



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS DE ROTORES DE CARBAZOL TETRACARBOXILADOS Y SU  
EVALUACIÓN EN LA FORMACIÓN DE ESTRUCTURAS METAL ORGÁNICAS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**QUÍMICO**

**PRESENTA**

**DAZAET GALICIA BADILLO**



**CIUDAD DE MÉXICO 2019**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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:**

<b>PRESIDENTE</b>	<b>DRA. MARTHA AGUILAR MARTÍNEZ</b>
<b>VOCAL</b>	<b>DR. FERNANDO LEÓN CEDEÑO</b>
<b>SECRETARIO</b>	<b>DR. BRAULIO VÍCTOR RODRÍGUEZ MOLINA</b>
<b>1er. SUPLENTE</b>	<b>M. EN C. BLAS FLORES PÉREZ</b>
<b>2° SUPLENTE</b>	<b>DR. NOÉ ZÚÑIGA VILLAREAL</b>

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA**

**LABORATORIO 1-6, EDIFICIO A, INSTITUTO DE QUÍMICA,  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

## **ASESOR DEL TEMA**

**DR. BRAULIO VÍCTOR RODRÍGUEZ MOLINA**

## **SUSTENTANTE**

**DAZAET GALICIA BADILLO**

*A Adriana y Jose.*

*No me alcanza la vida para agradecer su apoyo incondicional. Los amo.*

Los resultados más sobresalientes de este trabajo han sido presentados en los siguientes foros

- a) **Dazaet Galicia-Badillo**, Braulio Rodríguez-Molina, "*DUT-48: A concealed molecular rotor embedded in a MOF*" Química y materiales en el Siglo XXI Future of Science, Ciudad de México, 7 y 8 de octubre **2019**.
- b) **Dazaet Galicia-Badillo**, Braulio Rodríguez-Molina, "*Dinámica intramolecular en el MOF DUT-48*", 5ta Reunión de Resonancia Magnética Experimental, Cuernavaca, Morelos, 5 y 6 de septiembre **2019**.
- c) **Dazaet Galicia-Badillo**, Aaron Torres-Huerta, Braulio Rodríguez-Molina, "*Carbazole molecular rotor embedded in a Metal-Organic-Framework (CMR@MOF)*", Simposio Interno del Instituto de Química, Ciudad de México, 19 a 21 de junio **2019**.

## Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, que por su carácter público pude admirar y aprovechar su majestuosidad.

A la Facultad de Química por albergarme en sus aulas para aprender de manera continua durante cinco años.

Al Dr. Braulio V. Rodríguez Molina por su constante motivación para la realización de este trabajo, rigurosidad para la obtención de resultados y su forma de comunicar ideas.

A la Dra. Martha Aguilar Martínez y al Dr. Fernando León Cedeño, que con sus revisiones se obtuvo la mejor versión de este escrito.

Al Dr. Andrés Aguilar Granda por creer en mí y motivarme en el mundo de la ciencia.

Al Dr. Aaron Torres Huerta, Dr. Alberto Vega Peñaloza y M. en C. J. Abraham Colin Molina por su orientación técnica durante mi estancia en el laboratorio.

Al mejor equipo de laboratorio fascinado con los cristales, quienes están siempre que alguien tiene una duda Lizbeth, Armando, Jorge, Diego, Erick, Ernesto y demás miembros del equipo.

A mis grandes amigos de “La Dona” por su compañía durante este largo trayecto, nos seguiremos viendo en el vasto mundo de la Química.

A mis hermanos Marlen, Hannia y Jhovani, por su apoyo incondicional. A Hanna Ixchel y JJ por traer alegría. A mi familia Alejandra y Martín. A mis abuelos Margarita y Pedro.

A Elisabeth Nava Lazaro por su invaluable compañía en este trayecto.

## Agradecimientos técnicos y financieros

A PAPIIT-UNAM por el apoyo financiero otorgado para la realización de este proyecto (**IN209119**).

Al Instituto de Química por la beca interna otorgada durante la realización de este proyecto.

A todo el personal que conforma el Instituto de Química y en especial a los técnicos académicos:

Q. María de los Ángeles Peña Ortiz y M. en C. Elizabeth Huerta Salazar por su la capacitación en el manejo de equipos de Resonancia Magnética Nuclear.

Dra. María del Carmen García González, M. en C. Lucero M. Ríos Ruiz, I. Q. Luis Velasco Ibarra y Dr. Francisco Javier Pérez Flores por la capacitación en los equipos del laboratorio de masas y por los análisis de espectrometría de masas.

Q.F.B. María del Rocío Patiño Maya por los análisis de espectroscopia de infrarrojo y capacitación en el equipo

A los técnicos académicos del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEMex-UNAM:

Dr. Uvaldo Hernández Balderas por la adquisición de espectros de Rayos X de Polvos.

M. en C. Alejandra Núñez Pineda por la adquisición de Análisis Térmicos (Análisis Termogravimétricos y Calorimetría Diferencial de Barrido)

También al Dr. David Diaz y en especial al M. en C. Fabian Ruiz Ruiz por la capacitación en el equipo de difracción de Rayos X de polvos en la Facultad de Química UNAM.

# Contenido

Agradecimientos	v
Agradecimientos técnicos y financieros	vi
Índice de figuras	ix
Índice de esquemas	xii
Abreviaciones y acrónimos	xiii
Moléculas sintetizadas	xiv
Resumen	xv
<b>1 Antecedentes</b>	<b>1</b>
1.1 Máquinas moleculares artificiales	1
1.1.1 Rotores moleculares	3
1.1.2 Rotores moleculares cristalinos	3
1.1.3 Rotores moleculares basado en carbazol	4
1.2 Estructuras Metal Orgánicas	6
1.3 Rotores moleculares en estructuras metal orgánicas	10
1.4 Estudio de la dinámica molecular mediante RMN de $^2\text{H}$ en el estado solido	13
<b>2 Hipótesis</b>	<b>16</b>
<b>3 Objetivo General</b>	<b>16</b>
3.1 Objetivos particulares	16
<b>4 Análisis y discusión de resultados</b>	<b>17</b>
4.1 Síntesis y caracterización de ligantes y sus intermediarios	17
4.1.1 Síntesis de los fragmentos rotadores	17
4.1.2 Síntesis de 3,6-dicarbazoato de dietilo ( <b>4</b> )	20
4.1.3 Síntesis de los compuestos <b>5</b> , <b>6</b> y <b>6-d<sub>4</sub></b> mediante acoplamiento cruzados tipo Ullman	22
4.1.4 Síntesis de L1 y L1-d <sub>4</sub>	25
4.1.5 Síntesis del compuesto <b>8</b> mediante un acoplamiento cruzado tipo Sonogashira	27
4.1.6 Síntesis del compuesto <b>9</b> (L2)	29
4.2 Formación de las estructuras metal orgánicas y caracterización mediante difracción de Rayos X de Polvos	31
4.2.1 Síntesis de L1-Cu	31
4.2.2 Síntesis de L1-d <sub>4</sub> -Cu	37
4.2.3 Síntesis de L2-Cu	38
4.3 Estudio preliminar dinámica rotacional de L1-d <sub>4</sub> -Cu mediante RMN de $^2\text{H}$ en el estado sólido	43
<b>5 Conclusiones</b>	<b>46</b>

<b>6</b>	<b>Sección experimental</b>	<b>47</b>
6.1	Purificación y aislamiento de muestras	47
6.1.1	Reactivos y disolventes	47
6.1.2	Purificación y aislamiento de las muestras	47
6.2	Condiciones y equipos de caracterización	47
6.2.1	Espectroscopia de Infrarrojo	47
6.2.2	Espectrometría de Masas	47
6.2.3	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear en Disolución	48
6.2.4	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear en el Estado Solido	48
6.2.5	Difracción de Rayos X de Polvos	48
6.3	Síntesis de los compuestos reportados en este trabajo	48
6.3.1	1,4-diiodobenceno <b>1</b>	48
6.3.2	1,4-diyodobenceno-d <sub>4</sub> , <b>1-d<sub>4</sub></b>	49
6.3.3	1,4-(bis(trimetilsilil)etnil)benceno, <b>2</b>	49
6.3.4	1,4-dietnilbenceno, <b>3</b>	50
6.3.5	dietil 9H-carbazol-3,6-dicarboxilato, <b>4</b>	50
6.3.6	dietil 9-(4-iodofenil)-9H-carbazol-3,6-dicarboxilato, <b>5</b>	51
6.3.7	<i>tetraetil 9,9'-(1,4-fenilen)bis9H-carbazol-3,6-dicarboxilato</i> <b>6</b>	52
6.3.8	<i>tetraetil 9,9'-(1,4-fenilen-d<sub>4</sub>)bis9H-carbazol-3,6-dicarboxilato</i> , <b>6-d<sub>4</sub></b>	53
6.3.9	<i>ácido 9,9'-(1,4-fenilen)bis9H-carbazol-3,6-dicarboxílico</i> , <b>7 (L<sub>1</sub>)</b>	53
6.3.10	<i>ácido 9,9'-(1,4-fenilen)bis9H-carbazol-3,6-dicarboxílico</i> , <b>7-d<sub>4</sub> (L1-d<sub>4</sub>)</b>	54
6.3.11	tetraetil 9,9'-((1,4-fenilbis(etnil-2,1-diil))bis(4,1-bis(9H-carbazol-3,6-dicarboxilato)), <b>8</b>	54
6.3.12	<i>ácido 9,9'-((1,4-fenilbis(etnil-2,1-diil))bis(4,1-fenilen))bis9H-carbazole-3,6-dicarboxílico</i> , <b>9 (L<sub>2</sub>)</b>	55
<b>7</b>	<b>Anexos</b>	<b>56</b>
7.1	Espectros de RMN de <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C en disolución	56
7.2	Espectros RMN bidimensional en disolución	68
7.3	Análisis térmicos	72

## Índice de figuras

<b>Figura 1.1</b> Representación esquemática de ejemplos notables de máquinas moleculares a) Catenanos, b) Rotaxanos y c) Motores Moleculares	2
<b>Figura 1.2</b> Esquema representativo de un rotor molecular en disolución, <i>estator</i> en azul, en negro <i>ejes</i> y <i>rotador</i> en rojo. <sup>[7]</sup>	3
<b>Figura 1.3</b> Relación entre el volumen libre alrededor del rotador y la frecuencia rotacional del mismo	4
<b>Figura 1.4</b> Algunos rotores basados en carbazol reportados por nuestro grupo de investigación a) 1,4-bis(carbazoil)benceno b) 1,4-bis(3,6-dibromocarbazoil)benceno c) Cocrystal Carbazol-DABCO	5
<b>Figura 1.5</b> Rotor con estatores de carbazol y fragmento central de 1,4-dietinilbenceno	6
<b>Figura 1.6</b> Esquema representativa de la formación de un MOF.	7
<b>Figura 1.7</b> Ejemplos de ligantes utilizados en la formación de MOFs con diferente topicidad, geometría y funcionalidad	7
<b>Figura 1.8</b> Ejemplos de SBUs utilizadas en la construcción de MOFs con diferentes metales, geometría y conectividad	8
<b>Figura 1.9</b> Estructuras metal orgánicas en 0, 1, 2 y 3 dimensiones utilizando la misma SBU.	9
<b>Figura 1.10</b> a) Unidades para la construcción del MOF-5, ligante ditópico y SBU octaédrica b) MOF-5 con la representación de dos diferentes tamaños c) Sección del MOF-5: A 300 K no se presenta rotación mientras que a 435 K alcanzar una frecuencia rotacional rápida	11
<b>Figura 1.11</b> a) Fragmento de <i>p</i> -dietinilbenceno comúnmente utilizado como rotador b) MOF Zn-PBEB su frecuencia rotacional es disminuida 6 órdenes de magnitud al albergar CO <sub>2</sub> en su interior	12
<b>Figura 1.12</b> a) Fragmentos utilizados en la construcción del MOF UCLA-R3. b) Representación tridimensional del MOF UCLA-R3	13
<b>Figura 1.13</b> Forma de la señal de los espectros de RMN de <sup>2</sup> H en el estado sólido para diferentes frecuencias rotacionales acorde a saltos 180° con un ángulo de cono, $\theta$ , de 60°. a) Régimen estático. b) Frecuencia rotacional de 10 <sup>6</sup> Hz, régimen intermedio c) Frecuencia rotacional de 10 <sup>7</sup> Hz, régimen rápido	14

<b>Figura 4.1</b> a) Síntesis de los compuestos 1 y 1- $d_4$ . b) RMN de $^{13}\text{C}$ para las moléculas 1 y 1- $d_4$ con intensidades normalizadas a la señal de C2. c) Ruta de síntesis para el compuesto 3	18
<b>Figura 4.2</b> Multiplicidad de las señales de RMN de $^1\text{H}$ del compuesto 4 en la región aromática	22
<b>Figura 4.3</b> Región aromática en los espectros de RMN de $^1\text{H}$ de los compuestos 4, 5, 6 y 6- $d_4$	24
<b>Figura 4.4</b> a) Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ ). b) Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ )	30
<b>Figura 4.5</b> a) Vista de una capa del PCN-8.1 b) Vista de una capa del DUT-48. c) Comparación de la configuración de L1 dentro del PCN-81 (azul) y el DUT-48 (rojo). d) SBU paleta de remo común en ambos MOFs	32
<b>Figura 4.6</b> Comparación de los análisis de difracción de rayos X de polvos para las muestras donde se utilizó DMF y diferentes equivalente de AcOH.	35
<b>Figura 4.7</b> Comparación del difractograma de la muestra DMF HAc 120 eq con los difractogramas calculados del DUT-48 y el PCN-81	35
<b>Figura 4.8</b> Patrones de difracción de Rayos X de Polvos para las muestras de escalamiento.	37
<b>Figura 4.9</b> Comparación entre los difractogramas de L1- $d_4$ -Cu y DUT-48 calculado	38
<b>Figura 4.10</b> a) Familia de MOFs reportados isoreticulares a DUT-48. b) Diagrama de NGA para el DUT-49 c) Representación del DUT-151 con redes interpenetradas.	39
<b>Figura 4.11</b> Distancias atómicas N-N para el DUT-50, DUT-151 y AG-3	40
<b>Figura 4.12</b> Difractogramas obtenidos de algunas pruebas de síntesis solvotérmica de L2 con Cu(II). Todos los precipitados resultaron amorfos y no se aprecia una diferencia significativa entre sus difractogramas.	43
<b>Figura 4.13</b> Espectros de RMN de $^2\text{H}$ . a) Espectros experimentales para L1- $d_4$ -Cu b) Espectros calculados con un modelo consistente en saltos de $180^\circ$ con movimiento ultrarrápido con una contribución estática variable. c) Espectro experimental y calculado para la molécula de biscarbazoilfenileno.	44
<b>Figura 7.1</b> Espectro de $^1\text{H}$ RMN del compuesto 1 (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	56
<b>Figura 7.2</b> Espectro de $^{13}\text{C}$ RMN del compuesto 1 (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	56
<b>Figura 7.3</b> Espectro de $^{13}\text{C}$ RMN del compuesto 1- $d_4$ (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	57
<b>Figura 7.4</b> Espectro de $^1\text{H}$ RMN del compuesto 2 (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	58
<b>Figura 7.5</b> Espectro de $^{13}\text{C}$ RMN del compuesto 2 (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	58

<b>Figura 7.6</b> Espectro de $^1\text{H}$ RMN del compuesto 3 (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	59
<b>Figura 7.7</b> Espectro de $^{13}\text{C}$ RMN del compuesto 3 (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	59
<b>Figura 7.8</b> Espectro de $^1\text{H}$ RMN del compuesto 4 (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	60
<b>Figura 7.9</b> Espectro de $^{13}\text{C}$ RMN del compuesto 4 (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	60
<b>Figura 7.10</b> Espectro de $^1\text{H}$ RMN del compuesto 5 (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	61
<b>Figura 7.11</b> Espectro de $^{13}\text{C}$ RMN del compuesto 5 (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	61
<b>Figura 7.12</b> Espectro de $^1\text{H}$ RMN del compuesto 6 (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	62
<b>Figura 7.13</b> Espectro de $^{13}\text{C}$ RMN del compuesto 6 (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	62
<b>Figura 7.14</b> Espectro de $^1\text{H}$ RMN del compuesto 6- $d_4$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	63
<b>Figura 7.15</b> Espectro de $^{13}\text{C}$ RMN del compuesto 6- $d_4$ (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	63
<b>Figura 7.16</b> Espectro de $^1\text{H}$ RMN del compuesto 7 ( $L_1$ ) (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ )	64
<b>Figura 7.17</b> Espectro de $^{13}\text{C}$ RMN del compuesto 7 ( $L_1$ ) (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ )	64
<b>Figura 7.18</b> Espectro de $^1\text{H}$ RMN del compuesto 7- $d_4$ ( $L_1$ - $d_4$ ) (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ )	65
<b>Figura 7.19</b> Espectro de $^{13}\text{C}$ RMN del compuesto 7- $d_4$ ( $L_1$ - $d_4$ ) (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ )	65
<b>Figura 7.20</b> Espectro de $^1\text{H}$ RMN del compuesto 8 (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	66
<b>Figura 7.21</b> Espectro de $^{13}\text{C}$ RMN del compuesto 8 (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	66
<b>Figura 7.22</b> Espectro de $^1\text{H}$ RMN del compuesto 9 ( $L_2$ ) (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ )	67
<b>Figura 7.23</b> Espectro de $^{13}\text{C}$ 21RMN del compuesto 9 ( $L_2$ ) (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ )	67
<b>Figura 7.24</b> Espectro COSY del compuesto 9 ( $L_2$ ) (700 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ )	68
<b>Figura 7.25</b> Espectro HSQC del compuesto 9 ( $L_2$ ) (175 y 700 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ )	69
<b>Figura 7.26</b> Espectro HMBC del compuesto 9 ( $L_2$ ) (175 y 700 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ )	70
<b>Figura 7.27</b> Espectro ROESY para el compuesto 9 ( $L_2$ ) (175 y 700 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ )	71
<b>Figura 7.28</b> DSC y TGA del compuesto 7	72
<b>Figura 7.29</b> DSC y TGA del compuesto 7- $d_4$	73
<b>Figura 7.30</b> DSC y TGA del compuesto 8	74
<b>Figura 7.31</b> DSC y TGA del compuesto 9	75

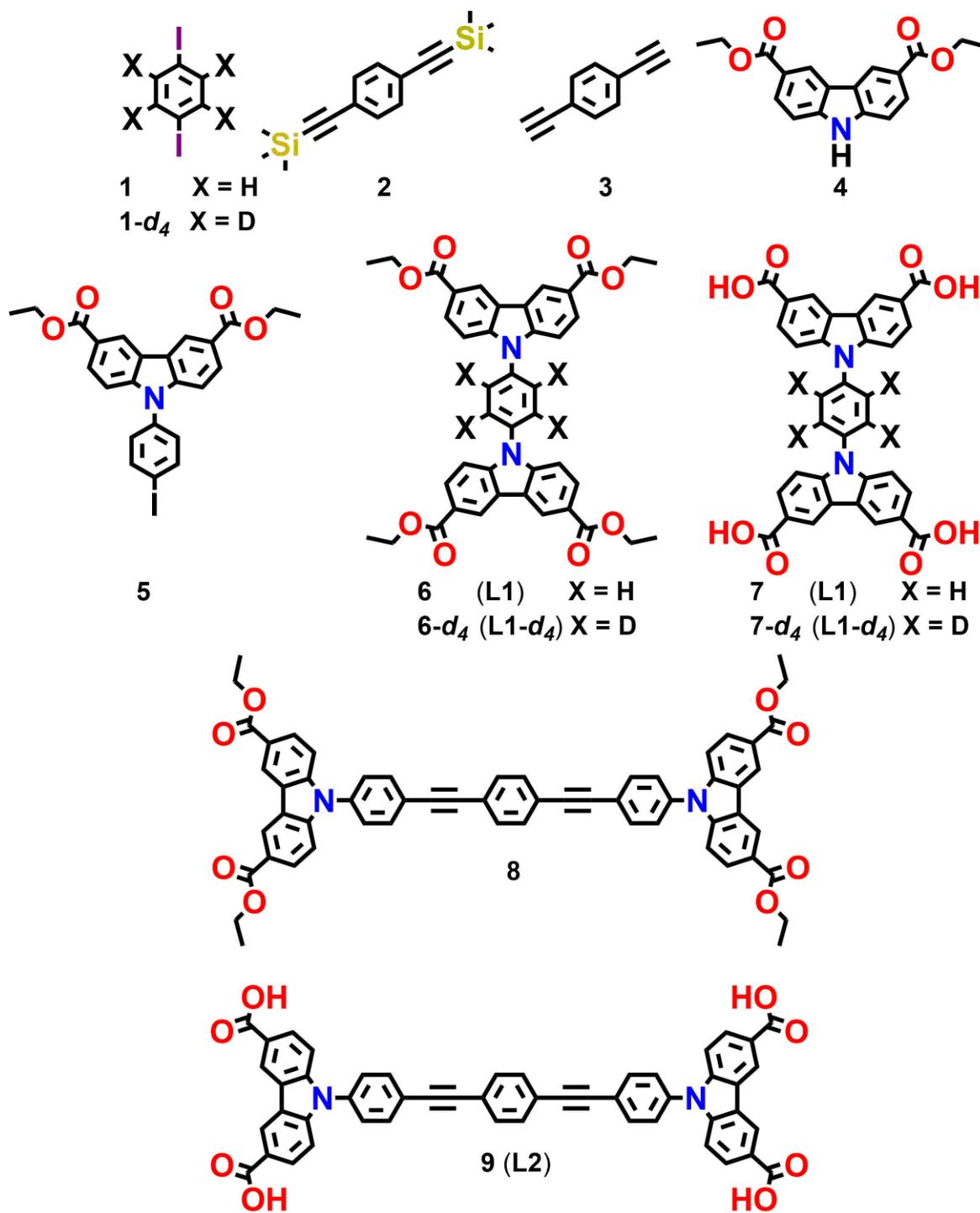
## Índice de esquemas

<b>Esquema 4.1</b> Ligantes objetivo L1, L1- $d_4$ y L2	17
<b>Esquema 4.2</b> Síntesis de 3,6-dicarbazoato de dietilo con intermediarios no aislados	20
<b>Esquema 4.3</b> Métodos empleados en la reacción de Ullman	23
<b>Esquema 4.4</b> Síntesis de 5, 6 y 6- $d_4$ a través de un acoplamiento tipo Ullman	23
<b>Esquema 4.5</b> Síntesis de 7 y 7- $d_4$ a través de una hidrólisis básica	26
<b>Esquema 4.6</b> Síntesis del compuesto 8 a través de la misma metodología que la usada para la obtención de la molécula 2.	27
<b>Esquema 4.7</b> Síntesis del compuesto 8, mediante una metodología libre de Cobre	28

## Abreviaciones y acrónimos

CCF	Cromatografía en Capa Fina
DART	Direct Analysis in Real Time
DRXP	Difracción de Rayos X de Polvos
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
DUT	Technische Universität Dresden
EMAR	Espectrometría de Masas de Alta Resolución
eq	equivalentes
FAB	Fast Atom Bombardment
h	horas
Hz	Hertz
IRMOF	Isorecticular Metal-Organic Framework
$k_r$	Constante rotacional
$m/z$	Relación entre la masa y la carga del ion
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization - Time of Flight
MOF	Metal-Organic Framework
pp	precipitado
ppm	Parte por millón
R <sub>f</sub>	Relación de Frentes
SBU	Secondary Building Unit
SS	Síntesis Solvotérmica
ssNMR	Solid State Nuclear Magnetic Resonance
TGA	Análisis Termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano

## Moléculas sintetizadas



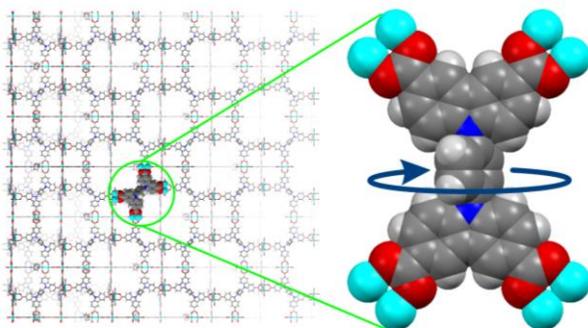
## Resumen

Los rotores moleculares en el estado sólido son materiales cristalinos que presentan fragmentos con reorientaciones angulares de altas frecuencias. En el presente trabajo se sintetizaron moléculas tetracarboxiladas basados en carbazol que forman rotores moleculares para incluirlas como ligantes orgánicos en la formación de estructuras metal orgánicas tridimensionales mejor conocidas como MOFs (Metal-Organic Frameworks, por sus siglas en inglés), los cuales presentan una gran porosidad y se considera que favorecen el movimiento intramolecular.

Las moléculas objetivo de este trabajo se sintetizaron mediante una serie de reacciones orgánicas y acoplamiento catalizados por metales de transición (Ullman y Sonogashira) con lo que se obtuvieron los ligantes **L1**, **L1-*d*<sub>4</sub>** y **L2**

Los ligantes **L1** y **L1-*d*<sub>4</sub>** se emplearon exitosamente en la formación de estructuras metal orgánicas con lo que se obtuvieron estructuras con el arreglo cristalino del MOF DUT-48 reportado en la literatura. Hasta la redacción de esta tesis no se ha logrado obtener una estructura metal orgánica con el ligante **L2**.

El MOF DUT-48-*d*<sub>4</sub> se sometió a estudios de Resonancia Magnética Nuclear de deuterio en el estado sólido y se encontró que el fenileno central presenta una alta dinámica rotacional a temperatura ambiente la cual se ve afectada por la temperatura. Con esos resultados, se construyó un modelo plausible para explicar la dinámica rotacional de este fragmento, el cual consiste en saltos de 180° en un régimen de movimiento rápido.



# 1 Antecedentes

En esta tesis convergen dos áreas de la química que han tenido avances muy significativos en la ciencia de materiales. Para comenzar, se abarcarán los rotores moleculares en el estado sólido los cuales se estudian bajo el marco de las *máquinas moleculares artificiales*. Terminada la descripción de este campo, se da pie a la presentación de las estructuras metal orgánicas (MOFs, por sus siglas en inglés). Establecidos estos principios, posteriormente establecerá la hipótesis de este trabajo, así como los resultados más sobresalientes.

## 1.1 Máquinas moleculares artificiales

Una máquina en el mundo macroscópico se caracteriza por tener una parte que experimenta cambios en la posición de al menos uno de sus componentes. La máquina puede ser descrita por: (i) la función que realiza (ii) el tipo de energía que se le suministra para que está realice un trabajo, (iii) el tipo de movimientos que lleva a cabo, (iv) la manera en que su función puede ser controlada o monitoreada, (v) la escala de tiempo en que la máquina realiza su función y (vi) la posibilidad de que la función que realiza sea de forma cíclica, entre otras.

Estos conceptos pueden ser trasladados al nivel molecular para desarrollar máquinas moleculares artificiales, las cuales pueden ser definidas como un ensamblado de moléculas discretas diseñadas para desarrollar movimientos mecánicos como consecuencia de un estímulo externo.<sup>1</sup>

El físico Richard Phillips Feynman ha inspirado a generaciones en el desarrollo de las máquinas moleculares artificiales. En su conferencia "*There's plenty of room at the bottom*" mencionó como la miniaturización de las máquinas puede traer avances

---

<sup>1</sup> V. Balzani, A. Credi, *Chem. Rec.* **2001**, *1*, 422–435.

tecnológicos como el almacenamiento de información, hasta el grado de organizar los átomos de una forma precisa para construir fabricas nanométricas.<sup>2</sup>

Con el avance de la química sintética fue posible construir elegantes sistemas moleculares que presentaban largos movimientos mecánicos como consecuencia de estímulos externos. Ejemplo de ello es el trabajo de Jean-Pierre Sauvage quien junto a su equipo lograron sintetizar macrociclos entrecruzados en forma de cadena, a los que llamaron *catenanos* (Figura 1.1). Con ellos después logró controlar la posición relativa de un macrociclo con respecto al otro.<sup>3</sup> Otros trabajos notables son los realizados por Fraser Stoddart en la síntesis de *rotaxanos*, los cuales consisten en un macrociclo que rodea a un eje molecular, el cual tiene grupos voluminosos en los extremos para evitar la disociación de las dos moléculas. En estos sistemas se logró controlar la posición del macrociclo respecto al eje (Figura 1.1).<sup>4</sup> Por su parte Ben Feringa y colaboradores reportaron *motores moleculares*, los cuales consisten en moléculas con una rotación unidireccional controlada, producto de la isomerización de dobles enlaces. Un ejemplo muy notable de ello fue la síntesis de una molécula que asemeja un carro, el cual fue depositado sobre una superficie de oro, el cual pudo ser controlado mediante estímulos eléctricos (Figura 1.1).<sup>5</sup>

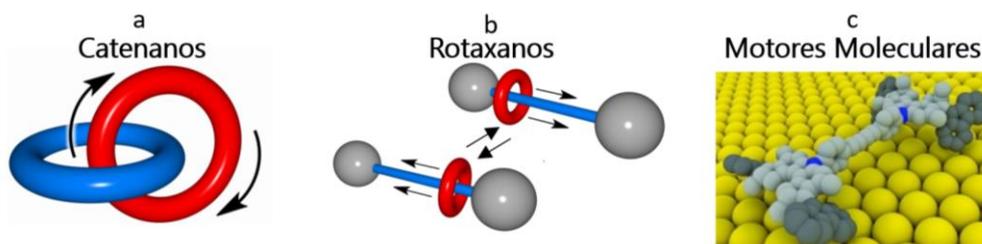


Figura 1.1 Representación esquemática de ejemplos notables de máquinas moleculares a) Catenanos, b) Rotaxanos y c) Motores Moleculares

2. R. Feynman, *Eng. Sci.* **1960**, 23, 5, 22-36.

3. C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, J. P. Kintzinger, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5095-5098.

4. Anelli, P. L.; Spencer, N.; Fraser Stoddart, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 13, 5131-5133.

5. T. Kudernac, N. Ruangsupapichat, M. Parschau, B. Maclá, N. Katsonis, S. R. Harutyunyan, K. H. Ernst, B. L. Feringa, *Nature*, **2011**, 479, 208-211.

Por el “*Diseño y síntesis de máquinas moleculares*” estos tres científicos: Sauvage, Stoddart y Feringa, fueron reconocidos con el premio Nobel de Química del 2016.

### 1.1.1 Rotores moleculares

Un tipo particular de máquinas moleculares son los *rotadores moleculares*, término utilizado para referirse a sistemas donde una *molécula o parte de una molécula rota con respecto a otra*.<sup>6</sup> La convención aceptada emplea el término **estator** para el fragmento que presenta el mayor momento de inercia el cual está unido a través de un **eje** al fragmento con el menor momento de inercia **rotador** (Figura 1.2).

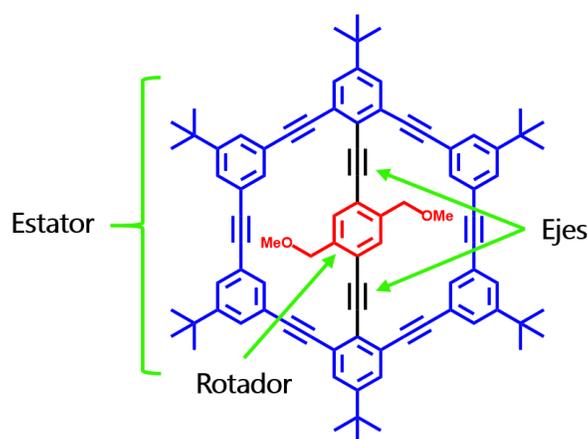


Figura 1.2 Esquema representativo de un rotor molecular en disolución, *estator* en azul, en negro *ejes* y *rotador* en rojo.<sup>7</sup>

### 1.1.2 Rotores moleculares cristalinos

El desarrollo de máquinas moleculares artificiales puede acelerarse mediante el conocimiento de la estructura de sistemas con gran complejidad. Debido a esto, se propone al estado sólido cristalino como una plataforma para determinar: (i) la estructura molecular empleando la ingeniería de cristales y (ii) la relación entre la fase agregada, la dinámica interna.<sup>8</sup>

<sup>6</sup> G. S. Kottas, L. I. Clarke, D. Horinek, J. Michl, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1281–1376.

<sup>7</sup> T. C. Bedard, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10662–10671.

<sup>8</sup> T. A. V. Khuong, J. E. Nunez, C. E. Godinez, M. A. Garcia-Garibay, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 413–422.

Uno de los aspectos importantes para el desarrollo de rotores moleculares en el estado sólido es generar volumen libre alrededor del rotador, lo cual incrementa la probabilidad de que este componente desarrolle una dinámica rápida dentro de la fase densa organizada. En cristales orgánicos el volumen libre puede ser logrado con un incremento del tamaño del estator.<sup>9</sup> Un ejemplo de esto es el trabajo descrito por Zachary J. O'Brien y colaboradores en el que al aumentar el tamaño de estatores basados en trifenilmetano (fragmento en azul, Figura 1.3) lograron obtener un mayor volumen libre alrededor del fenileno central y en consecuencia la frecuencia rotacional de los mismos se vio incrementada en cinco ordenes de magnitud a temperatura ambiente.<sup>10</sup>

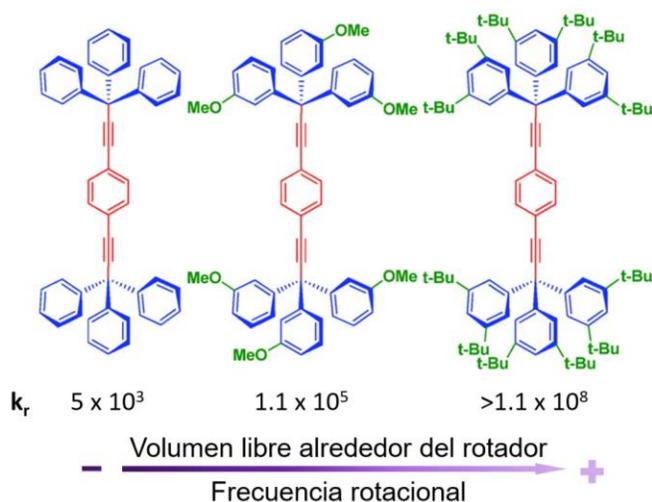


Figura 1.3 Relación entre el volumen libre alrededor del rotador y la frecuencia rotacional del mismo

### 1.1.3 Rotores moleculares basado en carbazol

En nuestro grupo de investigación se han desarrollado compuestos cristalinos en el estado sólido, utilizando carbazol como estator. En 2016 se reportó un cristal orgánico de 1,4-biscarbazoilfenileno (Figura 1.4 a) del cual se estudió su dinámica en el estado sólido y se observó que no presentaba rotación, esto debido a que el

<sup>9</sup> M. A. Garcia-Garibay, C. E. Godinez, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 3124–3128.

<sup>10</sup> Z. J. O'Brien, A. Natarajan, S. Khan, M. A. Garcia-Garibay, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 2654–2659.

fenileno presenta interacciones  $\text{CH}\cdots\pi$  con moléculas vecinas en el empaquetamiento cristalino.<sup>11</sup>

Para evitar estas interacciones que restringen el movimiento se consideró emplear el mismo esqueleto hidrocarbonado, pero con átomos de bromo en la periferia para cambiar el arreglo cristalino y obtener un ambiente diferente para el fenileno central. Para ello se sintetizó el compuesto 1,4-bis(3,6-dibromocarbazoil)benceno (Figura 1.4 b). Los estudios de dinámica rotacional en el estado sólido permitieron determinar que el fenileno central presentaba saltos de  $180^\circ$  en un régimen de movimiento ultrarrápido resultado del empaquetamiento cristalino favorable.<sup>12</sup>

Una estrategia distinta fue el desarrollo de un rotor molecular hecho de un cocrystal de carbazol con DABCO. Esta forma de enlazar los componentes facilitó el movimiento rotacional debido al empaquetamiento cristalino y a los ejes de tipo supramolecular (Figura 1.4, c). De manera inesperada, este último rotor presentó una propiedad peculiar llamada efecto termosaltante, el cual consiste en un salto repentino del cristal debido a la tensión acumulada en la estructura cristalina con cambio de arreglo cristalino.<sup>13</sup>

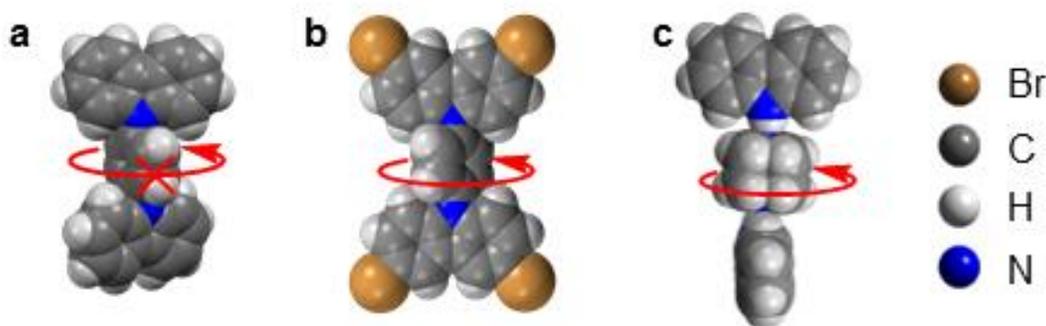


Figura 1.4 Algunos rotores basados en carbazol reportados por nuestro grupo de investigación a) 1,4-bis(carbazoil)benceno b) 1,4-bis(3,6-dibromocarbazoil)benceno c) Cocrystal Carbazol-DABCO

<sup>11</sup> A. Aguilar-Granda, S. Pérez-Estrada, A. E. Roa, J. Rodríguez-Hernández, S. Hernández-Ortega, M. Rodríguez, B. Rodríguez-Molina, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 3435–3442.

<sup>12</sup> A. Colin-Molina, S. Pérez-Estrada, A. E. Roa, A. Villagrana-García, S. Hernández-Ortega, M. Rodríguez, S. E. Brown, B. Rodríguez-Molina, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12833–12836.

<sup>13</sup> A. Colin-Molina, D. P. Karothu, M. J. Jellen, R. A. Toscano, M. A. García-Garibay, P. Naumov, B. Rodríguez-Molina, *Matter* **2019**, *1*, 4, 1033-1046.

Una alternativa empleada para facilitar movimiento rotacional en el estado sólido fue sintetizar rotores elongados, utilizando el fragmento 1,4-dietinilfenileno unido a *N*-fenilcarbazol (Figura 1.5). En este compuesto se estudió la dinámica de los tres fragmentos de fenilenos de la molécula y se encontró que los fenilenos laterales permanecen estáticos, mientras que el fenileno central se mueve en un régimen intermedio. Además de estudiar la dinámica rotacional se encontró que la emisión de esta molécula se ve mejorada al ser cristalizada.<sup>11</sup> También se encontró que este compuesto podía adsorber CO<sub>2</sub>, acetona y yodo, una propiedad sorprendente pues el sólido resultante no presenta una porosidad permanente.<sup>14</sup>

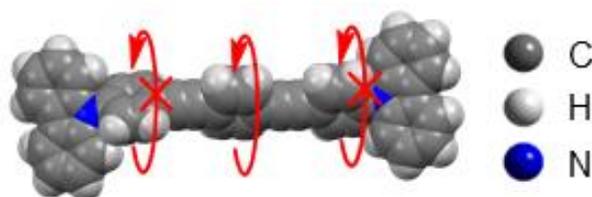


Figura 1.5 Rotor con estatores de carbazol y un fragmento central de 1,4-dietinilbenceno.

Los rotores moleculares basados en carbazol partieron de la molécula de 1,4-bis(carbazoil)benceno la cual no presentaba rotación y después de realizar cambios estructurales se logró propiciar el movimiento molecular. Esto vino acompañado de interesantes descubrimientos relacionados con propiedades como movimientos macroscópicos, fluorescencia y absorción de gases.

## 1.2 Estructuras Metal Orgánicas

Las estructuras metal orgánicas o mejor conocidas como Metal-Organic Frameworks (MOFs, por sus siglas en inglés), son estructuras tridimensionales (3D) cristalinas las cuales son sintetizadas utilizando ligantes orgánicos coordinados a iones o cúmulos metálicos (Figura 1.6).<sup>15</sup>

<sup>14</sup> A. Aguilar-Granda, S. Pérez-Estrada, E. Sánchez-González, J. R. Álvarez, J. Rodríguez-Hernández, M. Rodríguez, A. E. Roa, S. Hernández-Ortega, I. A. Ibarra, B. Rodríguez-Molina, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7549–7557.

<sup>15</sup> H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 6149, 12304444.

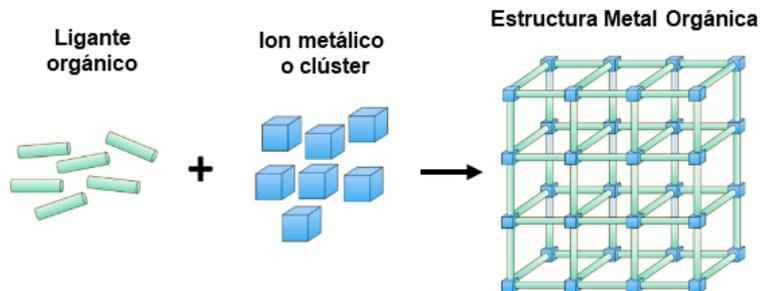


Figura 1.6 Esquema representativa de la formación de un MOF.

Para la formación de MOFs generalmente se utilizan ligantes que durante la síntesis forman aniones orgánicos. El uso de este tipo de ligantes tiene dos ventajas principales: i) La fuerza de enlace de los ligantes coordinados es mayor que aquella obtenida con ligantes neutros, lo cual resulta en una mayor estabilidad térmica, química y mecánica, ii) además de que no se requieren contraiones al interior de la estructura porosa para lograr el balance de carga del cúmulo. Ligantes con estas características son los que contienen grupos sulfato, azol o ácido carboxílico; estos últimos son los más empleados debido a su accesibilidad sintética. De acuerdo con el número de enlaces de coordinación que puede formar el ligante se refiere a ellos como mono-, di-, tri- o n-tópicos.

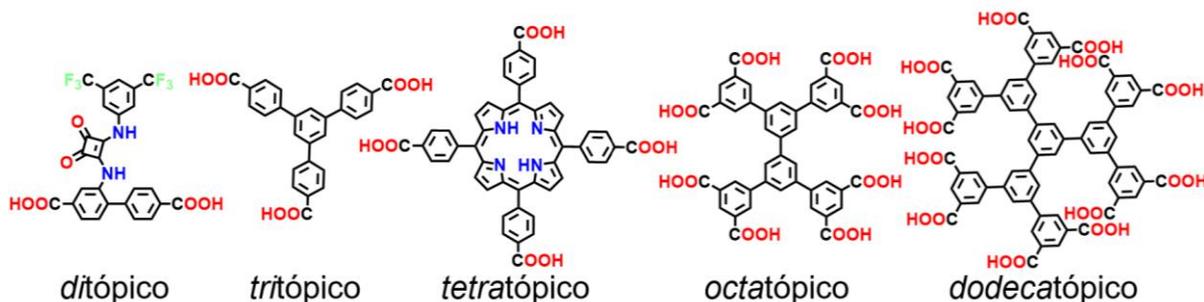


Figura 1.7 Ejemplos de ligantes utilizados en la formación de MOFs con diferente topicidad, geometría y funcionalidad

Una estrategia para controlar la direccionalidad y la propagación de la red dentro de los MOFs es el empleo racional de las Unidades de Construcción Secundarias (SBUs, por sus siglas en inglés). La SBU se refiere al complejo polinuclear formado por cationes metálicos, el fragmento orgánico coordinante y en ciertos casos algunos átomos inorgánicos necesarios para la formación de un cúmulo neutro

(Figura 1.8). A diferencia de otros compuestos de coordinación, la SBU es rígida y direccional, además de que se pueden producir diferentes geometrías y tipos de conectividad (3-c, 4-c, 6-c, etc.), lo cual permite utilizarla como un bloque de construcción con el que se pueden diseñar y predecir las estructuras resultantes.

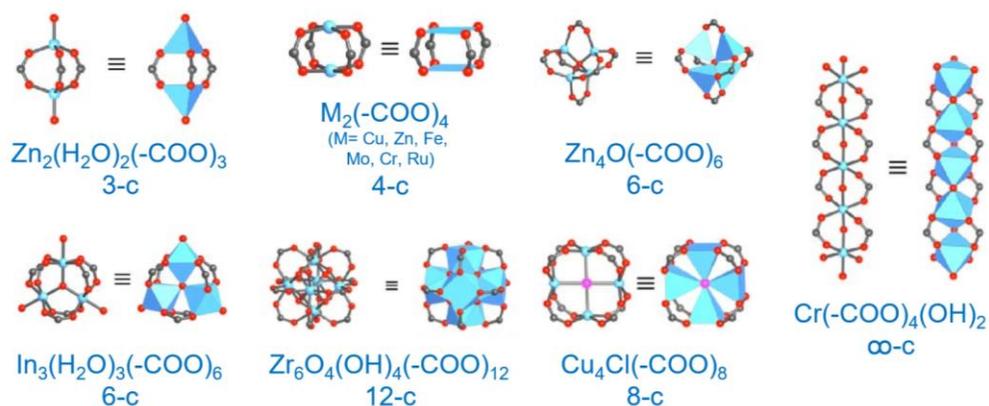


Figura 1.8 Ejemplos de SBUs utilizadas en la construcción de MOFs con diferentes metales, geometría y conectividad

Haciendo un uso sistemático de las geometrías de los ligantes y SBUs se puede llegar a una enorme cantidad de estructuras que se pueden propagar en 0, 1, 2 o 3 dimensiones. Como se ejemplifica en la Figura 1.9, donde se utiliza la misma SBU conocida como paleta de remos (paddlewheel), la unión con diferentes ligantes de diferente geometría permite producir estructuras de diferente dimensionalidad como Poliedros Metal Orgánicos (MOPs por sus siglas en inglés) 0D,<sup>16</sup> cadenas unidimensionales 1D,<sup>17</sup> capas metal orgánicas, 2D,<sup>18</sup> o estructuras metal orgánicas (MOFs) 3D.<sup>19</sup>

Una de las principales ventajas de las estructuras metal orgánicas es la porosidad permanente lo cual se traduce como volumen libre. Se puede tener acceso a tal

<sup>16</sup> M. Eddaoudi, J. Kim, J. B. Wachter, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 18, 4368-4369

<sup>17</sup> H. Furukawa, J. Kim, N. W. Ockwig, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 35, 11650-11661

<sup>18</sup> M. Eddaoudi, J. Kim, D. Vodak, A. Sudik, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2002**, 99, 8, 4900-4904

<sup>19</sup> M. Eddaoudi, J. Kim, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3, 376-377

volumen mediante una activación térmica y al vacío, lo cual resulta en la remoción de los huéspedes que se encuentran al interior de la estructura.

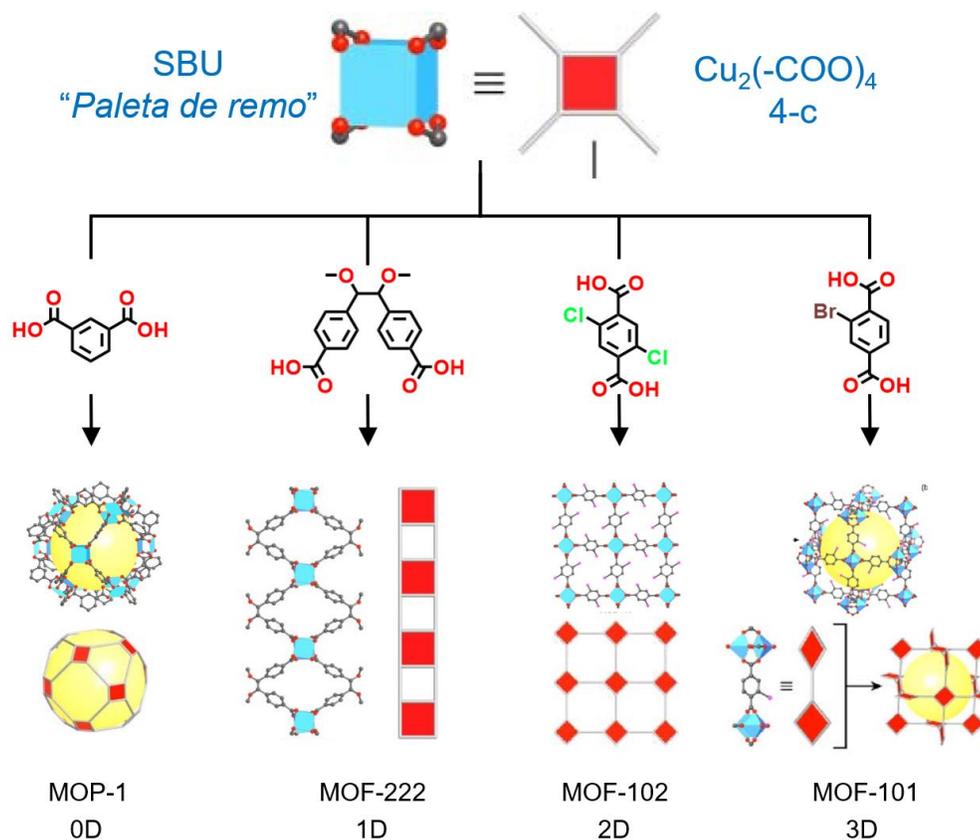


Figura 1.9 Estructuras metal orgánicas en 0, 1, 2 y 3 dimensiones utilizando la misma SBU.

Los enlaces fuertes que forma la SBU le otorga estabilidad a la estructura resultante, lo cual permite realizar modificaciones o reacciones químicas al interior de la estructura mientras se preserva la porosidad y la cristalinidad. Esto implica que se pueden llevar a cabo modificaciones postsintéticas, permitiendo la inclusión de funcionalidades específicas después de formar la estructura.<sup>20</sup>

Debido al alto nivel de control, tanto en el ligante orgánico, como en la unidad inorgánica el nivel de funcionalización de las estructuras resultantes, ha sido explorado prodigiosamente.<sup>15</sup> Su uso principal ha sido en el área de los gases,

<sup>20</sup> O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki, C. S. Diercks, *Introduction to Reticular Chemistry*, 2019.

almacenamiento y separación,<sup>21,22</sup> así como captura de CO<sub>2</sub> y su reducción *in situ*;<sup>23,24</sup> también se han empleado en el área de catálisis, en los que se ha empleado tanto la unidad orgánica, así como la inorgánica dentro de la estructura.<sup>25</sup> También se ha explorado su uso como plataformas para la incorporación de máquinas moleculares.<sup>26</sup>

### 1.3 Rotores moleculares en estructuras metal orgánicas

Como se observó con rotores moleculares basados en moléculas orgánicas discretas, la presencia de dinámica rotacional es dependiente de diferentes factores (volumen libre, tamaño y geometría del estator), los cuales contribuyen a la barrera rotacional. Por lo tanto, se espera que el impedimento estérico de un rotor dentro de un MOF sea mínimo y la rotación sólo sea dictada por las barreras electrónicas.

Esto fue demostrado al estudiar la dinámica rotacional uno de los primeros MOFs, el MOF-5.<sup>27</sup> Este MOF fue obtenido a partir de ácido tereftálico (un ligante ditópico), y nitrato de zinc (Figura 1.10 a). El resultado es una red tridimensional que debido a la orientación del tereftalato puede formar dos cavidades (Figura 1.10 b). Al estudiar su dinámica rotacional se encontró que los fenilenos no se mueven o se encuentran dentro de un régimen de movimiento lento (menor a 10<sup>4</sup> Hz). Al aumentar la temperatura se observa que a 363 K hay un cambio en la dinámica rotacional, hasta alcanzar un movimiento rotacional con una frecuencia de 1.2 x 10<sup>7</sup> Hz a 435 K (Figura 1.10 c).<sup>28</sup>

---

<sup>21</sup> Shengqian Ma, Hong-Cai Zhou *Chem. Commun.* **2010**, 46, 44-53

<sup>22</sup> Duong, Thien D., Sergey A. Sapchenko, Ivan Da Silva, Harry G.W. Godfrey, Yongqiang Cheng, Luke L. Daemen, Pascal Manuel, Anibal J. Ramirez-Cuesta, Sihai Yang, and Martin Schröder. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16006–16009.

<sup>23</sup> Y. S. Bae, R. Q. Snurr, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 49, 11586-11596

<sup>24</sup> R. Hinogami, S. Yotsuhashi, M. Deguchi, Y. Zenitani, H. Hashiba, Y. Yamada, *ECS Electrochem. Lett.* **2012**, *1*, 4, H17-H19

<sup>25</sup> Liu, Jiewei, Lianfen Chen, Hao Cui, Jianyong Zhang, Li Zhang, and Cheng Yong Su, *Chemical Society Reviews*, **2014**, *43*, 6011-6061.

<sup>26</sup> P. Martinez-Bulit, A. J. Stirk, S. J. Loeb, *Trends Chem.* **2019**, *1*, 588–600.

<sup>27</sup> H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276-279.

<sup>28</sup> S. L. Gould, D. Tranchemontagne, O. M. Yaghi, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3246–3247.

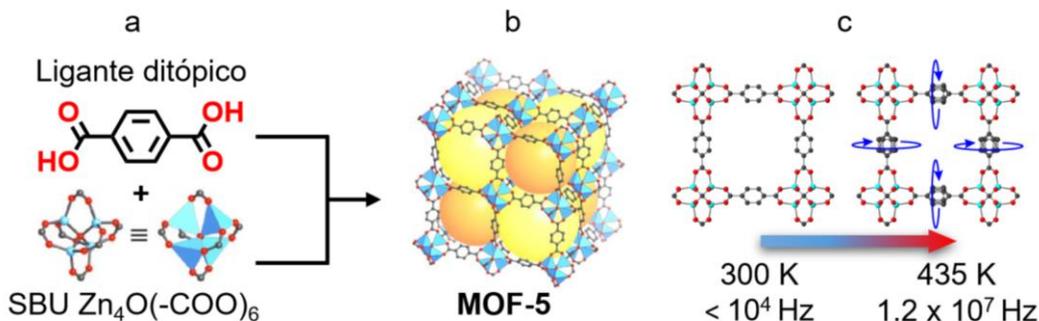


Figura 1.10 a) Unidades para la construcción del MOF-5, ligante ditópico y SBU octaédrica b) MOF-5 con la representación de dos poros c) Sección del MOF-5: A 300 K no se presenta rotación mientras que a 435 K alcanza una frecuencia rotacional rápida.

Es importante señalar que los fragmentos teraftalato en el MOF-5 sólo presentaron dinámica rotacional a altas temperaturas. Esto es debido a las barreras electrónicas altas que se originan por la conjugación del anillo aromático con los grupos carboxilato.<sup>29</sup> Adicionalmente, se ha reportado que el tamaño de poro efectivo dentro de los MOFs que utilizan anillos aromáticos como rotores, se ve afectado por la rotación de estos.<sup>30</sup> Se ha postulado que la regulación del tamaño de poro puede estar asociado con la separación selectiva de gases.<sup>31,32</sup>

Una de las estrategias conocidas para reducir la barrera rotacional en rotores moleculares es utilizar fragmentos de *p*-dietinilbenceno (Figura 1.11 a),<sup>10,33</sup> debido a que la barrera rotacional del enlace alquino-arilo es mínima.<sup>34</sup>

<sup>29</sup> C. S. Vogelsberg, F. J. Uribe-Romo, A. S. Lipton, S. Yang, K. N. Hou, S. Brown, M. A. Garcia-Garibay, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2017**, *114*, 13613–13618.

<sup>30</sup> D. I. Kolokolov, A. G. Stepanov, V. Guillermin, C. Serre, B. Frick, H. Jobic, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 22, 12131–12136.

<sup>31</sup> C. Serre, D. I. Kolokolov, H. Jobic, A. G. Stepanov, V. Guillermin, G. Férey, T. Devic, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49*, 4791–4794.

<sup>32</sup> L. Yang, X. Cui, Y. Zhang, Q. Wang, Z. Zhang, X. Suo, H. Xing, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 3, 3138–3144.

<sup>33</sup> a) C. E. Godinez, G. Zepeda, C. J. Mortko, H. Dang, M. A. Garcia-Garibay, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1652–1662. b) S. Bracco, T. Miyano, M. Negroni, I. Bassanetti, L. Marchio, P. Sozzani, N. Tothai, A. Comotti, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7776–7779. c) B. Rodríguez-Molina, A. Pozos, R. Cruz, M. Romero, B. Flores, N. Farfán, R. Santillan, M. A. Garcia-Garibay, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 2993–3000. d) M. C. Mayorquín-Torres, A. Colín-Molina, S. Pérez-Estrada, A. Galano, B. Rodríguez-Molina, M. A. Iglesias-Arteaga, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 3768–3779.

<sup>34</sup> S. Saebø, J. Almlöf, J. E. Boggs, J. G. Stark, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1989**, *200*, 361–373.

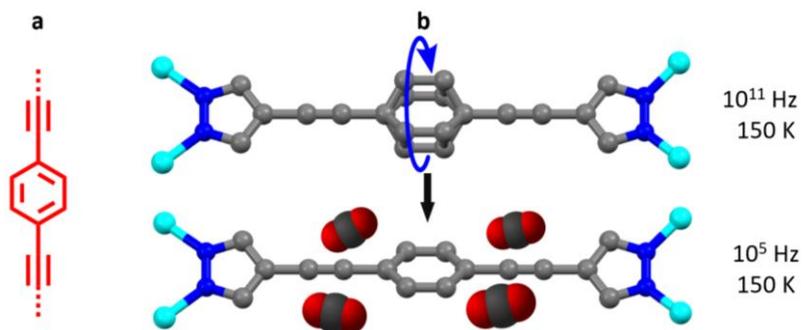


Figura 1.11 a) Fragmento de *p*-dietinilbenceno comúnmente utilizado como rotador b) MOF Zn-PBEB su frecuencia rotacional es disminuida 6 órdenes de magnitud al albergar CO<sub>2</sub> en su interior.

Este fragmento ha sido utilizado por Piero Sozzani y colaboradores en un MOF basado en *p*-dietinilbenceno unido a grupos pirazoles, en el cual dicho ligante se coordinó a iones Zn para obtener el MOF Zn-BPEB.<sup>35</sup> El estudio de la dinámica intramolecular del fragmento central se llevó a cabo por RMN del estado sólido y mostró que incluso a 150 K hay un movimiento rotacional con una frecuencia de 10<sup>11</sup> Hz. De manera interesante, al cargar el MOF con CO<sub>2</sub> a la misma temperatura se redujo su frecuencia rotacional en seis ordenes de magnitud (Figura 1.11 b).<sup>36</sup>

Un ejemplo de la inclusión de rotores más complejos dentro de estructuras metal orgánicas es el reportado por Xian Jiang y colaboradores, quienes sintetizaron el MOF UCLA-R3. Este MOF contiene tres elementos, un ligante ditópico basado en tripticeno, una SBU “paleta de remos” con Zn(II) y un ligante ditópico neutro, el cual contiene un rotador de tripticeno (Figura 1.12 a). El resultado de estos tres elementos consiste en capas (análogas al MOF-102, Figura 1.9) unidas axialmente a través de ligantes neutros (Figura 1.12 b).<sup>37</sup>

<sup>35</sup> S. Galli, A. Maspero, C. Giacobbe, G. Palmisano, L. Nardo, A. Comotti, I. Bassanetti, P. Sozzani, N. Masciocchi, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 12208-12221.

<sup>36</sup> S. Bracco, F. Castiglioni, A. Comotti, S. Galli, M. Negroni, A. Maspero, P. Sozzani, *Chem. - A Eur. J.* **2017**, 23, 11210–11215.

<sup>37</sup> X. Jiang, H. B. Duan, S. I. Khan, M. A. Garcia-Garibay, *ACS Cent. Sci.* **2016**, 2, 608–613.

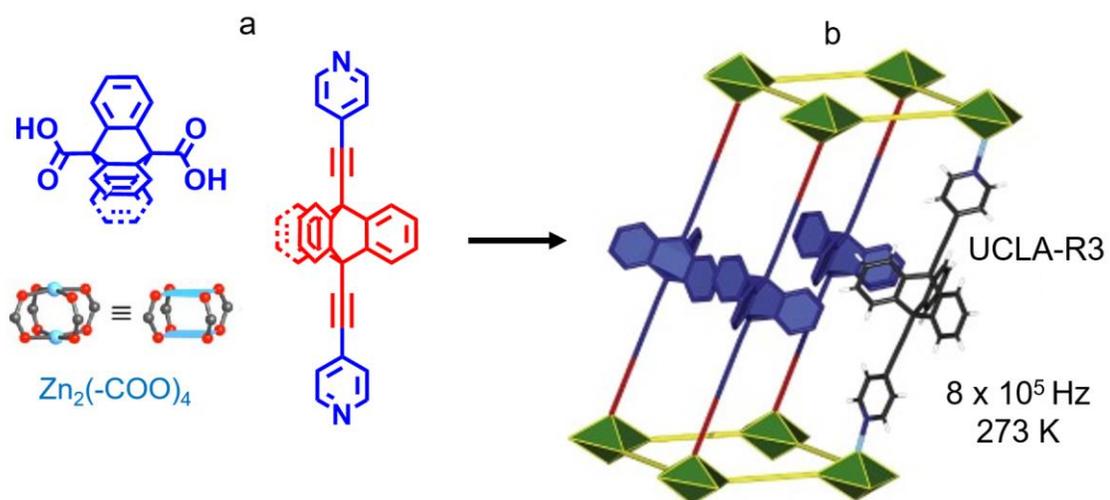


Figura 1.12 a) Fragmentos utilizados en la construcción del MOF UCLA-R3.  
b) Representación tridimensional del MOF UCLA-R3

Al intentar activar este MOF para estudiar su dinámica rotacional, la estructura colapsa. Debido a esto se estudió su dinámica del fragmento de tripticilo con moléculas de DMF en su interior. El tripticilo no presenta interacciones supramoleculares con ligantes vecinos, sino solo con moléculas de disolvente. Se encontró que dicho fragmento tiene una frecuencia rotacional de  $8 \times 10^5$  Hz a temperatura ambiente.

Como se ha descrito, la inclusión de rotores moleculares dentro de estructuras metal orgánicas facilita la presencia de movimiento en fase condensada organizada. Esto permite visualizar una vasta área para el desarrollo de rotores moleculares más sofisticados, los cuales pueden constar de diferentes componentes para estudiar la relación entre el movimiento y las propiedades de estos materiales.

#### 1.4 Estudio de la dinámica molecular mediante RMN de $^2H$ en el estado sólido

Los movimientos dentro de los sólidos pueden ser vibracionales, rotacionales o traslacionales, los cuales pueden desarrollarse en diferentes escalas de tiempo, que van de los segundos hasta los picosegundos. Una de las herramientas más usadas

es la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en el estado sólido. Gracias a ella se se pueden determinar movimientos en diferentes escalas.<sup>38</sup>

Entre las técnicas más utilizadas para estudiar movimientos rotacionales dentro de solidos se encuentra la RMN de deuterio en el estado sólido. La señal obtenida mediante esta técnica es dependiente de las reorientaciones que experimenta el enlace C-D bajo un campo magnético externo. De esta forma los átomos de deuterio que se encuentran estáticos o en un régimen de movimiento lento,  $<10^4$  Hz, dan como resultado una señal tipo doblete, debido a las transiciones de spin nuclear  $-1 \leftrightarrow 0$  y  $0 \leftrightarrow 1$ , esta señal es denominada *Patrón de Pake* (

Figura 1.13 a).<sup>39</sup>

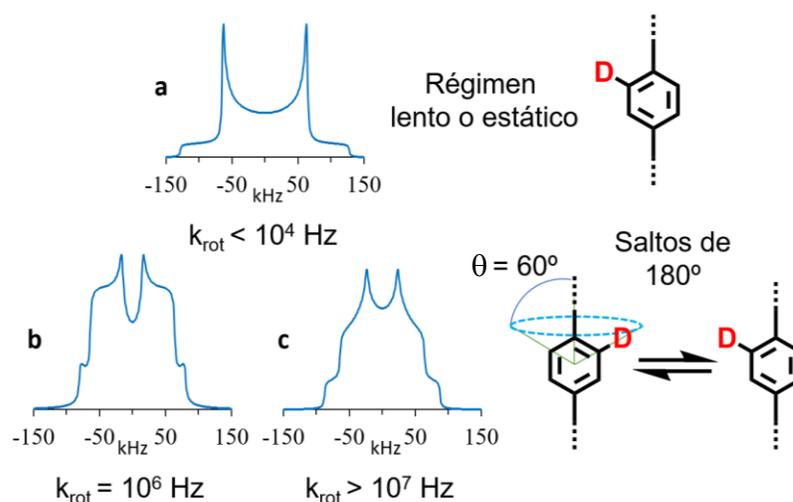


Figura 1.13 Forma de la señal de los espectros de RMN de  $^2\text{H}$  en el estado sólido para diferentes frecuencias rotacionales de un fenilo que experimenta saltos de  $180^\circ$ , con un ángulo de cono,  $\theta$ , de  $60^\circ$ . a) Régimen estático. b) Frecuencia rotacional de  $10^6$  Hz, considerado como régimen intermedio c) Frecuencia rotacional de  $10^7$  Hz, considerado como régimen rápido.

Un movimiento molecular que cambie la orientación del enlace C-D tendrá como consecuencia un cambio en la forma de señal. Dicho cambio en la señal dependerá de la frecuencia con la que se desarrollen tales movimientos, así como el desplazamiento angular que realice ( $180^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $90^\circ$ , etc.), además del ángulo

<sup>38</sup> M. R. Hansen, R. Graf, H. W. Spiess, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 9, 1996-2007

<sup>39</sup> M. J. Duer, *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*, Blackwell Science, **2004**.

formado por el vector C-D con respecto al eje de giro. A manera de ejemplo se pueden observar la forma de señal para un fenilo que experimenta saltos de  $180^\circ$  en un régimen de movimiento de  $10^6$  Hz (Figura 1.13 b) y  $10^7$  Hz (Figura 1.13 c).

## 2 Hipótesis

Es posible lograr la incorporación de rotores moleculares basados en estatores de carbazol dentro de estructuras metal orgánicas; esto mediante la introducción de grupos ácido carboxílico en la periferia de las moléculas. La inclusión de los rotores dentro de estructuras metal orgánicas favorecerá la presencia de dinámica rotacional debido a la porosidad intrínseca de estos materiales.

## 3 Objetivo General

Sintetizar rotores moleculares derivados de carbazol para su incorporación dentro de estructuras metal orgánicas y evaluar de forma preliminar su dinámica intramolecular.

### 3.1 Objetivos particulares

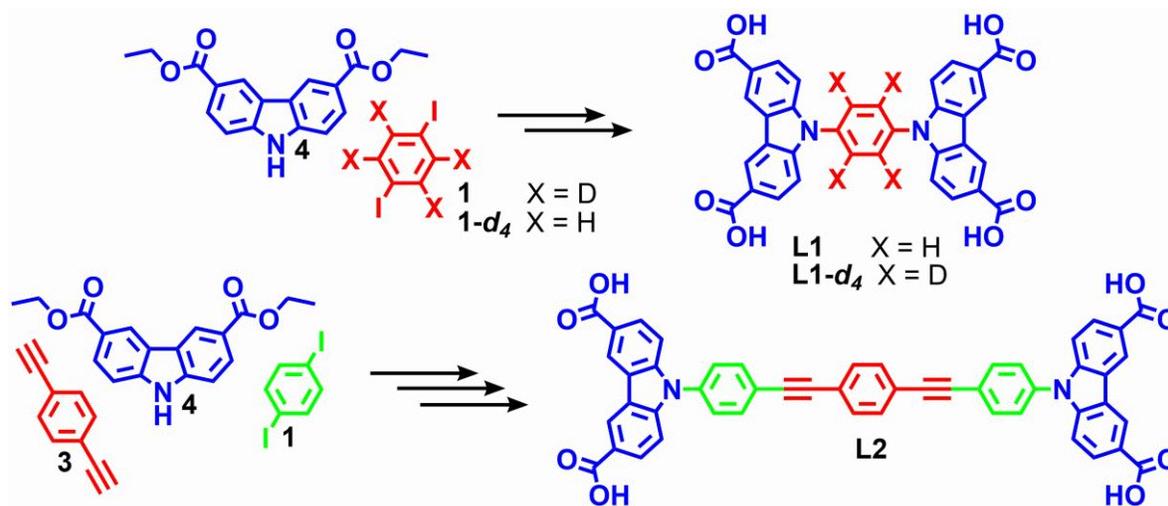
- Sintetizar dos ligantes tetracarboxilados basados en carbazol.
- Caracterizar espectroscópicamente los ligantes sintetizados mediante Resonancia Magnética Nuclear, Espectroscopia Infrarroja y Espectrometría de Masas.
- Evaluar los ligantes sintetizados en su uso para la formación de estructuras metal orgánicas.
- Caracterizar las estructuras resultantes mediante difracción de Rayos X de Polvos y RMN en el estado sólido.

## 4 Análisis y discusión de resultados

Se discutirán los resultados del trabajo de investigación comenzando por la síntesis de los ligantes objetivo (apartado 4.1). Después se abordará su evaluación en la síntesis de estructuras metal orgánicas (apartado 4.2), para finalizar con el estudio de la dinámica rotacional en el estado sólido (apartado 4.3).

### 4.1 Síntesis y caracterización de ligantes y sus intermediarios

Los ligantes objetivo (Esquema 4.1) se sintetizaron mediante una serie de reacciones en disolución, para lo cual fue necesario la síntesis y caracterización de cada uno de los intermediarios como se discute a continuación.



Esquema 4.1 Ligantes objetivo L1, L1-d<sub>4</sub> y L2

#### 4.1.1 Síntesis de los fragmentos rotadores

Como se observa en el Esquema 4.1 los ligantes contienen uno o más anillos aromáticos de fenileno disustituido por lo cual su síntesis se llevó a cabo mediante reacciones de acoplamiento C-C catalizadas por metales de transición (Cu y/o Pd). Para este propósito se sintetizó 1,4-diyodobenceno (**1**) y su análogo deuterado (**1-d<sub>4</sub>**) a través de una yodación oxidativa empleando benceno y benceno-d<sub>6</sub>

respectivamente.<sup>40</sup> Estos compuestos fueron purificados mediante recristalización de etanol, obteniéndose con buenos rendimientos, de 83% y 80% respectivamente (Figura 4.1a).

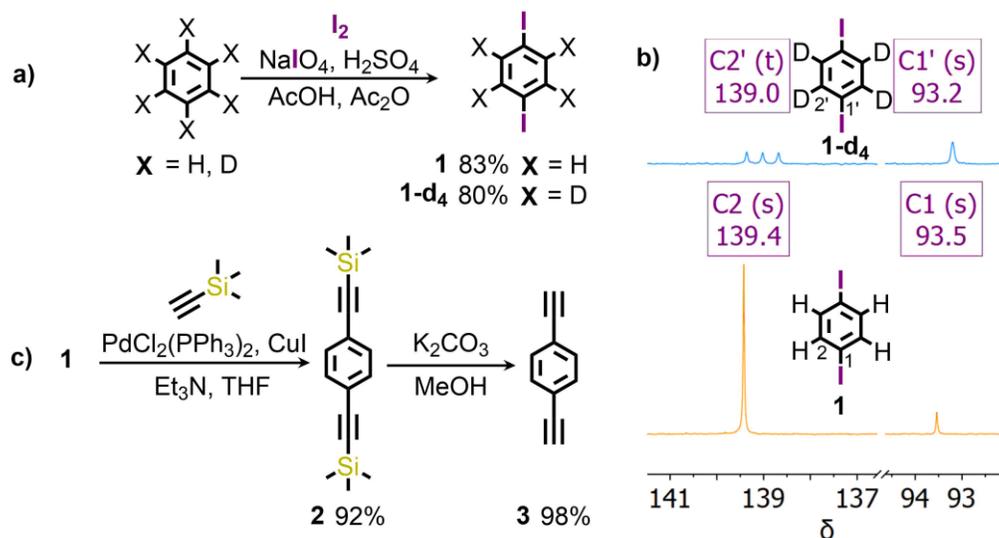


Figura 4.1 a) Síntesis de los compuestos **1** y **1-d<sub>4</sub>**. b) RMN de  $^{13}\text{C}$  para las moléculas **1** y **1-d<sub>4</sub>** con intensidades normalizadas a la señal de C2. c) Ruta de síntesis para el compuesto **3**

El compuesto **1** se caracterizó mediante Espectrometría de Masas de Alta Resolución (EMAR) con la técnica Análisis Directo en Tiempo Real (DART, por sus siglas en inglés) en la cual se observó un pico de 329.8399, valor acorde al calculado de 329.8402 para  $m/z$   $[\text{}^{12}\text{C}_6\text{}^1\text{H}_4\text{}^{127}\text{I}_2]^+$ ; en RMN de  $^1\text{H}$  se observó una sola señal con un desplazamiento de 7.40 ppm consistente con hidrógenos aromáticos, mientras que en RMN de  $^{13}\text{C}$  se observaron dos señales en 93.5 (C1) ppm y 139.4 (C2) ppm, consistentes con el número de señales esperadas (Figura 4.1b).

De igual manera se caracterizó el compuesto **1-d<sub>4</sub>** con EMAR DART y se encontró un pico con  $m/z$   $[\text{}^{12}\text{C}_6\text{}^2\text{H}_4\text{}^{127}\text{I}_2]^+$  de 333.8667 el cual es cuatro unidades mayor que **1** y concuerda con el valor calculado de 333.8653; mientras que en RMN de  $^{13}\text{C}$  se observó una señal en 93.2 (C1') ppm y un triplete en 139.0 (C2') (Figura 4.1b), con una constante de acoplamiento,  $J_{\text{C-D}} = 25.5$  Hz. La diferencia en ppm de C2 y C2' es de 0.4 ppm, además la intensidad de C2' es incluso menor que la de un carbono

<sup>40</sup> P. Luliński, M. Sosnowski, L. Skulski, *Molecules* **2005**, *10*, 516–520

cuaternario. Se ha reportado que el reemplazo de  $^1\text{H}$  por  $^2\text{H}$  produce un desplazamiento químico que puede alcanzar hasta 0.53 ppm para el carbono enlazado directamente, además de reducir la intensidad de la señal.<sup>41</sup> Debido a esto, los carbonos aromáticos unidos a deuterio en moléculas posteriores no se logran observar satisfactoriamente.

Posteriormente se realizó un acoplamiento cruzado de Sonogashira,<sup>42</sup> entre el compuesto **1** y etiniltrimetilsilano para obtener el compuesto **2** en un rendimiento de 92% (Figura 4.1c). Este compuesto fue caracterizado mediante RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en disolución. En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se observaron dos señales, un singulete en 7.38 ppm (4H) correspondiente a los hidrógenos aromáticos y un singulete en 0.24 ppm (18H) correspondiente a los hidrógenos de metilos unidos a silicio. En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  se observan cinco señales, dos correspondientes a carbonos aromáticos en 131.8 ppm y 123.2 ppm, dos correspondientes a los carbonos del grupo alquino en 104.7 ppm y 96.4 ppm, además de una señal en 0.0 ppm correspondiente a los carbonos de metilo enlazados a silicio. El espectro de masas de alta resolución del compuesto **2** mostró un pico en 271.1351 acorde con el valor calculado de 271.1339 correspondiente al ion  $m/z$  [ $^{12}\text{C}_{16} \text{H}_{23}^{28}\text{Si}_2$ ]<sup>+</sup>.

Al compuesto **2** se le removió el grupo trimetilsilano en una mezcla metanólica básica dando por resultado el compuesto **3** (Figura 4.1 c). Este compuesto fue identificado mediante espectrometría de masas de alta resolución donde se observó un pico con en 127.0545, el cual concuerda con el valor calculado de 127.0548 para el ion  $m/z$  [ $^{12}\text{C}_{10}^1\text{H}_7$ ]<sup>+</sup>. En RMN de  $^1\text{H}$  se observaron dos señales, un singulete en 3.18 ppm (2H) correspondiente a los hidrógenos terminales de los alquinos, y un singulete en 7.44 ppm (4H) correspondiente a los hidrógenos aromáticos, la obtención del compuesto obtenido se confirmó mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  en donde se observaron cuatro señales, dos señales en 132.1 ppm y 122.7 ppm,

---

<sup>41</sup> R. L. Ariza Castolo, A., Bakhmutov, V., Contreras Theurel, R., Farfan García, N., Flores Parra, A., Gordillo Román, B., Juaristi Cossio, E., Paz Sandoval, A., Rosales Hoz, M. de J., Santillán Baca, *Ejemplos Prácticos Del Uso de La Resonancia Magnética Nuclear En La Química*, Ciudad de Mexico, **2006**. Editorial Cinvestav, Ciudad de México.

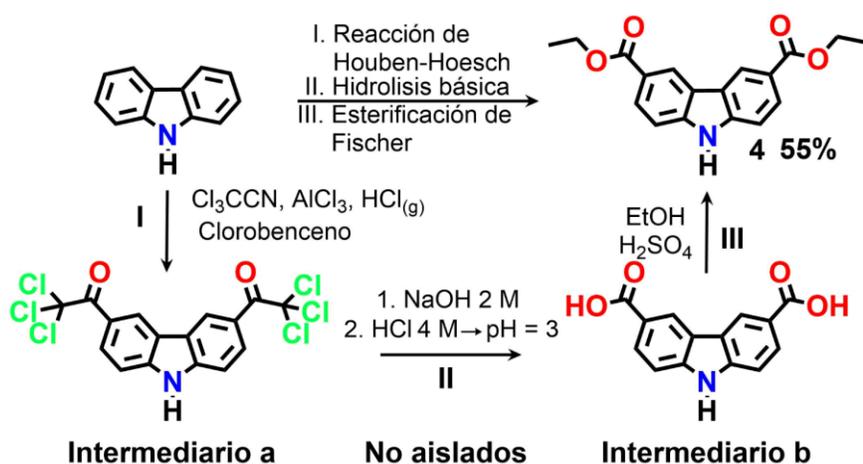
<sup>42</sup> K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467-4470

correspondientes a carbonos aromáticos, y dos señales en 83.2 ppm y 79.2 ppm, correspondientes a carbonos de alquino.

#### 4.1.2 Síntesis de 3,6-dicarbazoato de dietilo (4)

La inclusión de los grupos funcionales ácido carboxílico en los ligantes propuestos, es fundamental para la formación de estructuras metal orgánicas; por lo cual se propuso incluirlos a partir de la hidrólisis básica del éster de etilo correspondiente. Para ello fue necesario sintetizar el 3,6-dicarbazoato de dietilo (compuesto **4**), para el cual se adaptó una metodología en la que se involucraron tres pasos de reacción donde solo se aisló el éster con un rendimiento de 55%.

Se comenzó por realizar una reacción de Houben-Hoesch, la cual permite realizar sustituciones electrofílicas aromáticas empleando nitrilos sustituidos como electrófilos para obtener arilcetonas sustituidas. El nitrilo empleado fue el tricloroacetónitrilo, el cual se hizo reaccionar junto a carbazol en presencia de cloruro de aluminio, cloruro de hidrógeno en clorobenceno como disolvente, seguido de una hidrólisis ácida. Este paso de reacción permitió obtener el intermediario 3,6-bis(tricloroacetil)carbazol (Esquema 4.2 I).<sup>43,44</sup>



Esquema 4.2 Síntesis de 3,6-dicarbazoato de dietilo con intermediarios no aislados

<sup>43</sup> H. G. Dunlop, S. H. Tucker, *J. Chem. Soc.* **1939**, 1945-1956

<sup>44</sup> W. G. Preston, S. H. Tucker, *J. Chem. Soc.* **1942**, 500-504

En la reacción del haloformo, el paso final es la hidrólisis básica de una trihalometilcetona. Este mismo paso se llevó a cabo con el 3,6-bis(tricloroacetil)carbazol **a**, en una solución de NaOH<sub>(ac)</sub> 2M (Esquema 4.2 II), después se aciduló con HCl(ac) ~ 4 M hasta un pH de 3, con lo que se obtuvo el ácido 3,6-dicarbazoico **b**. Este último se hizo reaccionar con EtOH y ácido sulfúrico en cantidades catalíticas, con lo que se obtuvo el compuesto **4** con un rendimiento de 55% calculado a partir de carbazol (Esquema 4.2 III)

Después de purificar la mezcla de reacción del compuesto **4**, el producto se caracterizó mediante RMN de <sup>1</sup>H en el cual se observó un triplete en 1.46 ppm (6H) con una constante de acoplamiento  $J = 7.1$  Hz. También se observó un cuarteto en 4.45 ppm (4H) con la misma constante de acoplamiento de  $J = 7.1$  Hz, lo que indicó la presencia de un par de metilenos y metilos contiguos; este par de señales en la región alifática se atribuyeron a la presencia de los hidrógenos del grupo etilo. También se observó un doblete en 8.85 ppm (2H) con una constante de acoplamiento  $J = 1.6$  Hz, dicha señal se atribuyó al hidrógeno H1 (Figura 4.2); además se observó un doblete en 7.45 ppm (2H) con una constante de acoplamiento  $J = 8.5$  Hz, esta magnitud en la constante es propia de un acoplamiento aromático en posiciones *orto*, por esta razón la señal se atribuyó al hidrógeno con etiqueta H1; por último la señal doble de dobles en 8.17 ppm (2H), mostró constantes de acoplamiento que coinciden con los respectivos acoplamientos *orto* y *meta* para el hidrógeno H2. Es importante recordar este grupo de tres señales aromáticas pertenecientes a los hidrógenos unidos a carbazol ya que se encuentran en las moléculas **5** a **9**, con una ligera variación en su desplazamiento químico.

El espectro de RMN de <sup>13</sup>C presentó nueve señales, que corresponde con el número de carbonos magnéticamente no equivalentes presentes en la molécula; dos señales con desplazamientos de 14.6 ppm y 61.0 ppm correspondientes a los carbonos alifáticos, una señal en 142.9 correspondiente al carbono aromático unido a nitrógeno, además de 167.4 ppm correspondiente al carbonilo del grupo ester.

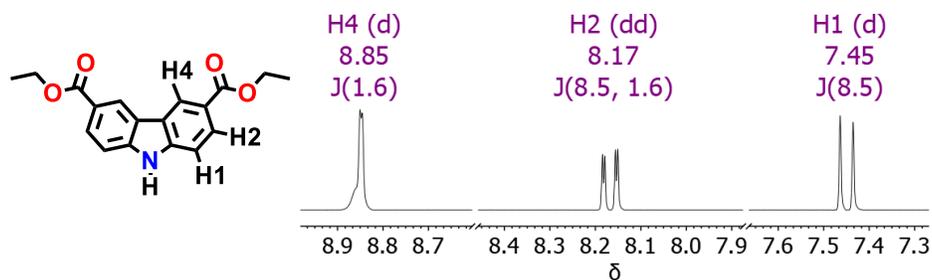


Figura 4.2 Multiplicidad de las señales de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **4** en la región aromática

También se verificó la identidad de la molécula a través de EMAR DART donde se encontró un pico en 312.1232, el cual coincide con el valor calculado de 312.1236 para el ion molecular  $m/z$  [ $^{12}\text{C}_{18}$   $^1\text{H}_{18}$   $^{14}\text{N}_1$   $^{16}\text{O}_2$ ] $^+$ .

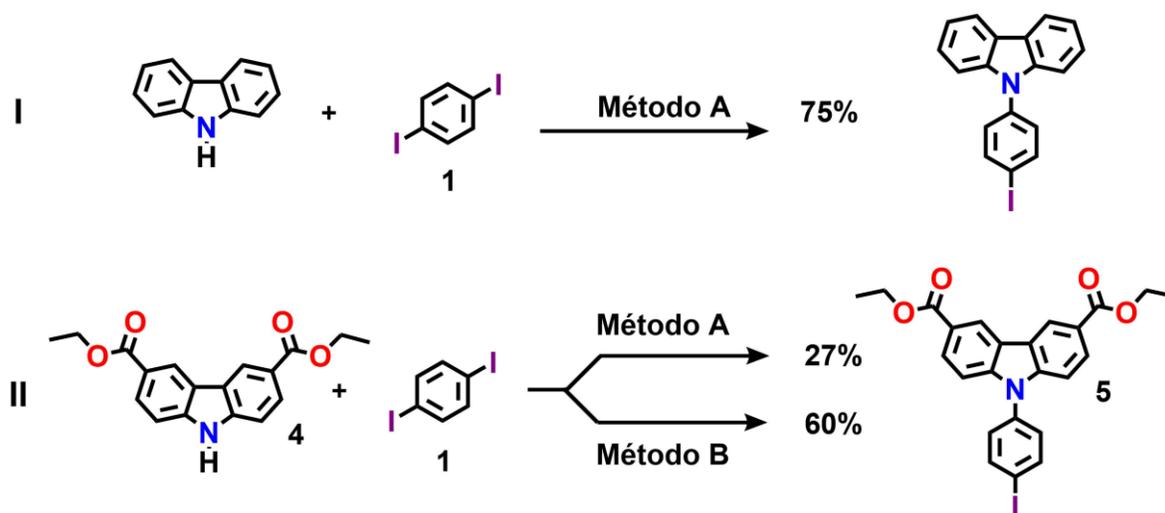
#### 4.1.3 Síntesis de los compuestos **5**, **6** y **6-d<sub>4</sub>** mediante acoplamientos cruzados tipo Ullman

Una vez obtenidos los compuestos **1** y **4** se procedió a realizar un acoplamiento cruzado de Ullman catalizado por Cu(I). Para este propósito se tenía como antecedente la síntesis de N-(4-iodofenil)carbazol reportada por nuestro grupo de investigación.<sup>11</sup> Esta reacción procede en buenos rendimientos (75%) al hacer reaccionar carbazol, 1,4-diidobenceno (2 eq),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y éter 18-corona-6 durante 6 horas a  $160^\circ\text{C}$  en DMPU como disolvente (Método A, Esquema 4.3 I). Se decidió utilizar el Método A como primera opción para la formación del enlace  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-N}_{\text{sp}^2}$  entre 1,4-diidobenceno y 3,6-dicarbazoato de dietilo, con lo que se obtuvo el producto esperado (**5**), pero se obtuvo con un rendimiento del 27% (Esquema 4.3 II).

Debido al bajo rendimiento para la obtención del compuesto **5** con el método A, se optó por emplear una metodología alterna. Se encontró en la literatura un procedimiento donde se emplea L-Prolina como ligante, DMSO como disolvente, CuI como catalizador y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  como base inorgánica (Método B, Esquema 4.3).<sup>45</sup>

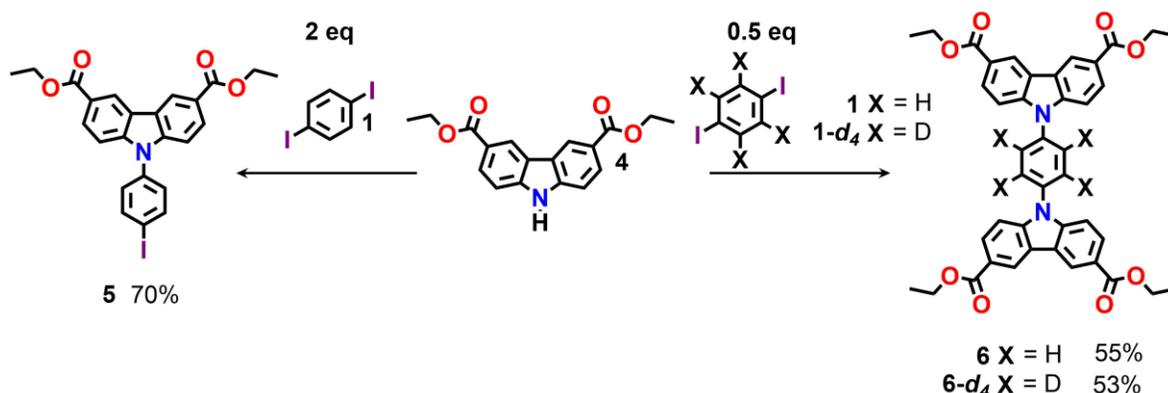
<sup>45</sup> S. Krause, J. D. Evans, V. Bon, I. Senkovska, S. Ehrling, U. Stoeck, P. G. Yot, P. Iacomì, P. Llewellyn, G. Maurin, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 19171–19179.

Con este nuevo protocolo se logró obtener el producto deseado en un 60% de rendimiento.



Esquema 4.3 Métodos empleados en la reacción de Ullman

Una vez encontrada una metodología para obtener el producto **5** en un rendimiento moderado, se continuó con una variación en la proporción de los equivalentes del compuesto **1** con respecto al compuesto **4**, esto con el fin de acoplar las dos posiciones disponibles del 1,4-diiodobenceno. De esta manera se pudo obtener la molécula **6** en un rendimiento del 55%. De forma análoga, se obtuvo el compuesto deuterado **6-d<sub>4</sub>** para los estudios de dinámica intramolecular, con un rendimiento del 53% (Esquema 4.4).



Esquema 4.4 Síntesis de **5**, **6** y **6-d<sub>4</sub>** a través de un acoplamiento tipo Ullman

Los compuestos **5**, **6** y **6-d<sub>4</sub>** se caracterizaron mediante RMN de <sup>1</sup>H en cloroformo deuterado como disolvente. Al igual que el compuesto **4**, cada uno de estos tres

compuestos presentan una señal perteneciente a los metilenos y un triplete perteneciente los metilos. Además, conservan las tres señales características de los hidrógenos de carbazol con ligeras variaciones en sus desplazamientos químicos respecto a la molécula **4**.

En particular, para el compuesto **5** se observó un patrón AA'XX' perteneciente a los hidrógenos del 4-iodofenileno unido al nitrógeno de carbazol. Sumado a lo anterior, en RMN de  $^{13}\text{C}$  se observaron 13 señales para el compuesto **5** lo cual concuerda con el número de carbonos magnéticamente no equivalentes presentes en la molécula. Un par de estas señales aparecieron en la región alifática en 14.5 ppm y 61.0 ppm; también se observó una señal característica de carbonos aromáticos base de yodo en 93.5 ppm, un par de señales de carbonos aromáticos unido a nitrógeno en 143.8 ppm y 136.2 ppm, y una señal en 166.9 perteneciente al carbonilo del grupo éster.

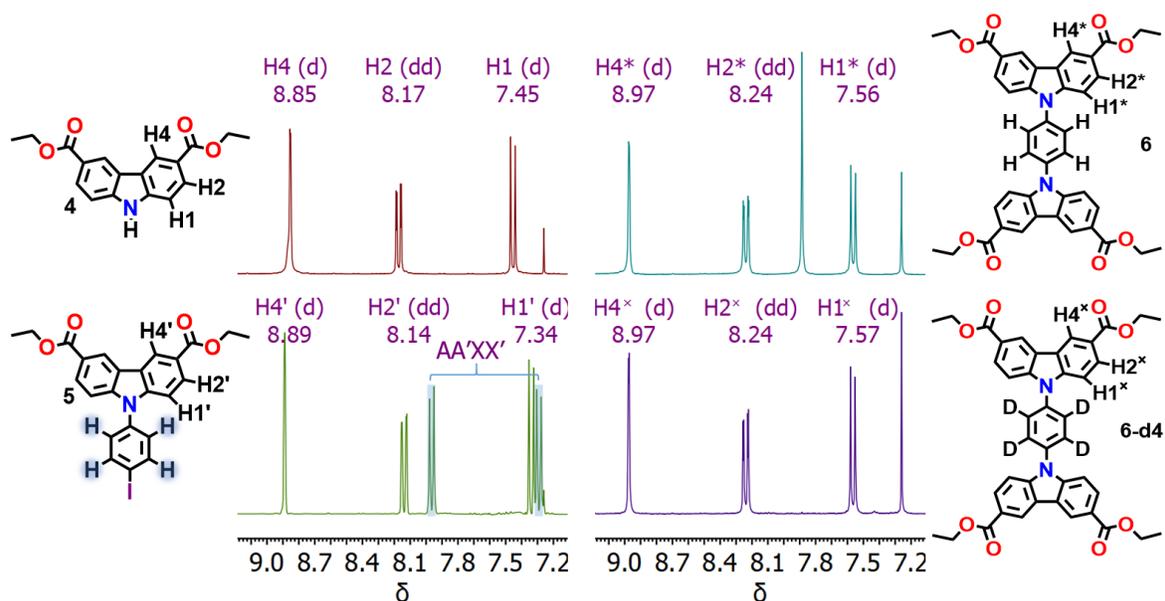


Figura 4.3 Región aromática en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos **4**, **5**, **6** y **6-d<sub>4</sub>**

En RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **6**, además de las señales de los hidrógenos de carbazol, se observó un singlete en 7.89 ppm correspondiente a los hidrógenos del fenileno, mientras que en el compuesto **6-d<sub>4</sub>** sólo se observan las señales de

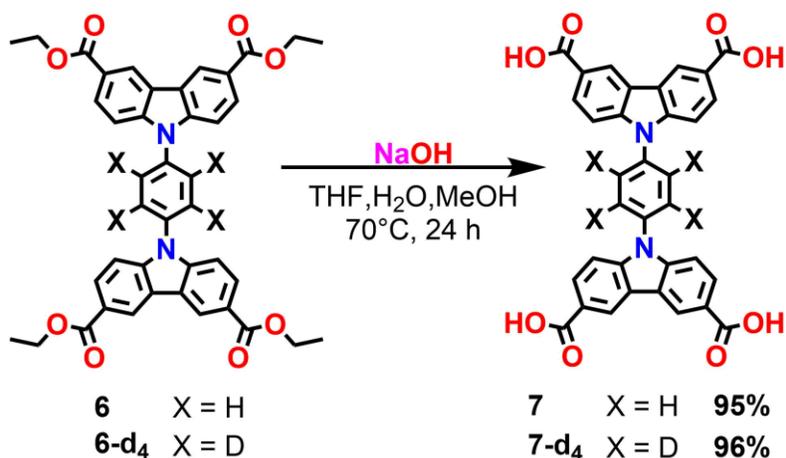
hidrógenos unidos a carbazol con desplazamientos químicos idénticos a los de **6** (Figura 4.3).

Debido a la mayor simetría de **6** respecto a **5**, el número de señales en RMN de  $^{13}\text{C}$  para **6** es menor, siendo de sólo 11 señales. Presentó un par de señales en la región alifática en 14.6 ppm y 61.2 ppm, un par de señales de carbonos aromáticos unidos a nitrógeno en 144.0 y 136.5 ppm, además de una señal en 167.0 perteneciente al carbonilo del ester (Anexo Figura 7.13). Las señales de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el compuesto **6-d<sub>4</sub>** coinciden con los desplazamiento químicos observados para **6**, sin embargo, como pasó en los desplazamientos químicos de **1** y **1-d<sub>4</sub>** (Figura 4.1c), la señal del carbono base de deuterio se desplazó de tal forma que resultó isócrono con otro carbono aromático (Figura 7.14).

También se determinó la identidad de las moléculas mediante EMAR. La molécula **5** se analizó a través de DART donde se obtuvo un ion molecular de 514.0500 el cual coincide con el calculado para  $[\text{}^{12}\text{C}_{24}\text{}^{1}\text{H}_{21}\text{}^{127}\text{I}_2\text{}^{14}\text{N}_1\text{}^{16}\text{O}_4]^+$   $m/z = 514.0515$ ; el ion molecular del compuesto **6** se obtuvo mediante Bombardeo Rápido de Átomos (FAB, por sus siglas en inglés) y se encontró un valor de 697.2539 acorde al calculado para  $[\text{}^{12}\text{C}_{42}\text{}^1\text{H}_{37}\text{}^{14}\text{N}_2\text{}^{16}\text{O}_8]^+$   $m/z = 697.2550$ . El ion molecular de **6-d<sub>4</sub>** se obtuvo mediante FAB y se encontró un ion molecular cuatro unidades más grande que el encontrado para la molécula **6**, con un valor de 701.2809 el cual coincide con el calculado para  $[\text{}^{12}\text{C}_{42}\text{}^1\text{H}_{33}\text{}^2\text{H}_4\text{}^{14}\text{N}_2\text{}^{16}\text{O}_8]^+$   $m/z = 701.2801$ .

#### 4.1.4 Síntesis de **L1** y **L1-d<sub>4</sub>**

Una vez obtenido el compuesto **6** (y su análogo deuterado) se realizó una hidrólisis básica donde se emplearon cuatro equivalentes de NaOH por posición hidrolizable colocandose bajo calentamiento en una mezcla de THF:MeOH:H<sub>2</sub>O 2:1:1 durante 24 horas. Después de tratar la mezcla de reacción se obtuvo el producto deseado **7 (L1)** en un rendimiento del 95%. Se aplicó el mismo procedimiento para el compuesto **6-d<sub>4</sub>** y se obtuvo el compuesto **7-d<sub>4</sub> (L1-d<sub>4</sub>)** con un 96% de rendimiento. Estos productos mostraron buena solubilidad en DMSO y fueron poco solubles en DMF.



Esquema 4.5. Síntesis de **7** y **7-d<sub>4</sub>** a través de una hidrolisis básica

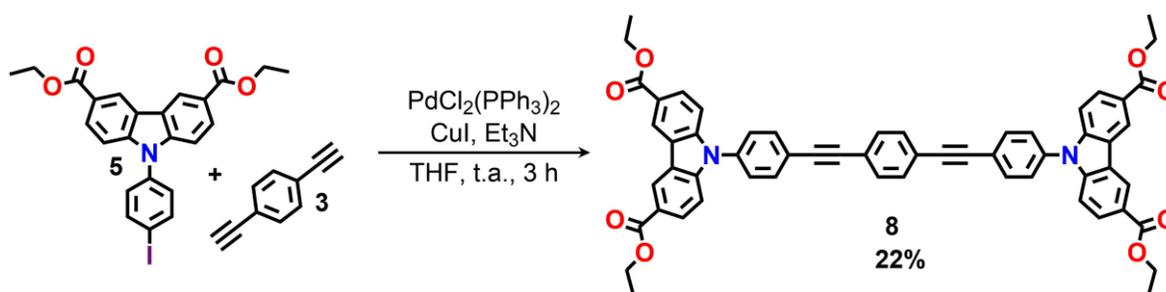
El compuesto **7** se caracterizó mediante RMN de <sup>1</sup>H donde además de las tres señales de hidrógenos unidos a carbazol y el singulete de los hidrógenos del fenileno apareció una señal ancha en 12.83 ppm característica de ácidos carboxílicos. De manera complementaria desaparecieron las señales correspondientes a los hidrógenos de las cadenas alifáticas. En RMN de <sup>13</sup>C se observaron 9 señales, acordes al número de carbonos magnéticamente no equivalentes. Se observó una señal en 168.2 ppm correspondiente al carbonilo del ácido carboxílico, además de las señales de carbonos alifáticos (Figura 7.17, Anexo). Se encontró el ion **[M+1]<sup>+</sup>** para la molécula **7** con un valor m/z de **585** mediante la técnica de Desorción/Ionización Laser Asistida por Matriz acoplado a un detector de Tiempo de Vuelo (MALDI-TOF, por sus siglas en inglés). También se analizó el compuesto mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés) y Análisis Termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) donde se observó que el compuesto es estable hasta una temperatura de 400° C (Figura 7.28).

En los experimentos de RMN de <sup>1</sup>H para el compuesto **7-d<sub>4</sub>** se observó el mismo comportamiento que en el compuesto **7**, mientras que en RMN de <sup>13</sup>C no se logró resolver el carbono aromático base de deuterio, sin embargo, este se observa como un ensanchamiento de otra señal de carbono aromático (Figura 7.19, Anexo). Para la molécula **7-d<sub>4</sub>** se halló el ion **[M+1]<sup>+</sup>** mediante MALDI-TOF con un valor m/z de **589**. Además, mediante DSC y TGA se encontró que el compuesto contenía trazas

de agua en un porcentaje no mayor al 2% y que es estable hasta 320° C, descomponiéndose después de esta temperatura (Figura 7.29).

#### 4.1.5 Síntesis del compuesto **8** mediante un acoplamiento cruzado tipo Sonogashira

Como primera estrategia para generar un par de enlaces  $C_{sp}-C_{sp^2}$  se utilizó la metodología para la obtención del compuesto **2** (Método 6.3.3), la cual se aplicó a los sustratos **3** y **5**, sin embargo, el rendimiento de esta reacción fue apenas del 22% (Esquema 4.6).



Esquema 4.6 Síntesis del compuesto **8** a través de la misma metodología que la usada para la obtención de la molécula **2**.

Mediante CCF se comprobó que el compuesto **3** se consumía en la reacción, mientras que el compuesto **5** era el compuesto mayoritario con respecto al producto deseado **8**. Además de lo anterior, se observó una serie de productos con relaciones de frente (Rfs) de entre 0 y 0.15 con una emisión muy notoria bajo luz UV, por lo que se atribuyó a la formación de oligómeros derivados de dietinilbenceno. Estos compuestos se pueden generar como subproductos oligoméricos a través de homoacoplamientos entre alquinos terminales (acoplamiento Glaser) dado que esta reacción es catalizada por diferentes especies de cobre,<sup>46,47</sup> como es el caso de  $CuI$ ,<sup>48</sup> además de algunos catalizadores de  $Pd$ .<sup>49</sup>

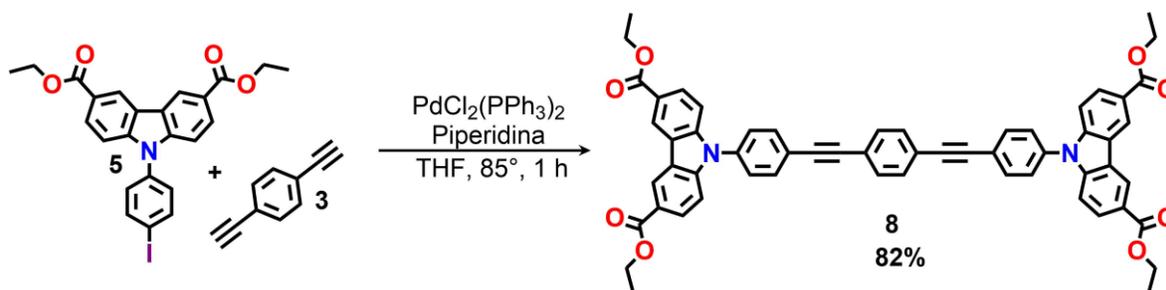
<sup>46</sup> P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2000**, 39, 2632–2657.

<sup>47</sup> M. Singh, A. S. Singh, N. Mishra, A. K. Agrahari, V. K. Tiwari, *ACS Omega* **2019**, 4, 2418–2424.

<sup>48</sup> S. Zhang, X. Liu, T. Wang, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 1463–1466.

<sup>49</sup> J. H. Li, Y. Liang, Y. X. Xie, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 4393–4396.

Debido a lo anterior, se optó por utilizar una reacción libre de cobre.<sup>50</sup> En particular está metodología emplea haloarenos que contienen grupos ácido carboxílico o grupos éster, piperidina como base orgánica y un disolvente de mediana polaridad. Las características de esta reacción resultaron idóneas para adaptarla en la obtención del compuesto **8** (Método 6.3.11), de manera que se obtuvo con un rendimiento del 82% (Esquema 4.7).



Esquema 4.7 Síntesis del compuesto **8**, mediante una metodología libre de Cobre

El producto **8** se caracterizó mediante RMN de <sup>1</sup>H donde se observaron las señales correspondientes a los hidrógenos de los grupos etilo en 1.48 ppm (12 H, *t*) y 4.46 ppm (8 H, *q*), las tres señales características para hidrógenos de carbazol, además de un singlete en 7.61, pero traslapado con un patrón AA'XX', correspondiente a los hidrógenos de los fenilenos unidos a carbazol (Figura 7.20, Anexo).

En RMN de <sup>13</sup>C se encontraron 17 señales, acorde al número de carbonos magnéticamente no equivalentes, un par de señales para los carbonos alifáticos en 14.6 ppm y 61.1 ppm, y otro par en 90.7 ppm y 90.5 ppm para los carbonos de alquino. También se observó un par de señales en 136.6 ppm y 133.6 ppm correspondientes a carbonos unidos a nitrógeno, una señal en 167.1 ppm correspondiente al carbonilo del éster y las señales de carbonos aromáticos (Figura 7.20). El ion [M+1]<sup>+</sup> para la molécula **8** se encontró mediante MALDI-TOF con un valor m/z de **897**. Mediante DSC y TGA se encontró que este compuesto es estable hasta 350° C, descomponiéndose después de esta temperatura (Figura 7.30)

<sup>50</sup> Z. Gu, Z. Li, Z. Liu, Y. Wang, C. Liu, J. Xiang, *Catal. Commun.* **2008**, 9, 2154–2157.

#### 4.1.6 Síntesis del compuesto **9** (L2)

El compuesto **8** se hidrolizó y se trató de igual forma que el compuesto **6**, con lo que se obtuvo el ácido tetracarboxílico **9** con un 95% de rendimiento. Mediante MALDI-TOF se encontró el ión molecular  $[M+1]^+$  para el compuesto **9** ( $m/z = 785$ ). El compuesto también se caracterizó mediante RMN de  $^1H$  y  $^{13}C$ , además de experimentos de bidimensionales de RMN como COSY, HSQC, HMBC y ROESY. Estos experimentos de RMN bidimensionales permitieron establecer correlaciones homonucleares o heteronucleares, a través de uno o más enlaces de distancia o a través del espacio; la información que proporciona cada experimento se encuentra resumida en la Tabla 4.1.<sup>51</sup>

Tabla 4.1 Experimentos 2D realizados y la información que se puede obtener a través de ellos

Experimento 2D	Correlación	Distancia
<b>COSY</b>	Homonuclear ( $^1H$ - $^1H$ )	2 o 3 enlaces de distancia
<b>ROESY</b>	Homonuclear ( $^1H$ - $^1H$ )	A través del espacio ( $< 5 \text{ \AA}$ )
<b>HSQC</b>	Heteronuclear ( $^1H$ - $^{13}C$ )	Un enlace de distancia
<b>HMBC</b>	Heteronuclear ( $^1H$ - $^{13}C$ )	2, 3 o 4 enlaces de distancia

A través de los experimentos mencionados en la Tabla 4.1 se logró asignar los carbonos e hidrógenos de la molécula **9**, tales datos se encuentran incluidos en la Figura 4.4 y en la Tabla 4.2.

En RMN de  $^1H$  se observaron las señales de hidrógenos unidos a carbazol y un singlete para el fenileno central, además de un patrón AA'XX' correspondiente a los fenilenos directamente unidos al carbazol, los cuales se pudieron asignar inequívocamente debido su correlación a través del espacio del hidrógeno H11 con el hidrógeno H1 mediante ROESY. También se observó un singlete ensanchado correspondiente a los hidrógenos de los ácidos carboxílicos. En RMN de  $^{13}C$  se observaron 15 señales, acorde al número de carbonos magnéticamente no equivalentes. En particular se observaron los carbonos del grupo alquino C14 en

<sup>51</sup> T. D. W. Claridge, *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry: Third Edition*, 2016. Elsevier.

90.7 ppm y C15 en 90.1 ppm, los cuales se asignaron mediante HMBC a través de sus correlaciones con los hidrógenos H12 y H17, respectivamente. También se pudieron distinguir los carbonos cuaternarios como el C4a (122.7 ppm), C16 (122.5 ppm), C13 (122.0 ppm), C10 (136.2 ppm) y C9a (143.2 ppm).

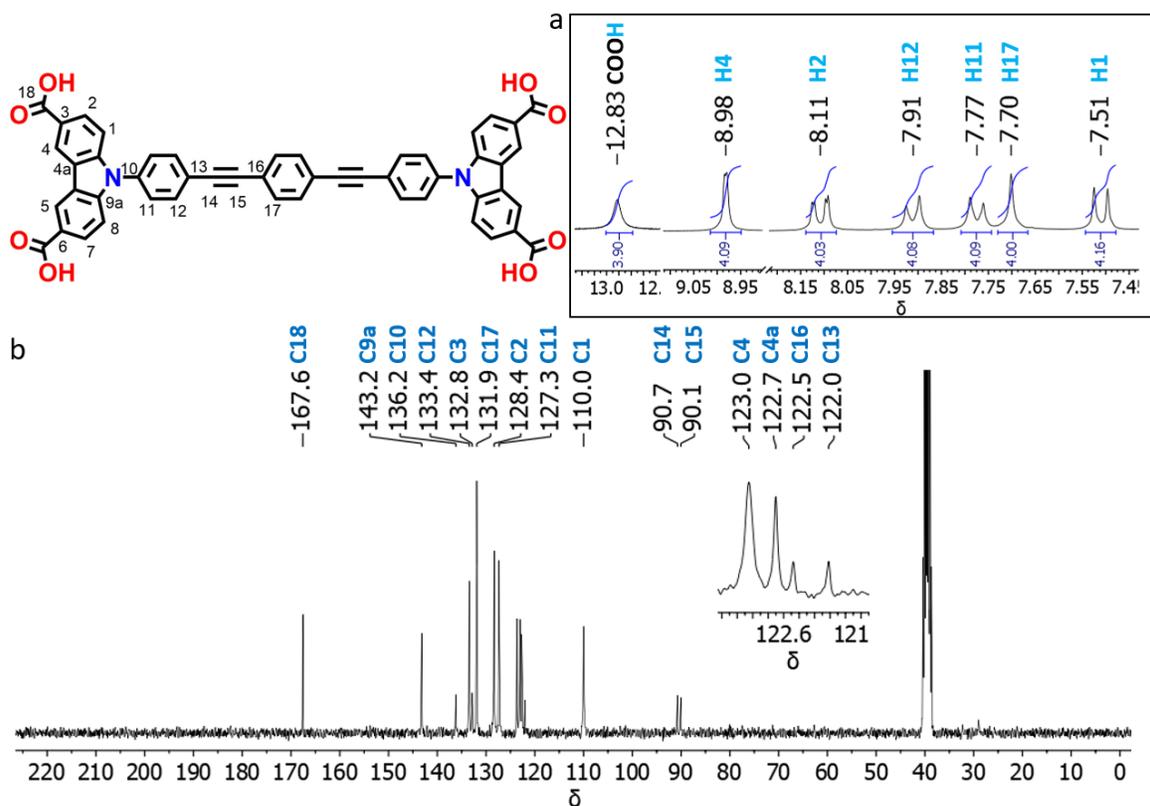


Figura 4.4 a) Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ). b) Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )

Finalmente se realizaron análisis de DSC y TGA donde se encontró que la muestra contenía trazas de agua en un porcentaje no mayor al 1%, además de que la muestra resultó estable hasta una temperatura de  $250^\circ\text{C}$ , después de la cual se descompone (Figura 7.31).

Tabla 4.2 Resumen de datos de RMN para la asignación de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  mediante RMN 2D

Carbono	$\delta$ (ppm)	Tipo de $^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$ ppm (ppm) [J en Hz]	HMBC [número de enlaces]
1	110.0	CH	H-1, <i>d</i> (7.51), [8.7]	H-4 (8.98) [4] H-2 (8.11) [2]
2	128.4	CH	H-2, <i>dd</i> , (8.11), [8.7, 1.6]	H-4 (8.98) [3]
3	132.8	C		
4	123.0	CH	H-4, <i>d</i> , (8.98), [1.6]	H-2 (8.11) [3]
4a	122.7	C		H-4 (8.98) [2] H-2 (8.11) [4] H-1 (7.51) [3]
9a	143.2	C		H-2 (8.11) [3] H-4 (8.98) [3]
10	136.2	C		H-12 (7.91) [3]
11	127.3	CH	H-11, AA'XX', (7.78), [8.4]	H-12 (7.91) [2]
12	133.4	CH	H-12, AA'XX', (7.91), [8.4]	
13	122.0	C		H-11 (7.77) [3]
14	90.7	C		H-12 (7.91) [3]
15	90.1	C		H-17 (7.70) [3]
16	122.5	C		H-17 (7.70) [2]
17	131.9	CH	H-18, <i>s</i> , [7.70]	
18	167.6	C		H-2 (8.11) [3] H-4 (8.98) [3]

## 4.2 Formación de las estructuras metal orgánicas y caracterización mediante difracción de Rayos X de Polvos

### 4.2.1 Síntesis de L1-Cu

Aunque el compuesto **L1** de abundancia natural ya ha sido sintetizado por otros grupos de investigación, en el presente trabajo se desarrolló una metodología alterna de síntesis para posteriormente emplear su derivado deuterado. Es importante también mencionar que el compuesto ha sido utilizado para sintetizar dos estructuras metal orgánicas. El grupo de Hong Cai-Zhou en el año 2013 lo

empleó para obtener el MOF PCN-81 (Figura 4.5a, Entrada 1, Tabla 4.3). De este MOF se describió su estructura y el tipo de poros que contiene.<sup>52</sup>

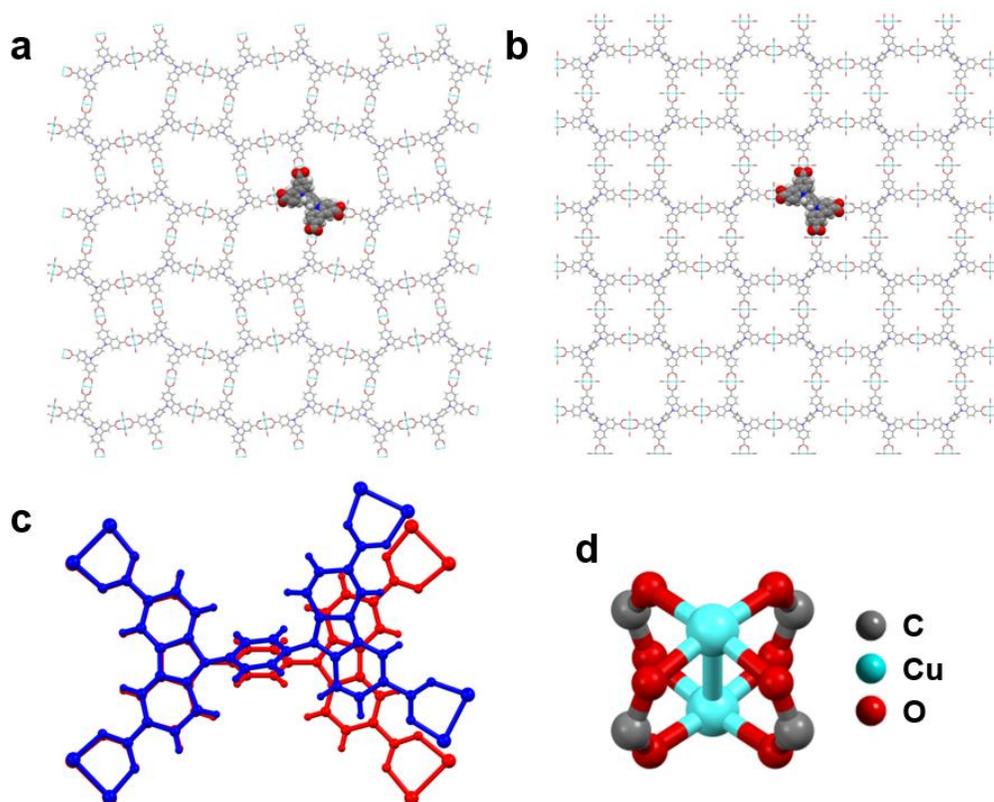


Figura 4.5 a) Vista de una capa del PCN-81 b) Vista de una capa del DUT-48. c) Comparación de la configuración de L1 dentro del PCN-81 (azul) y el DUT-48 (rojo). d) SBU paleta de remo común en ambos MOFs

Cinco años más tarde el grupo de Stefan Kaskel sintetizó el mismo ligante y al tratar de emplear las condiciones reportadas por Zhou obtuvieron una fase distinta a la que llamaron DUT-48 (Figura 4.5b, entrada 2, Tabla 4.3). Estos autores además exploraron diversas condiciones con las que obtuvieron siempre el DUT-48 con la misma fase cristalina (entradas 3 y 4, Tabla 4.3).<sup>45</sup>

A pesar de que utilizaron el mismo metal y el mismo ligante, los grupos de investigación obtuvieron diferentes arreglos cristalinos, originado por una torsión en los enlaces C-N del PCN-81 (Figura 4.5 c). Ambos MOFs presentan la misma conectividad y comparten la misma SBU (Figura 4.5 d). Es importante resaltar que

<sup>52</sup> W. Lu, D. Yuan, T. A. Makal, Z. Wei, J. R. Li, H. C. Zhou, *Dalt. Trans.* **2013**, 42, 1708–1714.

de estos MOFs no hay precedentes de que se haya explorado o estudiado su dinámica rotacional, por lo que el presente trabajo constituye un avance importante en este campo.

Tabla 4.3 Condiciones de síntesis reportadas para la obtención de estructuras metal orgánicas con L<sub>1</sub>

	MOF obtenido	L <sub>1</sub> [mg]	Sal de Cu(II)	Modulador	Disolvente	Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Grupo espacial
1	PCN-81 <sup>[26]</sup>	48	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 7.5 eq	HF <sub>4</sub> (48%) 12 gotas	DMSO/DMA 1:2 18 mL	85	168	Pa $\bar{3}$
2	DUT-48 <sup>[19]</sup>	840	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O 6.7 eq	HF <sub>4</sub> (48%) 66 eq	DMSO/DMA 1:2 252 mL	85	96	Fm $\bar{3}m$
4	DUT-48 <sup>[19]</sup>	1000	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O 2.5 eq	AcOH 120 eq	DMF 800 mL	80	72	
3	DUT-48 <sup>[19]</sup>	500	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O 2.5 eq	AcOH 50 eq	NMP 100 mL	80	24	

Para la síntesis del MOF DUT-48 empleando el L<sub>1</sub> con cobre se optó por emplear las condiciones de las entradas 3 y 4 de la Tabla 4.3 debido a la disponibilidad de reactivos. Se adaptaron las cantidades estequiométricas a un volumen de 1.5 mL y se realizó una variación en la cantidad de equivalentes de ácido acético.

Las condiciones probadas para la formación del MOF con el ligante L<sub>1</sub> se encuentran resumidas en la Tabla 4.4. Se midió la cantidad indicada de L<sub>1</sub> y se colocó en viales de 4.0 mL. Para adicionar las cantidades indicadas de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O y de AcOH se realizaron las disoluciones adecuadas en sus respectivos disolventes. Una vez contenidas las cantidades descritas de cada reactivo en los viales, estos se sonicarón durante veinte minutos, para después colocarlos en una estufa a 80° C durante 24 horas.

Antes de la síntesis solvotérmica se observó la formación de una suspensión azul en los viales 2-4 y 6-8, lo cual fue indicio de que el ligante no se disolvió por completo, esto fue corroborado mediante pruebas de solubilidad independientes

empleando cantidades análogas de ligante y disolvente (Entradas 1 y 5, Tabla 4.4), en los cuales se observó la formación de una suspensión color beige.

Tabla 4.4 Condiciones utilizadas para la formación del MOF L<sub>1</sub>-Cu

	Ligante [mg]	Cu(II) [eq]	AcOH [eq]	Disolvente [mL]	Antes de SS*	Después de SS*
1	8.0	---	---	NMP 1.5	Suspensión beige	Suspensión beige
2	8.0	2.5	---	NMP 1.5	Suspensión azul	Precipitado café
3	8.0	2.5	120	NMP 1.5	Suspensión azul	Precipitado café
4	8.0	2.5	640	NMP 1.5	Suspensión azul	Precipitado café
5	2.0	---	---	DMF 1.5	Suspensión beige	Suspensión beige
6	2.0	2.5	---	DMF 1.5	Suspensión azul	Precipitado azul turquesa
7	2.0	2.5	120	DMF 1.5	Suspensión azul	Precipitado azul turquesa
8	2.0	2.5	2500	DMF 1.5	Suspensión azul	Precipitado azul turquesa

\*SS: Síntesis Solvotérmica

Una vez realizada la síntesis solvotérmica se observó que en los casos donde se empleó NMP como disolvente el resultado fue la formación de un precipitado café (entradas 2, 3 y 4, Tabla 4.4). Esto puede atribuirse a la reducción de Cu(II) a Cu(0) por el disolvente,<sup>[19]</sup> mientras que en los casos donde se empleó DMF se formó un precipitado azul turquesa. Todos los precipitados obtenidos se aislaron por filtración al vacío y se lavaron con el mismo disolvente empleado para la síntesis. Los precipitados obtenidos se inspeccionaron visualmente con ayuda de un microscopio óptico y se decidió analizar los precipitados azules mediante difracción de rayos X de polvos.

Al comparar los difractogramas de rayos X de polvos de las muestras seleccionadas, se corroboró que los tres precipitados donde se utilizó DMF como disolvente resultaron cristalinos y con la misma fase (Figura 4.6). En el caso donde no se empleó modulador la cristalinidad fue baja, mientras que al usar 120 eq de modulador la cristalinidad de la muestra aumenta. Al emplear 640 eq, la muestra

vuelve a perder cristalinidad. Este último hecho se puede atribuir a que el ligante **L1** tiene mayor dificultad para desplazar al modulador, lo cual sugeriría que se requieren tiempos de reacción mayores. Sin embargo, esto no se exploró en el presente trabajo.

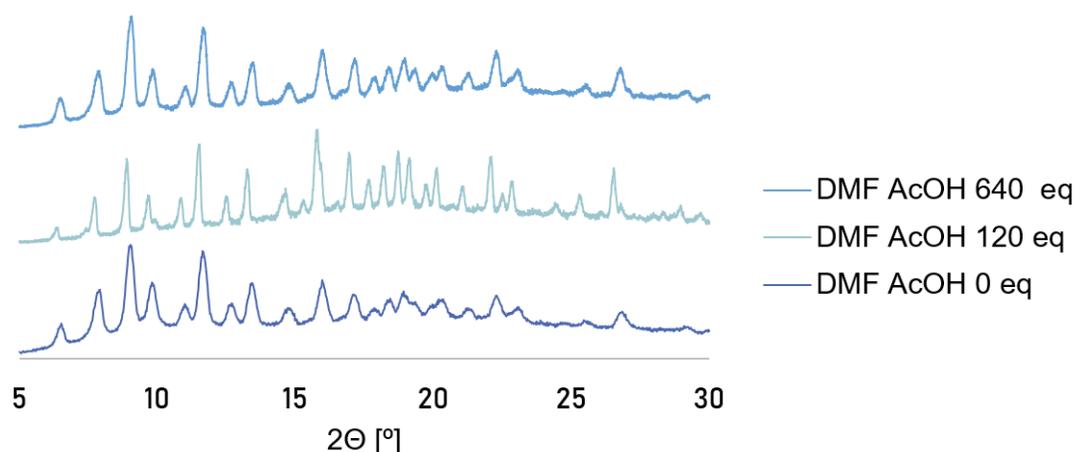


Figura 4.6 Comparación de los análisis de difracción de rayos X de polvos para las muestras donde se utilizó DMF y diferentes equivalente de AcOH.

Los difractogramas de los tres precipitados coinciden con el difractograma calculado empleando la estructura DUT-48 reportada en la literatura. En la Figura 4.7 se compara el precipitado DMF-HAc(120 eq) con el difractograma calculado para el DUT-48 y el difractograma calculado para el PCN-81.

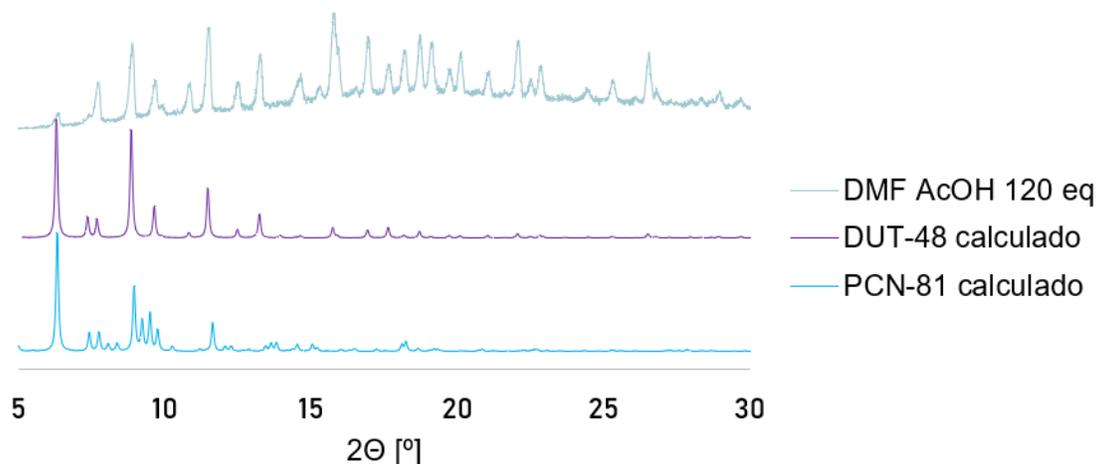


Figura 4.7 Comparación del difractograma de la muestra DMF AcOH 120 eq con los difractogramas calculados de los MOFs DUT-48 y PCN-81.

Debido a que los estudios para conocer la dinámica intramolecular en el estado sólido requieren de una cantidad de muestra mayor a las obtenidas en los experimentos de la Tabla 4.4, se decidió llevar a cabo pruebas de escalamiento. Tales pruebas consistieron en un incremento lineal en la cantidad de reactivos, empleando un volumen constante de disolvente en un intervalo de 8 mg hasta 26 mg de **L1**, conservando la relación estequiométrica de la sal de Cu(II) y ácido acético, así como las condiciones de síntesis solvotérmica. Las cantidades utilizadas se resumen en la Tabla 4.5

Tabla 4.5 Cantidades utilizadas en el escalamiento de la obtención de **L1-Cu**

	<b>Ligante [mg]</b>	<b>Cu (II) [eq]</b>	<b>AcOH [eq]</b>	<b>Disolvente DMF [mL]</b>
1	8	2.5	120	1.5
2	14	2.5	120	1.5
3	20	2.5	120	1.5
4	26	2.5	120	1.5

Igual que lo sucedido en la prueba de 2 mg (Entrada 6, Tabla 4.4) antes de la Síntesis Solvotérmica (SS) en las pruebas de escalamiento se formó una suspensión azul en cada uno de los viales y una vez realizada la SS se formó un precipitado azul turquesa. Cada uno de los precipitados aisló mediante filtración y se lavaron con DMF por separado. Para constatar la obtención de la misma fase se realizó difracción una de rayos X de polvos para cada una de las muestras y los resultados se compararon con los difractogramas calculados del DUT-48 y el difractograma calculado del PCN-81 (Figura 4.8). Se puede observar que en todas las muestras donde se empleó 8 mg y hasta 20 mg conservan la misma fase cristalina que el difractograma calculado para el DUT-48, además de que la cristalinidad de las muestras aumenta ligeramente conforme aumenta la carga de **L1** en el proceso de síntesis.

En el caso donde se emplearon 26 mg de carga de ligante aparecen las reflexiones correspondientes para el DUT-48, además de que aparecen nuevas reflexiones, las

cuales no coinciden con reflexiones del DUT-48 ni con reflexiones del difractograma calculado del PCN-81. Lo anterior podría atribuirse a que una parte del ligante cristalizó sin necesariamente coordinarse. Sin embargo, no se ha podido obtener un polvo cristalino de **L1** para realizar tal comparación.

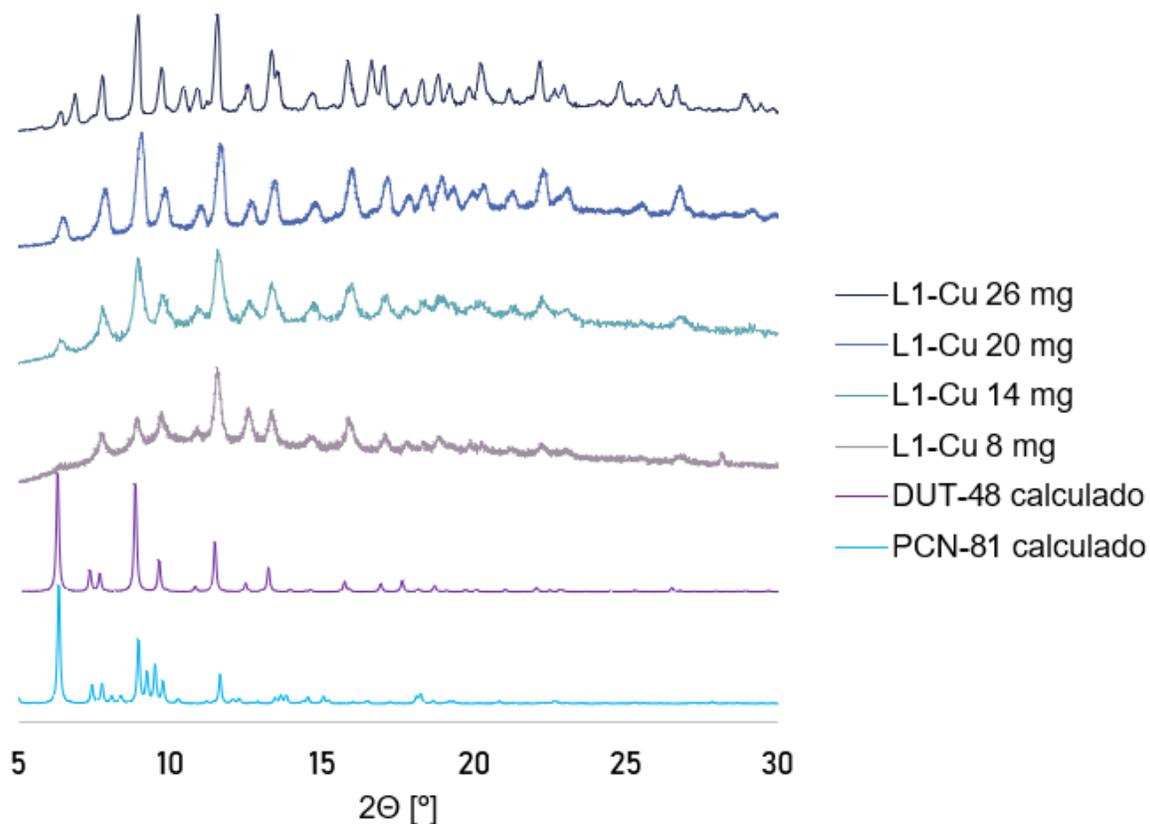


Figura 4.8 Patrones de difracción de Rayos X de Polvos para los experimentos de escalamiento.

#### 4.2.2 Síntesis de **L1- $d_4$ -Cu**

Una vez obtenidas las mejores condiciones de síntesis y la carga máxima de **L1** por vial de 4 mL donde se obtiene la misma fase cristalina que el DUT-48 se procedió a formar la estructura **L1- $d_4$ -Cu**, la cual resultó idéntica al MOF reportado DUT-48. Se colocaron tres viales con las mismas condiciones que las utilizadas en la entrada 3 de la Tabla 4.5. Los precipitados resultantes se colectaron, filtraron y lavaron con DMF. Después de esto se analizaron mediante difracción de rayos X de polvos constatándose la obtención de la fase deseada (Figura 4.9).

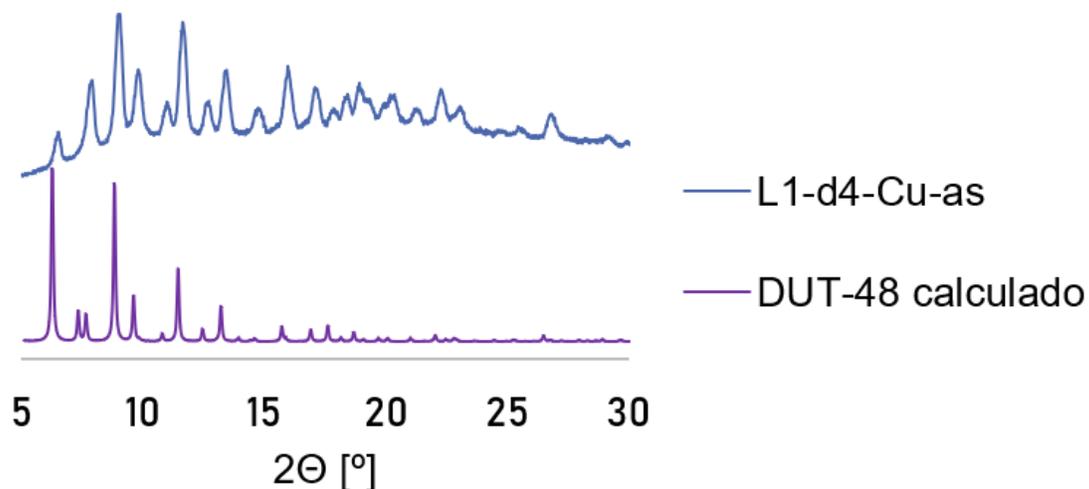


Figura 4.9 Comparación entre los difractogramas de L1-d4-Cu y DUT-48 calculado

#### 4.2.3 Síntesis de L2-Cu

La primera estrategia empleada para la coordinación de **L2** con Cu(II) fue utilizar las mismas condiciones de reacción que las empleadas con **L1** y **L1-d4** (Tabla 4.6). En la reacción se obtuvo un precipitado verde olivo el cual se aisló por filtración al vacío y se lavó con DMF. Este polvo se caracterizó mediante difracción de rayos X de polvos y se observó un difractograma propio de un sólido amorfo.

Tabla 4.6 Primera aproximación para la obtención de L2-Cu

Ligante [mg]	Cu(II) [eq]	AcOH [eq]	Disolvente DMF [mL]	Antes de SS*	Después de SS*	DRXP
8.0	2.5	120	1.5	Disolución café oscuro	Precipitado verde olivo	Amorfo

Kaskel y colaboradores recientemente reportaron la síntesis de ligantes derivados de carbazol y su empleo para la formación de MOFs isoreticulares (IRMOFs) a DUT-48 (DUT-46, -49, -50 y -151, Figura 4.10a). Estos MOFs presentan el fenómeno de Absorción Negativa de Gases (NGA, por sus siglas en inglés).<sup>53</sup> Este fenómeno

<sup>53</sup> S. Krause, J. D. Evans, V. Bon, I. Senkowska, P. Iacomini, F. Kolbe, S. Ehrling, E. Troschke, J. Getzschmann, D. M. Töbrens, et al., *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3632.

consiste en que al rebasar una presión crítica de gas absorbido, la estructura sufre una contracción, lo cual produce una expulsión del gas alojado dentro de la estructura (Figura 4.10b). Dentro de esta familia de IRMOFs en particular el DUT-151 formó una red interpenetrada (Figura 4.10c).

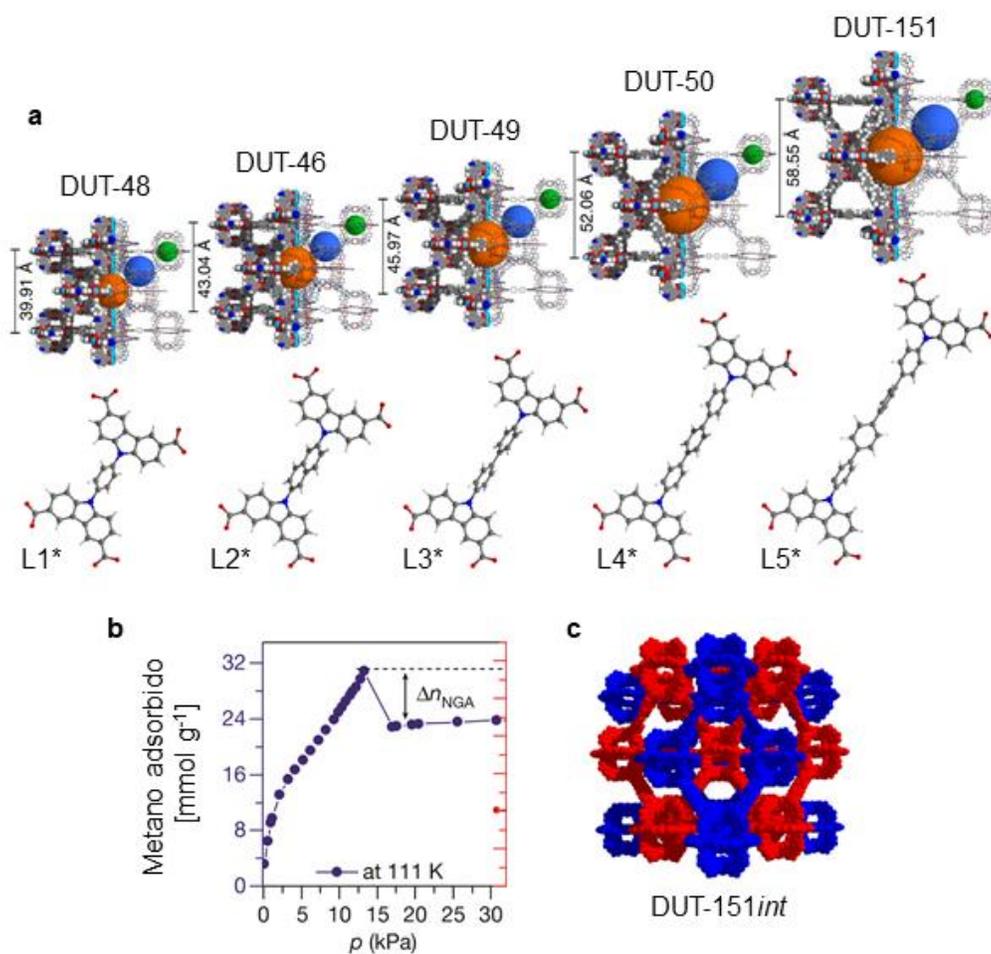


Figura 4.10 a) Familia de MOFs reportados isoreticulares a DUT-48. b) Diagrama de NGA para el DUT-49 c) Representación del DUT-151 con redes interpenetradas.

La interpenetración del DUT-151 se debe a que la distancia entre átomos de nitrógeno de carbazoles opuestos es demasiado grande (18.5 Å). En el DUT-50 esto no ocurre, ya que la distancia entre los nitrógenos es de 14.3 Å y no produce una red interpenetrada. Hasta el momento no hemos podido obtener cristales de **L2** para realizar difracción de Rayos X de monocristal y así tener un dato preciso de la distancia entre nitrógenos dentro del ligante **L2**; sin embargo, es razonable pensar que tendría una distancia cercana a la que se encontró para la molécula AG-3 con

una distancia de 19.3 Å, lo cual sugiere de que se podría obtener una estructura interpenetrada para el MOF **L2-Cu**.

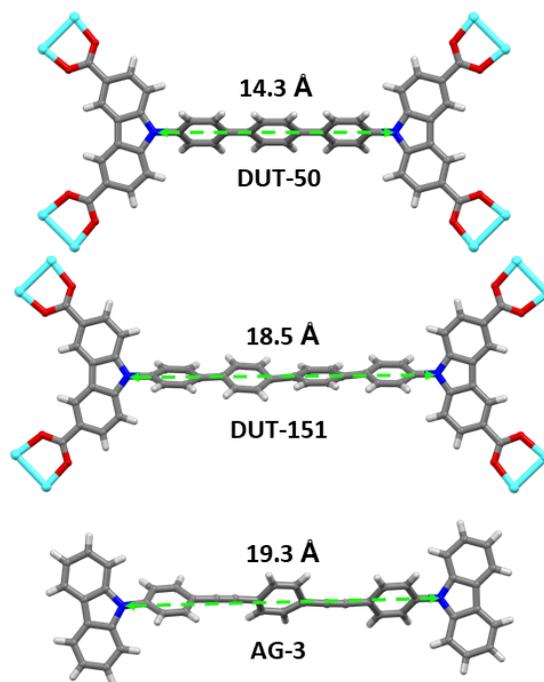


Figura 4.11 Distancias atómicas N-N para el DUT-50, DUT-151 y AG-3

Los MOFs DUT-48, -46, -49, -50 y -151, se realizaron mediante síntesis solvotérmica a 80°, utilizando AcOH como modulador y en todos los casos se obtuvieron cristales con un tamaño de 90-130  $\mu\text{m}$ .<sup>48</sup> Tales condiciones se encuentran resumidas en la Tabla 4.7 y se puede observar que no hay una tendencia clara con respecto al número de equivalentes de AcOH que se emplearon ni, con respecto al tiempo de reacción.

Decidimos adaptar cada una de las condiciones anteriores para la síntesis de **L2-Cu**, para lo cual se emplearon las mismas relaciones estequiométricas de AcOH y  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5(\text{H}_2\text{O})$ , volumen de disolvente, tiempo de reacción y temperatura. Se realizaron cinco experimentos de SS, uno para cada condición de la Tabla 4.7. Al colocar cada uno de los reactivos, además del disolvente, se formó una disolución café en cada uno de los viales.

Tabla 4.7 Resumen de las condiciones de síntesis empleadas para la obtención de los MOFs DUT-48, -46, -49, -50, -151.

DUT	Ligante [mg]	Cu(II) [eq]	Disolvente DMF [mL]	AcOH [eq]	DMF [mL]	Tiempo [d]
-48	L1* [10]	2.5	4	300	4	2
-46	L2* [10]	2.4	5	110	5	3
-49	L3* [10]	2.6	4	580	4	5
-50	L4* [10]	2.5	4	210	4	3
-151	L5* [10]	2.5	4	200	4	1

Una vez efectuada la SS, el aspecto del contenido de los viales cambio a una suspensión verde, acompañada de un precipitado verde. Cada uno de los precipitados se aisló por filtración, se lavó con DMF y se analizó mediante DRXP. El difractograma obtenido para cada una de las muestras reveló que el carácter de cada uno de los precipitados era el de un sólido amorfo.

Son varios los factores que influyen en la síntesis solvotérmica de estructuras metal orgánicas (temperatura, disolvente, tiempo de reacción, modulador, relación estequiométrica, presión, entre otros).<sup>54</sup> Debido a esto se comenzó por realizar un estudio sistemático de las condiciones de reacción para la obtención del compuesto **L2-Cu**.

Se exploró el uso de dos ácidos orgánicos como moduladores, los equivalentes del modulador, así como tiempos de reacción. Se eligieron ácido acético y ácido benzoico como moduladores; 0, 100, 200 y 300 equivalentes de modulador; además de utilizar tiempos de síntesis de 1, 3 y 5 días. Como constantes en todos los viales se empleó una temperatura de 80° C, 2.0 mL de DMF como disolvente y una cantidad de ligante de 8 mg. En todos los viales se formó una disolución café oscuro antes de la SS. Los resultados visuales después de la SS se resumen en las tablas Tabla 4.8, Tabla 4.9 y Tabla 4.10.

<sup>54</sup> N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 2, 933-969

Tabla 4.8 Pruebas donde no se utilizó ácido acético

<b>Sin modulador</b>		
Tiempo de reacción [d]	<b>1</b>	pp verde olivo
	<b>3</b>	pp verde olivo
	<b>5</b>	pp verde olivo

Tabla 4.9 Pruebas donde se empleó ácido acético como modulador

		<b>Ácido acético</b>		
		<b>100 eq</b>	<b>200 eq</b>	<b>300 eq</b>
Tiempo de reacción [d]	<b>1</b>	pp verde olivo	pp verde olivo	pp verde olivo
	<b>3</b>	pp verde olivo	pp verde olivo	pp verde olivo
	<b>5</b>	pp verde olivo	pp verde olivo	pp verde olivo

Tabla 4.10 Pruebas donde se empleó ácido acético como modulador

		<b>Ácido benzoico</b>		
		<b>100 eq</b>	<b>200 eq</b>	<b>300 eq</b>
Tiempo de reacción [d]	<b>1</b>	pp verde olivo	pp verde olivo	pp verde olivo
	<b>3</b>	pp café	pp café	pp café
	<b>5</b>	pp café	pp café	pp café

Cada uno de los precipitados se aisló por filtración al vacío y se lavó con DMF. Todos los precipitados verde olivo se analizaron mediante difracción de rayos X de polvos y se observó que todos los sólidos resultaron amorfos y no se aprecian diferencias significativas entre sus difractogramas. De forma ilustrativa se presentan difractogramas de algunas pruebas de síntesis solvotérmica de esta sección (Figura 4.12). En este punto se decidió continuar con los experimentos de RMN de  $^2\text{H}$  en el estado sólido con la estructura **L1-d<sub>4</sub>-Cu**.

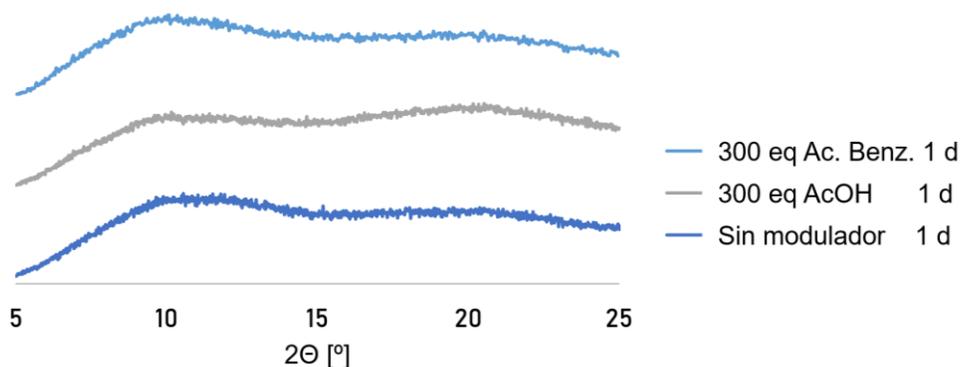


Figura 4.12 Difractogramas obtenidos de algunas pruebas de síntesis solvotérmica de L2 con Cu(II). Todos los precipitados resultaron amorfos y no se aprecia una diferencia significativa entre sus difractogramas.

### 4.3 Estudio preliminar dinámica rotacional de L1- $d_4$ -Cu mediante RMN de $^2\text{H}$ en el estado sólido

Como se mencionó en la sección 1.4 una de las herramientas más importantes para estudiar dinámica rotacional en el estado sólido es la RMN de  $^2\text{H}$ . Teniendo esto en cuenta se sintetizó la estructura metal orgánica L1- $d_4$ -Cu (Sección 4.2.2) y se analizó mediante esta técnica. Se observó que a temperatura ambiente (292 K, Figura 4.13a) la señal es diferente a una señal estática, y diferente a un proceso dinámico para un movimiento consistente en saltos de  $180^\circ$  para un régimen estático, medio o rápido como el de la Figura 1.13. Debido a esto, se decidió realizar experimentos de RMN de  $^2\text{H}$  a temperatura variable con el objetivo de tener más datos y poder establecer un modelo de dinámica rotacional; sin embargo, sólo fue posible obtener datos a 323 K, 291 K y 263 K debido a la disponibilidad del equipo. En tales experimentos se observa que la forma de la señal cambia, especialmente

mostrando que las señales de la periferia disminuyen conforme aumenta la temperatura, mientras que las señales interiores se mantienen.

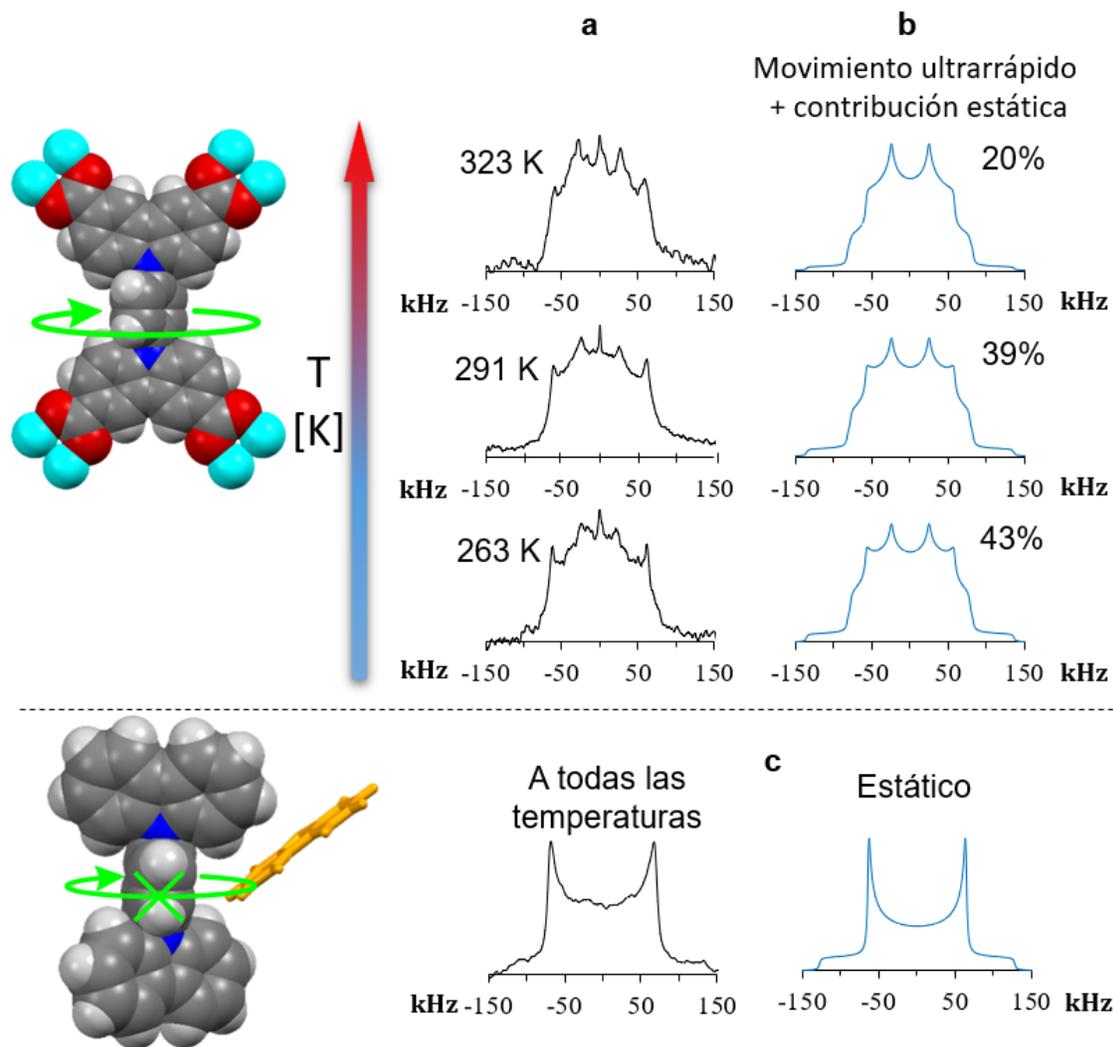


Figura 4.13. Espectros de RMN de  $^2\text{H}$ . a) Espectros para L1- $d_4$ -Cu a las temperaturas indicadas. b) Espectros calculados con un modelo consistente en saltos de  $180^\circ$  con movimiento ultrarrápido con una contribución estática variable. c) Espectro experimental y calculado para la molécula de bis-carbazoilfenileno.

Cabe recordar que esta muestra fue analizada sin haber realizado un proceso de activación, además de que en difracción de rayos X de polvos se observó una pequeña contribución amorfa en el sólido cristalino (Figura 4.9). Considerando lo anterior, es posible que no todos los fenilenos estén moviéndose. De acuerdo a la literatura, los fenilenos *para*-sustituídos dentro de estructuras metal orgánicas

pueden presentar frecuencias rotacionales entre  $10^7$  a  $10^{12}$ ,<sup>55</sup> justo en el límite superior del alcance de la técnica de RMN de  $^2\text{H}$  en el estado sólido. Considerando lo anterior, se estableció un modelo preliminar de dinámica rotacional.

Se consideró que los fenilenos móviles presentarían una dinámica rotacional consistente en desplazamientos angulares de  $180^\circ$  en un régimen de movimiento rápido. Tales parámetros se emplearon al realizar simulaciones en el software en línea NMR WebLab (versión 6.6.1);<sup>56</sup> y se ajustó una contribución estática hasta obtener la mejor correspondencia con los espectros experimentales (Figura 4.13 b). Se puede observar que el modelo es consistente con una dependencia térmica, pues a medida que la temperatura aumenta, la contribución estática al espectro disminuye. Esto debido a que los fenilenos que antes no rotaban adquieren la energía suficiente para superar la barrera energética que antes los detenía.

De trabajos anteriores reportados por nuestro grupo de investigación, se observa que la molécula de biscarbazoilfenileno en el cristal no presenta rotación alguna incluso a altas temperaturas (415 K, Figura 4.13 c). Esto contrasta con lo observado en la estructura **L1-d4-Cu**, donde se demuestra que a temperatura ambiente esta última desarrolla una dinámica rotacional.

---

<sup>55</sup> A. Gonzalez-Nelson, F.-X. Coudert, M. van der Veen, *Nanomaterials* **2019**, 9, 330.

<sup>56</sup> V. Macho, L. Brombacher, H. W. Spiess, *Appl. Magn. Reson.* **2001**, 20, 3, 405-432

## 5 Conclusiones

- De acuerdo a los objetivos planteados se logró sintetizar los ligantes tetracarboxilados **L1**, **L1-d<sub>4</sub>** y **L2** basados en rotores moleculares con estatores de carbazol. Estos se caracterizaron mediante RMN de <sup>1</sup>H y de <sup>13</sup>C, espectroscopia de IR, además de espectrometría de masas empleando diversas técnicas.
- El ligante **L1** se empleó para la obtención de una estructura metal orgánicas con Cu(II) y se obtuvieron polvos cristalinos correspondientes al MOF reportado DUT-48. Se exploró el escalamiento de las condiciones síntesis solvotérmica con **L1** y se encontró que se obtienen polvos cristalinos con la misma fase hasta con una carga de 20 mg de ligante. Estas últimas condiciones se emplearon para la obtención de la estructura **L1-d<sub>4</sub>-Cu**.
- El ligante **L2** se sometió a diferentes condiciones de síntesis solvotérmica con el fin de obtener una estructura metal orgánica, sin embargo, con las condiciones exploradas en este trabajo no se ha logrado obtener dicha estructura.
- La estructura **L1-d<sub>4</sub>-Cu** se sometió a RMN de <sup>2</sup>H en el estado sólido donde se observó que el fenileno central de dicha estructura presenta una gran dinámica rotacional incluso a temperatura ambiente. Además, se estableció un modelo preliminar para explicar el movimiento que esta presenta, el cual consiste en saltos de 180° en un régimen rápido con una contribución estática.
- De acuerdo a la hipótesis planteada, trasladar el esqueleto carbonado de la molécula de 1,4-biscarbazoilfenileno a una estructura metal orgánica, facilitó la presencia de dinámica rotacional.

## 6 Sección experimental

### 6.1 Purificación y aislamiento de muestras

#### 6.1.1 Reactivos y disolventes

Todos los reactivos se obtuvieron de la compañía Sigma – Aldrich™ y fueron utilizados sin purificación previa. El THF se secó en un sistema Na/Benzofenona.<sup>57</sup>

#### 6.1.2 Purificación y aislamiento de las muestras

El avance y seguimiento de las reacciones, así como el proceso de purificación fueron monitoreadas mediante cromatografía en capa fina (TLC, por sus siglas en inglés), se emplearon placas de aluminio recubiertas con una capa de sílica gel de 0.20 mm de espesor, la cual contenía un indicador fluorescente (60 GF<sub>254</sub> – Merck). Se utilizó exposición a luz UV como técnica de revelado.

La purificación de los productos se realizó por cromatografía en columna utilizando sílica gel (230-400 mesh) como fase estacionaria y diferentes fases móviles según se indica en cada caso.

### 6.2 Condiciones y equipos de caracterización

#### 6.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo

Los espectros de Infrarrojo (IR) se obtuvieron en equipos FT-IR Bruker Tensor 27 y FT-IR NICOLET IS-50; las unidades de las bandas se encuentran expresadas en cm<sup>-1</sup> (4000-500).

#### 6.2.2 Espectrometría de Masas

Los espectros de Masas se obtuvieron mediante tres técnicas. Análisis Directo en Tiempo Real (DART, por sus siglas en inglés) en un espectrómetro Jeol JMS-AccuTOF en el que se empleó polietilenglicol 600 (PEG-600) como estándar interno; Bombardeo Rápido de Átomos (FAB por sus siglas en inglés) en un espectrómetro

---

<sup>57</sup> W. L. F. Armarego, C. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2009. Elsevier.

MStation JMS-700; además de Tiempo de Vuelo de Desorción/Ionización por Láser Asistida en Matriz (MALDI-TOF, por sus siglas en inglés) en un equipo FLEX-PC.

### 6.2.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear en Disolución

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  fueron adquiridos a temperatura ambiente en equipos Jeol Eclipse 300 MHz, Bruker Fourier 300 MHz, Bruker Avance III 400 MHz. Se utilizó  $\text{CDCl}_3$  o  $\text{DMSO-d}_6$  como disolventes, según se especifica en cada espectro obtenido. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se expresan en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento ( $J$ ) se expresan en Hertz (Hz).

### 6.2.4 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear en el Estado Sólido

Los espectros de RMN de  $^2\text{H}$  fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker, Ascend 500 MHz, operando a una frecuencia de 76.78 MHz, se utilizó una secuencia de pulsos:  $90_x^\circ - 47\mu\text{s} - 90_y^\circ - 47\mu\text{s} - \text{adquisición}$ , y un tiempo de reciclado,  $d_1$  de 0.5 s. Los espectros finales se obtuvieron promediando al menos 128k de scans, y se procesaron utilizando un apodizado de 2 kHz. Las muestras se colocaron en un rotor de zirconio y se midieron sin giro.

### 6.2.5 Difracción de Rayos X de Polvos

Los análisis de Difracción de Rayos X de Polvos se llevaron a cabo en un difractómetro Bruker 2D PHASER con radiación  $\text{CuK}\alpha$  de 1.5418 Å con filtro de Níquel. Se realizó un escaneo en un intervalo  $2\theta$  de  $(5-30)^\circ$  con una relación de paso angular de  $0.04^\circ \text{ s}^{-1}$ .

## 6.3 Síntesis de los compuestos reportados en este trabajo

### 6.3.1 1,4-diiodobenceno 1

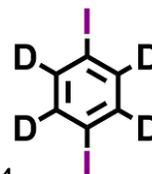


En un matraz de fondo redondo de dos bocas con un embudo de adición y en atmósfera de nitrógeno se adicionaron  $\text{NaIO}_4$  (1.200 g, 5.61 mmol) y  $\text{I}_2$  (3.200 g, 14.9 mmol). Se agitaron en una mezcla de 15 mL de  $\text{AcOH}$  y 10 mL de  $\text{AcO}_2$  a  $0^\circ \text{C}$  en un baño de hielo-sal durante quince minutos. Después se adicionaron 2.5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gota a gota. Se continuó la agitación a  $0^\circ \text{C}$  durante una hora. Se añadió 1.0 mL de benceno gota a gota y se agitó durante 4 horas,

produciendo un precipitado blanco. Se añadieron 30 mL de una disolución saturada de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  y el sólido se aisló por filtración. El producto se recristalizó de etanol y se obtuvo un sólido blanco cristalino (3.12 g, 83%). **IR** (ATR)  $\nu_{\text{max}}$ : 3066, 2915, 1892, 1455, 1367, 987, 792, 460  $\text{cm}^{-1}$ .  **$^1\text{H}$  RMN** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.40 (s, 4H).  **$^{13}\text{C}$  RMN** (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 139.5, 93.6. **HMRS** (DART)  $m/z$  calculado [ $^{12}\text{C}_6^1\text{H}_4^{127}\text{I}_2$ ] $^+$  de 329.84024, encontrado 329.83992,  $|\Delta m/z|$  (ppm): 0.94.

### 6.3.2 1,4-diyodobenceno- $d_4$ , **1-d<sub>4</sub>**

Se realizó el mismo procedimiento de síntesis que el empleado para la obtención del compuesto **1** con los reactivos:  $\text{NaIO}_4$  (1.200 g, 5.61 mmol),  $\text{I}_2$  (3.200 g, 14.9 mmol), 15 mL de  $\text{AcOH}$  y 10 mL de  $\text{AcO}_2$ , 2.5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 1.0 mL de benceno- $d_6$ . Se obtuvo un sólido blanco (2.84 g, 80%). **IR** (ATR)  $\nu_{\text{max}}$ : 3256, 2917, 1982, 1351, 1326, 1274, 1274, 964, 657, 410  $\text{cm}^{-1}$ .  **$^{13}\text{C}$  RMN** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 139.5 (t,  $J = 25.5$  Hz), 93.6. **HMRS** (DART)  $m/z$  [ $^{12}\text{C}_6^2\text{H}_4^{127}\text{I}_2$ ] $^+$  calculado 333.86534, encontrado 333.86670,  $|\Delta m/z|$  (ppm): 0.94.



### 6.3.3 1,4-(bis(trimetilsilil)etnil)benceno, **2**

1,4-diyodobenceno (500 mg, 1.52 mmol),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (53 mg, 0.076 mmol),  $\text{CuI}$  (7 mg, 0.032 mmol) se añadieron a un matraz bola de dos bocas bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron 10 mL de THF seco y desoxigenado, 1.0 mL de  $\text{Et}_3\text{N}$  y se agitó durante 4 h. La mezcla de reacción se trató con 30 mL de una disolución saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y la fase orgánica se aisló mediante extracción líquido-líquido extrajo con  $\text{DCM}$  (3x20 mL). Se realizó una CCF con hexano como eluyente y se recuperó un sólido blanco (380 mg, 93%). **IR** (ATR)  $\nu_{\text{max}}$ : 2958, 2898, 2153, 1491, 1246, 825, 753, 625, 548.  **$^1\text{H}$  RMN** (301 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.38 (s, 4H), 0.24 (s, 18H).  **$^{13}\text{C}$  RMN** (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 131.8, 123.2, 104.7, 96.4, 0.0. **EMAR** (DART)  $m/z$  [ $^{12}\text{C}_{16} \ ^1\text{H}_{23}^{28}\text{Si}_2$ ] $^+$  calculado 271.13383, encontrado 271.13506,  $|\Delta m/z|$  (ppm): 4.56



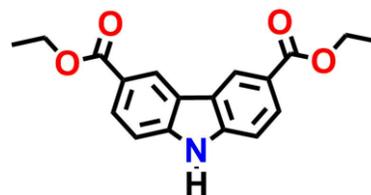
#### 6.3.4 1,4-dietinilbenceno, 3



Se colocaron 1,4-(bis(trimetilsilil)etnil)benceno (600 mg, 2.21 mmol) y  $K_2CO_3$  (1.22 g, 8.84 mmol) en un matraz bola y se añadieron 15 mL de metanol. Transcurridas cuatro horas de agitación se realizó una extracción con agua y DCM (3x20 mL). Se recuperó la fase orgánica y se secó sobre  $MgSO_4$  anhidro. Se removió el disolvente por evaporación al alto vacío y se obtuvo un sólido café claro (271 mg, 97%). **IR** (ATR)  $\nu_{max}$ : 3258, 2923, 2853, 1492, 1251, 831, 635, 542, 490.  **$^1H$  RMN** (301 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.44 (s, 4H), 3.18 (s, 2H).  **$^{13}C$  RMN** (76 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 132.1, 122.7, 83.2, 79.2. **EMAR** (DART) m/z [ $^{12}C_{10}^1H_7$ ] $^+$  calculado 127.05478, encontrado 127.05454,  $|\Delta m/z|$  (ppm): 1.88.

#### 6.3.5 dietil 9H-carbazol-3,6-dicarboxilato, 4

La síntesis de este compuesto se llevó a través de una serie de reacciones en la que se obtuvieron intermediarios que no fueron aislados. A continuación, se describen cada uno de los pasos ejecutados:



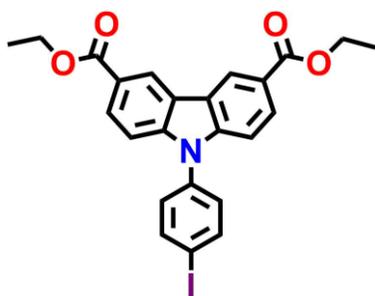
**Paso I.** En un matraz de fondo redondo de dos bocas se agregó carbazol (5.2 g, 30 mmol),  $AlCl_3$  anhidro (9.6 g, 72 mmol), clorobenceno (120 mL) y tricloroacetoniitrilo (9.0 mL, 90 mmol). La boca vertical se acopló a una trampa de NaOH 2 M, mientras que la boca lateral se acopló a un sistema de burbujeo de cloruro de hidrógeno. Se burbujeó cloruro de hidrógeno con agitación durante tres horas a temperatura ambiente. Posteriormente se agregó 25 mL de  $HCl_{(ac)}$  (36%), se agitó durante 1 hora y se calentó a reflujo durante 3 horas. Después se removió el clorobenceno por evaporación al alto vacío y el ácido clorhídrico bajo presión reducida para obtener un sólido negro.

**Paso II.** El sólido negro se colocó en reflujo durante dos horas en 150 mL de una disolución de NaOH 2 M, después se trató la mezcla durante dos horas más con carbón activado a reflujo. Una vez a temperatura ambiente la mezcla fue filtrada y se aciduló con HCl 5 M hasta pH 3 para obtener un precipitado el cual se aisló

mediante filtración, se lavó con agua y se secó a 120° C durante 12 horas para obtener un sólido amarillo.

**Paso III.** El sólido amarillo se dividió en porciones 1 g en matraces de fondo redondo, se agregó 100 mL de EtOH grado reactivo y 0.5 mL de ácido sulfúrico a cada uno. La mezcla se calentó a reflujo durante 24 horas. Se removió el disolvente por evaporación al alto vacío, el sólido resultante se lavó con agua, se disolvió en DCM y se secó un Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro. El producto fue purificado mediante cromatografía en columna con DCM:EtOH (99:1) como fase móvil. Se aisló un sólido blanco (5.2 g, 55%). **IR** (ATR)  $\nu_{\text{max}}$ : 3324, 2979, 2901, 1692, 1627, 1604, 1262, 1226, 1103, 1022, 764, 722, 613. **<sup>1</sup>H RMN** (300 MHz,  $\delta$ ): 8.85 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 2H), 8.17 (dd,  $J$  = 8.5, 1.6 Hz, 2H), 7.45 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H), 4.45 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 4H), 1.46 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 6H). **<sup>13</sup>C RMN** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 167.4, 142.9, 128.2, 123.2, 123.1, 122.7, 110.7, 61.0, 14.6. **EMAR** (DART)  $m/z$  [<sup>12</sup>C<sub>18</sub> <sup>1</sup>H<sub>18</sub><sup>14</sup>N<sub>1</sub><sup>16</sup>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup> calculado 312.12358, encontrado 312.12323,  $|\Delta m/z|$  (ppm): 1.13.

#### 6.3.6 dietil 9-(4-iodofenil)-9H-carbazol-3,6-dicarboxilato, 5



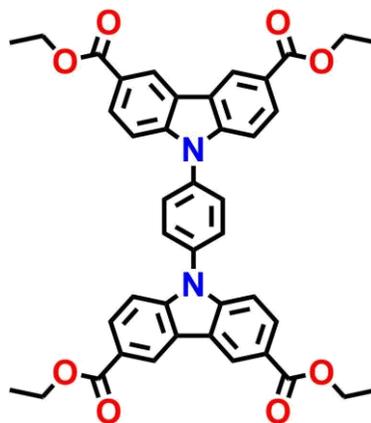
En un matraz Schlenk se colocaron dietil 9H-carbazol-3,6-dicarboxilato (500 mg, 1.6 mmol), 1,4-diidobenceno (1055 mg, 3.2 mmol), L-prolina (73.5 mg, 0.64 mmol), CuI (60 mg, 0.32 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (400, 2.9 mmol) y 7 mL de DMSO. Se colocó en atmósfera de N<sub>2</sub> y se realizó el procedimiento “freeze-pump-thaw”,<sup>57</sup>

se congeló durante 10 min en un baño de acetona-hielo seco, se sometió a vacío durante media hora y se descongeló en un baño de agua tibia, se repitió el ciclo tres veces. La mezcla se calentó a 90° C por 24 horas. Transcurrido el tiempo de reacción se agregaron 50 mL una disolución 0.2 M de HCl<sub>(ac)</sub> para descoordinar la L-prolina del Cu(I), el precipitado resultante se aisló por filtración y se lavó con agua. El sólido obtenido se disolvió en 20 mL de DCM y se realizó una extracción líquido-líquido con 30 mL de NH<sub>4</sub>Cl saturada y DCM (3x20 mL), se recuperó la fase orgánica y se realizó cromatografía en columna utilizando Hexano:Acetato de Etilo (9:1) como eluyente, se removió el disolvente por evaporación al alto vacío para obtener un

sólido blanco (491 mg, 60%). **IR** (ATR)  $\nu_{\text{max}}$ : 2978, 2921, 2851, 1696, 1593, 1488, 1248, 1214, 1080, 760, 719. **<sup>1</sup>H RMN** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.90 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 2H), 8.15 (dd,  $J$  = 8.7, 1.6 Hz, 2H), 7.98 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H), 7.49 – 7.22 (m, 4H), 4.46 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 4H), 1.48 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 6H). **<sup>13</sup>C RMN** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 166.9, 143.8, 139.5, 136.2, 128.9, 128.3, 123.4, 123.2, 123.0, 109.5, 93.5, 61.0, 14.5. **EMAR** (DART)  $m/z$  [<sup>12</sup>C<sub>24</sub><sup>1</sup>H<sub>21</sub><sup>127</sup>I<sub>2</sub><sup>14</sup>N<sub>1</sub><sup>16</sup>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup> calculado 514.0515, encontrado 514.0500,  $|\Delta m/z|$  (ppm): 3.01.

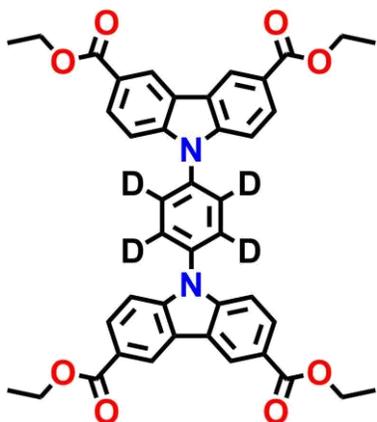
### 6.3.7 tetraetil 9,9'-(1,4-fenilen)bis9H-carbazol-3,6-dicarboxilato 6

En un matraz Schlenk se colocaron dietil 9H-carbazol-3,6-dicarboxilato (500 mg, 1.6 mmol), 1,4-diidobenceno (260 mg, 0.8 mmol), CuI (30 mg, 0.16 mmol), L-prolina (36 mg, 0.32 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (403 mg, 2.92 mmol) y 10 mL de DMSO. Se colocó en atmósfera de N<sub>2</sub> y se realizó el procedimiento “freeze-pump-thaw” de igual forma que lo descrito para el compuesto 5. La mezcla se calentó y agitó a 90° C por 48 horas.



Transcurrido el tiempo de reacción se agregaron 50 mL de una disolución 0.2 M de HCl, el precipitado resultante se aisló mediante filtración y se lavó con agua, a continuación, se disolvió en DCM y se realizó una extracción líquido-líquido con 30 mL de NH<sub>4</sub>Cl saturada y DCM (3x20 mL), se recuperó la fase orgánica y se secó sobre NaSO<sub>4</sub> anhidro. Se removió el disolvente mediante evaporación al alto vacío y el sólido resultante se recristalizó de AcOEt. Se obtuvo un sólido blanco (306 mg, 55%). **IR** (ATR)  $\nu_{\text{max}}$ : 2979, 2930, 1712, 1518, 1341, 1309, 1256, 1222, 1095, 1024, 763. **<sup>1</sup>H RMN** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.97 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 2H), 8.23 (dd,  $J$  = 8.7, 1.7 Hz, 2H), 7.88 (s, 2H), 7.56 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 4.48 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 4H), 1.49 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 6H). **<sup>13</sup>C RMN** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 167.0, 144.0, 136.5, 128.8, 128.5, 123.7, 123.5, 123.3, 109.8, 61.2, 14.6. **EMAR** (FAB<sup>+</sup>)  $m/z$  [<sup>12</sup>C<sub>24</sub><sup>1</sup>H<sub>21</sub><sup>127</sup>I<sub>2</sub><sup>14</sup>N<sub>1</sub><sup>16</sup>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup> calculado 697.2539, encontrado 697.2539,  $|\Delta m/z|$  (ppm): 1.6.

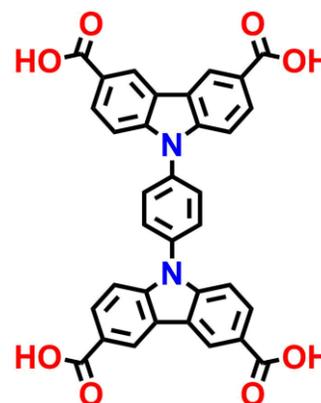
### 6.3.8 tetraetil 9,9'-(1,4-fenilen-d<sub>4</sub>)bis9H-carbazol-3,6-dicarboxilato, 6-d<sub>4</sub>



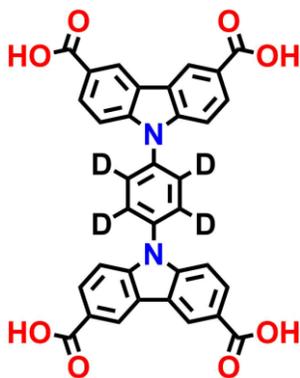
Se realizó un procedimiento igual al empleado para sintetizar el compuesto **6** con la siguiente cantidad de reactivos: dietil 9H-carbazol-3,6-dicarboxilato (500 mg, 1.6 mmol), 1,4-diiodobenceno-d<sub>6</sub> (260 mg, 0.78 mmol), CuI (30 mg, 0.16 mmol), L-Prolina (36 mg, 0.32 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (403 mg, 2.92 mmol) y 10 mL de DMSO. Se obtuvo un sólido blanco (290 mg, 53%). **IR** (ATR)  $\nu_{\max}$ : 2979, 2903, 1713, 1600, 1483, 1302, 1242, 1214, 1104, 1022, 760, 719, 491. **<sup>1</sup>H RMN** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.99 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 4H), 8.26 (dd,  $J$  = 8.7, 1.7 Hz, 4H), 7.58 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 4H), 4.50 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 8H), 1.51 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 12H). **<sup>13</sup>C RMN** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 166.9, 143.9, 136.3, 128.4, 123.7, 123.4, 123.2, 109.7, 61.0, 14.5. **EMAR** (FAB<sup>+</sup>)  $m/z$  [<sup>12</sup>C<sub>24</sub><sup>1</sup>H<sub>21</sub><sup>127</sup>I<sub>2</sub><sup>14</sup>N<sub>1</sub><sup>16</sup>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup> calculado 701.2801, encontrado 701.2809,  $|\Delta m/z|$  (ppm): 1.1.

### 6.3.9 ácido 9,9'-(1,4-fenilen)bis9H-carbazol-3,6-dicarboxílico, 7 (L<sub>1</sub>)

En un matraz de fondo redondo se agregaron el compuesto **6** (370 mg, 0.53 mmol), NaOH (260 mg, 6.36 mmol) y 20 mL de una mezcla THF:H<sub>2</sub>O:Metanol con una proporción 2:1:1 y se calentó a 70° C durante 24 horas. Transcurrido el tiempo de reacción se removieron los disolventes orgánicos mediante evaporación al alto vacío y se agregaron 50 mL de agua. La disolución se acidificó con HCl acuoso 2 M hasta pH 3-4, el precipitado se aisló mediante filtración y se lavó con acetona. Se obtuvo un sólido café claro (293 mg, 95%). **IR** (ATR)  $\nu_{\max}$ : 2803, 1667, 1596, 1408, 1250, 1118, 766, 545. **<sup>1</sup>H RMN** (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.83, 9.02 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 4H), 8.16 (dd,  $J$  = 8.7, 1.7 Hz, 4H), 8.04 (s, 4H), 7.69 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 4H). **<sup>13</sup>C RMN** (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 168.2, 144.0, 136.2, 129.5, 128.9, 124.2, 123.7, 123.3, 110.7. **EM** (MALDI-TOF)  $m/z$  **585**.



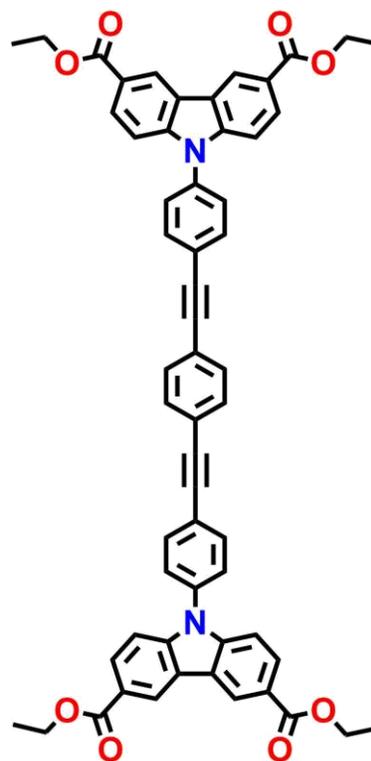
### 6.3.10 ácido 9,9'-(1,4-fenilén)bis9H-carbazol-3,6-dicarboxílico, 7-d<sub>4</sub> (L1-d<sub>4</sub>)



Se empleó la misma metodología que aquella para obtener el compuesto **7** con los siguientes reactivos: **6-d<sub>4</sub>** (200 mg, 0.28 mmol), NaOH (140 mg, 3.36 mmol), y 15 mL de una mezcla THF:H<sub>2</sub>O:Metanol 2:1:1. Se obtuvo un sólido café oscuro (161 mg, 96%). **IR** (ATR)  $\nu_{\text{max}}$ : 2850, 1678, 1598, 1479, 1229, 764, 420. **<sup>1</sup>H RMN** (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.83, 9.02 (d, *J* = 1.7 Hz, 4H), 8.16 (dd, *J* = 8.7, 1.7 Hz, 4H), 7.69 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H). **<sup>13</sup>C RMN** (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 168.1, 143.9, 135.9, 128.8, 124.1, 123.6, 123.1, 110.6. **EM** (MALDI-TOF) *m/z* **589**.

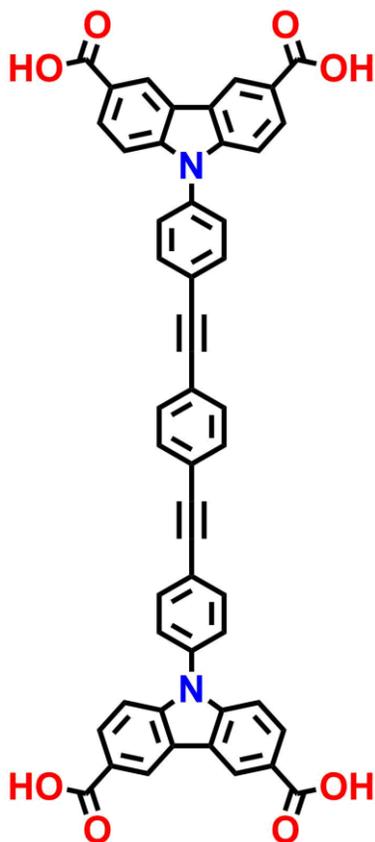
### 6.3.11 tetraetil 9,9'-((1,4-fenilbis(etinil-2,1-diil))bis(4,1-bis(9H-carbazol-3,6-dicarboxilato)), **8**

En un matraz de fondo redondo se colocaron el compuesto **5** (500 mg, 0.974 mmol), 1,4-dietinilbenceno (87 mg, 0.633 mmol), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (27 mg, 0.039 mmol), piperidina (1.24 mL, 12.6 mmol) y 15 mL de THF. La mezcla se calentó a 85° durante una hora. Transcurrido este tiempo, se evaporó el disolvente y se realizó una extracción líquido-líquido con 30 mL de una disolución de NH<sub>4</sub>Cl saturada y DCM (3x20 mL). Se recuperó la fase orgánica y se secó sobre NaSO<sub>4</sub> anhidro. El sólido naranja se disolvió en la menor cantidad de DCM y se precipitó con etanol, el precipitado se aisló mediante filtración y se secó. Se obtuvo un sólido naranja (364 mg, 85%). **IR** (ATR)  $\nu_{\text{max}}$ : 2977, 1708, 1599, 1519, 1365, 1038, 1257, 1218, 1102, 1027, 827, 764, 723. **<sup>1</sup>H RMN** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.92 (d, *J* = 1.7 Hz, 4H), 8.17 (dd, *J* = 8.7, 1.7 Hz, 4H), 7.82 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.62 – 7.54 (m, 8H), 7.42 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 4.46 (q, *J* = 7.1 Hz, 8H), 1.48 (t, *J* = 7.1 Hz, 12H). **RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz,



CDCl<sub>3</sub>) δ:166.9, 143.9 136.4, 133.4, 132.5, 131.8, 128.3, 127.0, 123.4, 123.3, 123.2, 123.1, 109.7, 90.6, 90.3, 61.0, 14.5. **EM** (MALDI-TOF) m/z **897**.

6.3.12 ácido 9,9'-((1,4-fenilbis(etinil-2,1-diil))bis(4,1-fenilen))bis9H-carbazole-3,6-dicarboxílico, **9** (L<sub>2</sub>)



Se siguió una metodología igual a la usada para la obtención de **L1** utilizando los siguientes reactivos: **8** (600 mg, 0.67 mmol) de NaOH (300 mg, 7.5 mmol) 10 mL MeOH, 15 mL H<sub>2</sub>O y 20 mL de THF. Se obtuvo un sólido café oscuro (501 mg, 95%). **IR** (ATR)  $\nu_{\text{max}}$ : 1678, 1627, 1597, 1516, 1405, 1361, 1230, 825, 767, 531. **<sup>1</sup>H RMN** (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 8.98 (d, *J* = 1.6 Hz, 4H), 8.11 (dd, *J* = 8.6, 1.7 Hz, 4H), 7.91 (AA'XX', *J* = 8.4, 4H), 7.77 (AA'XX', *J* = 8.4, 4H), 7.70 (s, 4H), 7.51 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H). **<sup>13</sup>C RMN** (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 167.6, 143.2, 136.2, 133.4, 132.8, 131.9, 128.4, 127.3, 123.0, 122.7, 122.5, 122.0, 110.0, 90.7, 90.1. **EM** (MALDI-TOF) m/z **785**.

## 7 Anexos

### 7.1 Espectros de RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ en disolución

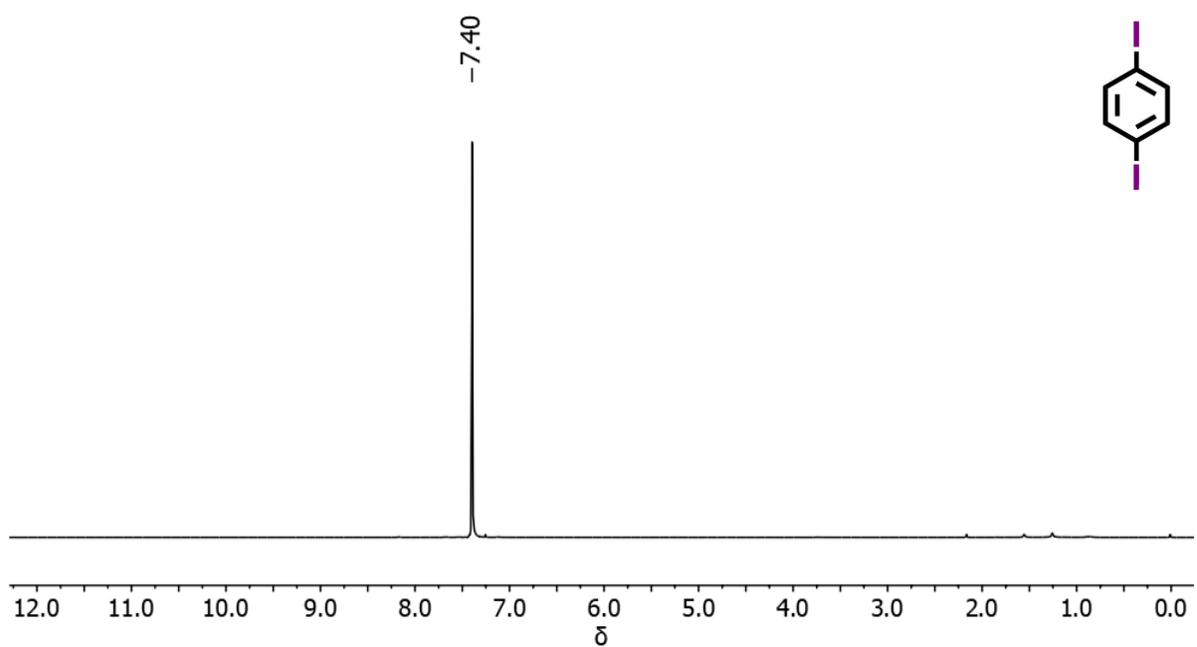


Figura 7.1 Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto 1 (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

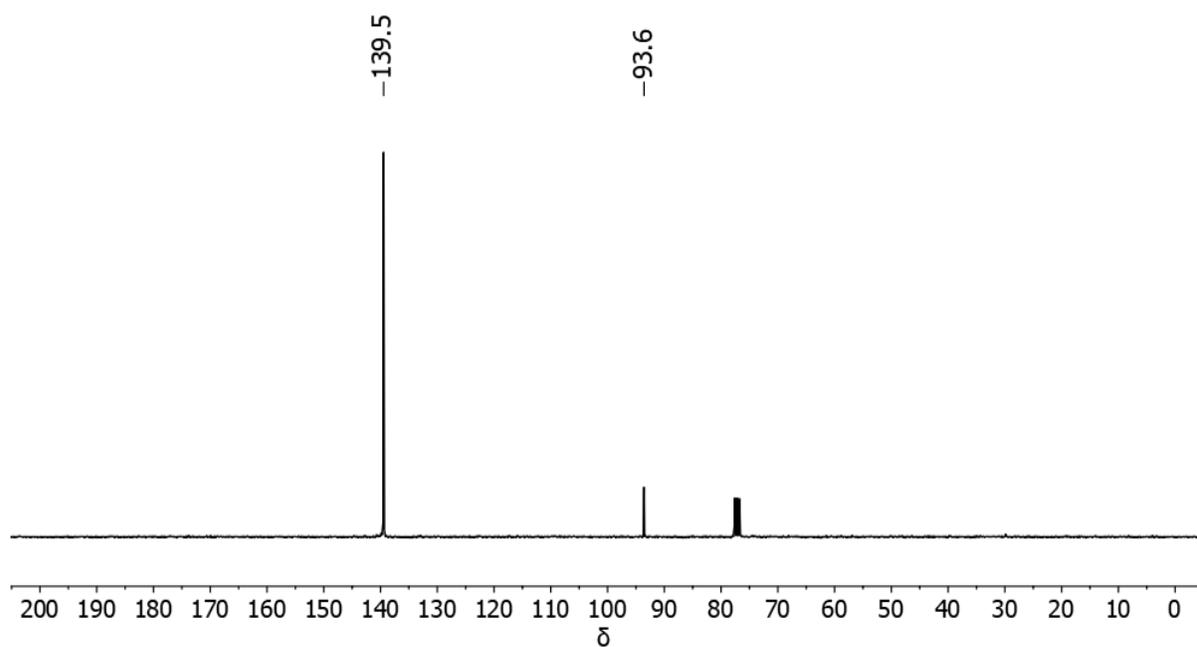


Figura 7.2 Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del compuesto 1 (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

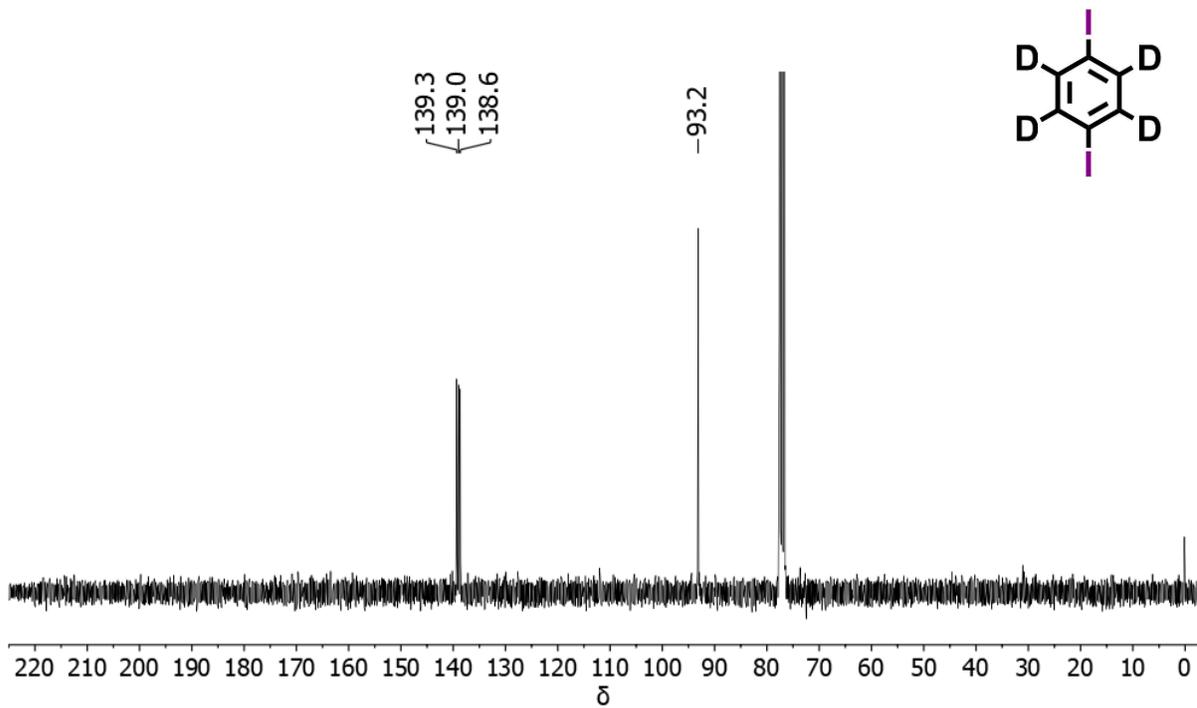


Figura 7.3 Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del compuesto **1-d<sub>4</sub>** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

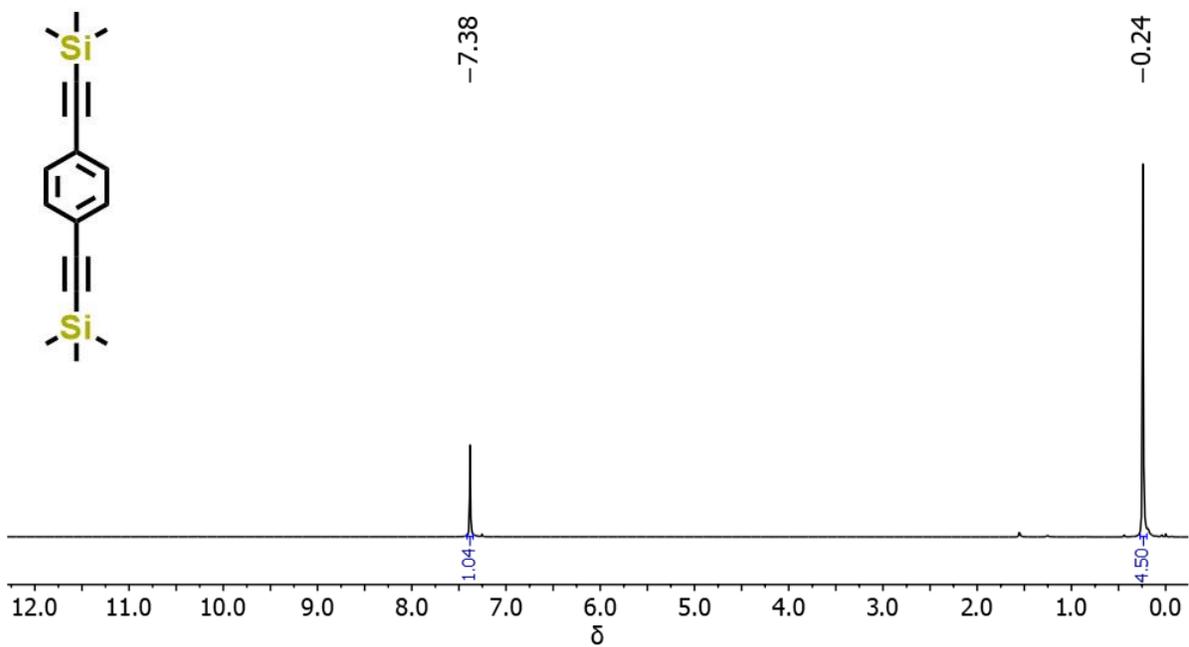


Figura 7.4 Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto 2 (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

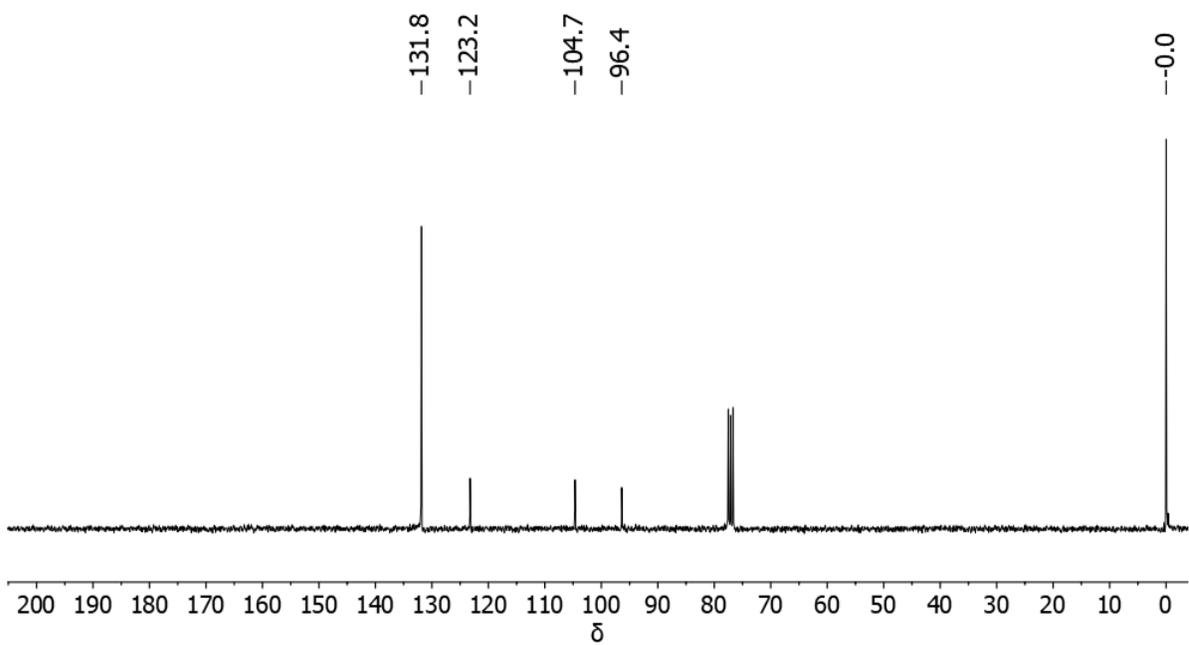


Figura 7.5 Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del compuesto 2 (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

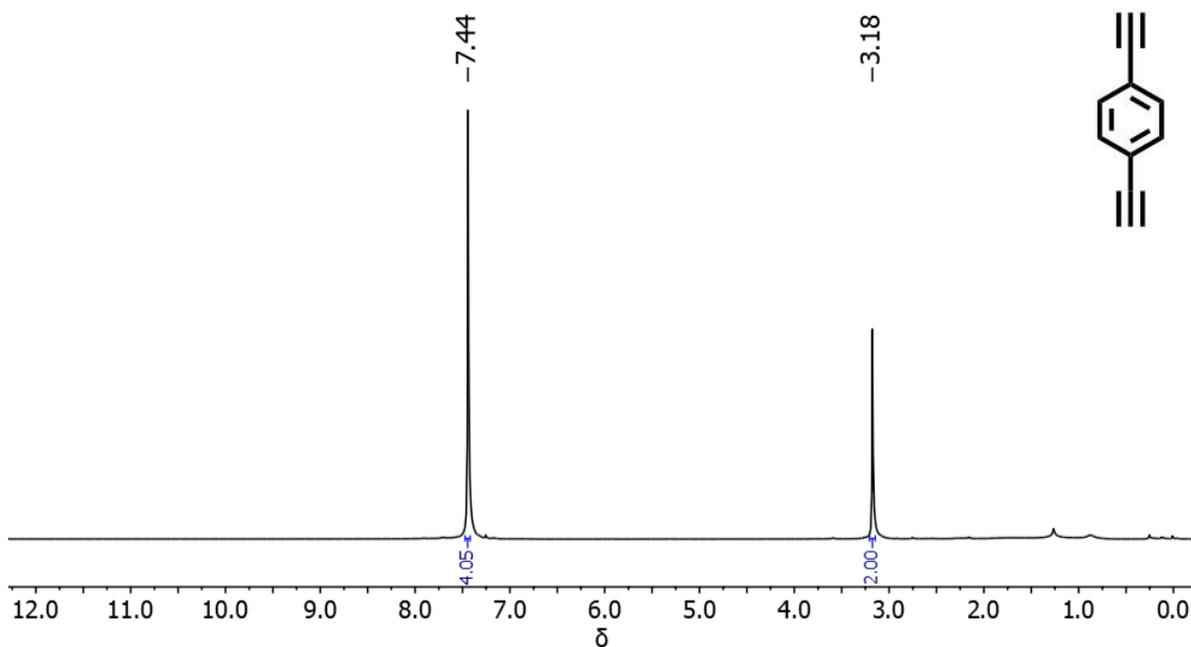


Figura 7.6 Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto **3** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

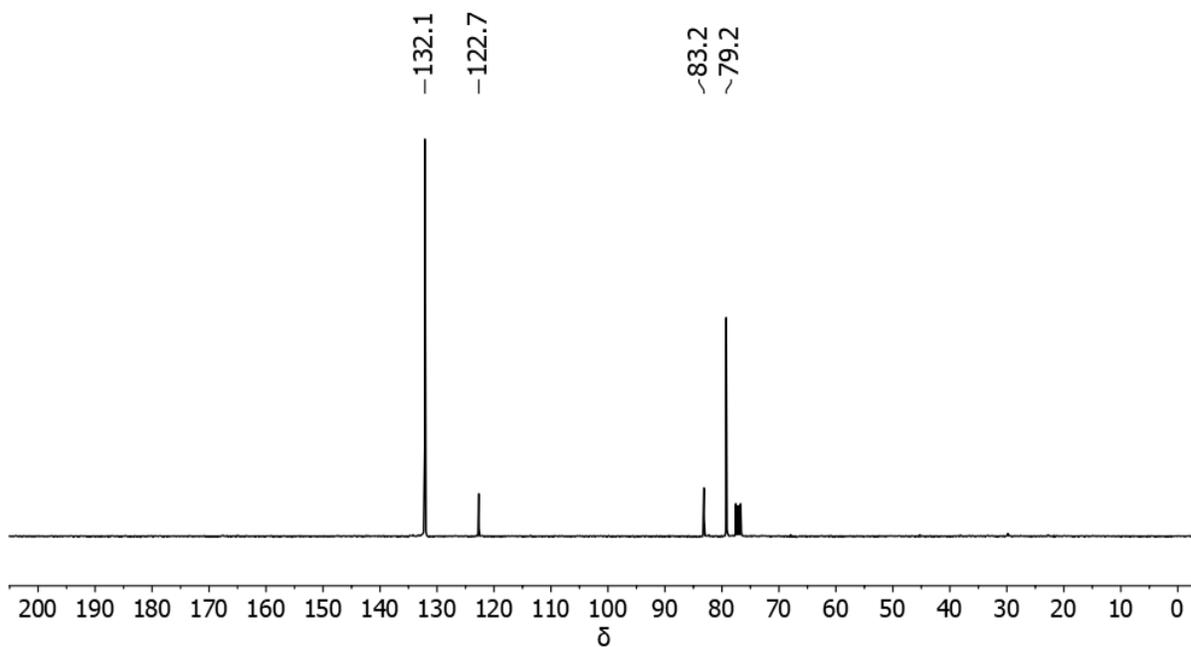


Figura 7.7 Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del compuesto **3** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

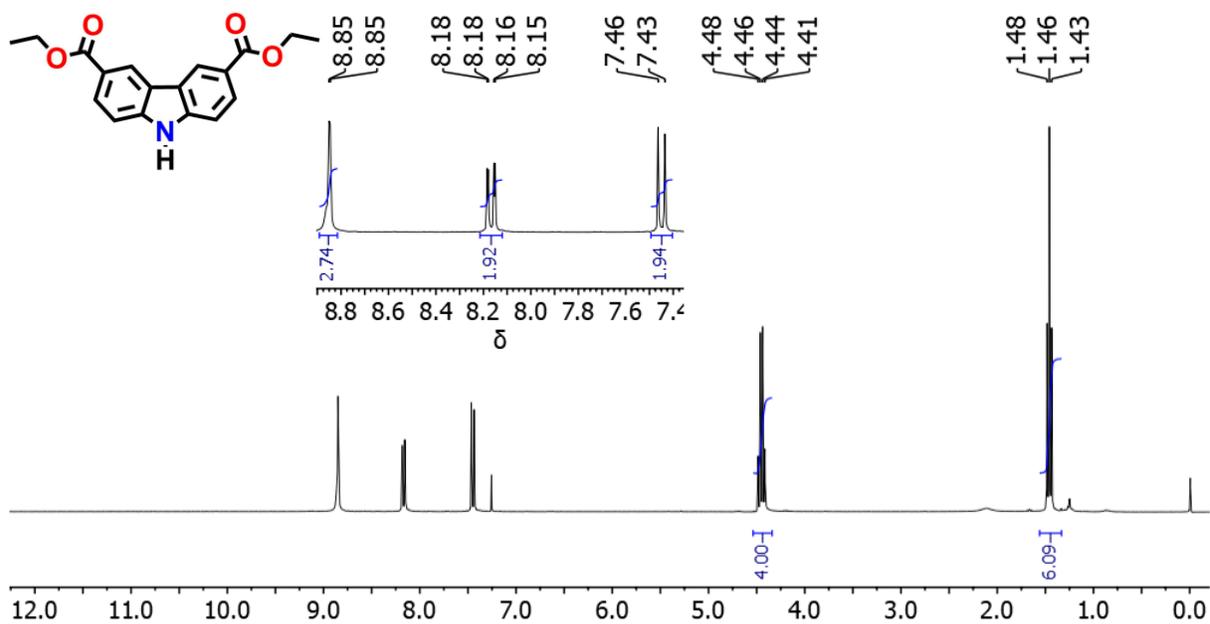


Figura 7.8 Espectro de <sup>1</sup>H RMN del compuesto 4 (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

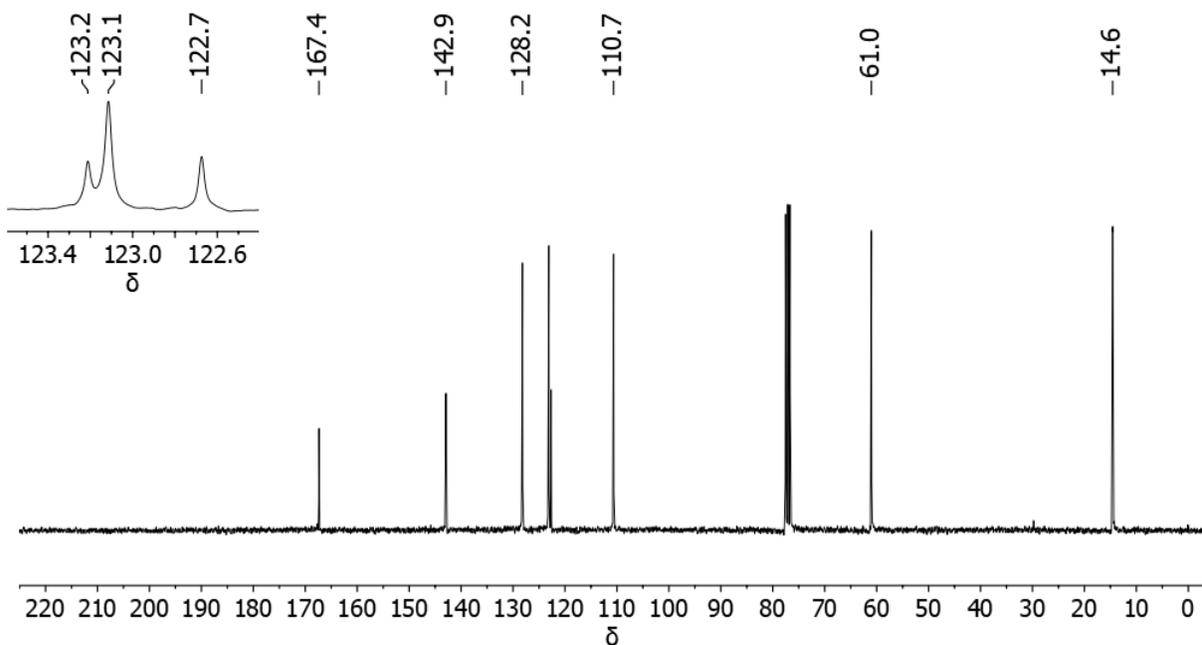


Figura 7.9 Espectro de <sup>13</sup>C RMN del compuesto 4 (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

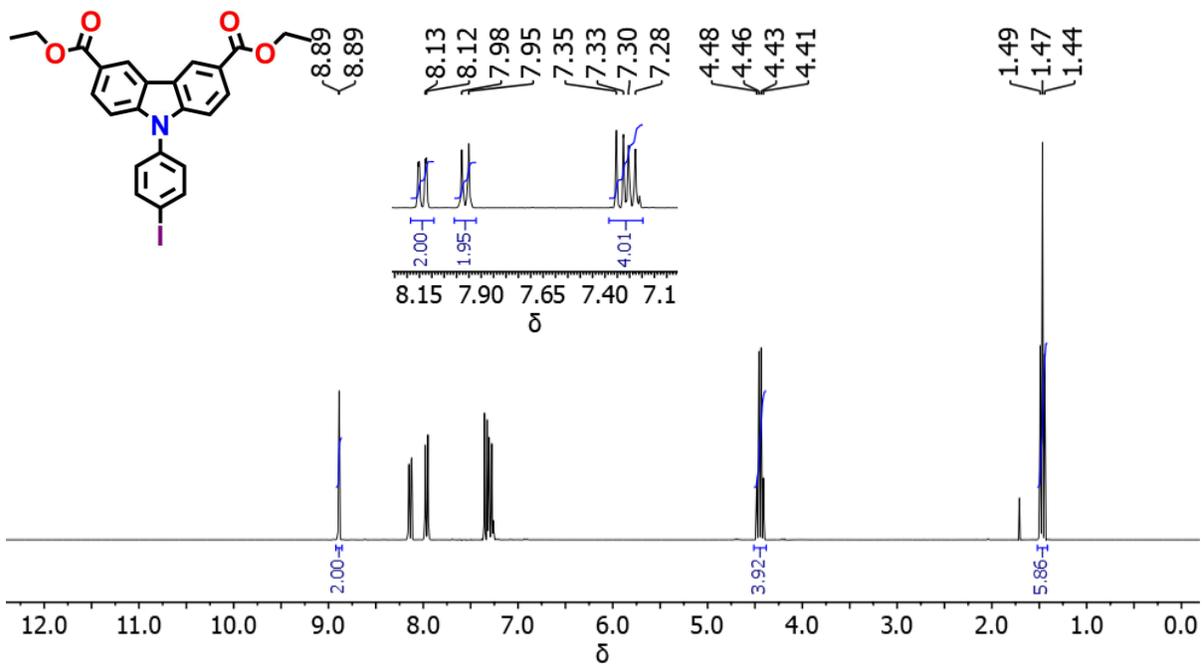


Figura 7.10 Espectro de <sup>1</sup>H RMN del compuesto 5 (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

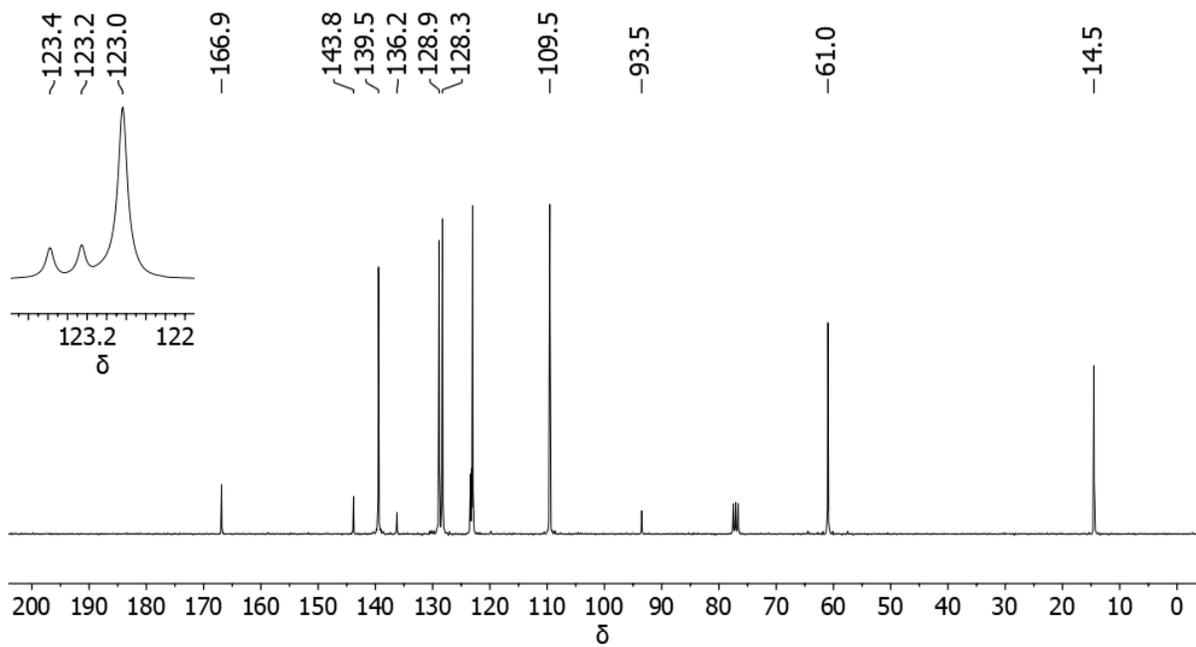


Figura 7.11 Espectro de <sup>13</sup>C RMN del compuesto 5 (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

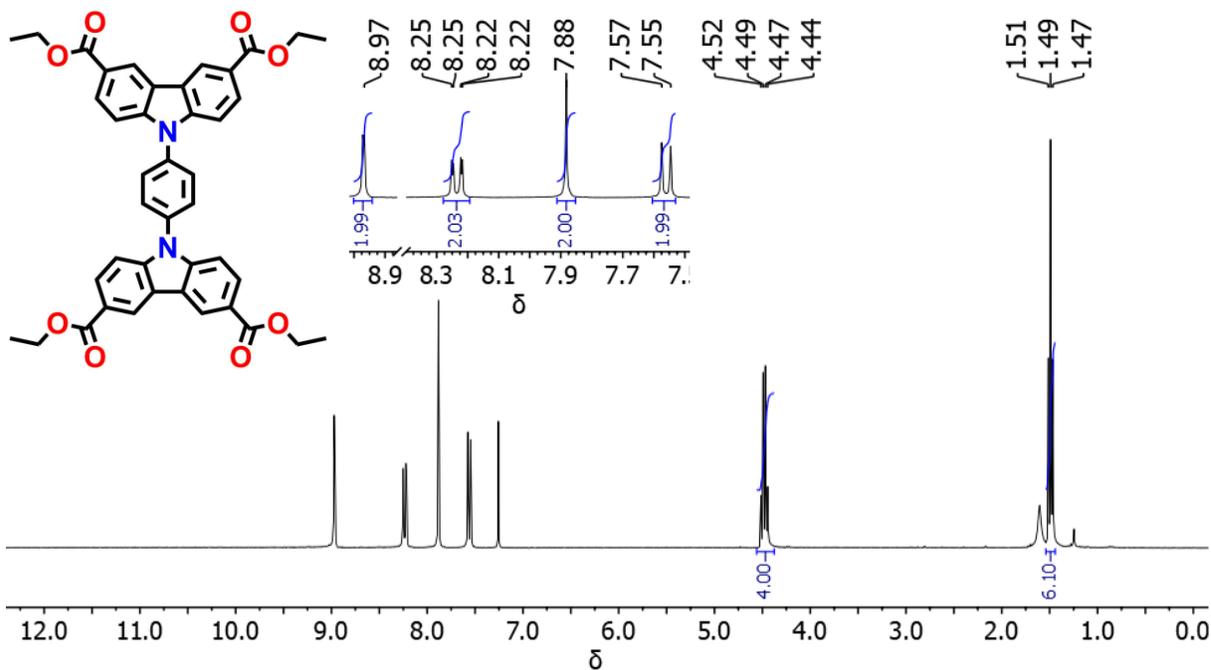


Figura 7.12. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto **6** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

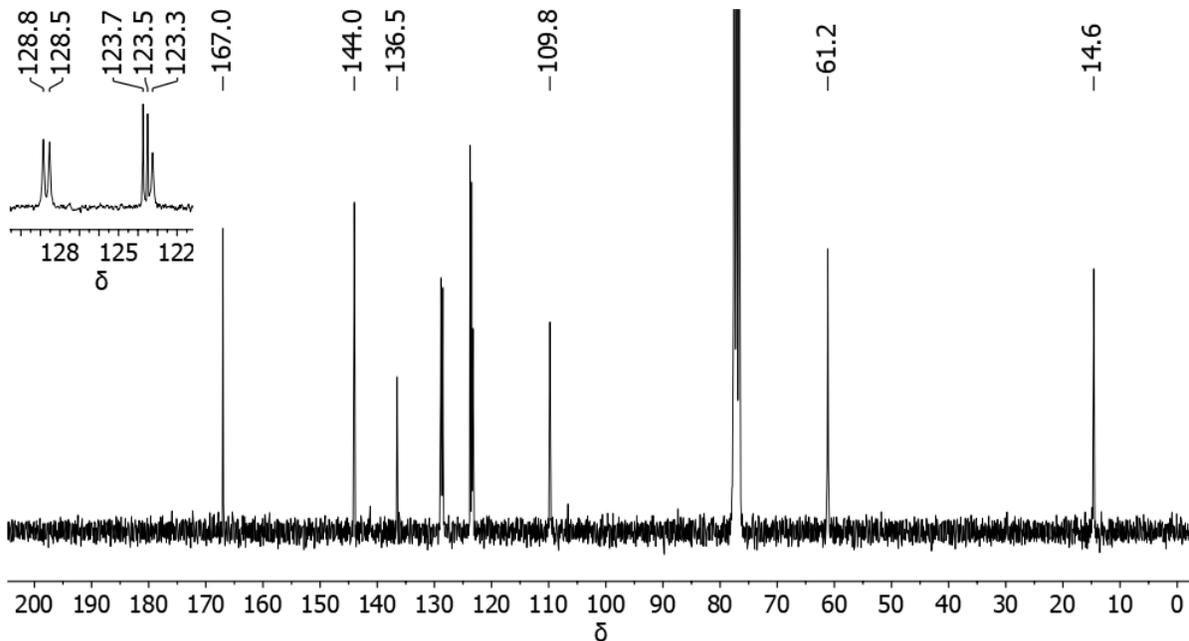


Figura 7.13. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del compuesto **6** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

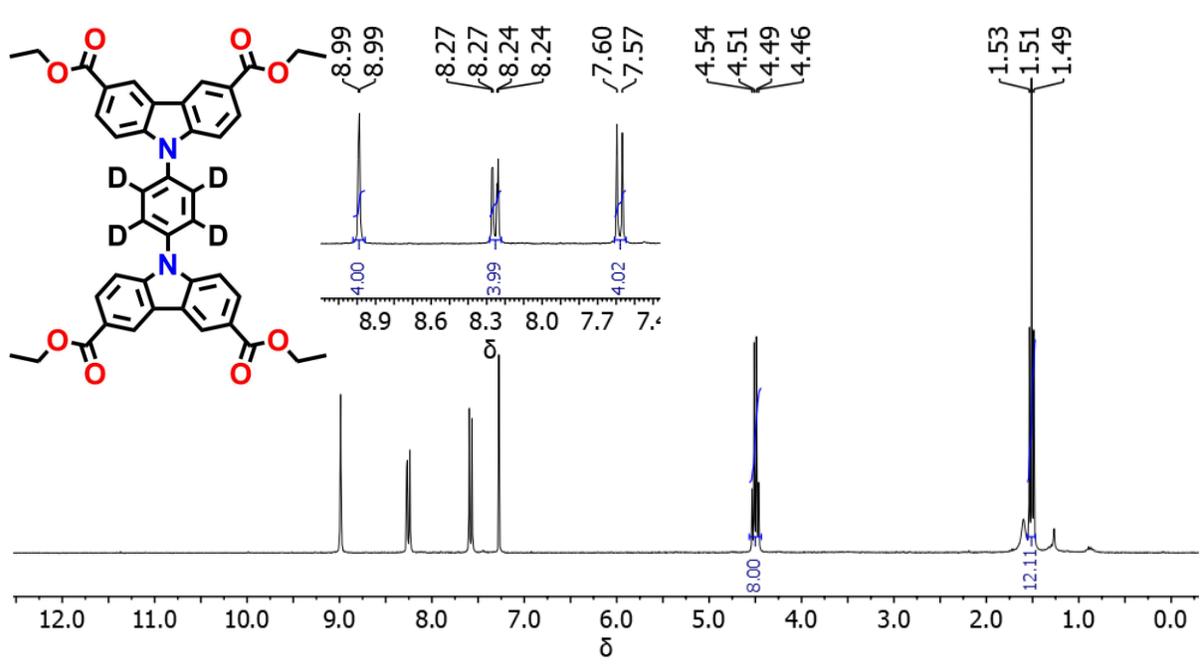


Figura 7.14 Espectro de <sup>1</sup>H RMN del compuesto **6-d<sub>4</sub>** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

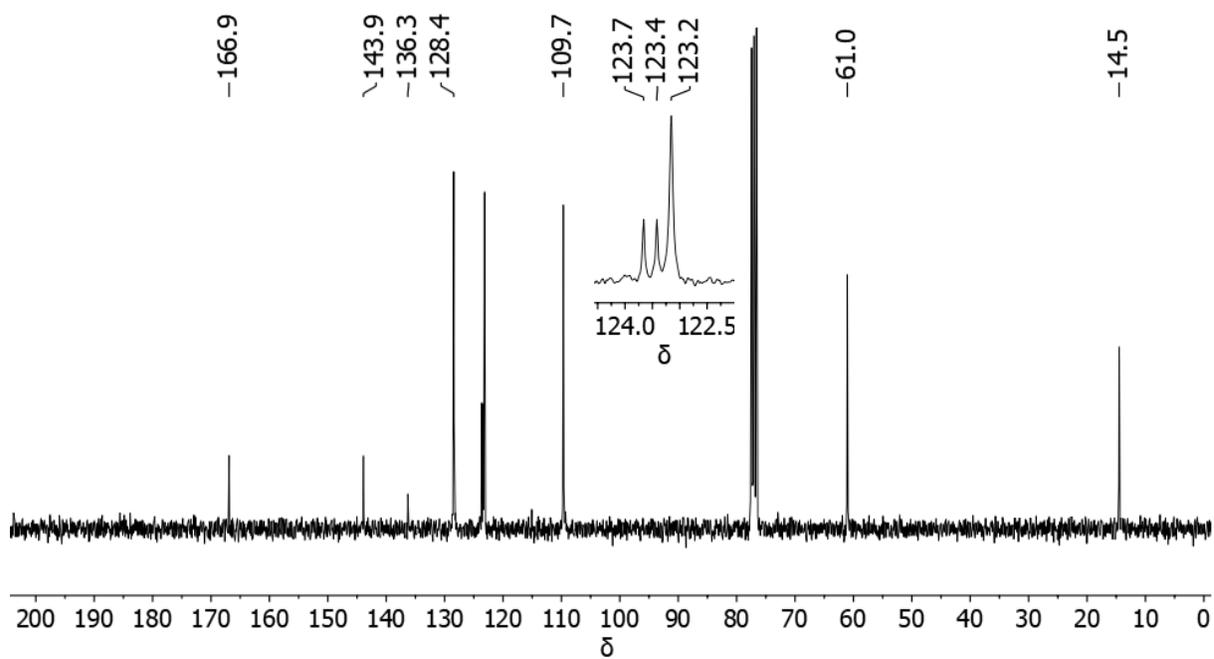


Figura 7.15 Espectro de <sup>13</sup>C RMN del compuesto **6-d<sub>4</sub>** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

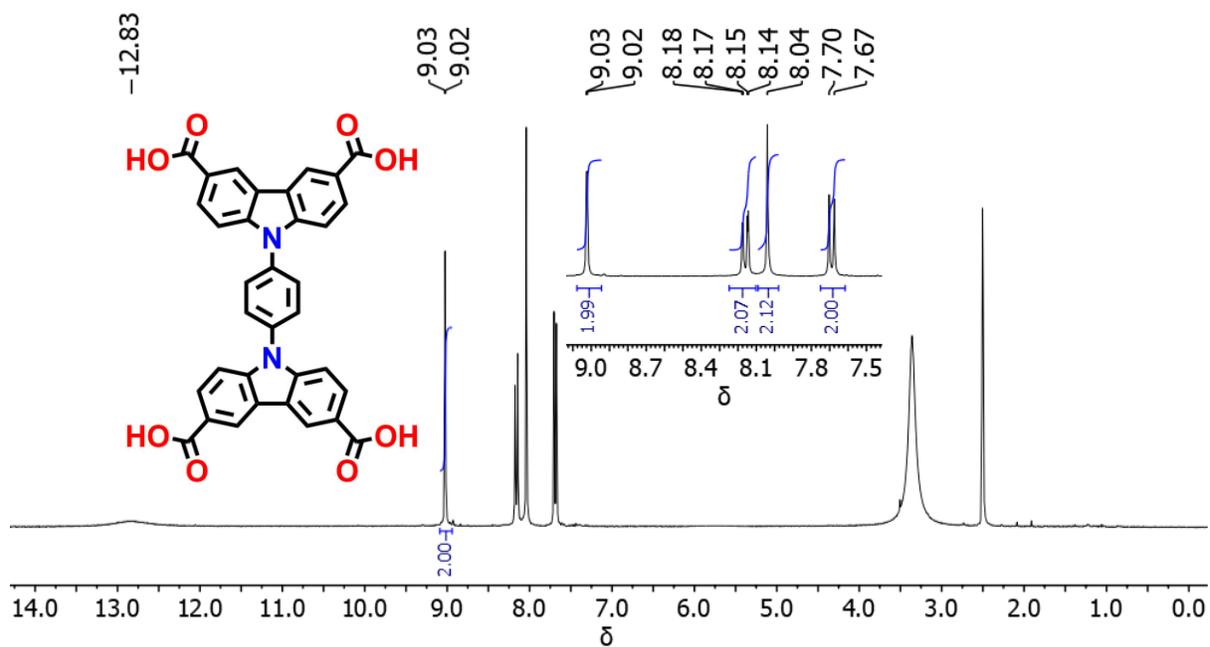


Figura 7.16. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto 7 ( $L_1$ ) (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )

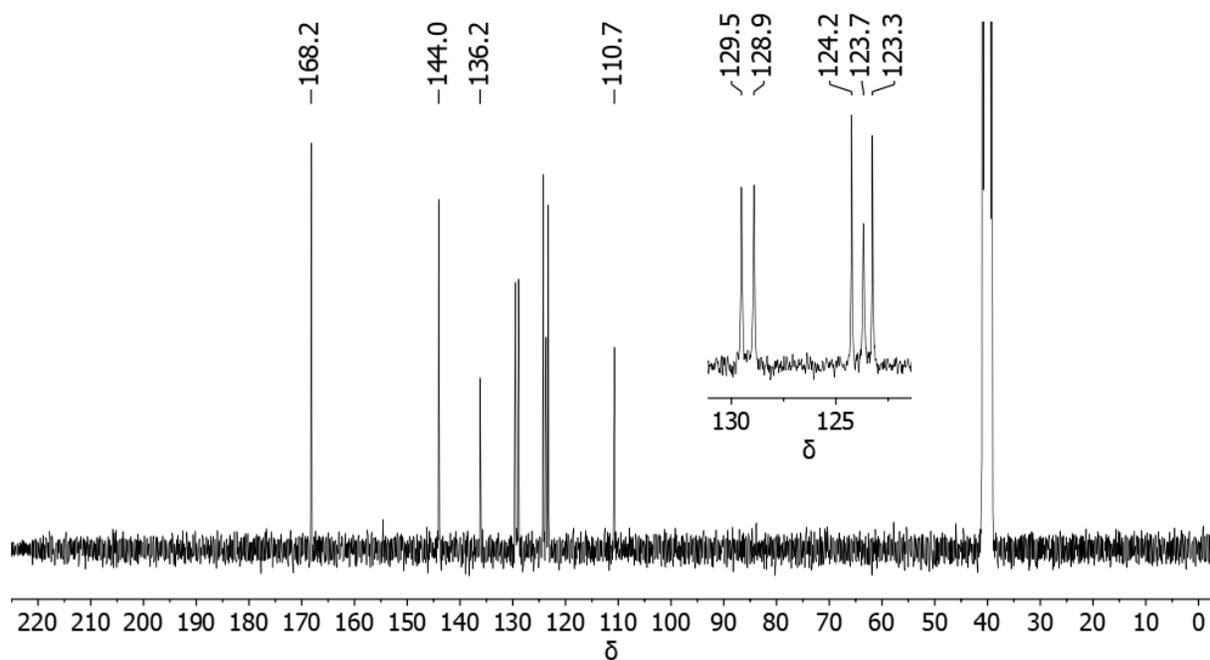


Figura 7.17. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del compuesto 7 ( $L_1$ ) (75 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )

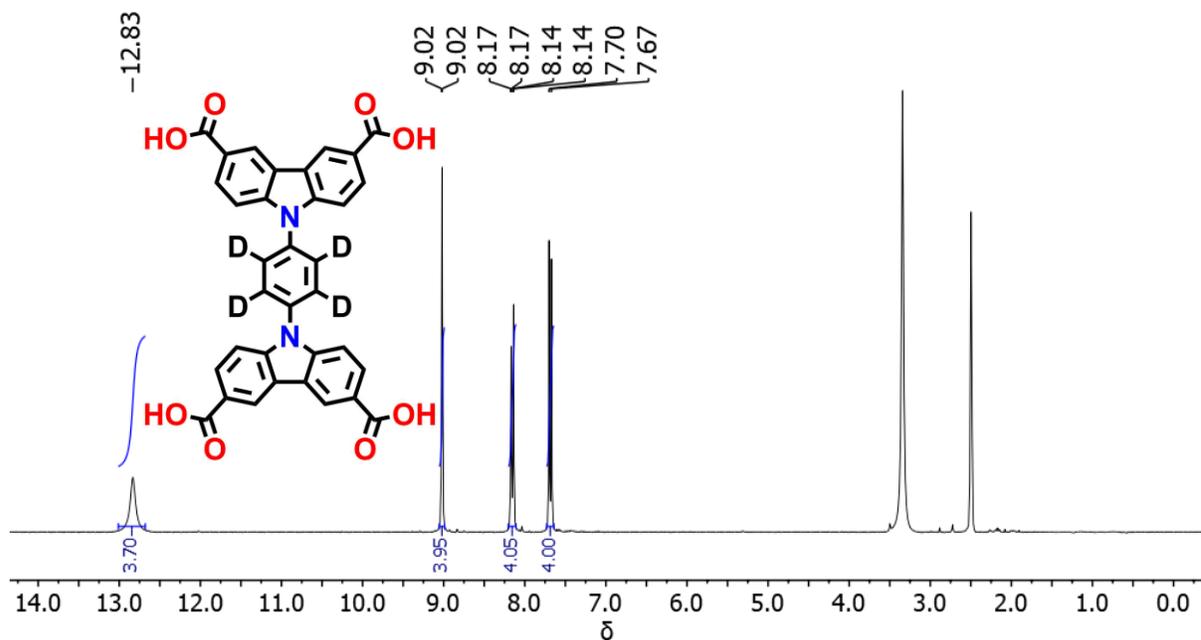


Figura 7.18 Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto **7-d4** (**L1-d4**) (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )

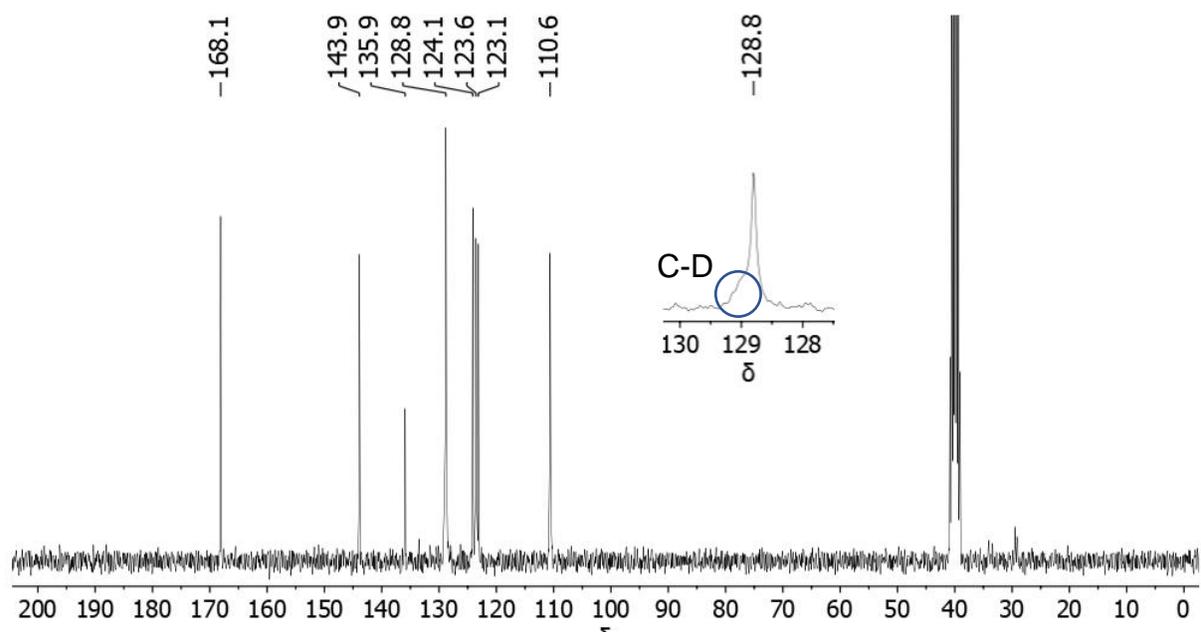


Figura 7.19 Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del compuesto **7-d4** (**L1-d4**) (75 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )

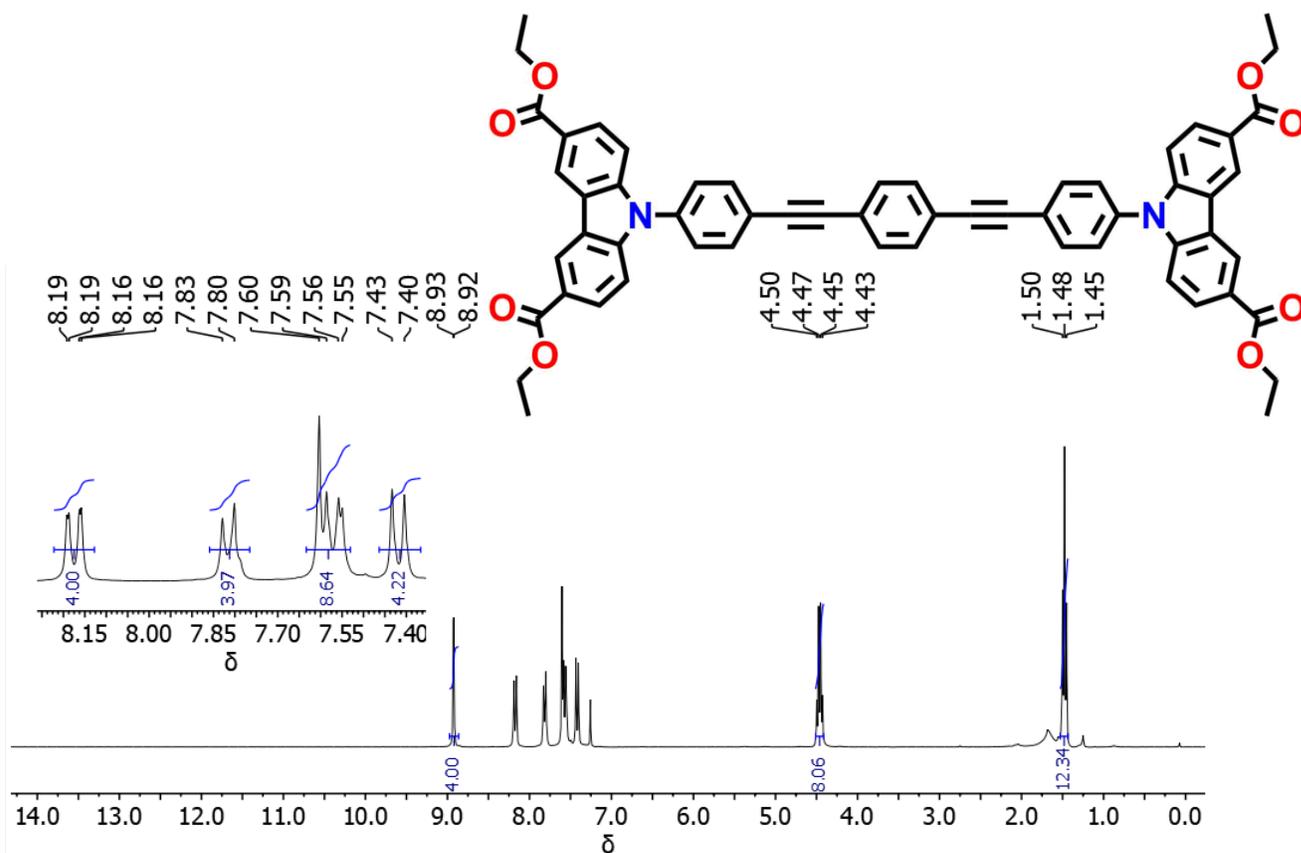


Figura 7.20 Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto **8** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

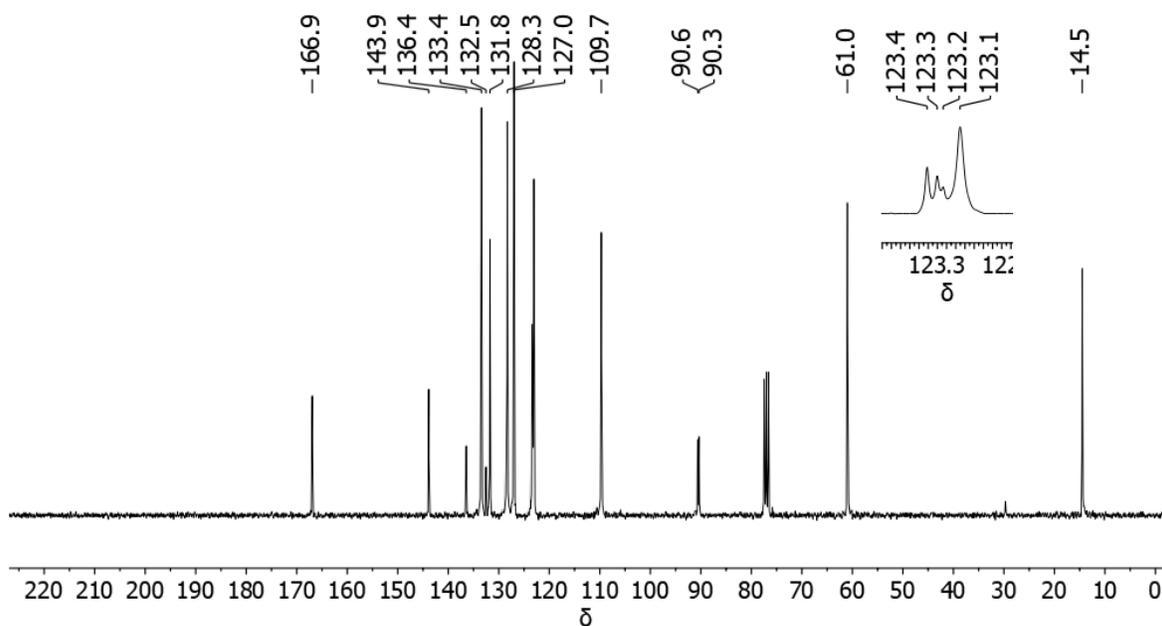


Figura 7.21 Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del compuesto **8** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

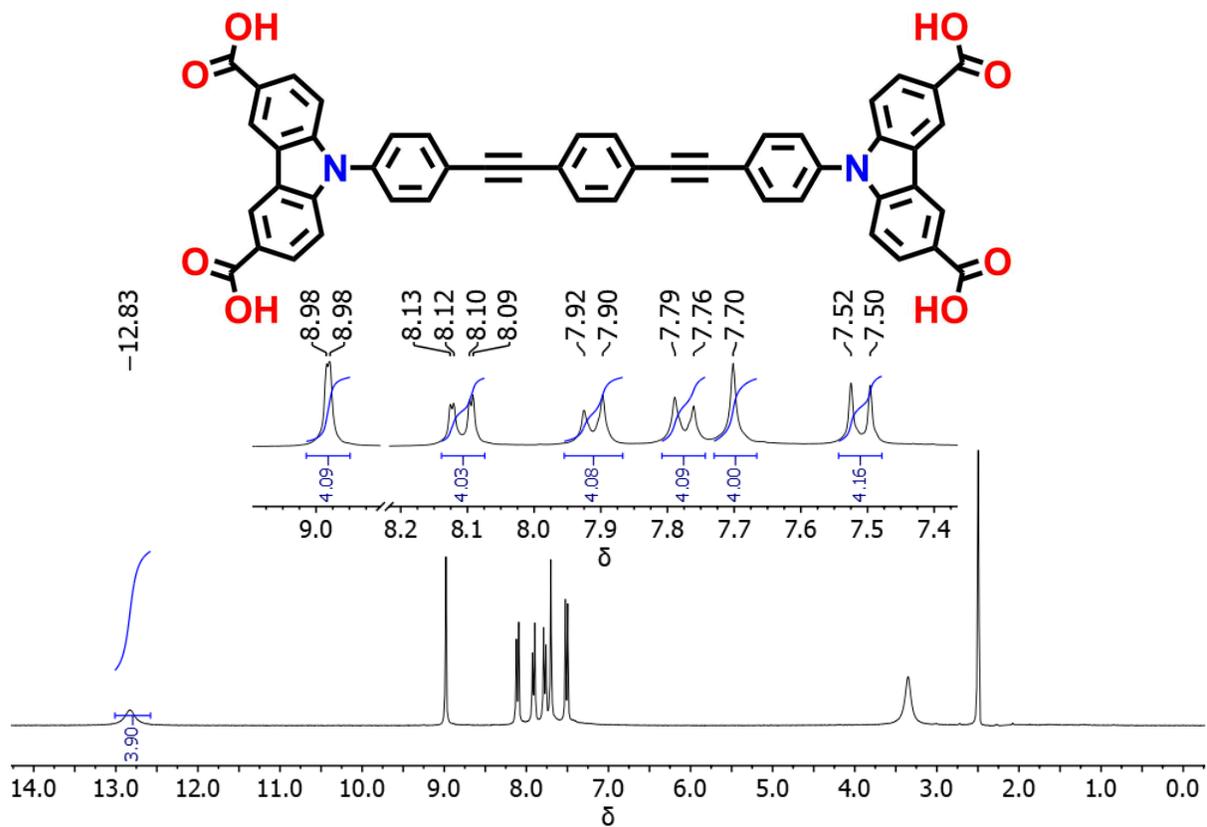


Figura 7.22. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto **9** ( $L_2$ ) (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )

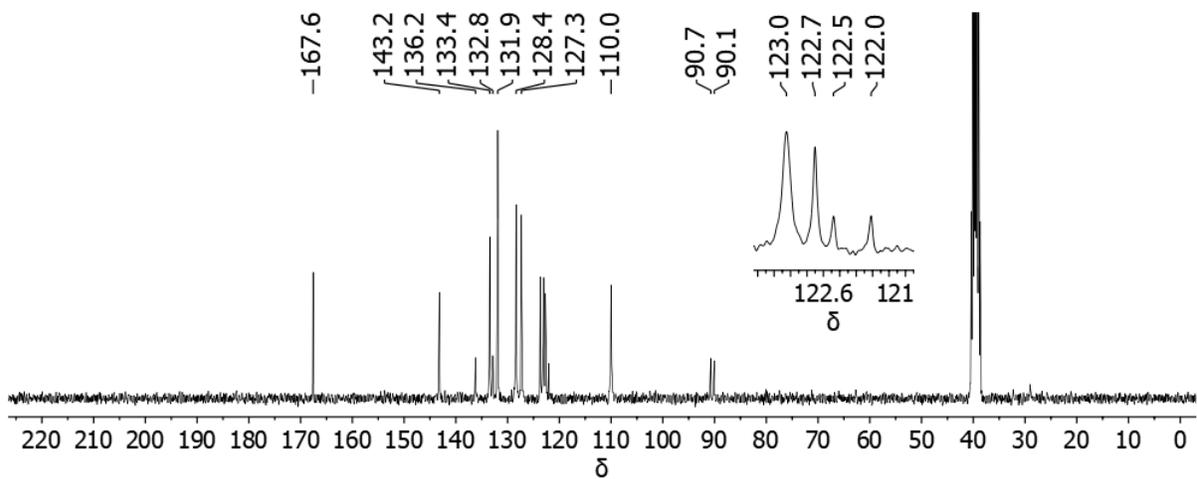


Figura 7.23. Espectro de  $^{13}\text{C}$  21RMN del compuesto **9** ( $L_2$ ) (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )

## 7.2 Espectros de RMN bidimensional en disolución

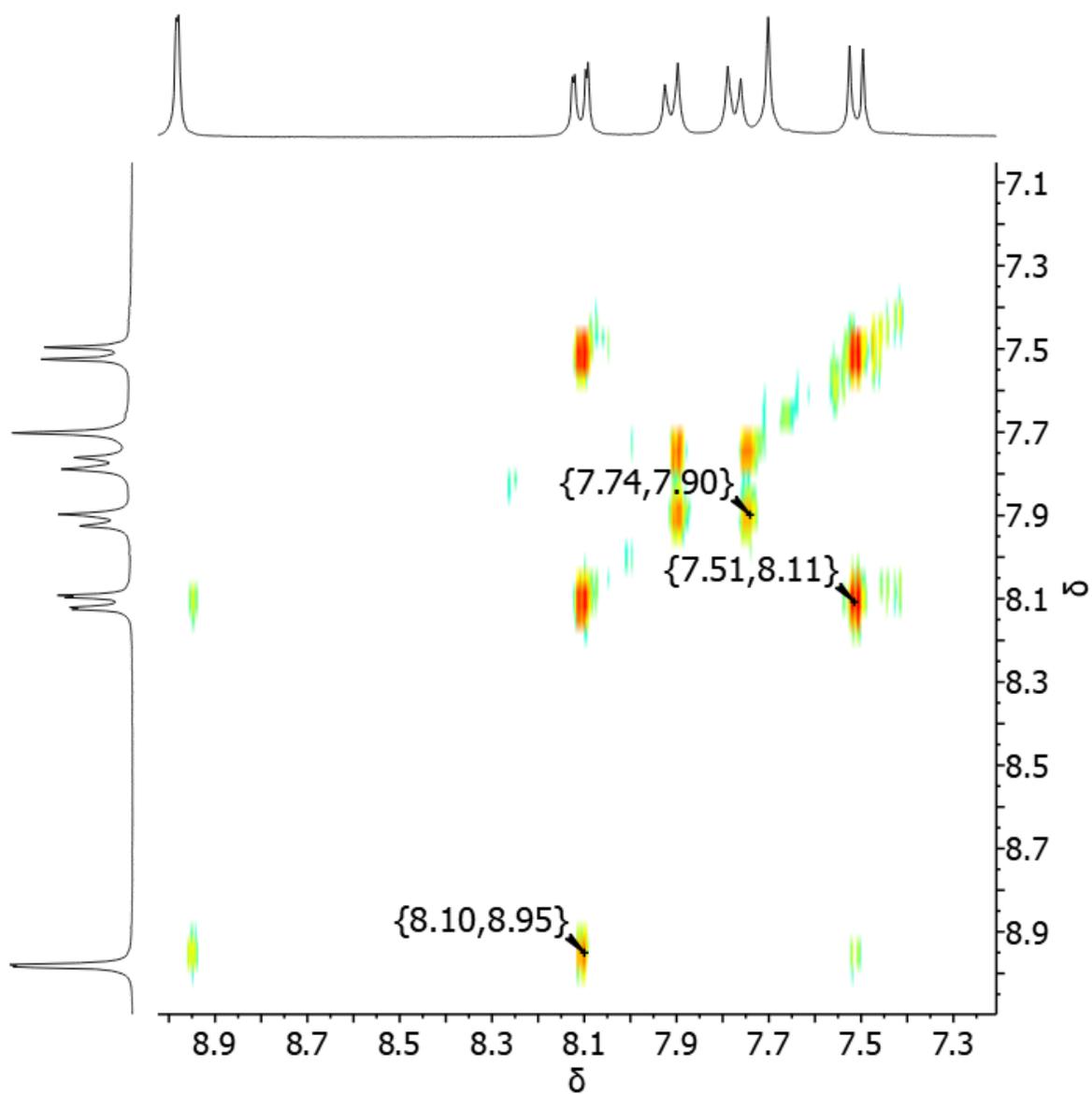


Figura 7.24 Espectro COSY del compuesto **9** (L<sub>2</sub>) (700 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)

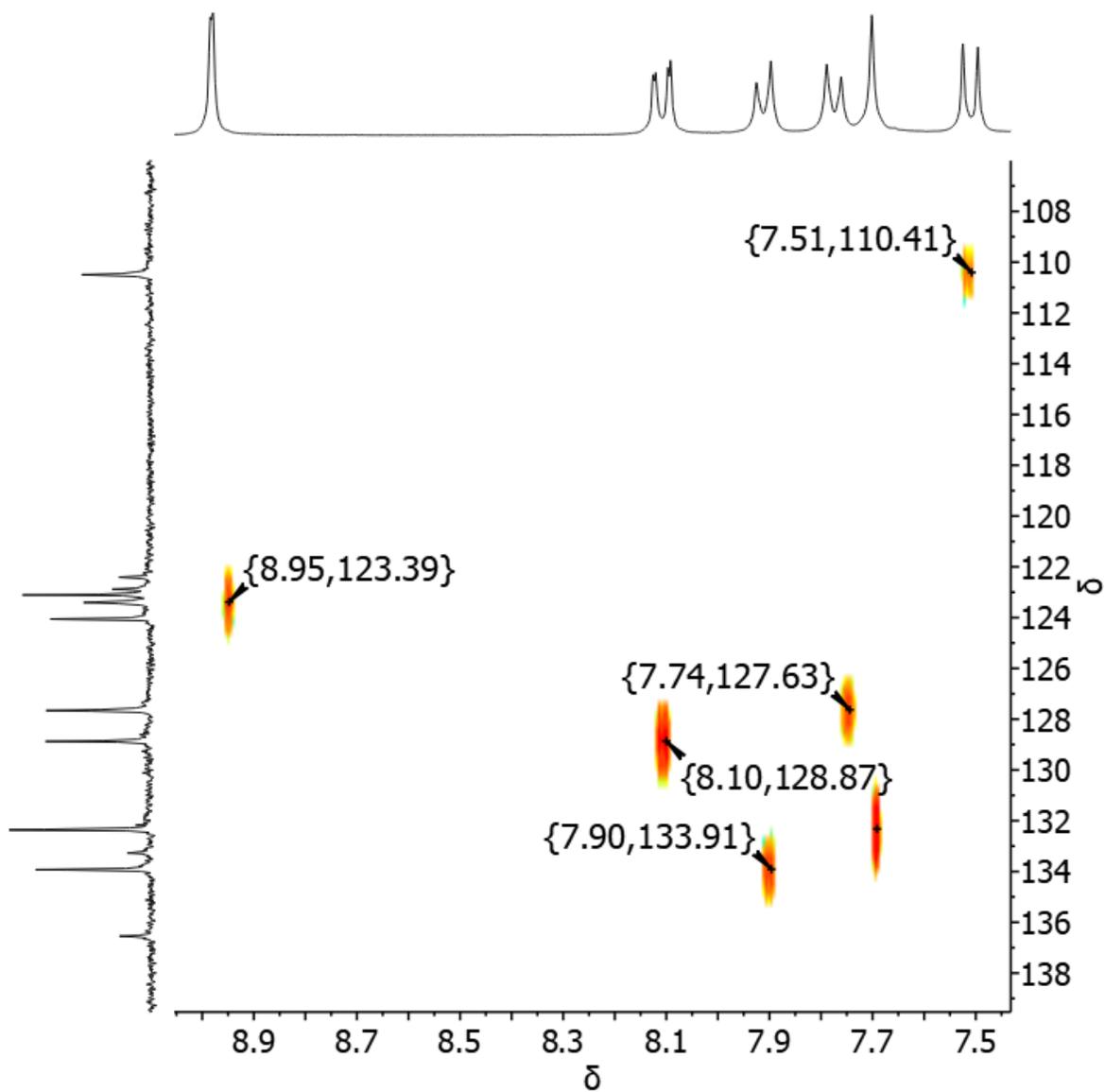


Figura 7.25 Espectro HSQC del compuesto **9** ( $L_2$ ) (175 y 700 MHz,  $DMSO-d_6$ )

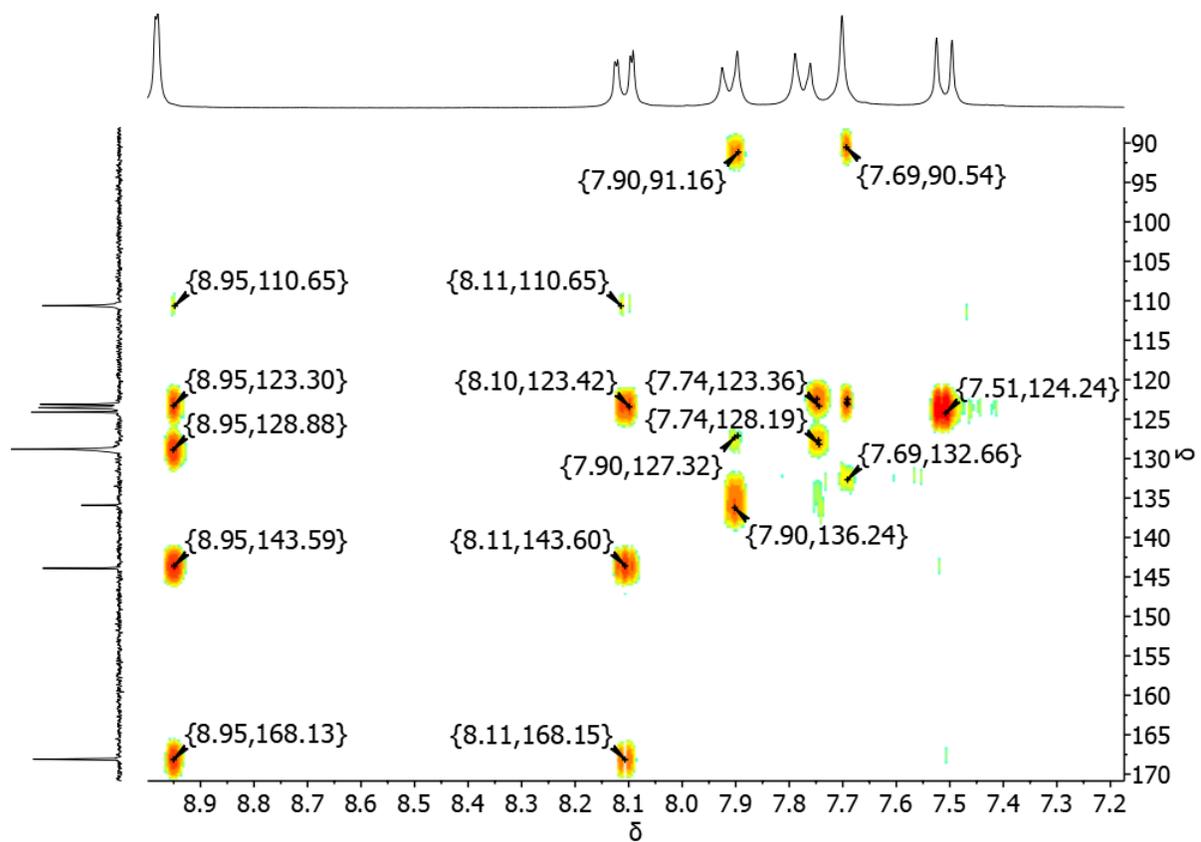


Figura 7.26 Espectro HMBC del compuesto **9** (**L**<sub>2</sub>) (175 y 700 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)

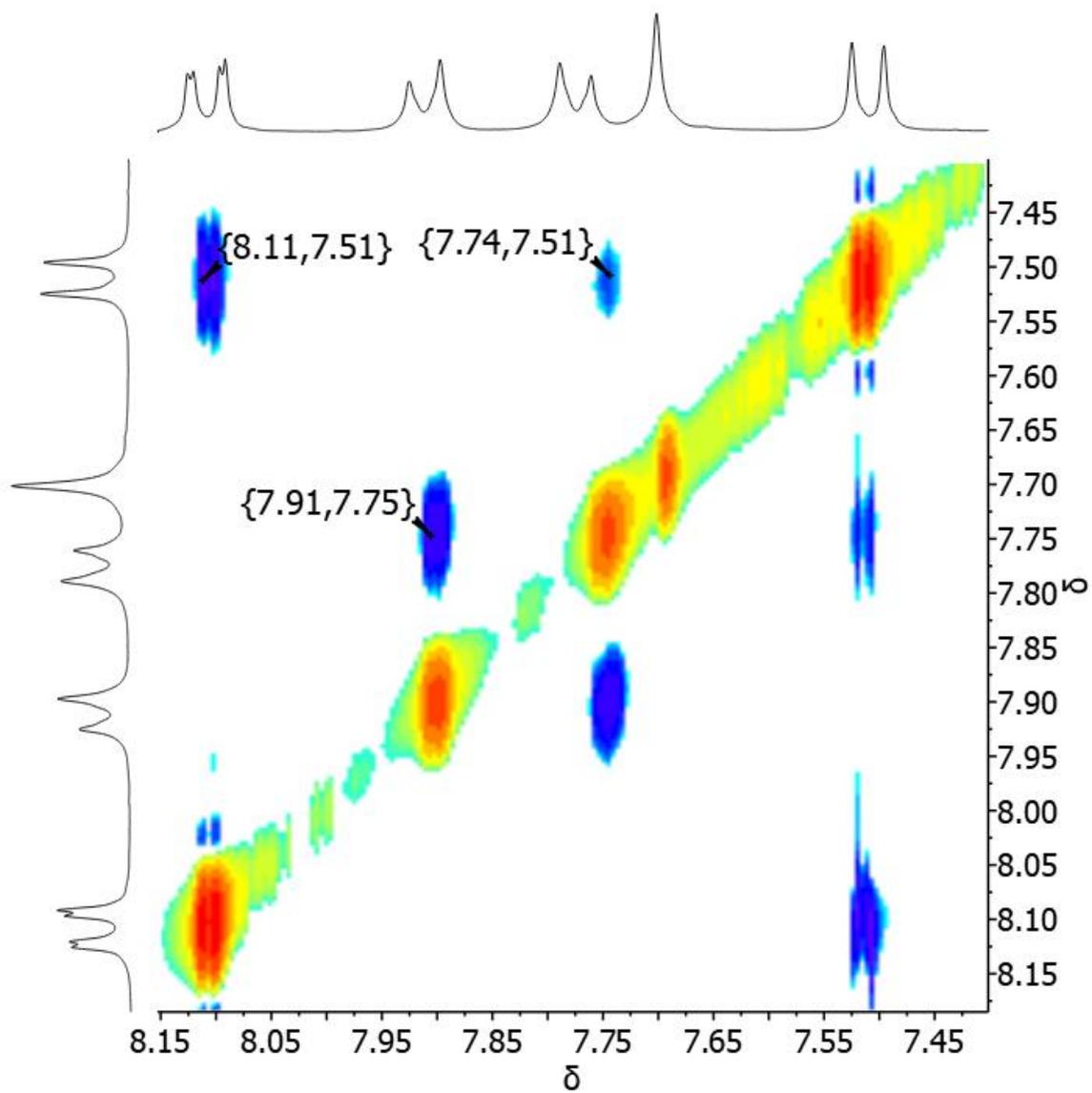
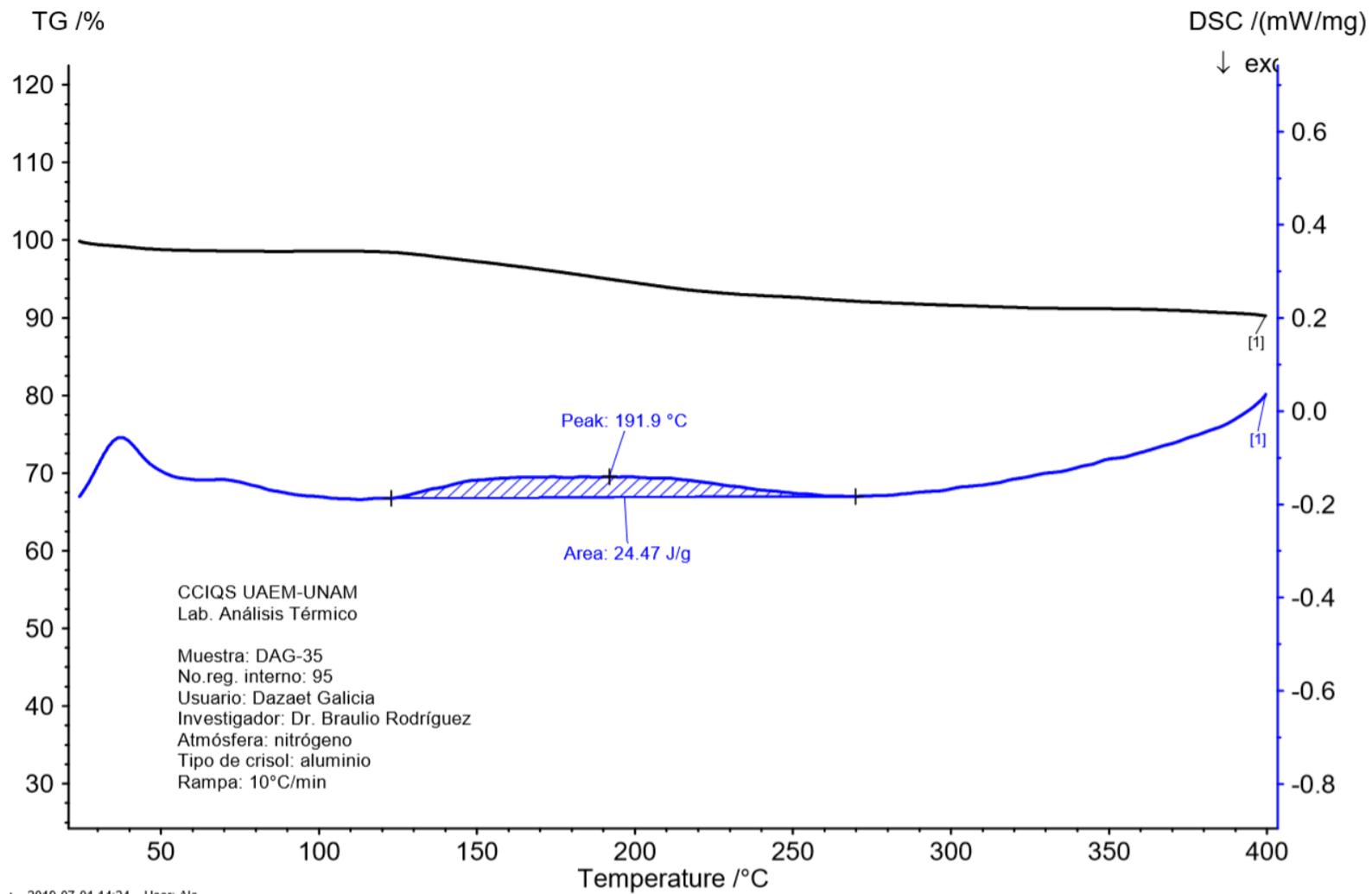


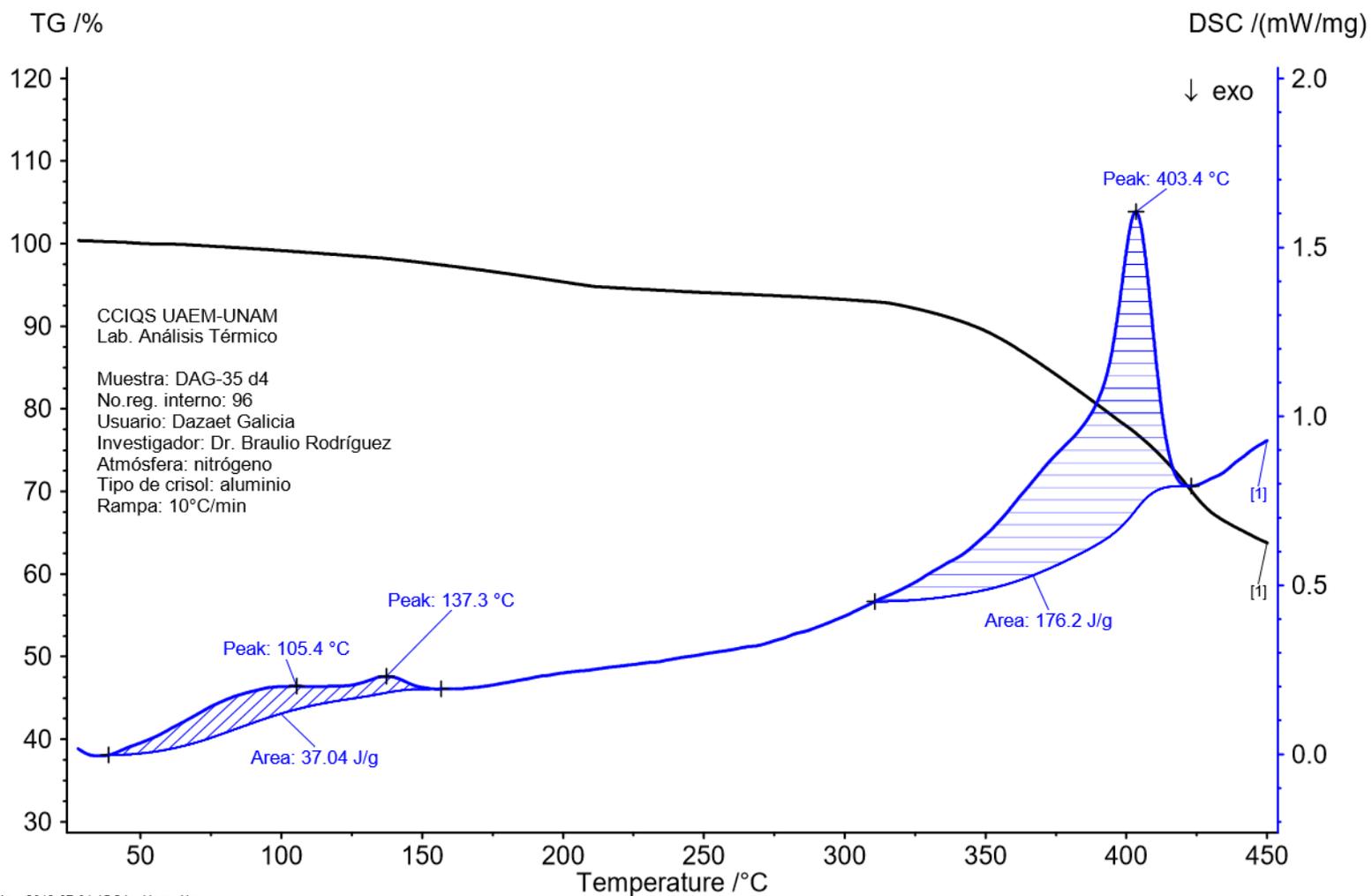
Figura 7.27 Espectro ROESY para el compuesto 9 (L<sub>2</sub>) (175 y 700 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)

### 7.3 Análisis térmicos



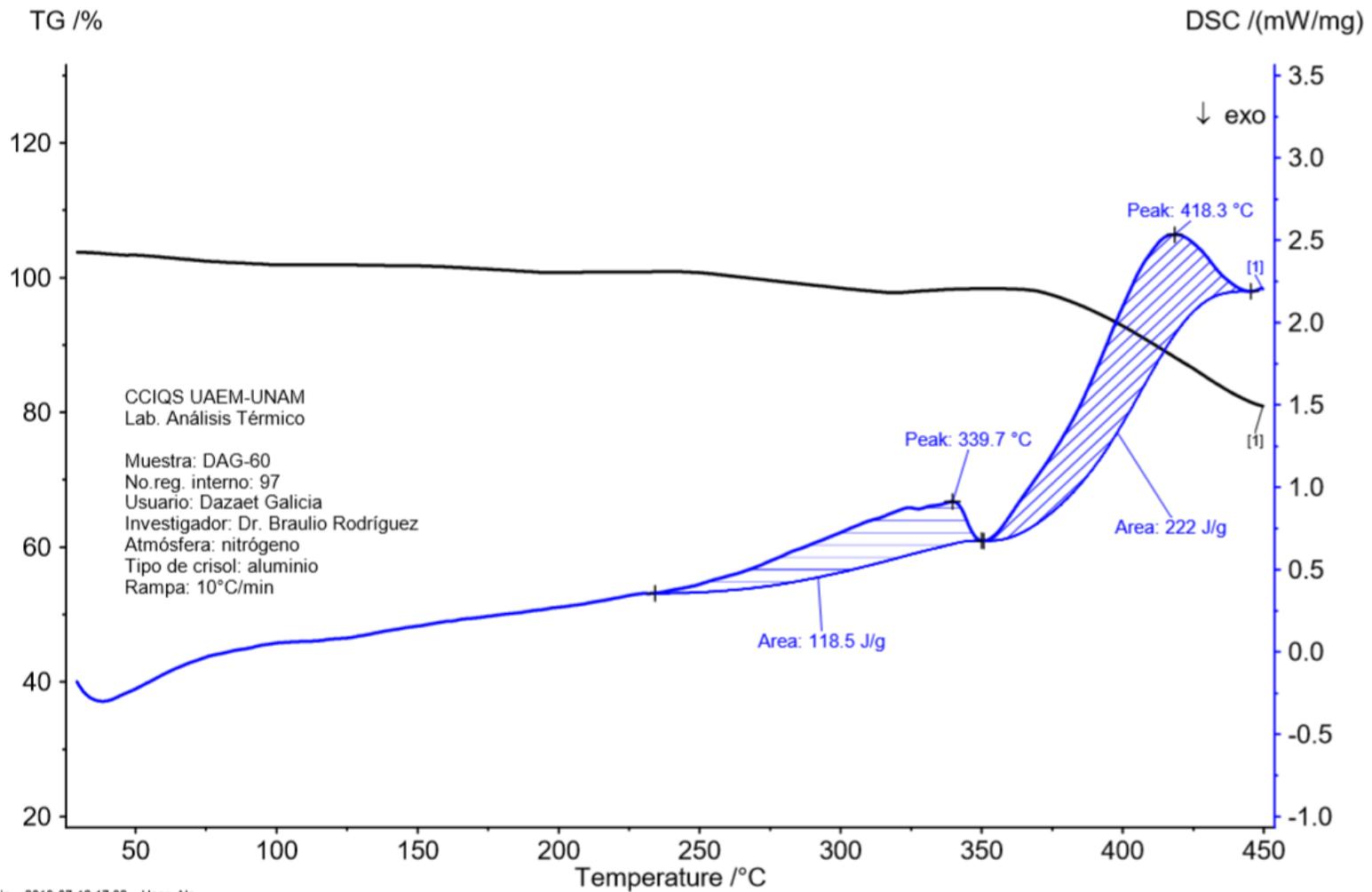
1 2019-07-01 14:24 User: Ale

Figura 7.28 DSC y TGA del compuesto 7



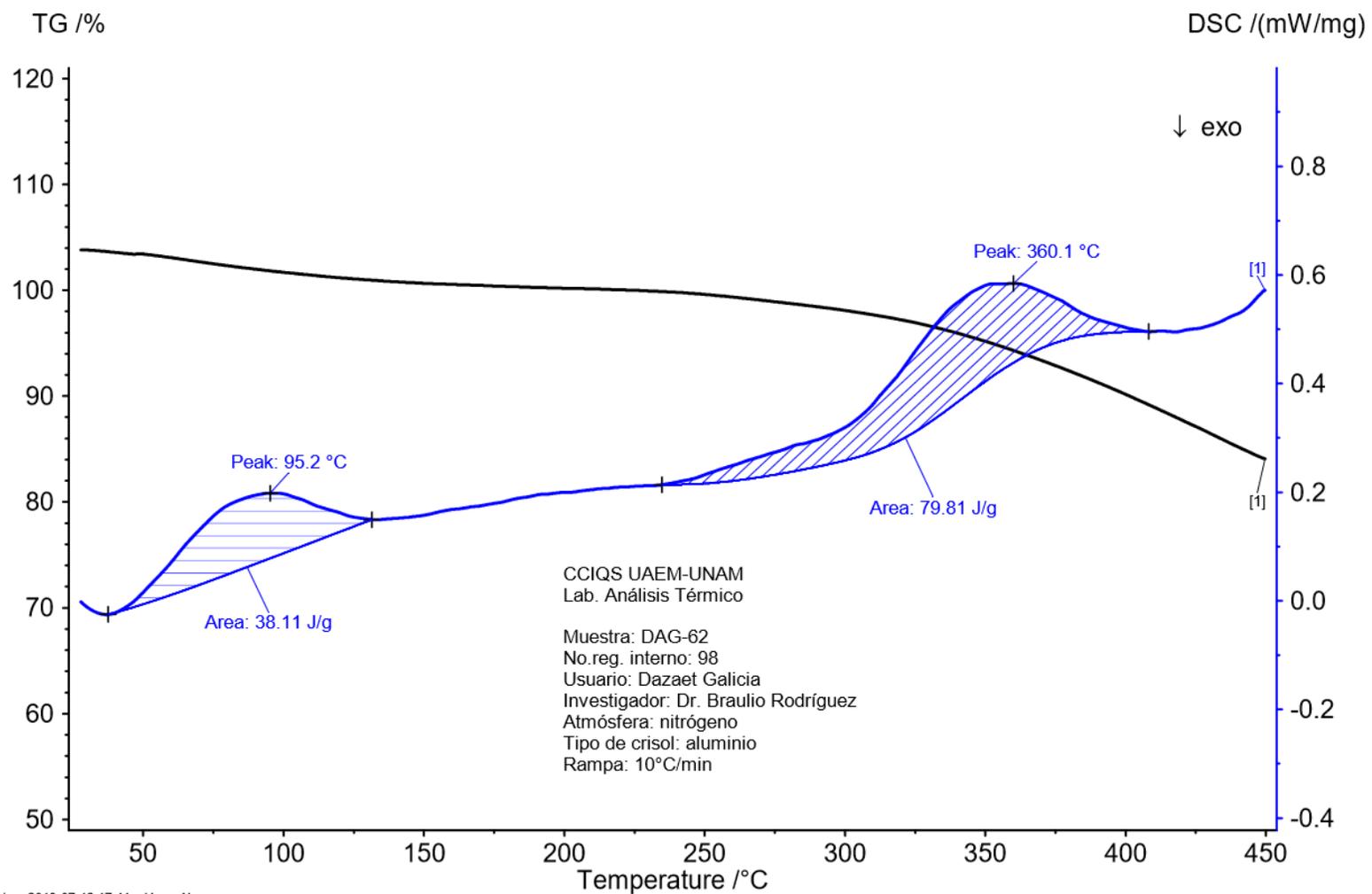
Main 2019-07-01 15:24 User: Ale

Figura 7.29 DSC y TGA del compuesto **7-d<sub>4</sub>**



Main 2019-07-12 17:32 User: Ale

Figura 7.30 DSC y TGA del compuesto 8



Main 2019-07-12 17:41 User: Ale

Figura 7.31 DSC y TGA del compuesto 9