesised phase (see Fig. S10, ESI†), it is remarkable that a crystalline phase is obtained since, typically, these MOP materials lose completely their crystallinity after being activated,²⁵ due to their non-rigid lattice. In an effort to determine the crystal structure of the activated sample, a freshly synthesised single crystal of **4** was mounted on a goniometer head and heated at 150 °C under a stream of dry N_2 . After cooling down to 150 K, a single crystal X-ray diffraction experiment was attempted. Unfortunately, this single crystal did not diffract, presumably due to the harsh activation conditions and thus, we were not able to elucidate the crystal structure of the activated sample of **4**.

Motivated by the very interesting results that Doonan recently reported²⁵ in a series of hetero-bimetallic $\text{Pd}(\text{II})$ – $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ MOPs, we decided to follow their proposed careful activation protocol, which guaranteed the complete removal of the coordinated solvents (H_2O and DMF) and access to permanent porosity.²⁵ Thus, a sample of **4** was soaked in dry acetone for 7 days, followed by supercritical CO_2 drying and finally heating at 50 °C under vacuum for 3 h. Then, after the activation was completed, another N_2 sorption experiment (77 K) was carried out. Unfortunately, the N_2 isotherm obtained was identical to the previous one showing a very low uptake. Thus, it was not possible for us to determine any permanent porosity for **4** using N_2 .

Although this supramolecular polyhedron did not show apparent permanent porosity (evaluated with N_2 at 77 K), we have demonstrated that it is possible to gain access to $\text{Cu}(\text{II})$ open metal sites (FTIR experiments). This gave us the incentive to perform CO_2 adsorption experiments on **4** at 196 K. Thus, a freshly synthesised sample of **4** was then activated at 150 °C and 10^{-5} bar for 1 h. After slowly cooling down to room temperature (approx. 30 °C) the sample holder (high-pressure cell from the Belsorp HP analyser) was immersed in a bath of dry ice and acetone to reach the desired temperature of 196 K. When the isotherm was complete, CO_2 was found to be

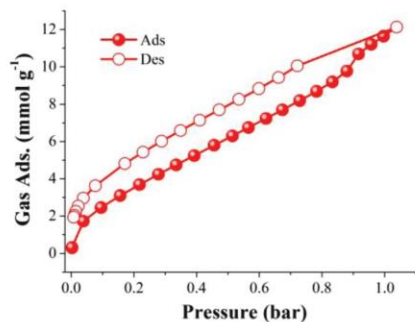


Fig. 6 Adsorption (red solid circles) and desorption (red open circles) CO₂ isotherm for activated **4** (150 °C and 10⁻⁵ bar for 1 h) at 196 K.

strongly adsorbed in activated **4** at 196 K (12.1 mmol g⁻¹, 53.2 wt%), see Fig. 6, suggesting a high selectivity for CO₂.

This CO₂ selectivity over N₂ at cryogenic temperatures has been previously observed in similar metal-organic materials such as PCM-14¹⁴ and CUK-1²⁶ and also for the metal-macrocycle framework NMC-1.²⁷ A desorption hysteresis was noted for CO₂ (Fig. 6, open red circles). The origin of this hysteresis most likely is due to moderately strong physisorption between CO₂ molecules and coordinatively-unsaturated Cu(II) sites. In fact, according to the crystal structure (*vide supra*, Fig. 1), there are two kinds of open metal sites: six inter-cage and six extra-cage. CO₂ molecules can gain access to both kinds of coordinatively-unsaturated Cu(II) sites and also to the interstitial channels which are in between the metal-organic polyhedra (cages). By calculating the molar ratio of the adsorbed CO₂ molecules/**4**, we found that only 3.16 mmol of CO₂ is required to fulfil the 12 open metal sites of **4**. Then, 12 molecules of CO₂ complete the inter-cage and extra-cage sites (0.16 bar approximately, 4th adsorption point in the CO₂ adsorption isotherm, Fig. 6) and the rest of the CO₂ molecules (total uptake = 12.21 mmol g⁻¹) can diffuse within the cages. To clearly visualise this, a cylindrical probe with a diameter of 3.3 Å (corresponding to the kinetic diameter of CO₂) was calculated using the crystal structure array of **4** demonstrating the existence of channels (blue) which suggested an uninterrupted diffusion of CO₂ in between the cages (see Fig. 7).

When coordinated solvents (H₂O and DMF) are removed from the Cu(II) metal centres of **4** (as previously demonstrated by FTIR), CO₂ molecules can reach these open metal sites (inter-cage and extra-cage) since there is enough free space both between cages and inside the cages. In order to corroborate this hypothesis, we decided to run *in situ* Raman spectroscopy experiments. First, Raman spectroscopy was performed on an activated sample (150 °C and 10⁻⁵ bar for 1 h) of **4** (Fig. 8). Later, this activated sample was exposed to an atmosphere of CO₂ and the increase of the 1389 cm⁻¹ Raman band confirmed the direct interaction of CO₂ molecules and the Cu(II) open metal sites as previously reported by Kitagawa²⁸ and Lockard.²⁹

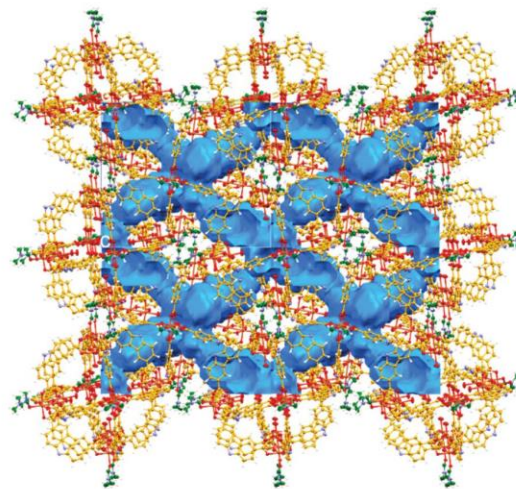


Fig. 7 View of the calculated voids in **4** using a probe diameter of 3.3 Å (19.4% of unit cell volume). Blue channels suggest an uninterrupted diffusion of CO₂ in between the cages.

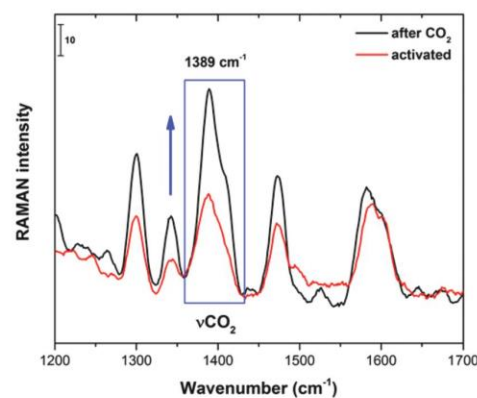


Fig. 8 Raman spectral changes of activated **4** upon exposure to CO₂.

The strong physisorption (see Fig. 6) was confirmed by the determination of the isosteric enthalpy of adsorption for CO₂ (molar enthalpy of adsorption, ΔH) which was experimentally measured by CO₂ adsorption microcalorimetry (see Fig. S14, ESI[†]) with a value of $\Delta H = 65.12$ kJ mol⁻¹, which is a characteristic value for open-metal site MOF systems.^{3a,21} After the CO₂ adsorption experiment was complete, a PXRD experiment was conducted and it confirmed that the retention of the crystallinity was maintained (see Fig. S11, ESI[†]), as the activated **4** phase (*vide supra*).

Therefore, thanks to the accessibility to the Cu(II) unsaturated metal sites it was possible to perform CO₂ capture at 196 K, emphasising the relevance of the generation of open

metal sites within a MOP material. Finally, we decided to perform three CO₂ adsorption cycles on a freshly synthesised **4** sample (see Fig. S12, ESI†). Interestingly, these three CO₂ adsorption experiments (196 K) showed consistency since the shape of the CO₂ adsorptions was very similar and the maximum CO₂ uptake was averaged to be 11.4 mmol g⁻¹ (50.1 wt%). PXRD confirmed a partial retention of the crystallinity on activated **4** after the adsorption cycles of CO₂ (see Fig. S13, ESI†). The decrease in the crystallinity of **4** after the cycling experiments can be attributed to the gradual degradation of the sample after consecutive activations.

In addition, to further investigate the state of CO₂ molecules in MOP **4**, *in situ* Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, under an atmosphere of CO₂, was performed. The experiments were carried out on an activated sample of **4** (150 °C and 10⁻⁵ bar for 1 h) that was exposed to the CO₂ atmosphere and directly placed on the spectrometer to collect the first spectra (*T* = 0, Fig. 9). Then a spectrum was collected

every 10 min until no further change was observed. The increase in the CO₂ characteristic band (2358 cm⁻¹) clearly indicates that MOP **4** adsorbs CO₂. At *T* = 70 the activated sample of **4** was saturated with CO₂ (Fig. 9).

Up to this point, we demonstrated that (i) CO₂ molecules can directly interact with two kinds of open metal sites (internal and six external) and this interaction was observed by *in situ* Raman spectroscopy, and (ii) by *in situ* FTIR the adsorption of CO₂ was also corroborated. Indeed, due to the nature of the carbazole ligand that conforms to **4**, it may be possible to form hydrogen bonds of the N-H...O type, where the donor is the nitrogen of the carbazole moiety (see Scheme 1). Thus, CO₂ molecules can interact with these moieties and provide an extra CO₂ adsorption site. When analysing the *in situ* FTIR spectra (under an atmosphere of CO₂) the characteristic N-H stretching band (3390 cm⁻¹, carbazole) showed the absence of a shift which clearly indicated no interactions with CO₂ molecules (Fig. 10). Therefore, the carbazolate moieties did not provide extra CO₂ adsorption sites.

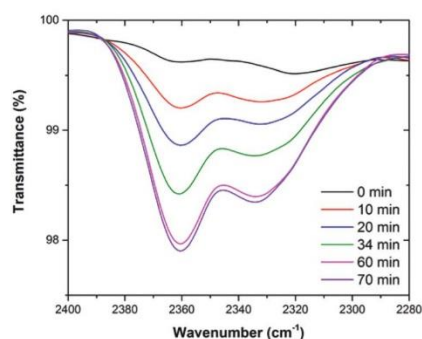


Fig. 9 FTIR spectra of activated **4** under an atmosphere of CO₂ from *T* = 0 min to *T* = 70 min (saturated), showing the characteristic band for CO₂ (2358 cm⁻¹).

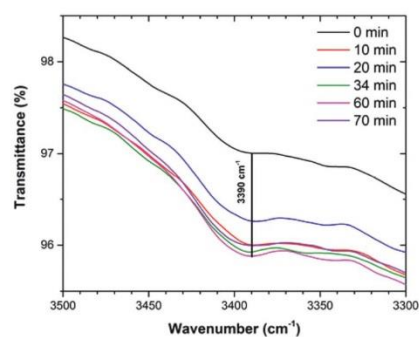


Fig. 10 FTIR spectra of activated **4** under an atmosphere of CO₂ from *T* = 0 min to *T* = 70 min (saturated), showing the characteristic band for N-H (3390 cm⁻¹).

Conclusions

We have readily synthesised a carbazole-containing polyhedron in four steps. This metal-organic polyhedron (**4**) features dicopper(II) paddlewheel clusters which are coordinated not only to the carbazole-carboxylate ligands but also to terminal ligands H₂O and DMF. By FTIR spectroscopy we demonstrated the removal of these terminal ligands *via* thermal activation of **4** under vacuum, affording uncoordinated Cu(II) metal sites. Interestingly, MOP **4** showed a remarkable selectivity towards CO₂ over N₂ at cryogenic temperatures. Thus, by taking advantage of this selectivity, the total CO₂ capture was equal to 12.1 mmol g⁻¹ at 196 K. The desorption hysteresis observed from the CO₂ isotherm confirmed the moderately strong interaction between CO₂ molecules and coordinatively-unsaturated Cu(II) sites, corroborated by the molar enthalpy of the adsorption value for CO₂ of $\Delta H = 65.12$ kJ mol⁻¹, highlighting the importance in the generation of open metal sites (150 °C and 10⁻⁵ bar for 1 h) for CO₂ capture. *In situ* FTIR corroborated the adsorption of CO₂ by **4** and *in situ* Raman studies showed the direct interaction of CO₂ molecules and Cu(II) open metal sites.^{28,29}

Acknowledgements

The authors thank Dr Maria del Carmen García Gonzalez (MS), M.Sc. Simón Hernández-Ortega (X-ray; IQ-UNAM), Dr A. Tejada-Cruz (powder X-ray; IIM-UNAM), Dr Eduardo González-Zamora (MS), and Mónica A. Rincón Guevara (MS). B. R.-M. thanks PAPIIT IA200615 (UNAM, Mexico) for financial support. I. A. I. thanks CONACyT Mexico (212318) and PAPIIT UNAM Mexico (IN100415 and IN101517) for financial support.

Notes and references

- 1 (a) S. Chu, *Science*, 2009, **325**, 1599; (b) R. S. Haszeldine, *Science*, 2009, **325**, 1647.
- 2 J. G. J. Olivier, G. Janssens-Maenhout, M. Muntean and J. A. H. W. Peters, Trends in global CO₂ emissions: 2015 report, 2015.
- 3 (a) D. M. D'Alessandro, B. Smit and J. R. Long, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 6058; (b) K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, Z. T.-H. Bae and J. R. Long, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 724.
- 4 (a) G. T. Rochelle, *Science*, 2009, **325**, 1652; (b) F. Karadas, M. Atilhan and S. Aparicio, *Energy Fuels*, 2010, **24**, 5817.
- 5 M. Poliakoff, W. Leitner and E. S. Streng, *Faraday Discuss.*, 2015, **183**, 9.
- 6 (a) S. Yang, G. S. B. Martin, J. J. Titman, A. J. Blake, D. R. Allan, N. R. Champness and M. Schröder, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 9374; (b) S. Yang, X. Lin, A. J. Blake, G. S. Walker, P. Hubberstey, N. R. Champness and M. Schröder, *Nat. Chem.*, 2009, **1**, 487; (c) A. J. Nuñez, L. N. Shear, N. Dahal, I. A. Ibarra, J. W. Yoon, Y. K. Hwang, J.-S. Chang and S. M. Humphrey, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 11855; (d) I. A. Ibarra, J. W. Yoon, J.-S. Chang, S. K. Lee, V. M. Lynch and S. M. Humphrey, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 12242; (e) X. Lin, A. J. Blake, C. Wilson, X. Z. Sun, N. R. Champness, M. W. George, P. Hubberstey, R. Mokaya and M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 10745; (f) P. Nugent, Y. Belmabkhout, S. D. Burd, A. J. Cairns, R. Luebke, K. Forrest, T. Pham, S. Ma, B. Space, L. Wojtas, M. Eddaoudi and M. J. Zaworotko, *Nature*, 2013, **495**, 80; (g) O. Shekhah, Y. Belmabkhout, Z. Chen, V. Guillermin, A. Cairns, K. Adil and M. Eddaoudi, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 522; (h) W. M. Bloch, A. Burgun, C. J. Coghlan, R. Lee, M. L. Coote, C. J. Doonan and C. J. Sumby, *Nat. Chem.*, 2014, **6**, 906; (i) K. Okada, R. Ricco, Y. Tokudome, M. J. Styles, A. J. Hill, M. Takahashi and P. Falcaro, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**, 1969; (j) H. Li, M. R. Hill, R. Huang, C. Doblin, S. Lim, A. J. Hill, R. Babarao and P. Falcaro, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 5973; (k) K. Sumida, N. Moitra, J. Reboul, S. Fukumoto, K. Nakanishi, K. Kanamori, S. Furukawa and S. Kitagawa, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 5938; (l) K. Hirai, S. Furukawa, M. Kondo, H. Uehara, O. Sakata and S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 8057.
- 7 (a) T. Tozawa, J. T. A. Jones, S. I. Swamy, S. Jiang, D. J. Adams, S. Shakespeare, R. Clowes, D. Bradshaw, T. Hasell, S. Y. Chong, C. Tang, S. Thompson, J. Parker, A. Trewin, J. Bacsá, A. M. Z. Slawin, A. Steiner and A. I. Cooper, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 973; (b) R. Dawson, D. J. Adams and A. I. Cooper, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 1173; (c) W. M. Bloch, R. Babarao, M. R. Hill, C. J. Doonan and C. J. Sumby, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 10441; (d) J. A. Mason, K. Sumida, Z. R. Herm, R. Krishna and J. R. Long, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 3030; (e) R. Babarao, C. J. Coghlan, D. Rankine, W. M. Bloch, G. K. Gransbury, H. Sato, S. Kitagawa, C. J. Sumby, M. R. Hill and C. J. Doonan, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 3238; (f) I. A. Ibarra, A. Mace, S. Yang, J. Sun, S. Lee, J.-S. Chang, A. Laaksonen, M. Schröder and X. Zou, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 7219; (g) R. A. Peralta, A. Campos-Reales-Pineda, H. Pfeiffer, J. R. Álvarez, J. A. Zárate, J. Balmaseda, E. González-Zamora, A. Martínez, D. Martínez-Otero, V. Jancik and I. A. Ibarra, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 10273.
- 8 (a) A. Demessence, D. M. D'Alessandro, M. L. Foo and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8784; (b) J.-P. Zhang and X.-M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 5516.
- 9 (a) T. Tozawa, J. T. A. Jones, S. I. Swamy, S. Jiang, D. J. Adams, S. Shakespeare, R. Clowes, D. Bradshaw, T. Hasell, S. Y. Chong, C. Tang, S. Thompson, J. Parker, A. Trewin, J. Bacsá, A. M. Z. Slawin, A. Steiner and A. I. Cooper, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 973; (b) R. Vaidhyanathan, S. S. Iremonger, G. K. H. Shimizu, P. G. Boyd, S. Alavi and T. K. Woo, *Science*, 2010, **330**, 650.
- 10 P. Pachfule and R. Banerjee, *Cryst. Growth Des.*, 2011, **11**, 5176.
- 11 M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad and D.-W. Lim, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 782.
- 12 (a) M. Dincă and J. R. Long, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 6766; (b) I. A. Ibarra, X. Lin, S. Yang, A. J. Blake, G. S. Walker, S. A. Barnett, D. R. Allan, N. R. Champness, P. Hubberstey and M. Schröder, *Chem. – Eur. J.*, 2010, **16**, 13671.
- 13 J. Park, H. Kim, S. S. Han and Y. Jung, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**, 826.
- 14 I. A. Ibarra, K. E. Tan, V. M. Lynch and S. M. Humphrey, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 3920.
- 15 J. F. Morin, M. Leclerc, D. Ads and A. Siove, *Macromol. Rapid Commun.*, 2005, **26**, 761.
- 16 N. Blouin and M. Leclerc, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 1110.
- 17 A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.*, 2003, **36**, 7.
- 18 J.-R. Li, D. J. Timmons and H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 6368.
- 19 X. Lin, I. Telepeni, A. J. Blake, A. Dailly, C. M. Brown, J. M. Simmons, M. Zoppi, G. S. Walker, K. M. Thomas, T. J. Mays, P. Hubberstey, N. R. Champness and M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 2159.
- 20 C. Prestipino, L. Regli, J. G. Viltillo, F. Bonito, A. Damin, C. Lamberti, A. Zecchina, P. L. Solari, K. O. Kongshaug and S. Bordiga, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 1337.
- 21 X. Kong, E. Scott, W. Ding, J. A. Mason, J. R. Long and J. A. Reimer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 14341.
- 22 D.-L. Long, R. J. Hill, A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, C. Wilson and M. Schröder, *Chem. – Eur. J.*, 2005, **11**, 1384.
- 23 R. Yepez, S. García, P. Schachat, M. Sánchez- Sánchez, J. H. González-Estefan, E. González-Zamora, I. A. Ibarra and J. Aguilar-Pliego, *New J. Chem.*, 2015, **39**, 5112.

Research Article

Inorganic Chemistry Frontiers

- 24 C. G. Carson, K. Hardcastle, J. Schwartz, X. Liu, C. Hoffmann, R. A. Gerhardt and R. Tannenbaum, *Eur. J. Chem.*, 2009, 2338.
- 25 J. M. Teo, C. J. Coghlan, J. D. Evans, E. Tsivion, M. Head-Gordon, C. J. Sumby and C. J. Doonan, *Chem. Commun.*, 2016, 52, 276.
- 26 S. M. Humphrey, J.-S. Chang, S. H. Jhung, J. W. Yoon and P. T. Wood, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, 46, 272.
- 27 J. Lee, N. W. Waggoner, L. Polanco, G. R. You, V. M. Lynch, S. K. Kim, S. M. Humphrey and J. L. Sessler, *Chem. Commun.*, 2016, 52, 8514.
- 28 J. Seo, C. Bonneau, R. Matsuda, M. Takata and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 9005.
- 29 Y. Chen, H. Wang, J. Lib and J. V. Lockard, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 4945.

Referencias

- ¹Zhou, H., Long, J., Yaghi, O. *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 673.
- ²Britt, D., Furukawa, H., Wang, B. *PNAS.*, **2009**, *106*, 20637.
- ³Lee, J. Y., Farha, O., Roberts, J., Scheidt, K. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1450.
- ⁴Lu, W., Wei, Z., Zhou, H. C. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 5561.
- ⁵ Lopez-Olvera, A., Sánchez-González, E., Aguilar-Granda, A., Ibarra. I. A., Rodriguez-Molina, B., *Inorg. Chem. Front.*, **2017**, *4*, 56.
- ⁶Davies, E. M. *Nature.*, **2002**, *417*, 813.
- ⁷Zones, S., Davies, M. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1996**, *1*, 107-117.
- ⁸Xu, R., Pang, W. *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials.*, 2007 8.
- ⁹Kaneko, M., *J. Membrane Sci.*, **1994**, *96*, 59-89.
- ¹⁰Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, D. H., Everett, J. M. *Pure Appl. Chem.*, **1994**, *66*, 1739.
- ¹¹Lebeau, B., Patarin, J., Sánchez, C., Soler-Illia, A. A. *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 4093.
- ¹²Schaeffer, W., Dorsey, W. S., Skinner, D. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, *79*, 5870.
- ¹³Barrer, R., Allison, S. *J. Chem. Soc. A*, **1969**, *0*, 1717.
- ¹⁴Rayner, J., Powell, H., *J. Chem. Soc.*, **1952**, *9*, 319.
- ¹⁵Morgan, H. *J. Chem. Soc. transactions*, **1923**, *123*, 2901.
- ¹⁶Hoskins, B., Robson, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 5962.
- ¹⁷Yaghi, O., Li, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401.
- ¹⁸Mendes, R., Almeida, F. *Inorg. Chem. Front.*, **2015**, *2*, 495.
- ¹⁹Pettinari, C., Marchetti, F., Mosca, N., Tosi, G. *Polym Int.* **2017**; *66*: 731.
- ²⁰Li, H., Eddaoudi, M., Groy, L. T., Yaghi, O. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 8571.
- ²¹Li, H., O'Keeffe, M., Yaghi, O. *Nature.* **1999**, *402*, 276.
- ²²Eddaoudi, M., Moler, D., Li, H., Chen, B. *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 319.
- ²³Park, K. S. Ni, Z., Cote, a. P. *PNAS.* **2006**, *103*, 10186.
- ²⁴Krenot, L., Leong, Ki., Farha, O. K., Duyne, V. R *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1105.
- ²⁵Moulton, B., Zaworotko, M. *J. Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629.
- ²⁶O'Keeffe, M., Yaghi, O. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 675.
- ²⁷Dey, C., Biswal, P. *Cryst. Eng, Mater.* **2014**, *70*, 3-10.
- ²⁸Al-Kutubi, H., Gascon, J. *Chem Electr Chem.* **2015**, *2*, 462 .
- ²⁹Perry IV, J., Perman., Zaworotko, M. *J. Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1400.
- ³⁰Sculley, J., Li, R. *QSCIENCE.* **2012**, *16*, 328.
- ³¹Eddaoudi, M., Yaghi, O. M., Kim, J., O'Keeffe, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4368.

-
- ³²Li, R., Yakovenko, A., Lu, W., Zhuang, W., Yuan, D., Zhou, H., *C. J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17599.
- ³³Sudik, A., Millward, A., Ockwing, N. W., Kim, J., Yaghi, O., *M. J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7110.
- ³⁴Carné-Sánchez, A., Craig, G. A., Larpent, P., Furukawa, S. *Nature Communications* **2018**, *9*, 1.
- ³⁵Daves, S., Caldeira, K. *SCIENCE*. **2010**, *329*, 1330.
- ³⁶U.S. EPA, *Clim. Chang. Indic.* **2016**, *4*, 12.
- ³⁷Sumida, K., Rogow, D., Long, J., McDonald, T. M., Bloch, E. D., *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724.
- ³⁸Hernández-Huesca, R., Aguilar-Armenta, G. *Rev. Soc. Quím. Méx.* **2002**, *46*, 109.
- ³⁹Millward, R., Yaghi, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17998.
- ⁴⁰Bhattacharjee, I., Acharya, N. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2018**, *9*, 2733.
- ⁴¹McFarlane, T., Zdyrko, B. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, *6*, 2533-2545.
- ⁴²Albrecht, K., Matsuoka, K., Fujita, K., Yamamoto, K. *Angew.Chem.* **2015**, *54*, 5677.
- ⁴³Mondloch, J., Karagiari, O., Farha, O. K., Hupp, J T. *CrystEngComm* **2013**, *15* 9258.
- ⁴⁴Mondloch, J. E., Katz, M. J., Planas, N., Semrouni, D. *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 8944.
- ⁴⁵Li, Jian-Rong., Zhou, Hong-Cai. *Nature Chemistry*. **2010**, *2*, 893.
- ⁴⁶Li, Jian-Rong., Zhou, Hong-Cai. *Nature Communications*. **2013**, *4*, 1-8.
- ⁴⁷Xing, W. H., Li, H. Y., Dong, X. Y., Zang, S. Q. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, *6*, 7724
- ⁴⁸Ibarra, I., Tan, K. E., Lynch, V. M., A. Humphrey, S., *M. Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3920.
- ⁴⁹Humphrey, S., M. Chang, J. *Angew. Chem.* **2007**, *46*, 272.
- ⁵⁰Lee, J. Humphrey, S., M., Polanco, L., You, G. R., Sessler, J. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 8514.
- ⁵¹Seo, J., Matsuda, R., Takata, M., Bonneau, C., Kitagawa, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9005.
- ⁵²Chen, y., Wang, H., Lockard, J. Ye, G., *J. Mater. Chem. A*. **2015**, *3* 4945.
- ⁵³Lunlinski, P., Skulski, P. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2000**, *73*, 951.
- ⁵⁴Ibarra, I. A., Bayliss, P. A., Perez, E., Yang, S., Poliakoff, M. *Green Chem.*, **2012**, *14*, 117.
- ⁵⁵Ma, B., Mulfort, K., Hupp, J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4912.
- ⁵⁶Tian, D., Chen, Q., Zhang, Y. *Angew. Chem.* **2014**, *53*, 837–841.
- ⁵⁷Martinez, C., Iverson, B. *Chem. Sci.*, **2012**, *3*, 2191-2201.
- ⁵⁸Wang, J., Liu, Y., Zhu, G., Wu, P., Li, X. L., Jiang, X. *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 47357-47360.