



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

**ESTUDIO DE LA COORDINACIÓN DE UN LIGANTE
ANGULARIZADO DICARBOXILADO PARA LA OBTENCIÓN
DE UN POLIEDRO METAL-ORGÁNICO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

ERICK RENE HERNÁNDEZ SANTIAGO



CIUDAD DE MÉXICO

2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dra. Norah Yolanda Barba Beherens

VOCAL: Dr. Fernando León Cedeño

SECRETARIO: Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina

1er. SUPLENTE: Dra. Itzel Guerrero Ríos

2° SUPLENTE: Dr. Alejandro Dorazco González

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR DEL TEMA:

DR. BRAULIO VÍCTOR RODRÍGUEZ MOLINA

SUPERVISOR TÉCNICO

DR. JOSÉ ABRAHAM COLIN MOLINA

SUSTENTANTE

ERICK RENE HERNÁNDEZ SANTIAGO

Agradecimientos

Al proyecto PAPIIT-UNAM (IN209119) y CONACYT (A1-S-32820) por el apoyo financiero para la realización de este trabajo como haberme dado un beca para su culminación.

A los apoyos en infraestructura obtenidos a través del proyecto Berkeley Global Science Institute del Instituto de Química

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Instituto de Química y a la Facultad de Química por el apoyo en mis inicios en el mundo de la Química de una manera profesional.

A los técnicos académicos del Instituto de Química de la UNAM. A la Q. María de los Ángeles Peña Ortiz por su apoyo y capacitación y uso del equipo de RMN; a la Q.F.B. María Rocío Patiño Maya por los análisis de espectroscopía de infrarrojo; a la Dra. María del Carmen García González por los análisis de espectrometría de masas también por la capacitación para el uso del equipo DART; al Dr. Rubén Alfredo Toscano por los estudios de rayos X de monocristal; a la M. en C. Virginia Gómez Vidales por la adquisición de los espectros de resonancia paramagnética nuclear; también al Dr. David Díaz y al Dr. Fabian Ruiz Ruiz por permitirme el uso del equipo de difracción de rayos X de polvos en la Facultad de Química.

Al Dr. Braulio Rodríguez Molina por darme mi primera oportunidad de trabajar en un laboratorio, por su apoyo y liderazgo al desarrollar este trabajo y por las palabras de confianza que siempre me ha dado.

Al M. en C. Abraham Colin Molina amigo y maestro que me otorgó su apoyo en todo momento, con una enorme paciencia y dedicación.

Al Dr. Aaron Torres Huerta que sin el apoyo brindado y sus conocimientos esta tesis no hubiera sido lo que ahora es.

Al magnifico grupo en el que pude estar, con los que siempre se puede contar al Ernesto, Armando, Liz, Sarahí, Dazaet, Diego, Julián y demás miembros del laboratorio.

A mi familia por todo su apoyo que siempre me dan y sus palabras de aliento que me dicen, especialmente a mi mamá la persona que más admiro Erika y a mi hermana Jazmin.

A mis amigos Emmanuel, Alejandro, Isaac, Jorge con los que siempre cuento en buenos y malos momentos.

Contenido

Introducción	1
Poliedros.....	1
Química Supramolecular.....	2
Organización supramolecular.....	2
Materiales Metal-Orgánicos.....	3
Poliedros Metal-Orgánicos.....	4
Unidad de Construcción Secundaria.....	5
Ligantes para la formación de MOM.....	8
Técnicas de caracterización para MOM.....	11
Aplicaciones de los MOPs.....	14
Hipótesis	18
Objetivo general	18
Objetivos particulares.....	18
Resultados y discusión	19
Síntesis y caracterización.....	19
Condiciones para la coordinación del ligante 5.....	24
Coordinación del compuesto 5 con sales de cobre.....	25
Caracterización estructural del compuesto ERS-Cu-3.....	29
Resonancia Magnética Nuclear en el estado sólido.....	32
Resonancia Paramagnética Electrónica.....	34
Coordinación con otros metales.....	37
Conclusiones	44
Sección experimental	45
Síntesis de los compuestos reportados en este trabajo.....	47
3,6-diyodo-9H-carbazol (1).....	47
3,6-bis(trimetilsililetinil)-9H-carbazol (2).....	48
3,6-dietinil-9H-carbazol (3).....	49
Dimetil-4,4'-((9H-carbazol-3,6-diil)bis(etin-2,1-diil))dibenzoato (4).....	50
Ácido 4,4'-((9H-carbazol-3,6-diil)bis(etin-2,1-diil))dibenzoico (5).....	51
ANEXO I	52
ANEXO II	58

Abreviaturas

MOP	Metal-Organic Polyhedra	MOM	Metal-Organic Material
MOF	Metal-Organic Framework	mL	mililitro
SBU	Secondary Building Units	MHz	Megahertz
SBB	Supramolecular Building Blocks		
RMN	Resonancia Magnética Nuclear		
CP-MAS	Cross Polarization – Magic Angle Spinning		
s	señal singulete		
d	señal doblete		
dd	señal doble de dobles		
m	señal multiplete		
ppm	partes por millón		
<i>J</i>	Constante de acoplamiento		
¹ H	Hidrógeno-1		
¹³ C	Carbono-13		
Å	Angstroms (1Å = 1 x 10 ⁻¹⁰ m)		
°	Grado		
°C	Grado Celsius		
IR	Infrarrojo		
EPR	Resonancia Paramagnética Electrónica		
THF	Tetrahidrofurano		
DMF	N,N'-dimetilformamida		
EtOH	Etanol		
CDCl ₃	Cloroformo deuterado		

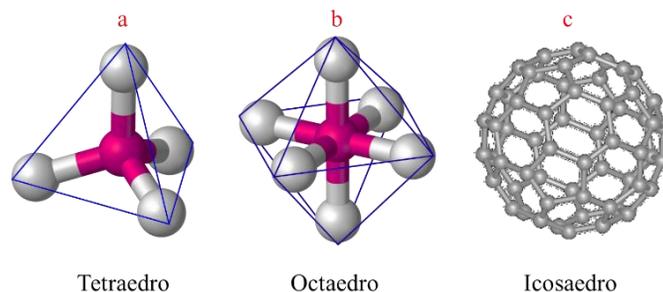


Figura 2. a) Molécula sp^3 b) Compuesto de coordinación ML_6 c) Fullerenó.

Química Supramolecular

La química supramolecular es el estudio de entidades formadas por la organización de partes moleculares discretas o macromoléculas ensambladas por interacciones intermoleculares como: enlaces de hidrógeno, enlaces de halógeno, fuerzas de Van der Waals e interacciones π - π . Este campo se inició al estudiar los éteres corona, los cuales reconocen a un huésped selectivamente.² Las entidades supramoleculares están unidas por reconocimiento molecular, fenómenos de autoensamblaje y organización. Por sus contribuciones a este campo de la química, se le otorgó el Nobel a Donald Cram, Charles Pedersen y Jean-Marie Lehn en 1987.

Organización supramolecular

Las entidades supramoleculares pueden presentar autoensamblaje por medio de diversas interacciones no covalentes. Este autoensamblaje es definido como el arreglo de varios componentes generando macromoléculas discretas o polimoleculares en capas o membranas.² El proceso requiere que los enlaces sean no covalentes que el mismo sistema se pueda ajustar y en casos hacer correcciones para obtener la menor energía.

Esta organización se puede extrapolar a entidades inorgánicas para describir entidades metal-orgánicas. La estructura supramolecular resultante estará dirigida por el metal, en combinación con el diseño del ligante y las condiciones de la reacción. El metal otorgará la geometría de la coordinación del ligante y por su volumen se obtendrá una disposición espacial particular,³ para formar estructuras en forma de jaula de manera espontánea de un solo paso.⁴

² Steed, J., Turner, D., Wallace, K., Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry, England, Wiley, 2007, pp. 1-26.

³ Levin, M., Stang, P., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122(30), 7428-7429.

⁴ Lehn J., *Nature*, **1993**, 260, 1762-1763.

Materiales Metal-Orgánicos

Los materiales metal orgánicos (MOMs) son una clase de compuestos híbridos⁵ de gran interés que han tenido un gran desarrollo debido a su amplia gama de usos, como son: almacenadores de gases,⁶ catalizadores,⁷ separadores químicos,⁸ acarreadores de medicamentos⁹ y sensores químicos.¹⁰ Los MOMs son estructuras autoensambladas, es decir, se generan por un proceso donde los componentes son ensamblados con la mínima intervención del operador.¹¹ Los compuestos están conformados por un ligante orgánico y un cúmulo metálico enlazados por interacciones metal-ligante. Estos materiales pueden ser clasificados en dos campos de acuerdo con su dimensionalidad; que son las estructuras o redes metal-orgánicas (MOFs, por sus siglas en inglés) y los poliedros metal-orgánicos (MOPs, por sus siglas en inglés) como se observa en la Figura 3.



Figura 3. Diferencias de las estructuras metal-orgánicas por su dimensionalidad.

Existen diferentes metodologías para la síntesis de estos compuestos como son la síntesis solvotérmica, ultrasonido o radiación electromagnética por mencionar algunos ejemplos. La más utilizada es la síntesis solvotérmica, que consiste en disolver los precursores (la sal metálica y el ligante) en el disolvente o mezcla de disolventes que permita alcanzar altas temperaturas. Como cualquier otra metodología, hay variantes que se deben ser exploradas como son la temperatura, tiempo de reacción, disolventes, pH y concentración de los reactivos. Entre los disolventes que más comúnmente se utilizan se encuentran la

⁵ Zhou, H., Long, J., Yaghi, O., *Chem Rev.* **2012**, 112, 673-674.

⁶ Makal, T., Li, J., Lu, W., Zhou, H., *Chem Soc. Rev.* **2012**, 41, 7761-7779.

⁷ Ma, I., Abney, C., Lin, W., *Chem, Soc. Rev.* **2009**, 38, 1248-1256.

⁸ D'Alessandro, D., Smith, B., Long, J., *Angew. Chem. Int Ed.* **2010**, 49, 6058-6082.

⁹ Horcaja, P., Gref, R., Baati, T., Allan, P., Maurin, G., Couvreur, P., Férey, G., Morris, R., Serre, C., *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1232-1268.

¹⁰ Kreno, L., Leong, K., Farha, O., Allendorf, M., Van Duyne, R., Hupp, J., *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1105-1125.

¹¹ Whitesides, G., Grzybowski, B., *Science*, **2002**, 295, 2418-2421.

dimetilformamida, acetonitrilo, etanol y acetona, el calentamiento de esta reacción oscila, generalmente, entre 50 °C y 200 °C a presión de 1 bar en sistemas cerrados.^{12,13}

Poliedros Metal-Orgánicos

El término poliedros metal-orgánicos (MOP) fue acuñado por Omar Yaghi en 2001 quien lo utilizó para nombrar una clase de compuesto formado entre el ácido bencen-1,3-dicarboxílico y un cúmulo de cobre. Otros autores se refieren a estos compuestos como cajas metal-orgánicas (MOC por sus siglas en inglés) debido a su naturaleza discreta que cuenta con una porosidad bien definida, construida por la coordinación al cúmulo metálico por parte del ligante orgánico. La geometría de estos compuestos está definida por la angularidad del ligante, el cual es preferentemente es ditópico y por la disposición del vértice metálico (Figura 4).^{14,15}

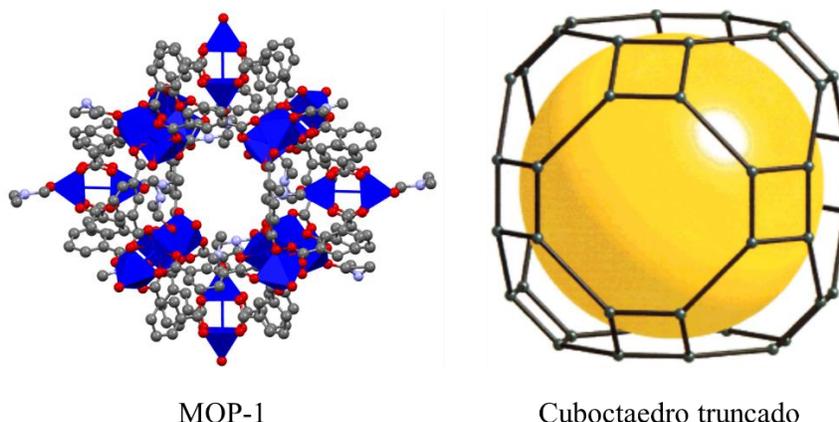


Figura 4. MOP-1 forma un cuboctaedro truncado.

¹² Chen, X., *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2011, 207-225.

¹³ Dey, C., Kundu, T., Biswal, B., Nanerjee, M., *Sci. Cryst. Mater.*, **2014**, 70, 3-10.

¹⁴ Eddaoudi, M., Kim, J., Wachter, J., Chae, H., O'Keeffe, M., Yaghi, O., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4368-4369.

¹⁵ Batten, S., Champness, N., Chen, X., Garcia, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., O'Keeffe, Paik, M., Reedijk, J., *Pure Appl. Chem.* **2013**, 85, 1715-1724.

Unidad de Construcción Secundaria

Para la arquitectura de las estructuras metal-orgánicas es necesario describir la formación de la unidad de construcción secundaria (SBU, por sus siglas en inglés) que está conformada por los iones metálicos y los átomos donadores provenientes del ligante como se observa en la Figura 5.

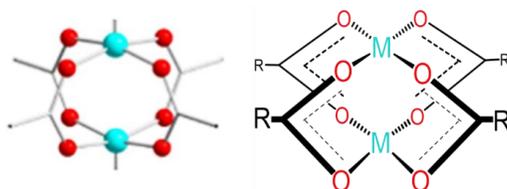


Figura 5. Unidad de construcción secundaria tipo paleta de remo.

Las SBU sirven de arquitectura para el MOM debido a sus amplios nodos de enlace y su conectividad, la cual varía desde tres hasta doce puntos de conexión. Aunado a esto, se sabe que los metales de transición pueden generar diferentes geometrías de coordinación, por ejemplo, el Cu^{2+} puede formar pirámides cuadradas, cuadrados o bipirámides trigonales, y el Zn^{2+} forma octaedros o tetraedros, como se observa en la Figura 6.^{16,17} La alta conectividad y las diversas geometrías de tales SBU, las convierten en construcciones ideales para acceder a una gran variedad de estructuras tridimensionales.

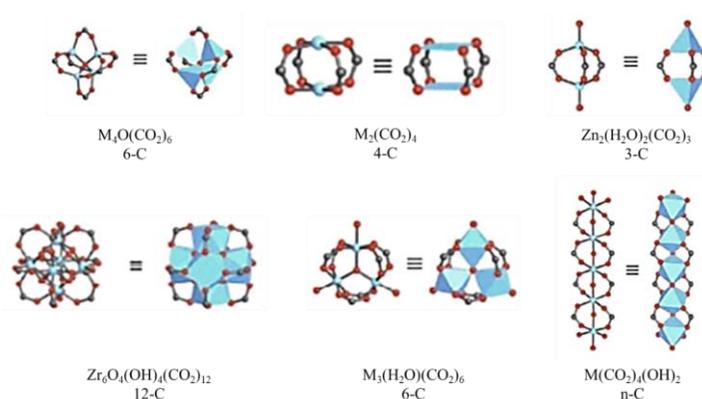


Figura 6. Ejemplos de SBU de diferentes geometrías.¹⁶

¹⁶ Yaghi, O., Kalmutzki M., Diercks, C., *Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks*, Wiley-VCH, USA, 2019.

¹⁷ Han, Y., Li, J., Xie, Y., Gou, G., *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5952-5981.

Al cambiar el metal, pero mantener el ligante, cambiará la arquitectura del material, ya que se obtendrá una SBU diferente, provocando que el MOM tenga un diferente tamaño de poro y el uso del material sea diferente (Figura 7).⁷

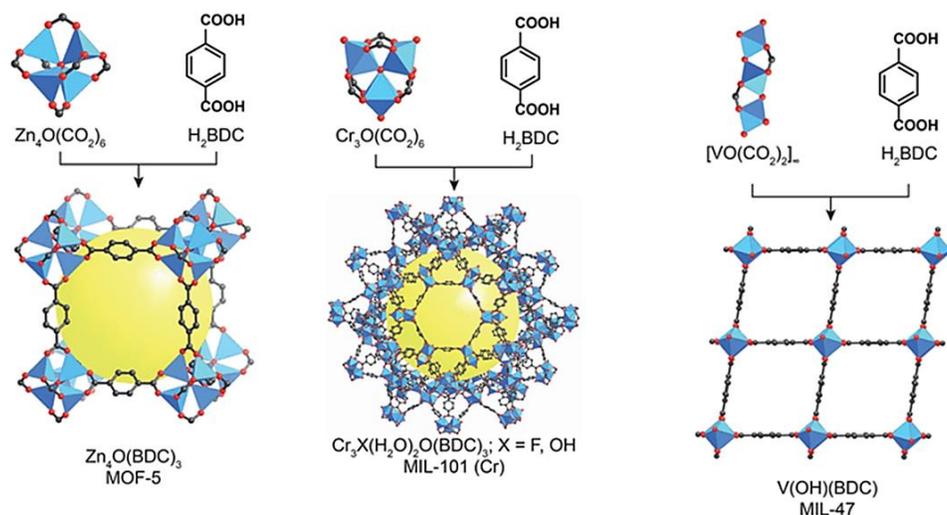


Figura 7. El cambio del metal se traduce en un cambio en la arquitectura final del material.¹⁶

De manera complementaria, si se mantiene constante la SBU y se intercambia el ligante, se obtienen estructuras de dimensionalidad diferente; como un MOP en 0D,¹⁸ una cadena 1D,¹⁹ capas 2D²⁰ o un MOF en 3D²¹ como se observa en la Figura 8, donde se mantuvo la misma SBU, que en este caso es una paleta de remo.

¹⁸ López, A., Sánchez, E., Campos, A., Aguilar, A., Rodríguez-Molina B., *Inorganic. Chem. Front.* **2017**, 4, 56-64.

¹⁹ Stylianou, K., Rabone, J., Chong, J., Heck, R., Armstrong, J., Wiper, P., Rosseinsky, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 20466-20478.

²⁰ King, S., Wang, H., Arman, H., Chen, B., *Inor. Chem. Comm.* **2016**, 74, 98-101.

²¹ Farha, O., Mulfort, K., Hupp, J., *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 22, 10223-10225.

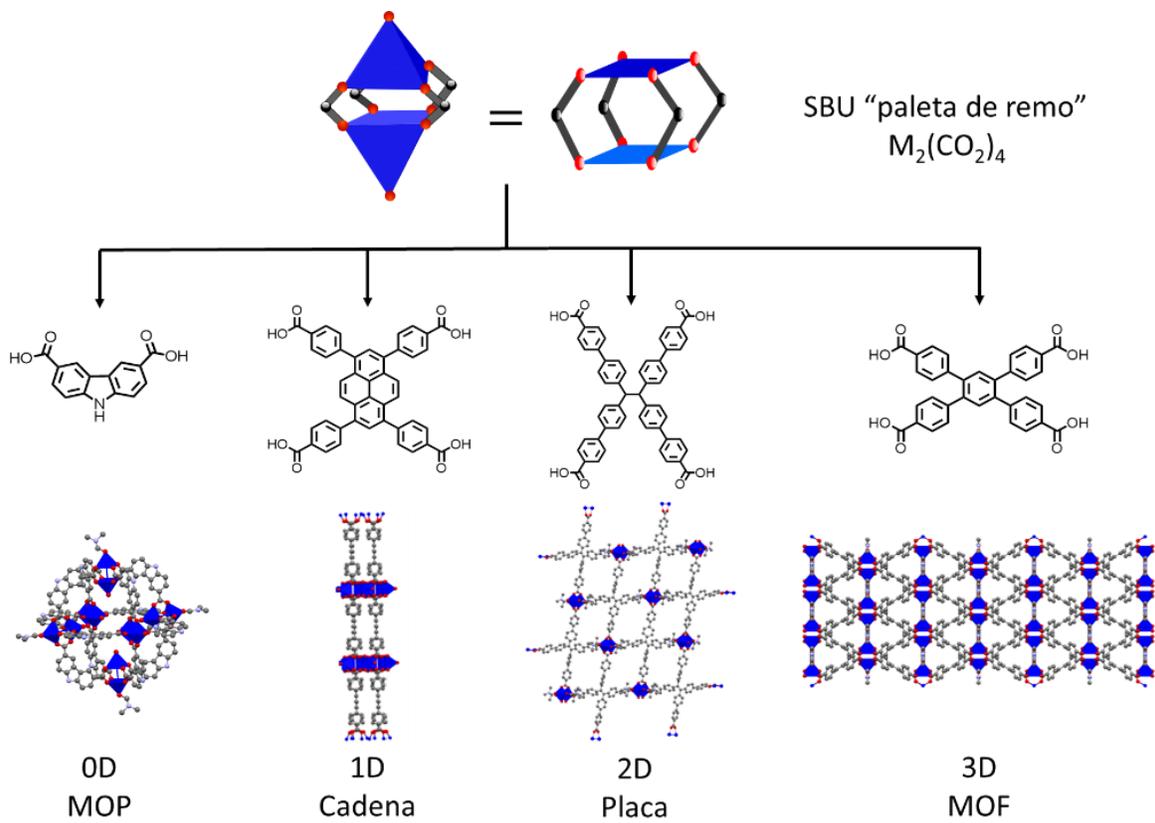


Figura 8. Estructuras formadas con diferente dimensionalidad 0, 1, 2 y 3 pero con la misma SBU.

Ligantes para la formación de MOM

Una de las ventajas de los MOMs frente a otros materiales porosos, es que se puede controlar el tamaño del poro resultante por medio de la elongación del ligante, la porosidad final del material nos ayudará para poder contener diferentes huéspedes con distintos tamaños. Por otra parte, los ligantes deben ser preferentemente aniónicos porque ayudan a estabilizar el MOM actuando como contraiones del ion metálico. Aunque los ligantes pueden tener diferentes grupos coordinantes, los más utilizados son los ácidos carboxílicos Figura 9.²² Dependiendo del número de grupos funcionales que pueden coordinarse al metal, estos pueden a su vez denominarse como ditópicos (2 grupos coordinantes), tritópicos (3 grupos coordinantes), etc.

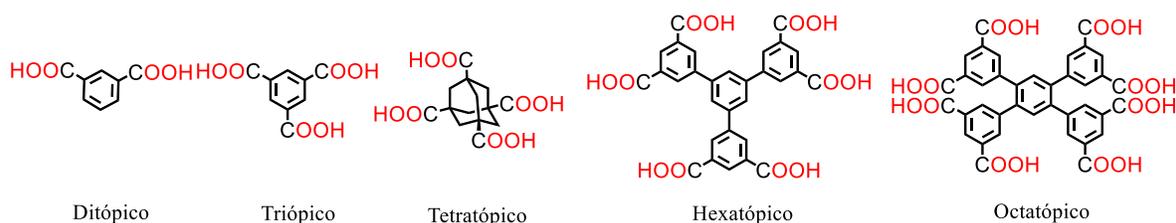


Figura 9. Ligantes con diferentes ángulos de coordinación y topicidad.

Existen también ligantes que, en lugar de tener donadores con átomos de oxígeno, lo hacen por los átomos de nitrógeno (*N*-donadores), algunos ejemplos son los derivados de piridinas o azoles. Los ligantes de dipiridinas se han utilizado para modificar el tamaño del poro, cambiar la topología del material, como pilares para la construcción de estructuras 3D a partir de estructuras en 0D y para modificar los perfiles de adsorción en los materiales.²³ La principal desventaja de dichos ligantes es que su capacidad coordinante es más débil que un carboxilato.

²² Lu, W., Wei, Z., Gu, Z., Liu, T., Park, J., Park, J., Tian, J., Zhang, M., Zhang, Q., Gentle III, T., Bosch, M., Zhou, H., *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5593.

²³ Seo, J., Matsuda, R., Sakamoto, H., Bonneau, C., Kitagawa, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12792-12800.

Por su parte, los ligantes provenientes de azoles forman una interacción más fuerte con el metal porque se desprotonan formando azolatos y estos tienen una alta basicidad que les confiere una mayor resistencia a los enlaces metal-nitrógeno²² (Figura 10).

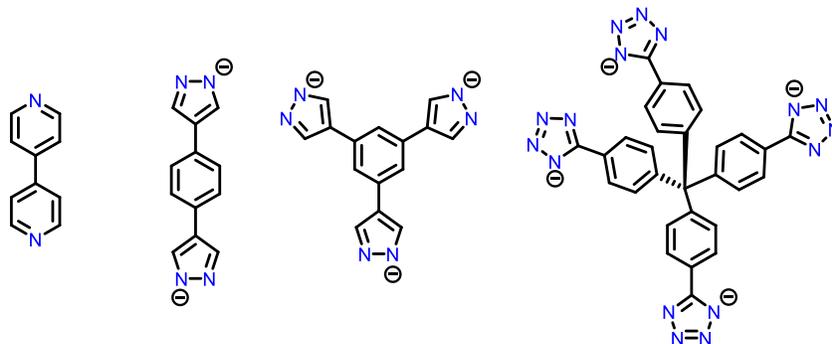


Figura 10. Algunas representaciones de ligantes N-donadores.

Un aspecto importante que se debe considerar al momento de diseñar nuevos ligantes para MOMs, es el ángulo en que deben estar posicionados los sitios de coordinación. Para el caso de los MOP, deben ser generalmente ligantes ditópicos y se han descrito distintos ángulos de coordinación entre un grupo donador y otro; por ejemplo, existen ángulos de 0° , 60° , 90° , 120° y 180° los cuales se calculan en referencia al eje de mayor simetría el cual es el ángulo de aproximación (Figura 11).²⁴ Para medir el ángulo de mordida de los ligantes, se traza una línea recta en los átomos donadores hacia su base, en el punto donde se intersecan se mide el ángulo formado por estas dos líneas.²⁵ Estas características ayudan al ensamblaje de la estructura poliédrica que es dirigida por el metal y evitan la formación de oligómeros.

Los MOP formados con ligantes de 0° (de simetría C_2) tienen en su estructura dos SBU de paleta de remo con cuatro ligantes al coordinarse a metales como cobre o molibdeno.²⁶ Para los ligantes de 90° , se han observado estructuras con geometría de octaedros (simetría O_h), en los cuales están presentes ocho triángulos equiláteros con ocho SBU. Los ligantes que tiene un ángulo de mordida que es de 180° son los más raros, debido a que es más favorable la formación de un MOF en contraste con un MOP.¹⁷

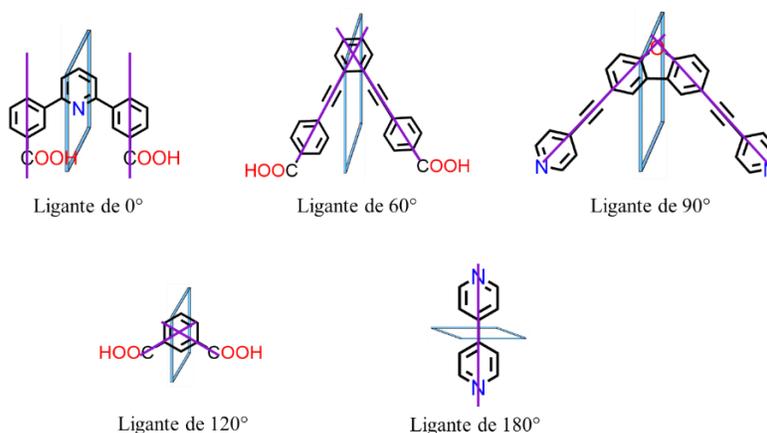


Figura 11. Diferentes ligantes con distintos ángulos de referencia.

²⁴ Vardhan, H., Verpoort, F., *Aust. J. Chem.* **2015**, 68, 707-730.

²⁵ Caulder, D., Raymond, K., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1185-1200.

²⁶ Prakash, M., Oh, M., Liu, X., Han, K., Seong, G., Lah, M., *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2049-2051.

Técnicas de caracterización para MOMs

Como se ha mencionado anteriormente, en su mayoría estos materiales tienen la ventaja de ser cristalinos y en varios casos, se puede determinar su estructura por medio de difracción de rayos X de monocristal. Esta información es de gran relevancia pues se puede identificar como está constituida la entidad metal-orgánica, observar la geometría de la porosidad y determinar si presenta algunas interacciones con otras moléculas.

Otra técnica muy utilizada es la RMN, la cual consiste en estudiar el comportamiento de los espines nucleares de una muestra al momento de encontrarse dentro un campo magnético. Estos espines nucleares que giran a una frecuencia específica (frecuencia de Larmor) se alinean de dos maneras: a favor y en contra del campo aplicado (B_0), los que están alineados a favor del campo se encuentran en un estado de menor energía y por lo consiguiente, aquellos que se orientan en contra del campo pueblan un estado de mayor energía. La diferencia energética de estos dos estados está dada por la ecuación:

$$\Delta E = B_0 \left(\frac{\gamma h}{2\pi} \right)$$

En donde B_0 es el campo magnético aplicado principal, γ es la constante giromagnética y h es la constante de Plank. Al aplicar un pulso externo que tenga una frecuencia que coincida con la frecuencia de giro de los espines (condición de resonancia), los núcleos alineados a favor del campo absorberán energía y se moverán de su orientación original. El mismo giro de los espines permite reestablecer la orientación original y la detección de estos cambios permite obtener los espectros de resonancia.²⁷

Para caracterizar los MOMs, se utiliza la RMN pero la variante del estado sólido, cuyo fundamento es análogo a la RMN en disolución, pero permite realizar estudios estructurales en sólidos que no son adecuados para estudiarlos por difracción de rayos X (cristales pequeños, polímeros, geles, compuestos amorfos entre otros). Los experimentos más utilizados son las mediciones de ^{13}C CPMAS que permite obtener las señales de carbono-13 de la muestra sólida. El acrónimo se refiere a la polarización cruzada con giro en el ángulo

²⁷ Drago, R., *Physical Methods in Inorganic Chemistry*, Surfside Scientific, 1992, Florida, pp. 211.

mágico (CP-MAS, por sus siglas en inglés)²⁸ y está esquematizado en la Figura 12. Estos estudios permiten transferir magnetización de un núcleo de gran abundancia y sensibilidad magnética (como ^1H) a uno de baja abundancia y sensibilidad magnética (como ^{13}C , ^{29}Si , ^{15}N), logrando observar las señales con intensidad y resolución aceptables, aunque mucho más anchas que las obtenidas por la técnica en disolución.

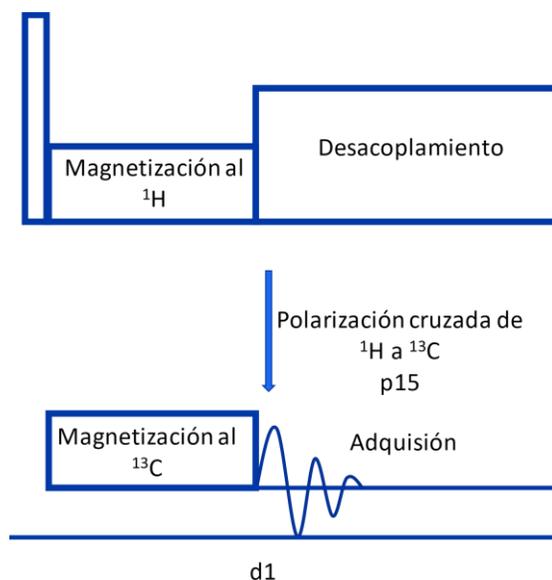


Figura 12. Esquema de la secuencia de pulsos del experimento de ^{13}C CPMAS.

En este experimento hay dos parámetros que se optimizan, los cuales que son el d1 (tiempo entre pulsos) y el p15 (pulso de polarización), ambos están en el dominio del tiempo. El p15 es el tiempo en el cual se realiza la polarización cruzada entre los átomos magnetizados de ^1H hacia los átomos de ^{13}C , para observar las señales con mayor intensidad. El d1 es el tiempo que transcurre desde el inicio de la magnetización aplicada a los núcleos, la polarización cruzada, el desacoplamiento, hasta la adquisición, considerando el tiempo de espera para la recuperación de la posición inicial. Además de la caracterización estructural, la RMN en el estado sólido ayuda a identificar la captura de CO_2 , y en casos favorables, puede indicar los sitios unión sobre la estructura.²⁹

²⁸ Rovnyak D., *Tutorial on Analytic Theory for Cross-Polarization in Solid State NMR*. 2008, Wiley, pp. 254

²⁹ Lucier, B., Chen, S., Yining, H. *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51, 2, 319-330.

Otra técnica ampliamente empleada es la Resonancia Paramagnética Nuclear. Esta técnica, a diferencia RMN, no excita espines nucleares sino espines electrónicos, por medio de la aplicación de un campo magnético externo, lo que se conoce como efecto Zeeman. De manera similar a lo que ocurre en RMN, cuando un electrón no está apareado, tendrá dos estados permitidos: uno de baja energía alineado con el campo y otro de mayor energía en contra al campo, esta diferencia de estos estados de energía está dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta E = h\nu = g\beta B_0$$

donde β es el magnetón del electrón de Bohr, B_0 es el campo magnético aplicado, h la constante de Planck y ν es la frecuencia a la que se midió el espectro de absorción. El factor g ayuda a identificar si es un electrón proveniente de una especie orgánica o una inorgánica, ya que es afectado por el ambiente electrónico en el que se encuentra. En el caso de los metales, se obtienen valores distintos para cada metal y para cada geometría que pueden adoptar, constituyendo una herramienta muy valiosa de caracterización en MOMs.^{30,31}

En la Figura 13 se muestran los datos reportados de la comparación de un espectro de EPR determinado experimentalmente y otro calculado por DFT para un MOF con una SBU de Cu^{2+} .³² Entre otros usos de esta técnica, se encuentran los estudios de dopaje con otro metal, pues al haber un intercambio de metal en la estructura, éste se identifica por cambios en la señal de EPR. En la literatura se han reportado estudios realizados por EPR para diferentes MOF que contienen cobre, los cuales permiten identificar la existencia de interacciones entre metales, las cuales se obtienen variando las temperaturas de adquisición o el pH del medio.³³

³⁰ Eaton, G., Eaton, S., Barr, D., 2010, Weber, R., *Quantitative EPR*, Springer Wien New York, Alemania.

³¹ Drago, R., 1992, *Physical Methods in Inorganic Chemistry*, Surfside Scientific, Florida. pp. 360.

³² Kultaeva, A., Biktagirov, T., Bergmann, J., Hensel, L., Krautscheid, H., Pöpl, A., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 31030-31038.

³³ Siménas, M., Kobalz, M., Mendt, M., Eckold, P., Krautscheid, H., Banys, J., Pöpl, A., *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 9, 4898-4907.

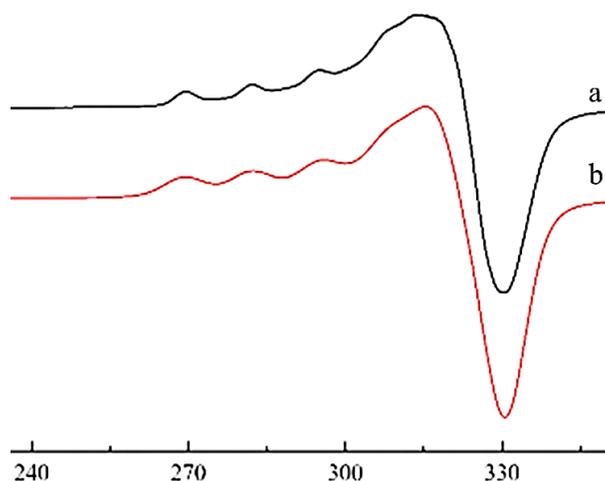


Figura 13. EPR que contiene Cu^{2+} a) Espectro experimental b) Espectro simulado.

Aplicaciones de los MOPs

Los MOPs se solubilizan al realizar modificaciones en su periferia; por ejemplo, al agregar cadenas alifáticas en el ligante. La ventaja de esta estrategia es que sus características estructurales no cambiarán al estar en disolución, pero posibilitarán una mayor variedad de aplicaciones. Un ejemplo de ellos es el MOP-18 reportado por Furukawa,³⁴ el ligante posee un ligante orgánico con una cadena alifática de 12 carbonos que fue aprovechada por Jung para realizar canales sintéticos en forma de bicapas lipídicas debido a que el MOP tiene un núcleo hidrofílico y una cubierta lipofílica, lo cual permitió la separación selectiva de cationes alcalinos (Figura 14).³⁵

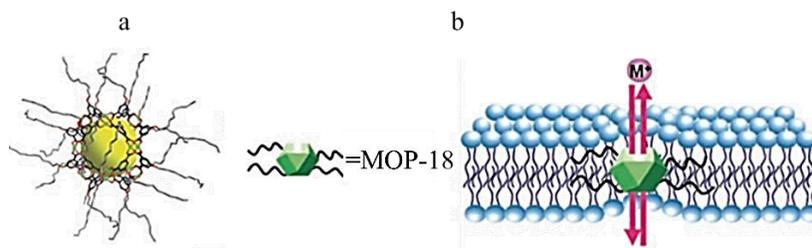


Figura 14. a) MOP-18 b) Representación de como el MOP actúa como un canal.

³⁴ Furukawa, H., Kim, J., Plass, K., Yaghi, O., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8398-8399.

³⁵ Jung, M., Kim, H., Baek, K., Kim K., *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, 47, 5755-5757.

Otro ejemplo de aplicaciones es el reporte de Zhao, quien usó este material para la dosificación de un medicamento, esto fue posible agregando cadenas de polietilenglicol terminadas por un triazol por el uso de química click, permitiendo la solubilidad del material en agua y tener una liberación controlada del medicamento 5-fluorouracilo, el cual se utilizó en tratamientos contra el cáncer.³⁶

Otra aplicación de estos materiales ha sido para obtener nuevos MOF. Esta estrategia usa MOPs como un bloque de construcción supramoleculares (SBB, por sus siglas en inglés) que se unen por medio de un ligante bidentado neutro. Un ejemplo de esto es una estructura reportada por Zhou conformada por seis SBU de paleta de remo de cobre unidos por ocho ligantes que es el ácido-9*H*-carbazol-3,6-dicarboxílico. Para generar la red del MOF se usa la posición axial externa de la paleta de remo, sustituyendo el disolvente coordinado por un ligante bidentado pero neutro, en este caso el compuesto 4,4'-bipiridina representado por la barra amarilla en la Figura 15.^{37,38}

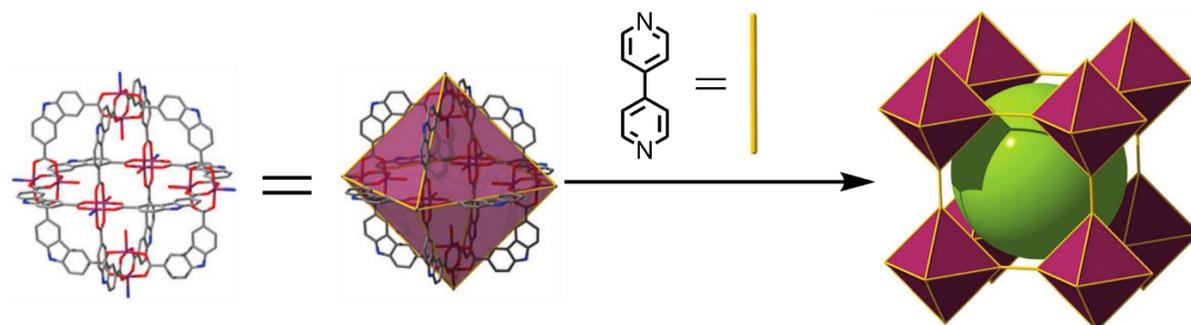


Figura 15. Representación de la formación de un MOF partiendo de un MOP.

En la imagen anterior se observa el proceso en donde se genera un nuevo poro de color verde, aparte del poro correspondiente al MOP de color violeta (poros intrínsecos). Un arreglo similar en MOFs se obtiene al utilizar un ligante tetratópico que sea simétrico en lugar de coordinar bipiridina genera la estructura análoga a un MOP, pero la extensión de los difenilenos une estas estructuras para hacer una red, Figura 16.³⁹

³⁶ Zhao D., Tan, S., Yuan, D., Lu, W., Rezenom, Y., Wang, L., Zhou, H., *Adv. Mater.* **2011**, 23(1), 90-93.

³⁷ Li, J., Timmson, D., Zhou, H., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6368-6369.

³⁸ Guillermin, V., Kim, D., Eubank, J., Luebke, R., Liu, X., Adil, K., Lah, M., Eddaoudi, M., *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 6141-6172.

³⁹ Stoeck, U., Krause, S., Bon, V., Senkovska I., Kaskel, S., *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10841-10843.

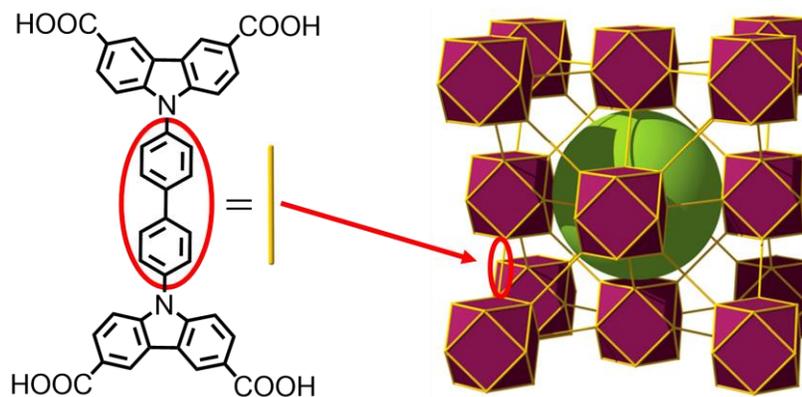


Figura 16. Con un ligante tetratópico se obtiene un MOF basado en un MOP.

También se han reportado hidrogeles formados por MOPs con ligantes ditópicos que experimentan una polimerización para obtener un polímero supramolecular con una porosidad intrínseca Figura 17.⁴⁰

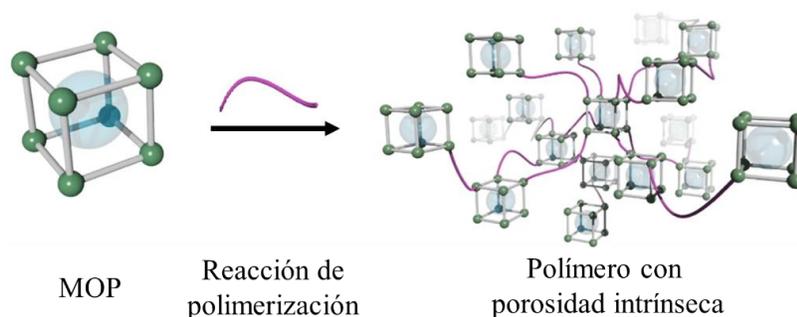


Figura 17. Representación de la polimerización de un MOP.

Se ha demostrado que los MOP funcionan como grupos protectores no covalentes, haciendo que una parte de la molécula quede atrapada al interior de este, dejando expuesta una sección del material. Las moléculas diterpenoides toman una conformación en U dejando un doble enlace fuera de la estructura que permitieron realizar ataques electrofílicos con NBS y iones NO_3^- en exceso que están el medio y mCPBA. Al volver a extraer la molécula atrapada se observó que los dobles enlaces que se encontraban dentro de la estructura no fueron afectados por estas reacciones Figura 18.⁴¹

⁴⁰ Carné A., Craig, G., Larpent, P., Hirose, T., Higuchi, M., Kitagawa, S., Matsuda, K., Urayama, K., Furukawa, S., *Nat Commun.* **2018**, 9, 2506-2514.

⁴¹ Takezawa H., Kanda, T., Nanjo, H., Fujita, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 5112-5115.

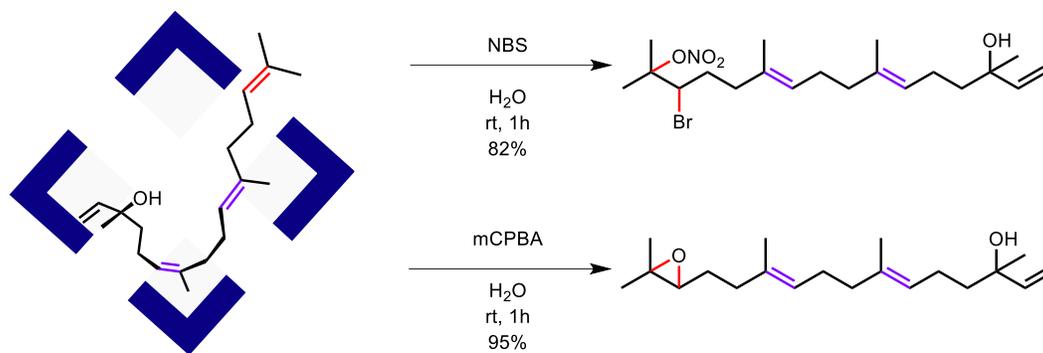


Figura 18. Representación de un MOP que actúa como grupo protector.

En el grupo de investigación del Dr. Rodríguez Molina, se ha mostrado interés en el uso de este tipo de materiales (MOM) por su gama de aplicaciones. En un trabajo previo se reportó la síntesis y caracterización de un MOP,¹⁸ el cual está formado por un ligante basado en carbazol que está coordinado a cobre y fue utilizado en la absorción de gases como el CO₂. También se han intentado preparar MOFs con ligantes ditópicos de 180° con SBU de zirconio para realizar estudios de dinámica rotacional.⁴²

Esta investigación tiene como fin buscar la estabilidad de un poliedro metal-orgánico con un mismo ligante, que tiene una mayor extensión en la sustitución de carbazol al ya reportado, pero cambiando el centro metálico con sales de Co, Ni, Cu y Zr ya que pueden generar una SBU que estabilice la estructura.

⁴² Torres-Huerta, A., Galicia-Badillo, D., Aguilar-Granda, A., Bryant, J., Uribe-Romo, F., Rodríguez-Molina, B., *Chem. Sci.* **2020**, 11, 11579-11583.

Hipótesis

Es posible formar un Poliedro Metal Orgánico (MOP) a partir de un ligante angularizado elongado ditópico, explorando la formación de cúmulos metálicos con sales de Co, Ni, Cu y Zr.

Objetivo general

Sintetizar el compuesto **5** en escala de gramos y explorar su coordinación con diferentes metales como cobalto, níquel, cobre y zirconio, para evaluar la formación de un nuevo poliedro metal-orgánico.

Objetivos particulares

- Sintetizar con buen rendimiento un ligante dicarboxílico elongado (**5**) basado en carbazol.
- Caracterizar el compuesto **5**, así como sus intermediarios, por las técnicas de RMN ^1H y ^{13}C , espectrometría de masas, y espectroscopía de infrarrojo.
- Explorar diferentes condiciones de síntesis solvotérmicas que faciliten la obtención de un MOP
- Caracterizar los sólidos resultantes de la síntesis solvotérmica por técnicas como difracción de rayos X de polvos (PRXD, RMN de sólidos, infrarrojo (IR) y espectroscopia paramagnética electrónica (EPR).

Resultados y discusión

Síntesis y caracterización

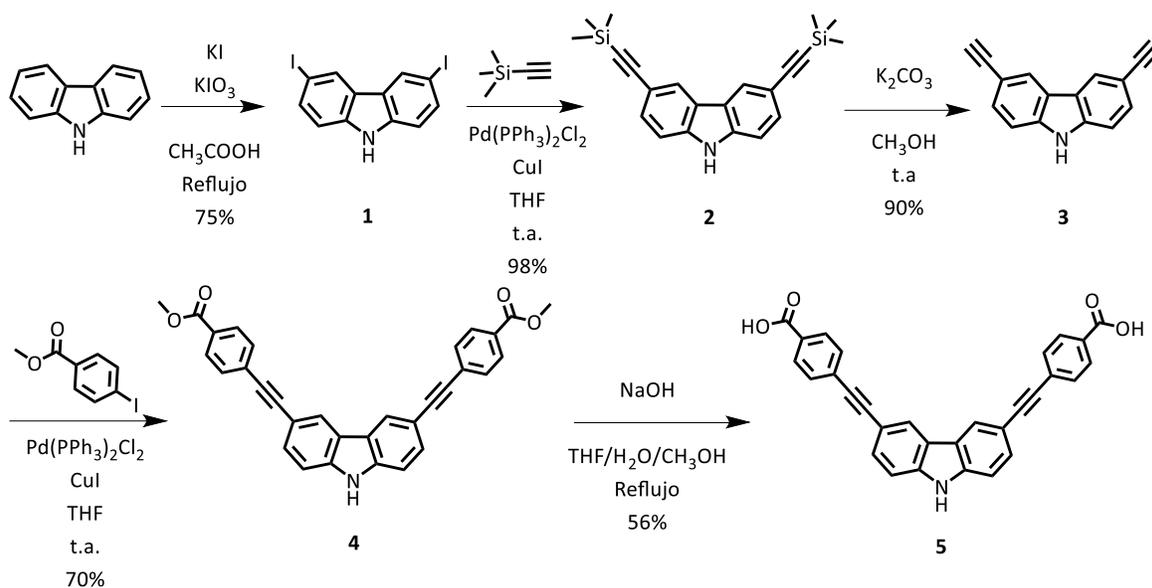
Antes de iniciar, es importante resaltar que la síntesis del compuesto objetivo de este trabajo, el ácido 4,4'-((9H-carbazol-3,6-diil)bis(etin-2,1-diil))dibenzoico (**5**), ya ha sido previamente explorada por nuestro grupo de trabajo.⁴³ Sin embargo, éste sólo se había obtenido después de cinco pasos de síntesis, con un rendimiento global del **1.8 %**. Este bajo rendimiento impedía llevar a cabo los numerosos experimentos de coordinación que se requieren para generar un poliedro metal-orgánico. Considerando lo anterior, en el presente trabajo se buscó optimizar su síntesis y escalar su obtención. Los primeros dos pasos, tanto la yodación oxidativa de carbazol para obtener el compuesto 3,6-diiodo-9H-carbazol (**1**, rend. 75 %), y la reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Sonogashira⁴⁴ para obtener el 3,6-bis(trimetilsilil)etinil-9H-carbazol (**2**, rend. 98 %) procedieron en rendimientos similares a los obtenidos previamente.

Una mejora muy importante se obtuvo cuando el compuesto **2** se sometió a una reacción de desililación, con la cual se retiró el grupo trimetilsilano (TMS) obteniendo el compuesto 3,6-dientinilcarbazol (**3**) con los alquinos terminales en un 90 %, comparado con el 58 % obtenido anteriormente. Este compuesto se empleó en una segunda reacción de acoplamiento C-C tipo Sonogashira utilizando 4-yodobenzoato de metilo, con lo cual se obtuvo el producto 4-4'-(9H-carbazol-3,6-diil)bis(etin-1,2-diil)dibenzoato de dimetilo (**4**) como un sólido amarillo pálido en un rendimiento del 70 %. La solubilidad del compuesto **4** fue limitada en diclorometano, etanol y acetato de etilo; sin embargo, fue posible solubilizarlo en una mezcla THF/H₂O/CH₃OH, en la cual se realizó una hidrólisis básica para obtener el compuesto final (**5**), el cual se precipitó adicionando HCl concentrado a la mezcla de reacción, para dar como resultado un sólido color beige con un rendimiento de 56 % purificado. Considerando las mejoras en los pasos de síntesis, fue posible obtener un rendimiento global de **25.9 %**, el cual representa un incremento de 14 veces el rendimiento anterior.

⁴³ López, J., Tesis de maestría, Instituto de Química, UNAM, 2018.

⁴⁴ Sonogashira, K., Tohda, Y., Hagihara, N., *Tetrahedron Lett.* **1975**, 50, 4467-4470.

Esquema 1. Ruta sintética del compuesto 5



Los compuestos **1-3** han sido reportados previamente en la literatura^{1,45} y la caracterización realizada en este trabajo de investigación coincidió con los datos espectroscópicos descritos. El compuesto **4**, se caracterizó por medio de Resonancia Magnética Nuclear en disolución observando los núcleos de ¹H y ¹³C, espectrometría de masas por medio de la técnica de Análisis Directo en Tiempo Real (DART) y espectroscopía de IR. En el espectro de ¹H (DMSO-*d*₆, 300 MHz) se observa un singlete en 3.9 ppm del **H12** el cual integra para seis hidrógenos correspondientes a los grupos -CH₃ en la estructura. También se pueden observar las señales de carbazol con el singlete etiquetado como **H4** en ($\delta = 8.51$ ppm) que integra para dos hidrógenos, el doblete “**H1**” ($\delta = 7.65$ ppm) y “**H2**” ($\delta = 7.5$ ppm). También se observan las señales de los anillos aromáticos enlazados al triple enlace en un sistema AA’XX’ en $\delta = 7.71$ ppm para **H13** y para **H14** en $\delta = 8.01$ ppm que integra para cuatro hidrógenos Figura 19.

⁴⁵ Navarro, A., Tesis de licenciatura. Instituto de Química, UNAM, 2018.

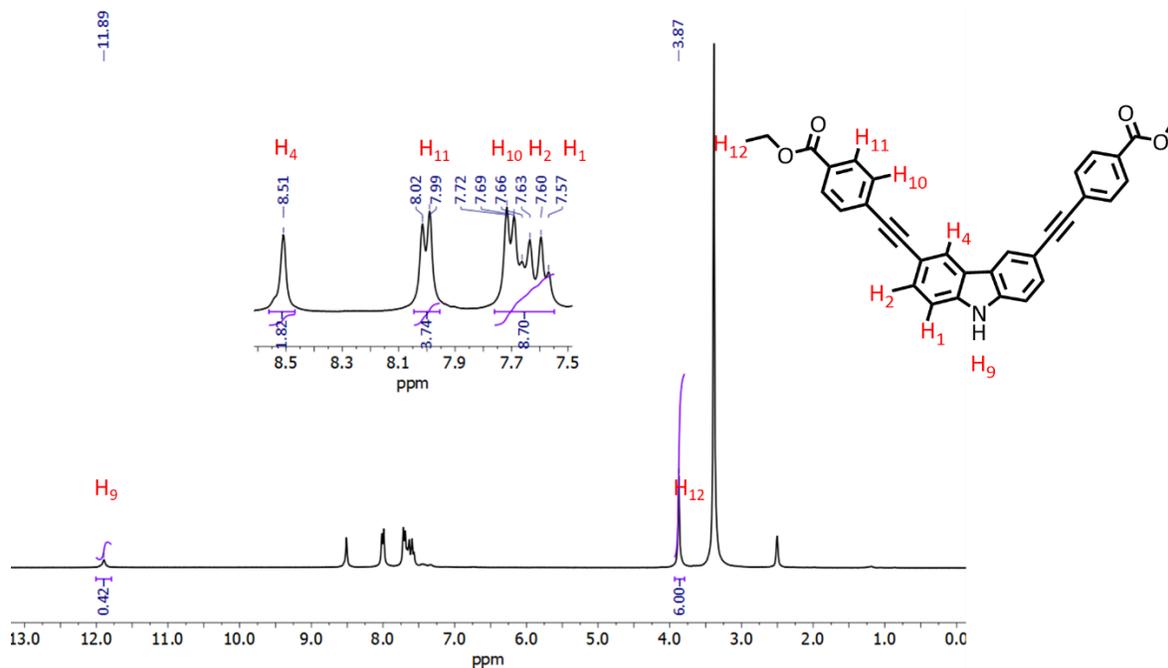


Figura 19. Espectro de ^1H del compuesto **4** (300 MHz DMSO- d_6).

En el espectro de ^{13}C se observan 13 señales que corresponden al total de carbonos magnéticamente no equivalentes en la molécula **4**, en donde cabe resaltar la presencia del grupo éster C17 en $\delta = 55.9$ ppm se observa la señal del $-\text{CH}_3$ unido al oxígeno y para **C16** en $\delta = 166.3$ ppm está la señal del grupo carbonilo del éster Figura 20.

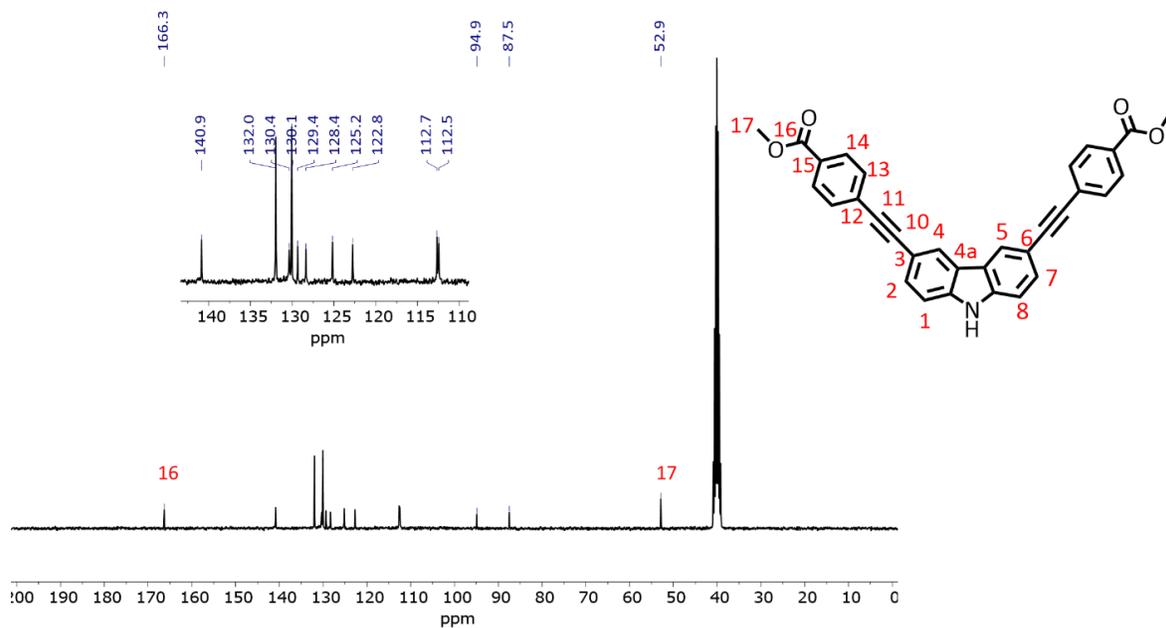


Figura 20. Espectro de ^{13}C del compuesto **4** (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$).

El compuesto final (**5**) se preparó por una hidrólisis básica del compuesto **4**, en una mezcla ternaria de THF, H_2O y CH_3OH (6:3:3) usando NaOH (4 eq.). La reacción procedió con un rendimiento del 56 %. El producto final presentó baja solubilidad en distintos disolventes; sin embargo, fue posible caracterizarlo por RMN de disolución empleando $\text{DMSO-}d_6$, Figura 21.

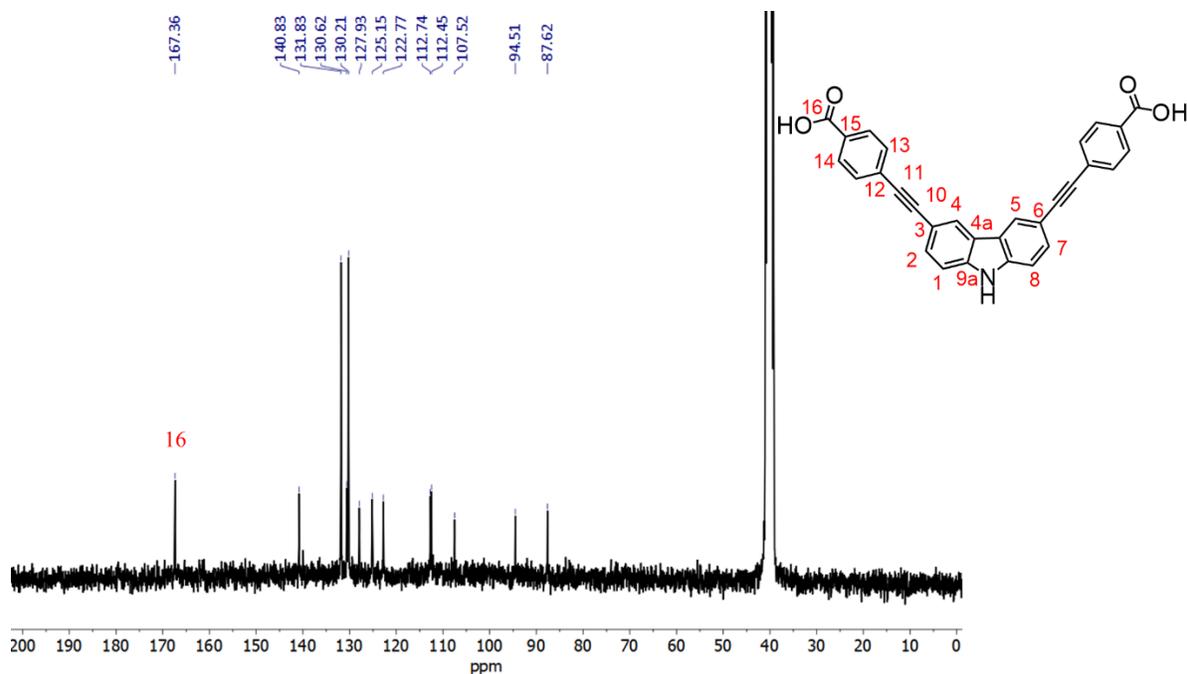


Figura 21. Espectro de ^{13}C del compuesto **5** (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$).

En el espectro de ^{13}C del compuesto **5** se observan 13 señales de los distintos carbonos de la molécula, si se compara este espectro con el correspondiente a la molécula **4** es posible apreciar que la señal del ácido carboxílico tuvo un ligero desplazamiento de 1.1 ppm. Adicionalmente, la señal del metilo el éster en $\delta = 52.9$ ppm desapareció, sugiriendo que la reacción de saponificación se llevó a cabo.

Una vez que se pudo obtener el compuesto **5** en buenas cantidades, se decidió explorar varias condiciones experimentales para generar un polímero de coordinación poroso. Para ello, se estudiaron distintas variables como se describe a detalle en la siguiente sección.

Condiciones para la coordinación del ligante 5

El compuesto **5** está basado en el heterociclo carbazol con sustituciones en las posiciones 3 y 6, lo cual da como resultado una angularidad del ligante cercana a 90° , con respecto al nitrógeno. Esta geometría se trató de aprovechar para el diseño y síntesis de una estructura metal-orgánica discreta con un posible poro muy grande.⁴⁶ El compuesto **5** se usó en una síntesis solvotérmica, para la cual se adiciona una cantidad conocida de ligante con otra de la sal metálica seleccionada, las cuales se calientan a altas temperaturas en una mezcla de disolventes.⁴⁷

En este proyecto de investigación, el ligante fue usado para explorar la coordinación de distintos metales de transición (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zr^{2+}), iniciando con la sal de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, debido a su gran disponibilidad y motivados por los diversos reportes de estructuras metal-orgánicas de compuestos similares con este metal.⁴⁸ De la serie seleccionada, los tres primeros son de la primera serie de transición con una oxofilicidad similar pero característica para cada uno. Difieren en su dureza, ya que la carga nuclear efectiva aumenta por el uso de orbitales *d* difusos. Los metales de transición temprana (familia 3 a 7) son más oxofílicos, como se observa en la Figura 22, porque tienen una menor electronegatividad formando una interacción iónica más fuerte con los oxígenos de los ácidos carboxílicos que con los de transición tardía.⁴⁹ Por ello, sería de gran interés en obtener un compuesto MOP con zirconio, el cual se anticipa sería más estable ya que la SBU robusta que forma este metal le confiere cierta estabilidad al material.⁵⁰

⁴⁶ Vanrdhan, H., Verpoort, F., *Aust. J. Chem.* **2015**, 68, 707-730.

⁴⁷ Lee, Y., Kim, J., Ahn, W., *Korean J. Chem. Eng.* **2013**, 30, 9, 1667-1680.

⁴⁸ Mollick, S., Mukherjee, S., Kim, D., Qiao, Z., Desai, A., Saha, R., Jiang, J., Ghosh, S., *Chem. Asian J.* **2019**, 14, 3096-3108.

⁴⁹ Kepp, K., *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 9461-9462.

⁵⁰ Hafizovic, J., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., Petter, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 42, 13850-13851.

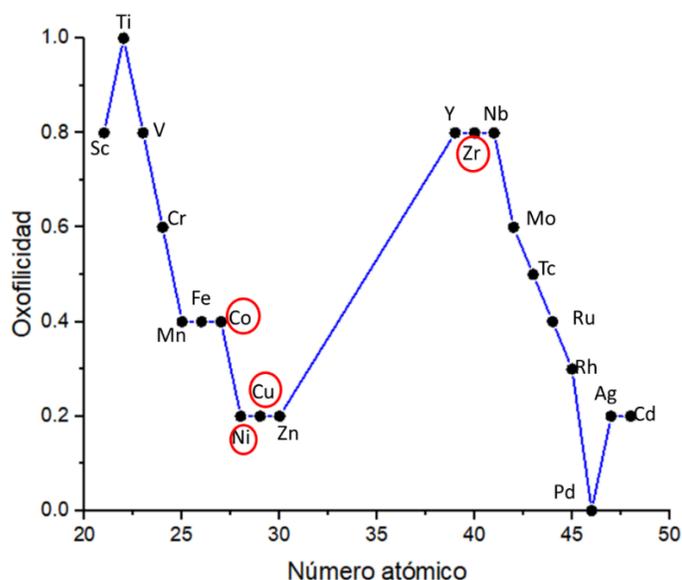


Figura 22. Gráfica que indica la tendencia de la oxofiliidad en metales de transición.

Coordinación del compuesto 5 con sales de cobre

Las pruebas de coordinación del ligante **5** se iniciaron implementando una metodología de síntesis solvotérmica reportada previamente en nuestro grupo de investigación.¹⁸ Se colocaron 1 equivalente del ligante **5** (20 mg) y 0.7 equivalentes de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (6.7 mg) en una mezcla de disolventes (1:1) de *N,N'*-dimetilformamida/etanol a 120 °C por 8 h. Desafortunadamente, esta metodología no resultó exitosa ya que el sólido obtenido se inspeccionó en un microscopio óptico y se observó un precipitado granuloso de color café, con lo cual se asumió que el ligante precipitó o se descompuso sin que la coordinación se llevara a cabo.

Se realizó otro conjunto de experimentos siguiendo con la síntesis solvotérmica, pero agregando ácido benzoico como modulador, el cual es un ligante monodentado que se coordina con el ion metálico y cumple con dos funciones: la primera es facilitar el ensamblado de la SBU de la estructura deseada y la segunda es regular el crecimiento de los cristales en la síntesis solvotérmica.⁵¹ En este caso, se agregaron 20 equivalentes de ácido benzoico por cada uno de metal que se tenía en la reacción.⁵² En la Tabla 1 se observan

⁵¹ Hu, Z., Castano, I., Wang, S., Wang, Y., Peng, Y., Qian, Y., Chi, C., Wan, X., Zhao, D., *Cryst. Growth Des.* **2016**, 4, 2295-2301.

⁵² Schaate, A., Roy, P., Godt, A., Lippke, J., Walt, F., Wiebcke, M., Behrens P. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 6643-6651.

diferentes condiciones que se exploraron manteniendo constante la concentración del modulador y variando la temperatura, así como la cantidad del precursor metálico. Es interesante notar que en una de las condiciones de reacción (resaltada en verde), no se obtuvo el MOP deseado, sino sólo se obtuvieron cristales de color verde esmeralda después de tres días de reposo a temperatura ambiente. Los cristales obtenidos se difractaron por la técnica de rayos X de monocristal y se determinó que el compuesto correspondía a benzoato de cobre.

Tabla 1. Condiciones de coordinación exploradas usando ácido benzoico como modulador.

Ligante	Cu(NO ₃) ₂	Modulador	Disolvente 1 mL	Temperatura	Tiempo (h)
1 eq	2 eq	20 eq	DMF	80 °C	48
1 eq	2 eq	20 eq	DMF/NMP (1:1)	80 °C	48
1 eq	4 eq	20 eq	DMF/NMP (1:1)	120 °C	48
1 eq	2 eq	20 eq	DMF/Etanol (2:1)	120 °C	48
1 eq	4 eq	20 eq	DMF/NMP (1:1)	80 °C	48
1 eq	2 eq	20 eq	DMF/Etanol (2:1)	80 °C	48

A continuación, se empleó otra metodología de síntesis solvotérmica entre el ligante y la sal de cobre, para lo cual se utilizó como referencia el trabajo de Yang y colaboradores.⁵³ En estas nuevas condiciones, se empleó DMF y diferentes proporciones de NMP (*N*-metilpirrolidona) como co-disolvente, como se observa en la Tabla 2. Siguiendo esas condiciones, en el presente trabajo se obtuvo un precipitado de color rojo, el cual se infirió que era debido la reducción de Cu²⁺ a Cu⁰, por la acción de la NMP.⁵⁴ Considerando lo anterior, no se continuó explorando la coordinación del ligante con el ion metálico usando estas condiciones particulares.

⁵³ Pang, L., Zhang, J., Xue, Z., Han, B., Sang, X., Liu, C., Yang, G., *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4465-4471.

⁵⁴ Jeon, S., Xu, P., Mack, N., Chiang, L., Brown, L., Wang, H., *J. Phys. Chem.* **2010**, 114, 36-40.

Tabla 2. Coordinaciones realizadas con DMF/NMP y ácido benzoico como modulador.

Ligante	Cu(NO ₃) ₂	Modulador	Disolvente 1 mL	Temperatura	Tiempo
1 eq	2 eq	20 eq	DMF	80 °C	2
1 eq	2 eq	20 eq	DMF/NMP (1:1)		
1 eq	4 eq	20 eq	DMF/NMP (1:1)	120 °C	2
1 eq	2 eq	20 eq	DMF/NMP (1:1)		

Derivado de los problemas anteriores, se emplearon a continuación las condiciones de Kaskel y colaboradores,⁵⁵ quienes reportaron la suspensión de un ligante angularizado en una mezcla de DMF-etanol (1:1) y posteriormente calentaron la mezcla a 80 °C. La cantidad de metal añadido a la síntesis solvotérmica se modificó y en lugar de usar una estequiometría de ligante/metal (1:2) se utilizó una estequiometría (1:1). En la Tabla 3 se observan las variaciones exploradas. Se resaltan las condiciones que dieron lugar a cristales cúbicos de color verde como los de la Figura 23, los cuales se obtuvieron después de tres días de reposo a temperatura ambiente (**ERS-Cu-3**).

Tabla 3. Condiciones de síntesis solvotérmica variando las proporciones de etanol.

Ligante	Cu(NO ₃) ₂	Disolvente 1 mL	Temperatura	Tiempo (h)
1 eq	1 eq	DMF/Etanol (9:1) 1 mL	80	48
1 eq	1 eq	DMF/Etanol (8:2) 1 mL	80	48
1 eq	1 eq	DMF/Etanol (2:1) 2 mL	80	48
1 eq	1 eq	DMF/Etanol (2:1) 1 mL	80	48

⁵⁵ Stock, U., Senkovska, I., Bon, V., Krause, S., Kaskel, S., *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 1046.

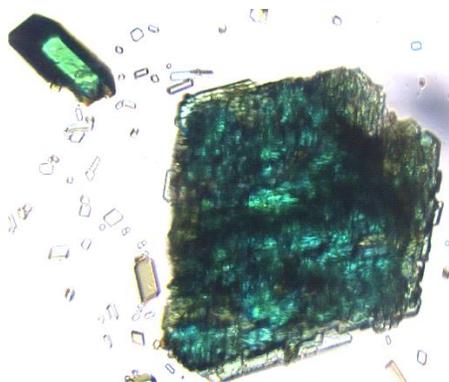


Figura 23. Cristales del ERS-Cu-3.

Aunque los cristales obtenidos de esta reacción crecieron de un tamaño adecuado para la difracción de rayos X, no pudieron ser colectados debido a que sufrieron un proceso rápido de desolvatación,⁵⁶ con lo cual se perdió la integridad del cristal dando lugar a un sólido irregular, como se observa en la Figura 24.



Figura 24. Vista del microscopio antes y después de sacar los cristales del disolvente de la síntesis solvotérmica.

La desolvatación de la estructura podría deberse al tamaño del poro de la estructura metal-orgánica esperada. Una estructura similar pero basada en otro ligante fue reportada por Fujita y colaboradores,⁵⁷ en el cual se parte de un ligante semejante al compuesto **5**, como se muestra en la Figura 25. En esta reacción, en lugar de usar cobre se empleó paladio y el poro estimado del compuesto fue de 4 nm^3 , lo cual se considera suficientemente grande para que

⁵⁶ Berzins, A., Trimdale, A., Kons, A., Zvanina, D., *Cryst. Growth Des.* **2017**, 17, 11, 5712-5724.

⁵⁷ Suzuki, K., Tominagas, M., Kawano, M., Fujita, M., *Chem. Commun.* **2009**, 1638-1640.

las moléculas de disolvente puedan escapar de su interior, posiblemente degradando la calidad del cristal.

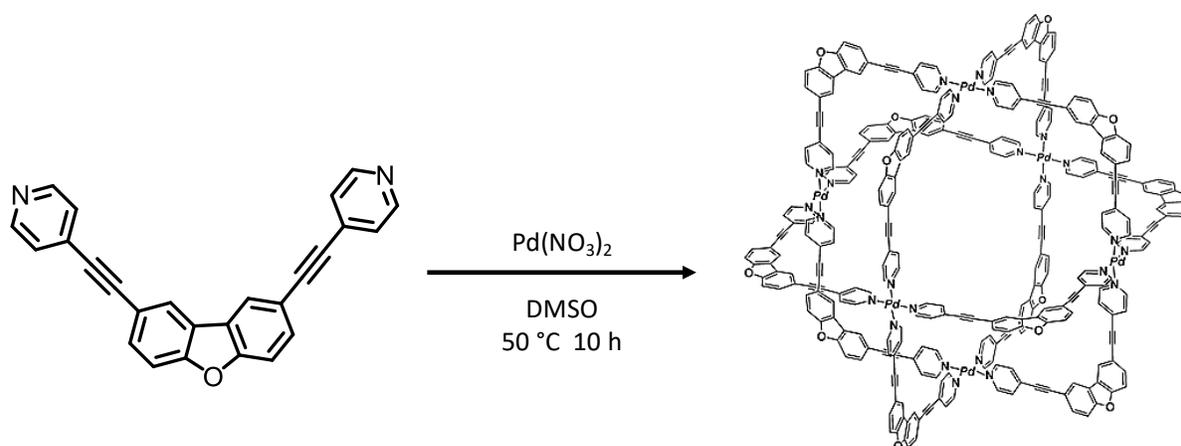


Figura 25. Estructura metal-orgánica reportada con un ligante angularizado basado en dibenzofurano.

Caracterización estructural del compuesto ERS-Cu-3

Al compuesto sólido desolvatado se le realizó un análisis por difracción de rayos X de polvos en donde se esperaba observar señales finas e intensas, ya que si se observan este tipo de señales indica que se trata de un compuesto cristalino, es decir, que en su interior existe un acomodo molecular periódico.⁵⁸ Sin embargo, el difractograma sólo presentó señales anchas y poco intensas, indicando que se trataba de un compuesto amorfo, en el cual las moléculas no tienen un orden a largo alcance.

Una vez corroborada la naturaleza amorfa de este sólido, se le analizó por espectroscopia de infrarrojo (FTIR). Para tener una mejor comparación, se midieron los infrarrojos del ligante y del compuesto **ERS-Cu-3** los cuales se presentan en la Figura 26.

⁵⁸ Jenkins, R., Snyder, R., *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, 1996, Wiley, Canada.

En el espectro del compuesto **5** se resalta la ausencia de la señal ancha característica de un -OH libre en 3500 cm^{-1} . Esto se atribuyó a que en el estado sólido el ligante **5** puede formar un dímero con otro ácido carboxílico.⁵⁹ Es posible que en esta interacción, el protón sufra un proceso de intercambio dando como resultado una banda de baja intensidad en 3459 cm^{-1} .⁶⁰

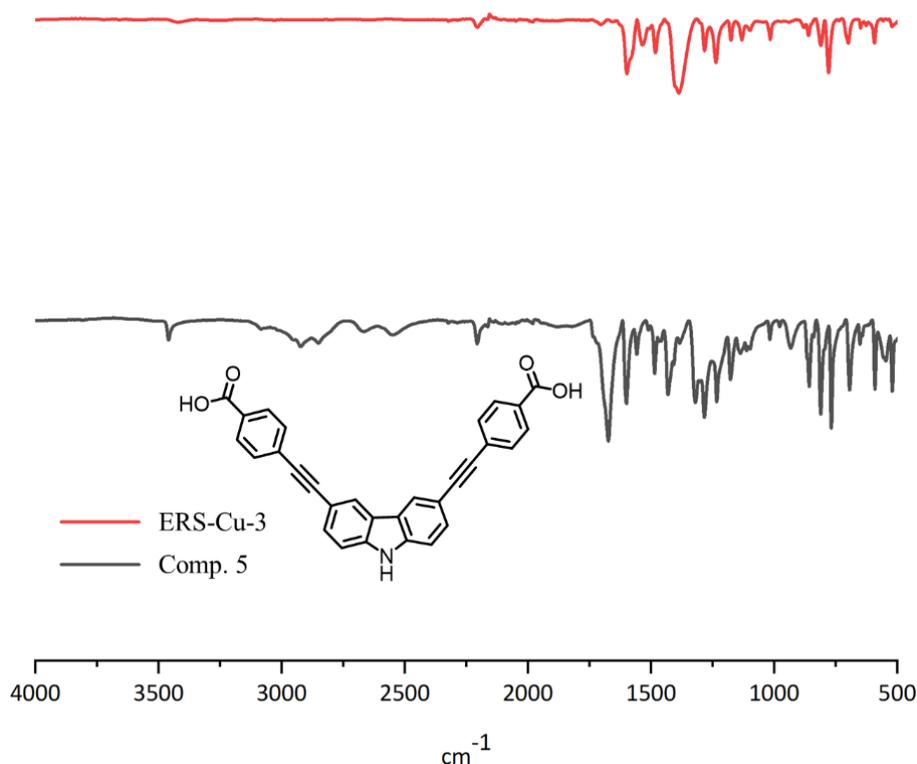


Figura 26. IR ERS-Cu-3 (arriba), IR del compuesto 5 (abajo).

En la comparación, se pueden observar diferencias notables en la región del carboxilo para el sólido amorfo obtenido (**ERS-Cu-3**), para el cual se encontró su vibración asimétrica en 1603 cm^{-1} y la simétrica en 1384 cm^{-1} , mientras que la vibración del grupo -C=O del compuesto **5** está en 1673 cm^{-1} y la torsión C-O en 1430 cm^{-1} . Estos datos sugieren que el sólido amorfo presenta un grupo carboxilato.

⁵⁹ Wu, G., Hung, I., Gan, Z., Terskikh, V., Kong X., *J. Phys. Chem. A* **2019**, 123, 8243-8253.

⁶⁰ Ratajczak-Sitarz, M., Katusiak, A., *J. Mol. Struct.* **2011**, 995, 29-34.

Con base en el resultado obtenido, se hicieron tres modificaciones adicionales a esta condición, variando la temperatura y el tiempo de calentamiento para corroborar y optimizar la síntesis del compuesto obtenido. Uno de los objetivos era observar si el compuesto se puede obtener con un menor tiempo de calentamiento con una misma temperatura o si al incrementar la temperatura en un menor tiempo se podía obtener un resultado similar (Tabla 4).

Tabla 4. Modificaciones en la condición para la coordinación.

Nombre	Ligante (eq)	Cu(NO ₃) ₂ (eq)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
ERS-Cu-1	1	1	80	24
ERS-Cu-2	1	1	120	24
ERS-Cu-3	1	1	80	48
ERS-Cu-4	1	1	120	48

Los sólidos obtenidos fueron observados bajo el microscopio como se muestra en la Figura 27, donde se observa claramente que a 80 °C por 48 h es la mejor condición experimental para obtener cristales como ya se había mencionado. Es posible observar en las micrografías que en la mayoría de las condiciones se observan un precipitado de color café.

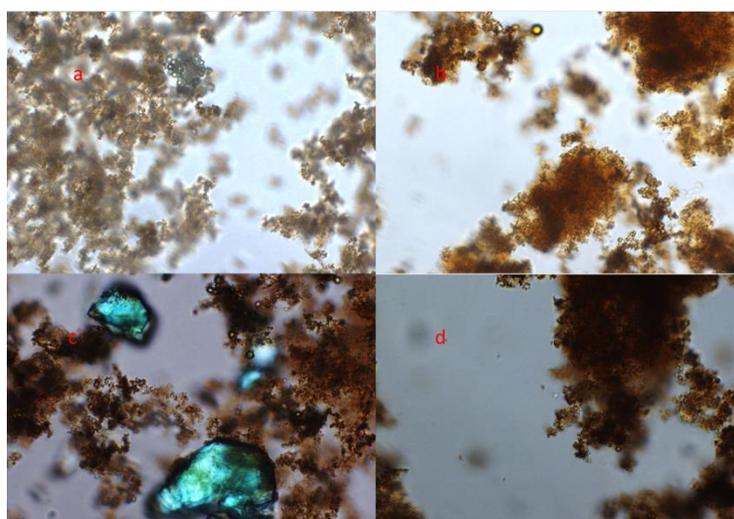


Figura 27. Producto de la síntesis solvotérmica a) ERS-Cu-1, b) ERS-Cu-2, c) ERS-Cu-3 d) ERS-Cu-4.

Resonancia Magnética Nuclear en el estado sólido

Para conocer un poco más acerca del sólido obtenido, se decidió estudiarlo por RMN de sólidos. Para ello, primero se consideró necesario llevar a cabo una comparación entre el espectro de ^{13}C del compuesto **5** en disolución con el obtenido en estado sólido, como se observa en la Figura 28. Esta comparación nos permitió entender los cambios que ocurren durante la solidificación de este ligante y contrastarlo con los datos obtenidos con el compuesto que se obtuvo como resultado de la coordinación con cobre **ERS-Cu-3**.

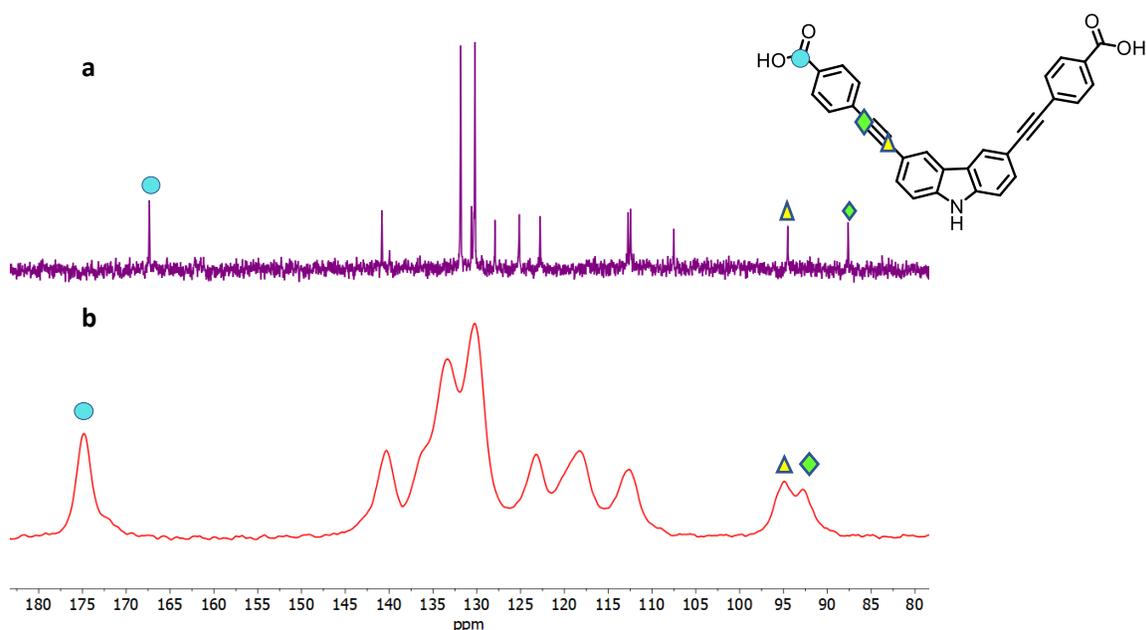


Figura 28. a) Resonancia magnética nuclear del ligante **5** en disolución b) ^{13}C CP-MAS del ligante **5** con un $d10$: 20 s y $p15$: 2.5 ms.

En la comparación se pudieron identificar en ambos espectros las señales características de los carbonos sp de la molécula y la señal del grupo carbonilo del ácido carboxílico, teniendo una diferencia de 7.5 ppm.

A continuación, se comparó el espectro de RMN en estado sólido del compuesto **5** con el del sólido **ERS-Cu-3**, como se muestra en la Figura 29. Se pudo observar que el espectro tiene una mala relación señal/ruido (S/N ratio) a pesar de tener más número de adquisiciones que el del ligante. Además, se observó que la señal que en 174.8 ppm en el espectro del ligante,

desaparece en el espectro del compuesto **ERS-Cu-3**. Finalmente, se pudo identificar que la señal con mayor intensidad esta recorrida 6 ppm a campo alto.

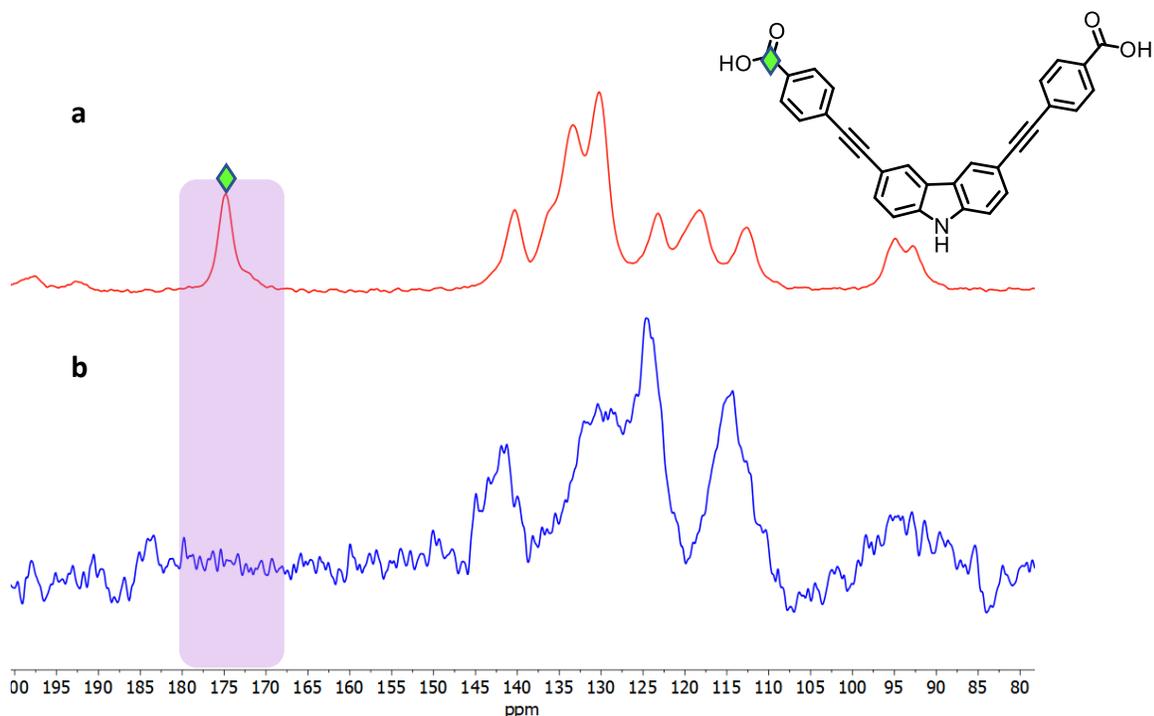


Figura 29. a) CP-MAS ^{13}C del ligante L1 b) CP-MAS ^{13}C del producto de la solvotérmica.

Los fundamentos de RMN de las especies paramagnéticas indican que estas especies ayudan a una relajación muy eficiente de los núcleos en tiempos cortos entre 10^{-8} y 10^{-12} s, lo cual depende de la naturaleza del metal.⁶¹ Adicionalmente, en estas especies con electrones desapareados se generan campos magnéticos de menor proporción al impuesto, lo que afecta a los núcleos cercanos al electrón desapareado efectuando relajaciones más eficientes porque modifican los tiempos T_1 y T_2 .⁶²

⁶¹ Satterlee, J., Fundamental Concepts of NMR in Paramagnetic Systems Part II. Relaxation effects. 1990, pp. 125.

⁶² Keeler, J., Understanding NMR Spectroscopy, 2002, Wiley, pp. 142.

Considerando estos resultados, es posible considerar que en la muestra **ERS-Cu-3** no se observa la señal en aproximadamente 174.8 ppm debido a que el carbono del grupo carboxilato está coordinándose al átomo de cobre. Dado que el Cu^{2+} tiene una configuración de d^9 , tendrá un electrón desapareado, por lo que se trata de una especie paramagnética. Si se tiene una coordinación ligante-metal con una SBU de paleta de remo se tendrían dos centros paramagnéticos por cada carboxilato y de esta manera, es posible que estos dos centros ejerzan una relajación efectiva del átomo de carbono en el carboxilato.

Adicionalmente, como se indicó anteriormente, el experimento de ^{13}C CP-MAS se basa en una polarización cruzada por parte de los átomos de mayor abundancia (^1H) por lo que un carbono cuaternario que no tiene ningún protón enlazado recibe menos transferencia de polarización y por ello la señal puede tener una intensidad menor. Con esta otra prueba se podría proponer que el ligante **5** se coordinó al metal, pero aún no se conoce como está coordinado o si se tiene la SBU esperada.

Resonancia Paramagnética Electrónica

Otra técnica que se utilizó para el análisis del compuesto ERS-Cu-3 es la resonancia paramagnética electrónica (EPR por sus siglas en inglés). Para este caso, se esperaban señales con desdoblamientos hiperfinos que son característicos de cobre, además del parámetro g propio de cada metal, como se discutirá posteriormente.

Las señales hiperfinas se producen cuando el momento magnético de un núcleo genera un campo magnético en el electrón desapareado que se alinea al campo aplicado por el equipo. Estas señales siguen la regla de la multiplicidad de espín ($2nI+1$) en donde n es el número de especies paramagnéticas en el complejo, I es el valor del espín del espín nuclear,³¹ para el caso del Cu^{2+} es $I=3/2$,⁶³ entonces se espera que haya cuatro señales hiperfinas.

⁶³ Kultaeva, A., Biktagirov, T., Neugebauer P., Bamberger, H., Bergmann J., Slageren, J., Krautscheid H., Pöpl A., *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 26642-26651.

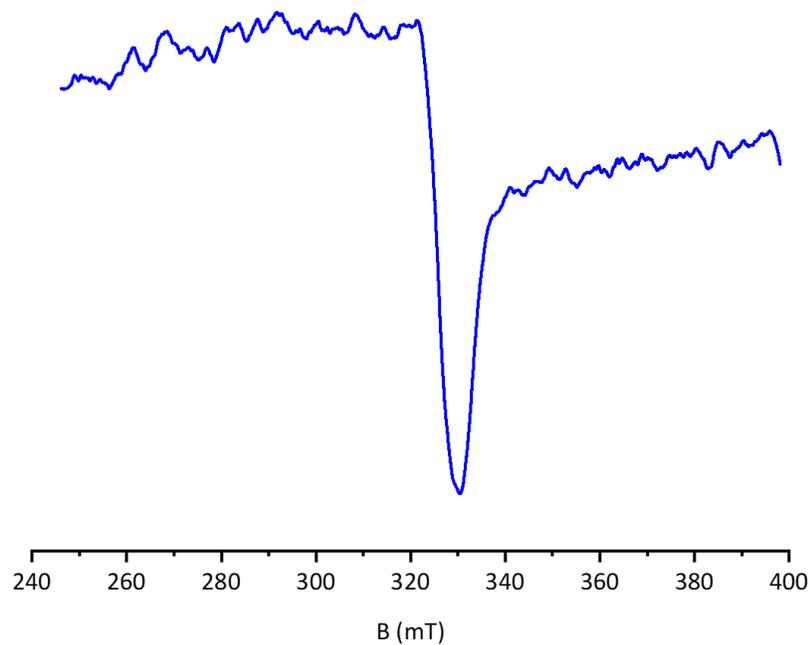


Figura 30. Espectro de EPR del compuesto ERS-Cu-3.

En la Figura 30 se presenta el espectro del sólido etiquetado como **ERS-Cu-3**, en el cual se observa una señal intensa entre 320 y 340 mT. Estos datos sugieren que hay una especie paramagnética que corresponde a Cu^{2+} . Se puede observar que el espectro no tiene una gran resolución en la sección de los hiperfinos, y esto podría deberse a una mezcla de compuestos que presentan un ambiente magnético similar, provocando que se vea más de las cuatro señales inicialmente esperadas.

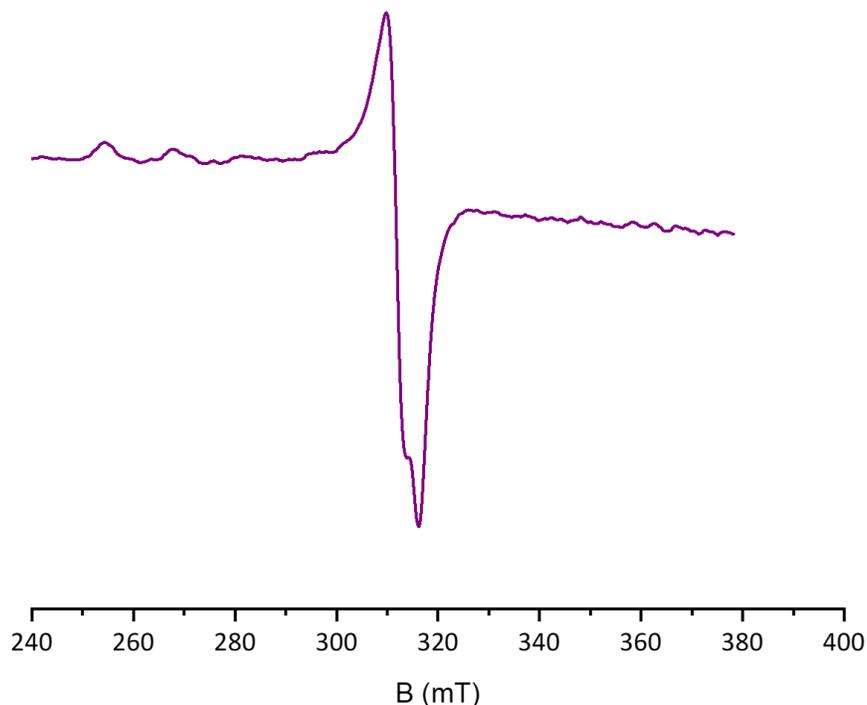


Figura 31. Espectro del compuesto ERS-Cu-3 con disolventes de la síntesis solvotérmica.

Para obtener más información se realizó una medición del compuesto ERS-Cu-3 junto con la mezcla de disolventes de la reacción solvotérmica, como se muestra en el espectro de la Figura 31. Es posible observar un poco mejor los acoplamientos hiperfinos, pues se logran distinguir las cuatro señales características de cobre entre 240 y 300 mT.

Para confirmar si es cobre, a partir de los resultados se calculó el factor g , que proviene de la siguiente ecuación:

$$\Delta E = h\nu = g\beta B_0$$

El factor g de los metales, se obtienen información de valores distintos para cada metal y dependiendo el entorno magnético que tenga.^{30,31}

Para el sólido desolvatado **ERS-Cu-3** se obtuvo una g de 2.08 y cuando se midió en las aguas madres se obtuvo un espectro axial prolato, con una g perpendicular (g_{\perp}) de 2.07 y una g paralela (g_{\parallel}) de 2.33. Estos valores son acordes a un monómero de cobre como reporta Kultaeva con una g paralela de 2.33 y una g perpendicular de 2.07.³¹

Coordinación con otros metales

Como ya se mencionó anteriormente, también se exploró la coordinación del compuesto **5** con cobalto, níquel y zirconio. Debido al confinamiento derivado de la pandemia por el COVID-19, los productos formados se evaluaron únicamente con observaciones bajo el microscopio y mediante espectroscopia de IR.

Los experimentos se realizaron bajo las condiciones de la síntesis solvotérmica. El mejor resultado se obtuvo entre el compuesto **5** y Cu²⁺, variando la temperatura a 120 °C y el tiempo de calentamiento a 24 h como se muestra en la Tabla 6.^{64,65}

Tabla 5. Condiciones para la coordinación de los metales de Co, Ni y Zr.

	Ligante	Metal	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
1	1 eq	1 eq	80	24
2	1 eq	1 eq	120	24
3	1 eq	1 eq	80	48
4	1 eq	1 eq	120	48

⁶⁴ Sun, M., Qin, C., Wang, X., Su, Z., *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 2824-2830.

⁶⁵ Zhao, J., Wang, Q., Sun, C., Zheng T., Yan, L., Li, M., Shao, K., Wang, X., Su, Z., *J. Mater. Chem.* **2017**, 5, 12498-12505.

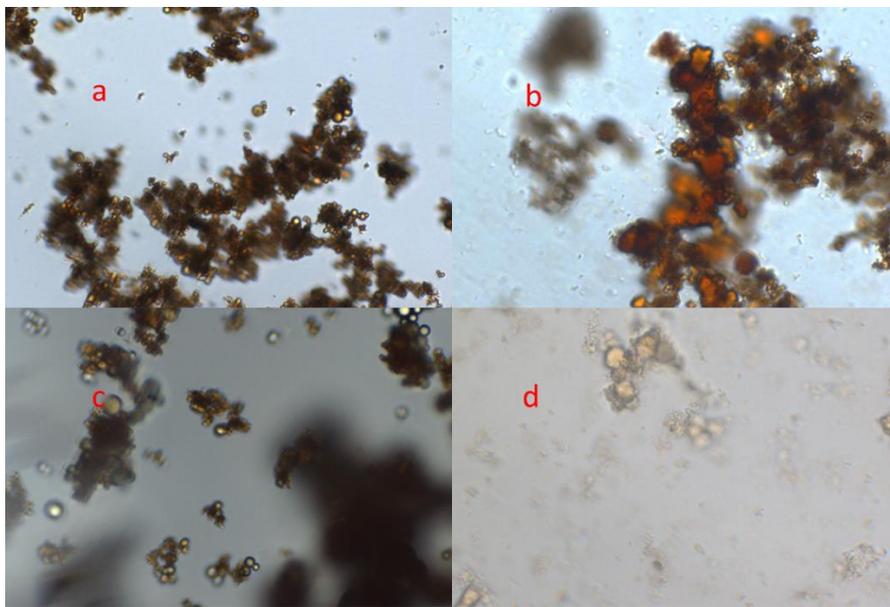


Figura 32. Resultados de la síntesis solvotérmica a) ERS-Co-1, b) ERS-Co-2, c) ERS-Co-3 y d) ERS-Co-4.

Se inició la coordinación con cobalto, tomando diferentes fotos de los resultados de la síntesis solvotérmica (Figura 33). Sólo se observaron pequeños agregados de color café que no presentan el fenómeno de birrefringencia, para el caso de la Figura 33c. En la Figura 33 se presentan cuatro espectros IR de las diferentes pruebas de coordinación que se realizaron. En comparación con el ligante de partida, la señal del grupo carboxilo se ve ligeramente desplazada.

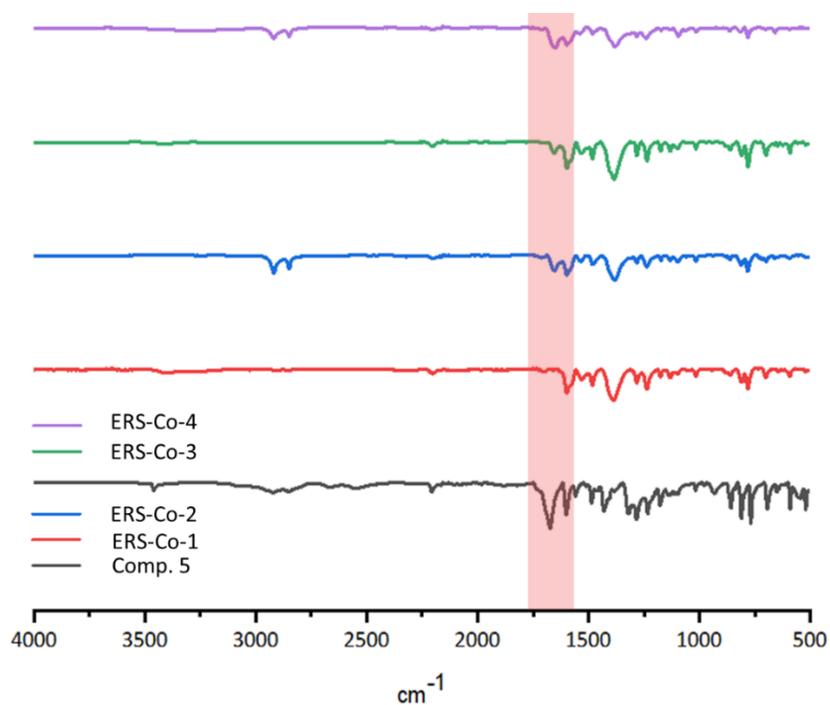


Figura 33. IR de los resultados de la síntesis solvotérmica de cada condición con cobalto y el compuesto 5.

Tabla 6. Desplazamiento de la banda del carboxilato de cada sólido obtenido en los experimentos con cobalto.

Sólido	Banda de la vibración asimétrica del carboxilo (cm ⁻¹)	Banda de la vibración simétrica del carboxilo (cm ⁻¹)
Comp. 5	1673	1431
ERS-Co-1	1659	1384
ERS-Co-2	1660	1381
ERS-Co-3	1650	1385
ERS-Co-4	1651	1383

Como se muestra en la Tabla 6, se observan las vibraciones asimétricas y simétricas entre 1650-1540 cm^{-1} y 1450-1360, ⁶⁶ respectivamente, que son las señales de un carboxilato proveniente del ligante que pudo haberse coordinado al metal.

Para el caso de la coordinación con níquel también se realizó el mismo seguimiento, en la Figura 34, Figura 35 y Tabla 8 se muestran los resultados condensados.

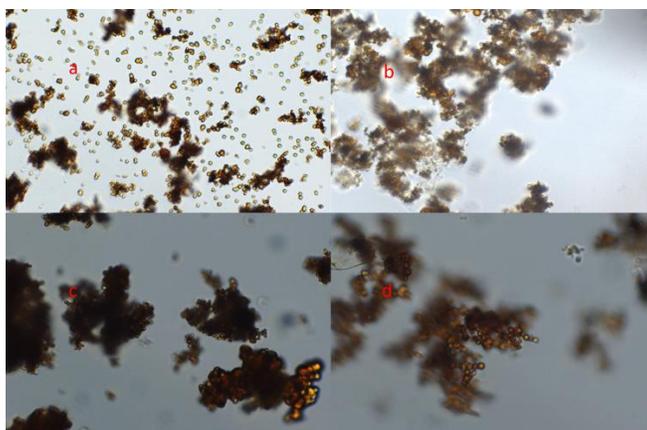


Figura 34. Resultados de las cuatro condiciones de síntesis a) ERS-Ni-1, b) ERS-Ni-2, c) ERS-Ni-3 y d) ERS-Ni-4.

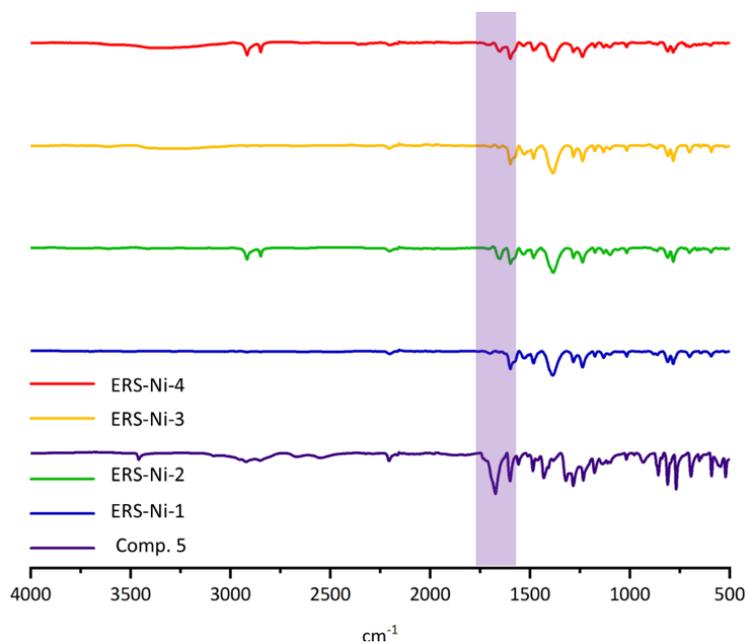


Figura 35. IR de los compuestos con níquel después de la síntesis solvotérmica.

⁶⁶ Smith, B., Infrared Spectral Interpretation A Systematic Approach, 2018, Taylor & Francis. USA

Tabla 7. Banda del carboxilo de cada sólido obtenido en los experimentos con níquel.

Sólido	Banda de la vibración asimétrica del carboxilo (cm^{-1})	Banda de la vibración simétrica del carboxilo (cm^{-1})
Comp. 5	1673	1431
ERS-Ni-1	1599	1381
ERS-Ni-2	1650	1385
ERS-Ni-3	1600	1382
ERS-Ni-4	1658	1389

Derivado de los estudios por IR de los compuestos con níquel (Figura 35), el trazo correspondiente a ERS-Ni-1 tiene la banda asimétrica de un carboxilo 1599 cm^{-1} y una simétrica en 1381 cm^{-1} (Tabla 7), con lo cual se puede decir que las condiciones favorecen la coordinación del metal, al parecer la temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ es el factor decisivo para esta coordinación.

Por último, se realizaron síntesis solvotérmicas en las mismas condiciones de la Tabla 5 pero con zirconio.

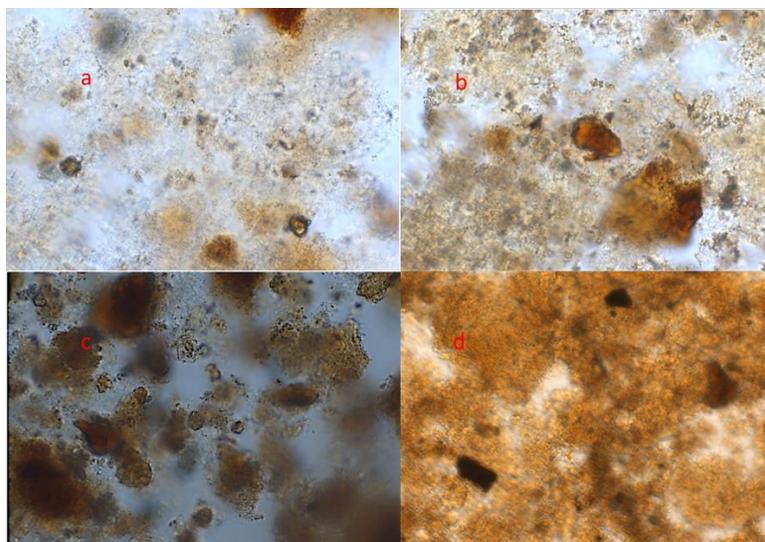


Figura 36. Productos de la síntesis solvotérmica: a) ERS-Zr-1, b) ERS-Zr-2, c) ERS-Zr-3 y d) ERS-Zr-4.

En la Figura 36 se observa que las fotografías son muy similares y en ningún caso hubo formación de la estructura metal orgánica (ausencia de birrefringencia), indicando que solo hay cúmulos que podrían ser de ligante o bien, que se encuentre parcialmente enlazado al metal, aunque estudios de difracción de polvos son necesarios para sacar mejores conclusiones.

Tabla 8. Banda del carboxilo de cada sólido obtenido en los experimentos con zirconio.

Sólido	Banda de la vibración asimétrica del carboxilo (cm^{-1})	Banda de la vibración simétrica del carboxilo (cm^{-1})
Comp. 5	1673	1431
ERS-Zr-1	1657	1416
ERS-Zr-2	1658	1415
ERS-Zr-3	1657	1416
ERS-Zr-4	1659	1409

En la Tabla 8 se observa que las señales de los cuatro experimentos están dentro del intervalo de 1650 a 1550 cm^{-1} región que corresponde un carboxilato para la banda asimétrica del $\text{C}=\text{O}$. Cabe destacar que en los sólidos que fueron obtenidos a 120 °C tienden a presentar un par de bandas extra que no se observan en los compuestos que se sintetizaron a 80 °C. Estas aparecen entre 2820 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} , como se observa en la Tabla 9. Estas señales indican presencia de DMF que probablemente se coordinó al centro metálico.⁶⁷

⁶⁷ Naseri Maryam, Fotouhi, L., Ehsani, A., *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 2018, **9**, 28-36.

Tabla 9. Señales de DMF en los compuestos a 120 °C.

	Valores de las señales (cm ⁻¹)	
ERS-Co-2	2848	2917
ERS-Ni-2	2848	2917
ERS-Cu-2	-	-
ERS-Zr-2	2850	2925

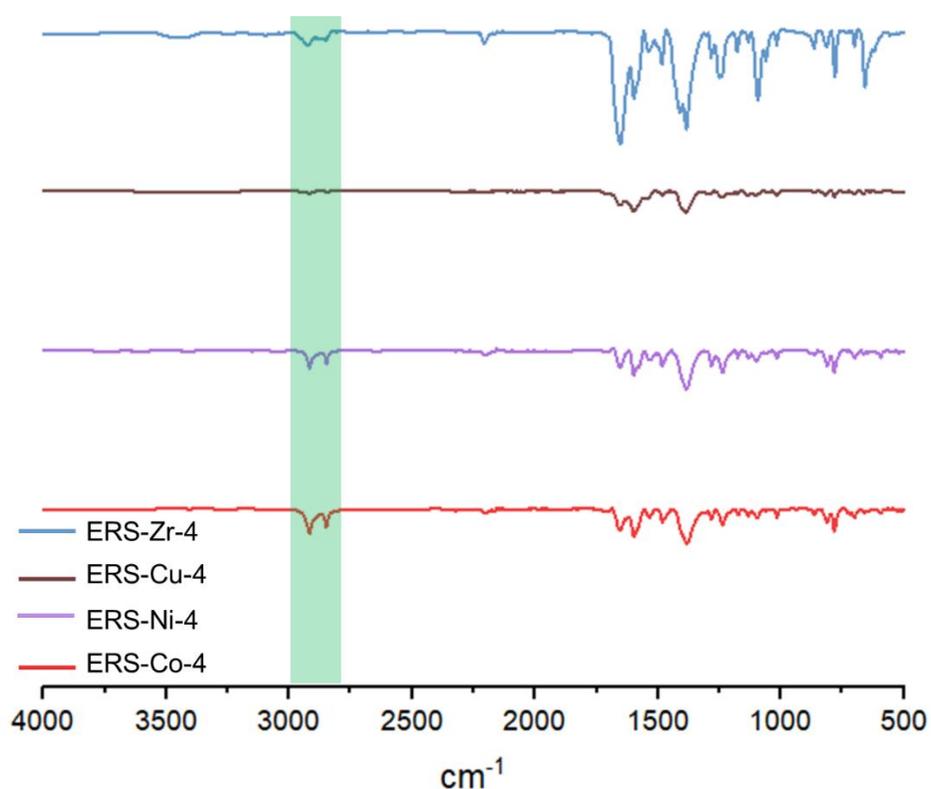


Figura 37. Productos de la reacción solvotérmica a 120 °C y a 48 h.

Para complementar los análisis presentados aquí, se determinaron espectros de infrarrojo para los compuestos obtenidos por síntesis solvotérmica entre el compuesto **5** con Cu²⁺ y Zr⁴⁺ empleando diferentes temperaturas. Las comparaciones correspondientes se encuentran en el anexo II.

Conclusiones

- Se sintetizó el ligante elongado **5**, basado en carbazol con sustituciones en las posiciones 3 y 6, lo que le confiere una angularidad de casi 90°. El compuesto fue obtenido con un rendimiento global de casi 25 %. Este compuesto fue caracterizado por IR, RMN ^1H , ^{13}C , y espectrometría de masas. Además, fue caracterizado en el estado sólido por ^{13}C CP-MAS, lo que permitió identificar las diferencias entre disolución y el estado sólido.
- Al colocar Cu^{2+} para que se coordinara con el compuesto **5** y así obtener el MOP con la SBU dimetálica, se observó que la coordinación es muy favorecida debido a la cristalinidad que se produce cuando están en las aguas madres, pero poco estable debido a que se desolvata casi instantáneamente, los estudios de RMN en estado sólido mostraron una pobre relación señal/ruido, lo que sugirió que el compuesto **5** se coordina a un metal paramagnético. En las mediciones de EPR se mostraron que la muestra en las aguas madre mostraban cuatro señales hiperfinas pero los valores del parámetro g mostraban que eran los de la unidad monomérica en lugar de la dimetálica.
- En los experimentos de coordinación con cobalto y níquel se observó que las condiciones empleadas a 80 °C ofrecen una posibilidad para la obtención de un compuesto de coordinación, pero se requieren más estudios para determinar la estructura del producto obtenido. En el caso de zirconio, la mejor temperatura resultó ser 120 °C. De acuerdo con los datos obtenidos, los compuestos obtenidos por síntesis solvotérmica a 120 °C favorecen la coordinación de DMF en los sitios vacantes del metal, aunque no permiten obtener cristales grandes susceptibles de ser difractados. Debido a la pandemia, numerosos estudios de caracterización como difracción de rayos X y RMN de sólidos se encuentran pendientes.

Sección experimental

Reactivos y disolventes

Todos los reactivos utilizados se obtuvieron de la compañía Sigma – Aldrich™ estos fueron utilizados sin alguna purificación previa. Aquellas reacciones que se utilizaron THF anhidro fue secado previamente con sodio metálico como agente desecante y benzofenona como indicador.

Aislamiento y purificación de productos

El avance de las reacciones realizadas fue monitoreado por cromatografía en capa fina (TLC, por sus siglas en inglés), utilizando placas de aluminio recubiertas por una capa de silica gel de 0.2 mm de espesor, que contiene un indicador fluorescente (60GF₂₅₄ –Merck).

Para las reacciones que se necesitaban purificar por cromatografía en columna, se requirió de silica gel (malla 230-400) como fase estacionaria, además distintas mezclas de disolventes como fase móvil.

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ¹H y ¹³C se obtuvieron en espectrofotómetro Jeol Eclipse con una radiofrecuencia de 300 MHz y 75 MHz. Los disolventes fueron CDCl₃ o DMSO-d₆, según sea el caso. Los desplazamientos químicos (δ) son expresadas en partes por millón (ppm) referidas a las señales residuales de los disolventes utilizados. Las constantes de acoplamiento (J) son expresadas en Hertz (Hz).

Los espectros de ¹³C obtenidos en estado sólido se realizaron en un equipo Bruker® Avance 500 con una sonda PH MAS DVT 500S1 BL 3.2 MM con desacoplamientos de 125.78 MHz. La eliminación de las bandas laterales fue realizada por una rotación de 15 MHz. El tiempo entre pulsos d1 fue de 20 s y el tiempo de contacto p15 fue de 2.5 ms

Espectroscopia de masas de alta resolución

Los espectros obtenidos de masas de alta resolución fueron adquiridos por un espectrómetro Jeol The AccuTOF JMS-T1000LC, por medio de la técnica de Análisis Directo en Tiempo Real (DART, por sus siglas en inglés) se usó polietilenglicol 600 (PEG-600) como estándar interno.

Espectroscopia de infrarrojo

Los espectros obtenidos de infrarrojo fueron obtenidos en un espectrómetro FT-IR Bruker Tensor-27, provisto con un dispositivo ATR con punta de diamante a una temperatura de 25 °C con una ventana entre 4000 y 300 cm^{-1} .

Difracción de rayos X de polvos

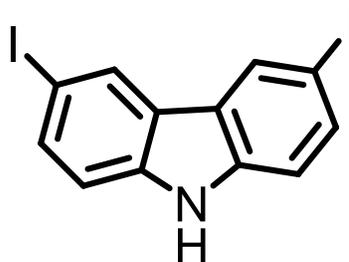
Los análisis de difracción de rayos X de polvos se realizaron en un difractómetro Bruker D2 PHASER con radiación $\text{CuK}\alpha$ de 1.5418 Å, con filtro de Níquel, características de operación: 30 kV y 10 mA, con una configuración θ - θ . El intervalo de barrido (2θ) es de 5° a 30°, entre 0.01° y 0.25 s.

Resonancia Paramagnética Electrónica

Las mediciones de resonancia paramagnética electrónica (EPR por sus siglas en inglés) fueron realizadas a 77 K en un espectrómetro Jeol JES-TE-300 operando en la banda X que tiene una frecuencia de modulación de 100 KHz con una cavidad cilíndrica de modo TE_{011} . La calibración es llevada a cabo por con un gaussmetro de precisión JeolIES-FC5y un frecuencímetro 5350B HP.

Síntesis de los compuestos reportados en este trabajo

3,6-diyodo-9H-carbazol (1).



El compuesto **1** fue obtenido utilizando el siguiente procedimiento: en un matraz de 50 mL se agregaron 0.50 g de 9H-carbazol (2.99 mmol, 1 eq.), 0.65 g de KI (3.9 mmol, 1.3 eq.), 0.83 g de KIO₃ (3.9 mmol, 1.3 eq.) y 10 mL de ácido acético. Esta mezcla de reacción se calentó a reflujo. Terminado el tiempo de reacción se le adicionó una disolución saturada de Na₂SO₃. El producto formado se aisló por filtración al vacío. Se purificó por medio de una recristalización con etanol. El sólido obtenido es de color blanco (0.94g 75%, p.f. 209-211 °C)

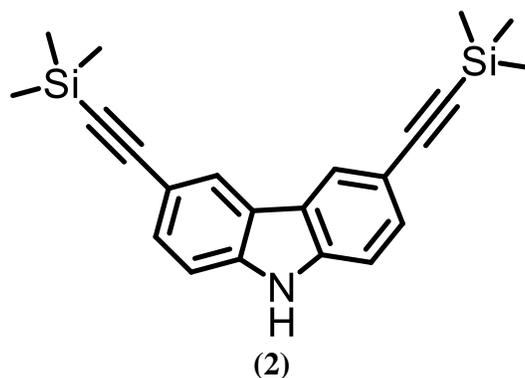
IR (ATR, cm⁻¹): 3410, 1867, 1736, 1560, 818, 418.

RMN ¹H (300 MHz, DMSO-d₆) δ: 11.56 (s, 1H), 8.57 (s, 2H), 7.66 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 7.35 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz).

RMN ¹³C (75 MHz, DMSO-d₆) δ: 139.4, 134.7, 129.8, 124.5, 114.2 y 82.5.

EMAR (DART): m/z [C₁₂H₆I₂N]⁺, calculado: 418.86679, encontrado: 419.87560

3,6-bis(trimetilsililetinil)-9H-carbazol (**2**)



La molécula **2** se sintetizó empleando un matraz de fondo redondo de 50 mL donde agregan 0.5 g (1.19 mmol, 1 eq.) del compuesto **1**, 0.04 g de Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.05 mmol, 0.05 eq.), 0.012 g de CuI (0.06 mmol, 0.05 eq.). El sistema se aisló y se desgasificó con nitrógeno, 1 mL de diisopropilamina, 4 mL de THF anhidro y 0.41 mL de etiniltrimetilsilano (2.9 mmol, 2.5 eq.). La reacción se llevó a cabo con agitación y a temperatura ambiente. Terminado el tiempo de reacción se le añadió una disolución de NH₄Cl saturada y la fase orgánica se aisló por medio de una extracción líquido-líquido con diclorometano. El compuesto fue purificado por medio de una cromatografía en columna, empleando como absorbente sílica gel (malla 230-400) y con fase móvil una mezcla de disolventes hexano/acetato (9:1) obteniendo un compuesto color amarillo (0.36 g, 98%, p.f. 219-221 °C).

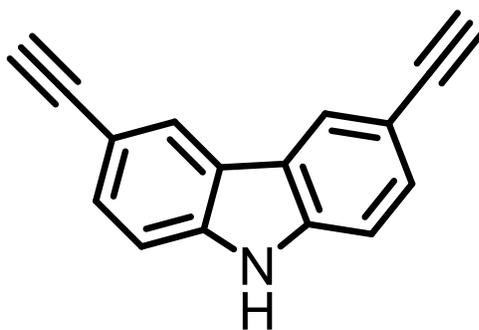
IR (ATR, cm⁻¹): 3360, 2957, 2138, 1604, 1481, 1245, 836, 600.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃-d₁) δ: 8.2 (s, 1H), 7.53 (dd, *J* = 8.4 Hz, 1.5 Hz, 1H), 7.32 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 0.28 (s, 1H).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃-d₁) δ: 139.6, 130.3, 124.8, 122.9, 114.6, 110.7, 106.28, 92.3, 0.2.

EMAR (DART): m/z [C₂₂H₂₆NSi₂]⁺, calculado: 359.15255, encontrado: 360.15876

3,6-dietinil-9H-carbazol (**3**)



(**3**)

Este compuesto fue obtenido usando un matraz de fondo redondo de una boca de 50 mL agregando 0.50 g del compuesto **3** (1.39 mmol, 1 eq) y 0.83 g K_2CO_3 (6.00 mmol, 4 eq). Se dejó agitar a temperatura ambiente. Terminado el tiempo de reacción se le adiciono una disolución de $NaHCO_3$ saturada y se aisló por una extracción líquido-líquido con diclorometano. Este sólido es de color café claro (0.29 g, 90 %, p.f. > 250 °C)

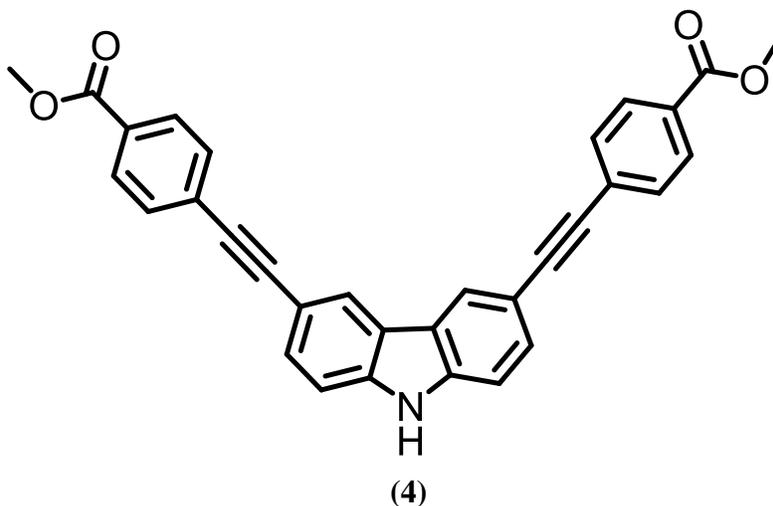
IR (ATR, cm^{-1}): 3403, 3271, 2922, 1600, 1466, 1284, 815, 815, 591.

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3-d_1$) δ : 8.2 (s, 1H), 7.6 (dd, $J = 8.4, 1.5$ Hz, 1H), 7.4 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 3.1 (s, 1H).

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3-d_1$) δ : 139.7, 130.7, 124.9, 122.85, 113.6, 110.9, 84.7, 75.6

EMAR (DART): m/z $[C_{16}H_{10}N]^+$, calculado 215.07350, encontrado: 216.08138

Dimetil-4,4'-((9H-carbazol-3,6-diil)bis(etin-2,1-diil))dibenzoato (**4**)



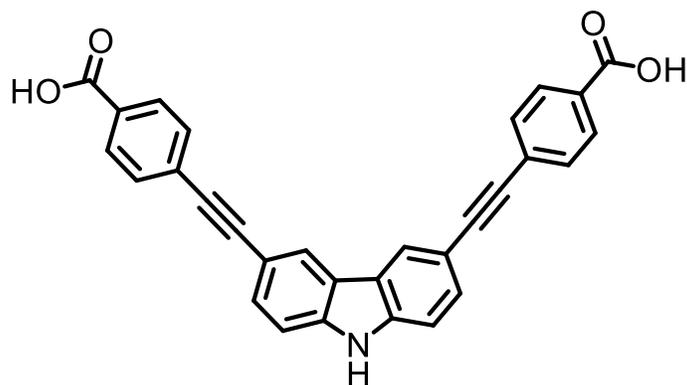
El compuesto **4** se realizó en un matraz de fondo redondo de 50 mL añadiendo 0.3 g del compuesto **3** (1.39 mmol, 1eq.), 0.91 g metil-4-yodobenzoato (3.48 mmol, 2.5 eq.), 0.05 g Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.07 mmol, 0.05eq), 0.01 g de CuI (0.07 mmol, 0.05 eq.). El sistema se selló y desgasificó con nitrógeno, en 4 mL de THF, 1 mL de diisopropilamina. La reacción se llevó a cabo con agitación y a temperatura ambiente. El compuesto fue aislado por medio de filtración al vacío y lavado con diclorometano y agua. El sólido es de color amarillo claro (0.46g, 70 %, p.f. >250 °C).

IR (ATR, cm⁻¹): 3339, 2199, 1699, 1597, 1276, 1108, 765, 602.

RMN ¹H (300 MHz, DMSO-d₆) δ: 11.9 (s, 1H), 8.5 (s, 1H), 8.0 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.8 – 7.5 (m, 1H), 3.9 (s, 1H).

RMN ¹³C (75 MHz, DMSO-d₆) δ: 166.3, 140.9, 132.0, 130.4, 130.1, 129.4, 128.4, 125.2, 122.8, 112.7, 112.5, 94.9, 87.5, 52.9.

Ácido 4,4'-((9H-carbazol-3,6-diil)bis(etin-2,1-diil)dibenzoico (5)



(5)

El compuesto es obtenido usando un matraz de fondo redondo de 50 mL de dos bocas en donde se agregan 0.25 g del compuesto **4** (0.52 mmol, 1 eq.) y 0.083 g de NaOH (2.1 mmol, 4 eq.) en 12 mL de la mezcla de THF/metanol/agua (6:3:3). La reacción fue calentada a reflujo. Terminado el tiempo de reacción fue aislado por una extracción líquido-líquido con acetato de etilo y agua recuperando la fase acuosa. A la fase acuosa se le adiciona HCl concentrado hasta pH 2. El precipitado se aisló por medio de filtración a vacío.

El producto es de color amarillo claro. (0.13 g, 56 %, p.f. > 250 °C).

IR (ATR, cm^{-1}): 2919, 2846, 1673, 1600, 1430, 1283, 770, 768.

RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO-d_6) δ : 167.4, 140.8, 131.8, 130.6, 130.2, 127.9, 125.1, 122.8, 112.7, 112.5, 107.5, 94.5, 87.6.

ANEXO I

Espectros de ^1H y ^{13}C en disolución

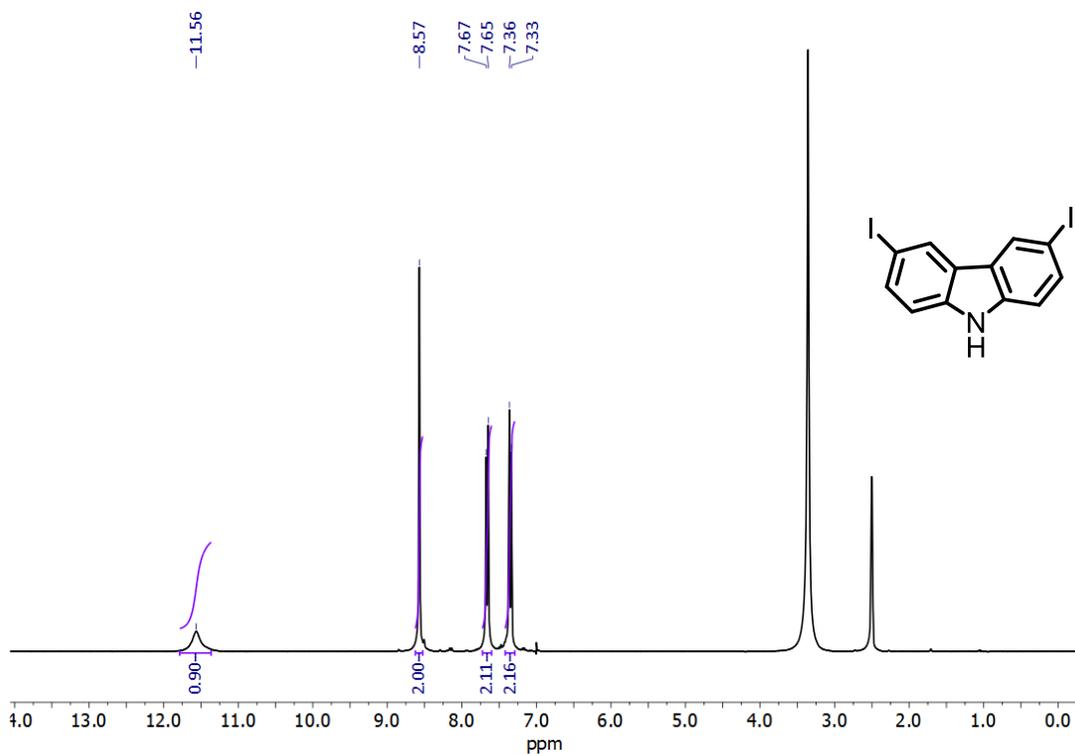


Figura 38. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1** (300 MHz, $\text{DMSO} - d_6$).

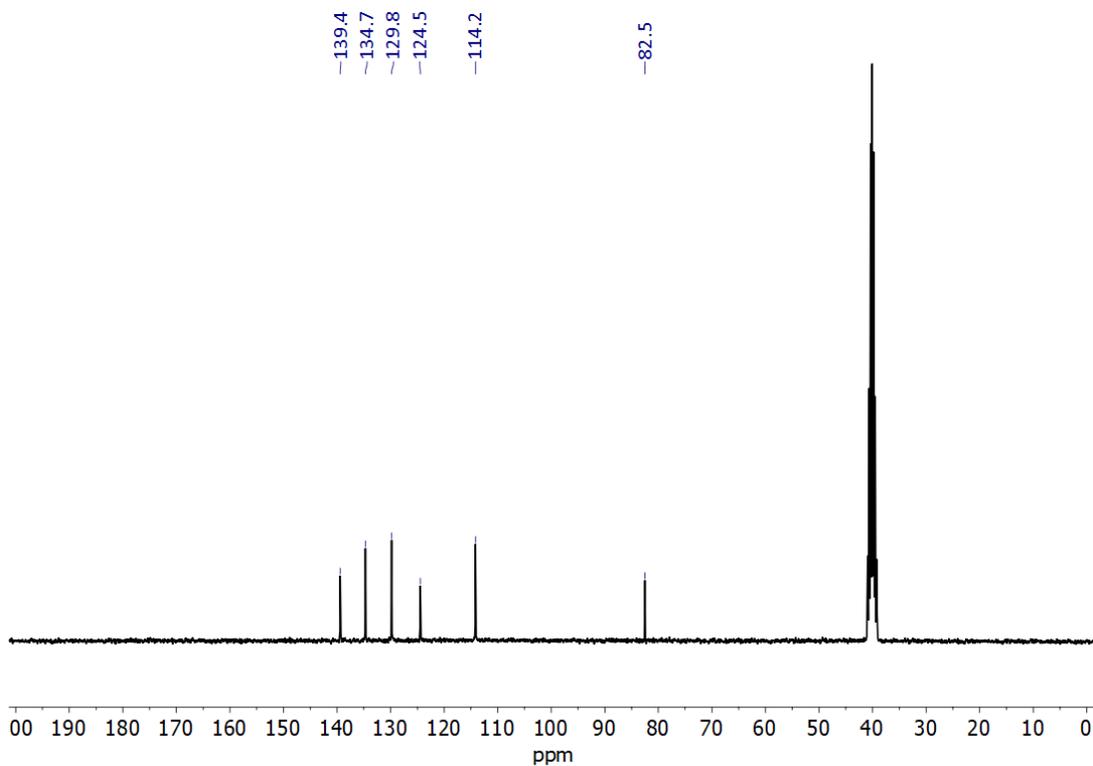


Figura 39. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **1** (75 MHz, $\text{DMSO} - d_6$).

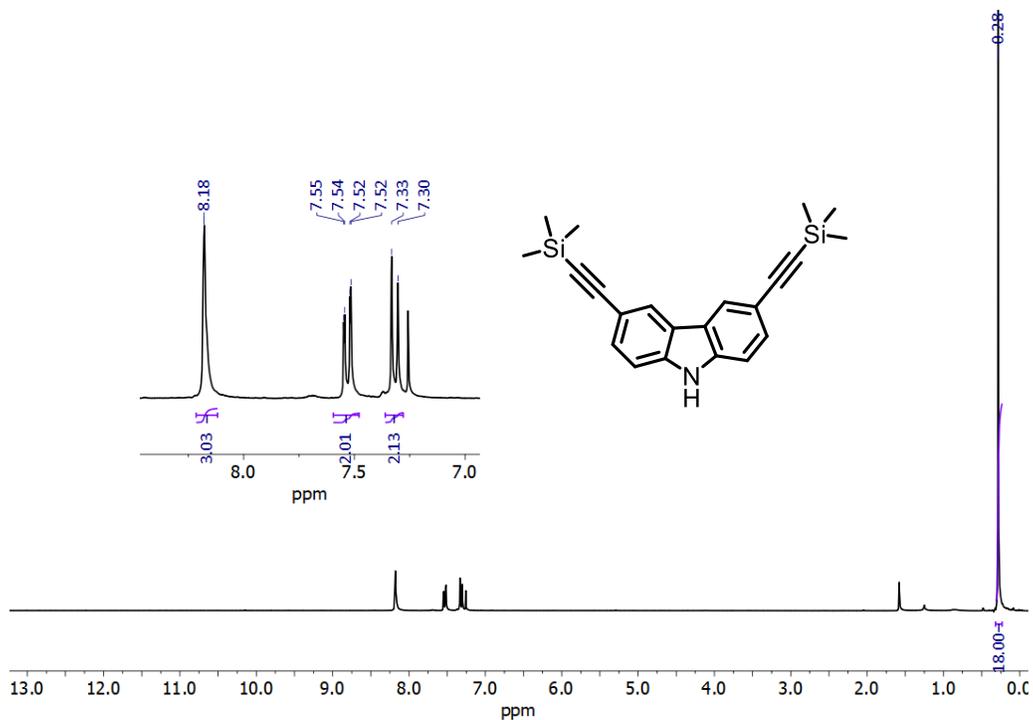


Figura 40. Espectro de RMN ^1H del compuesto 2 (300 MHz, CDCl_3).

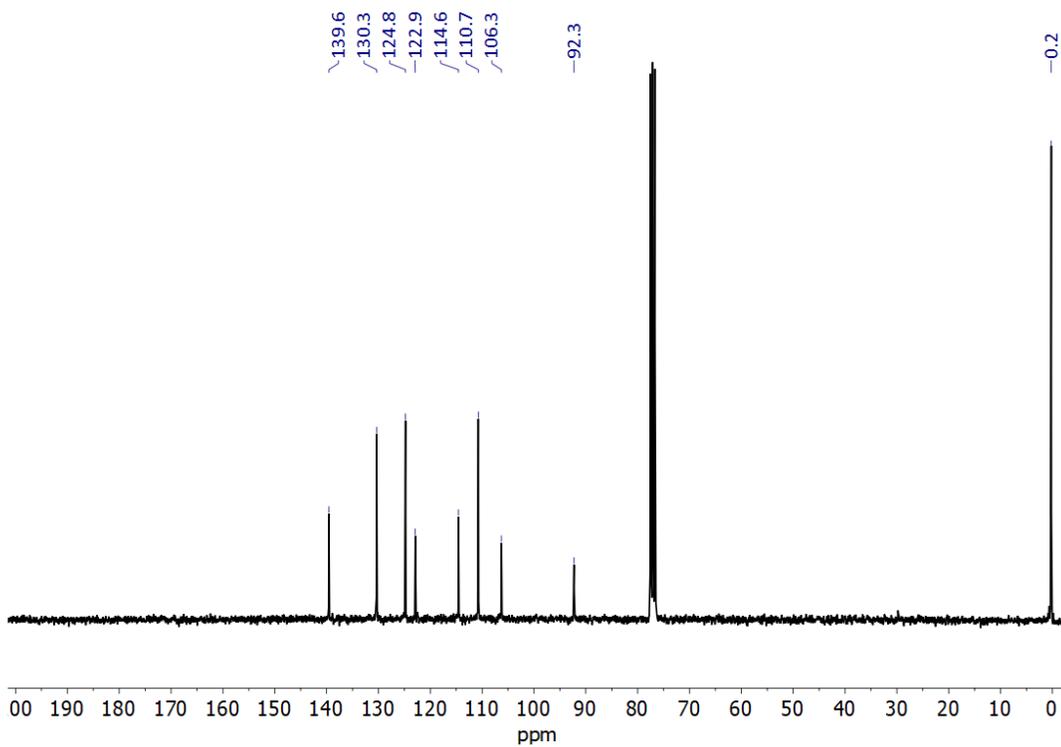


Figura 41. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 2 (75 MHz, CDCl_3).

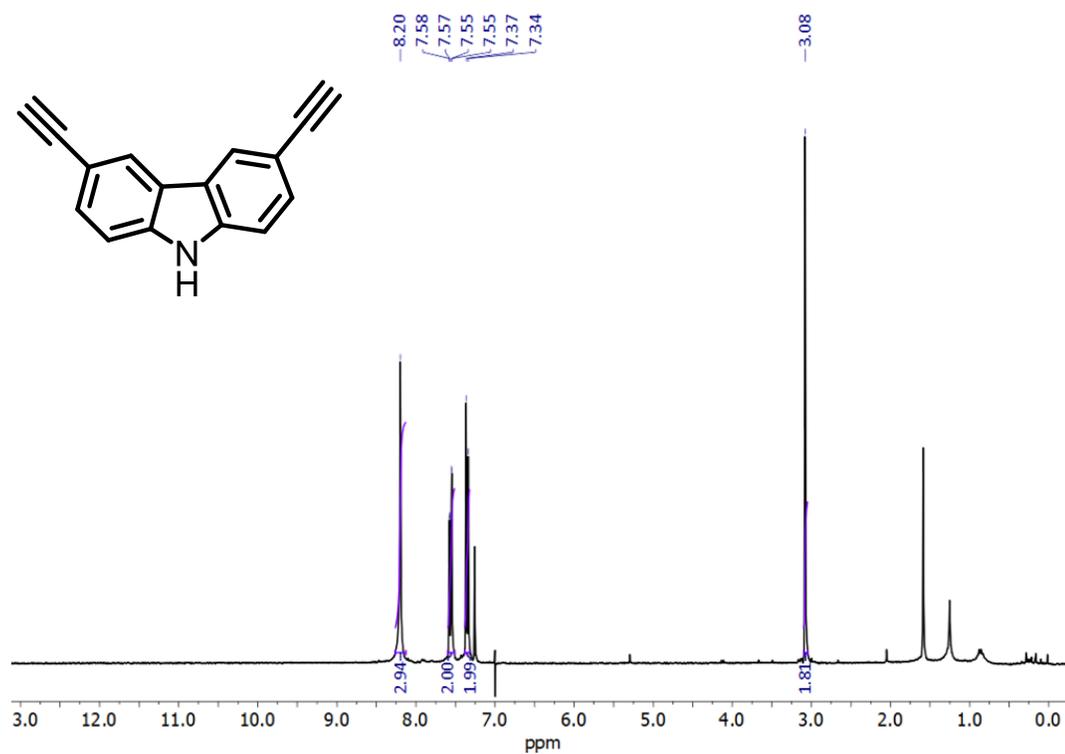


Figura 42. Espectro de RMN ¹H del compuesto 3 (CDCl₃ 300 MHz).

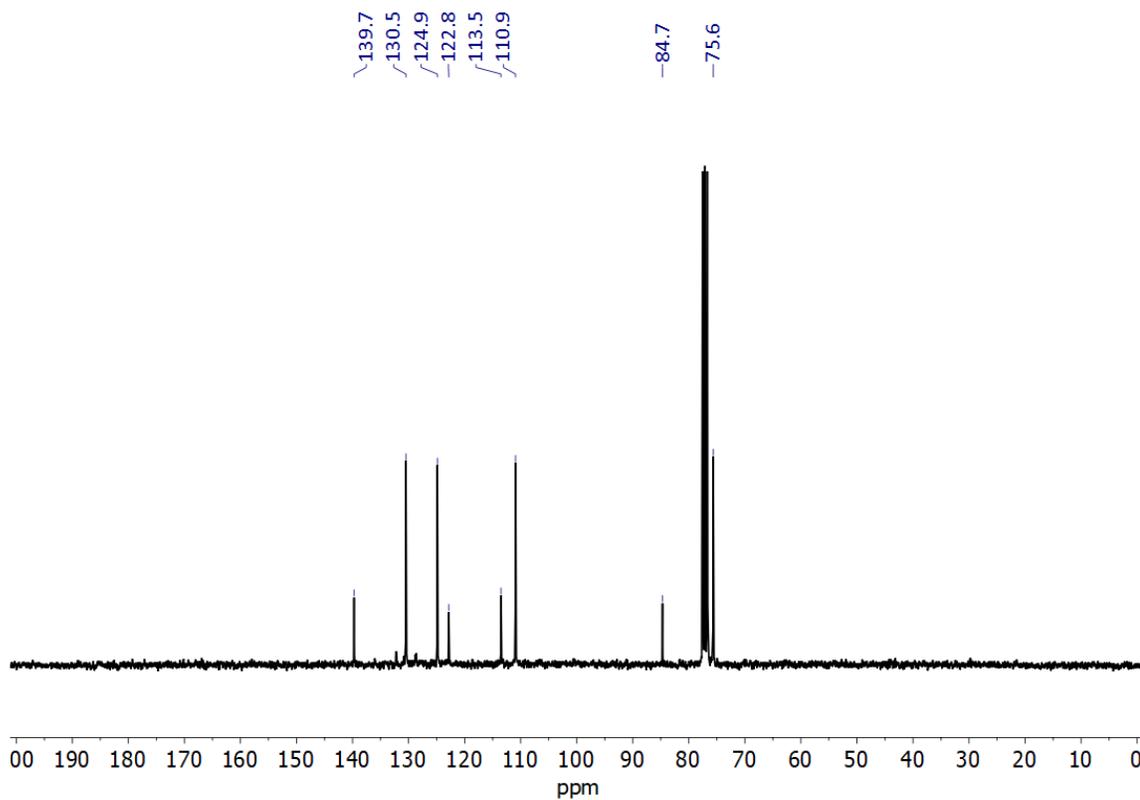


Figura 43. Espectro de RMN ¹³C del compuesto 3 (75 MHz, CDCl₃).

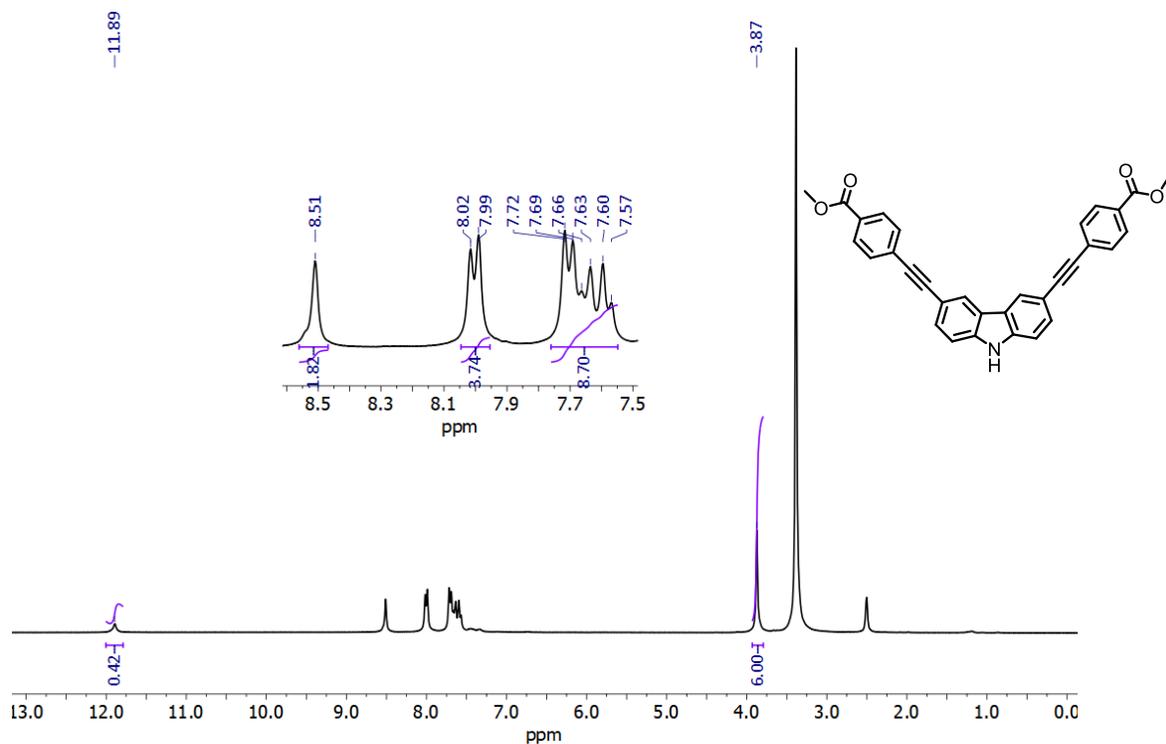


Figura 44. Espectro de RMN ^1H de compuesto 4 (300 MHz, DMSO- d_6).

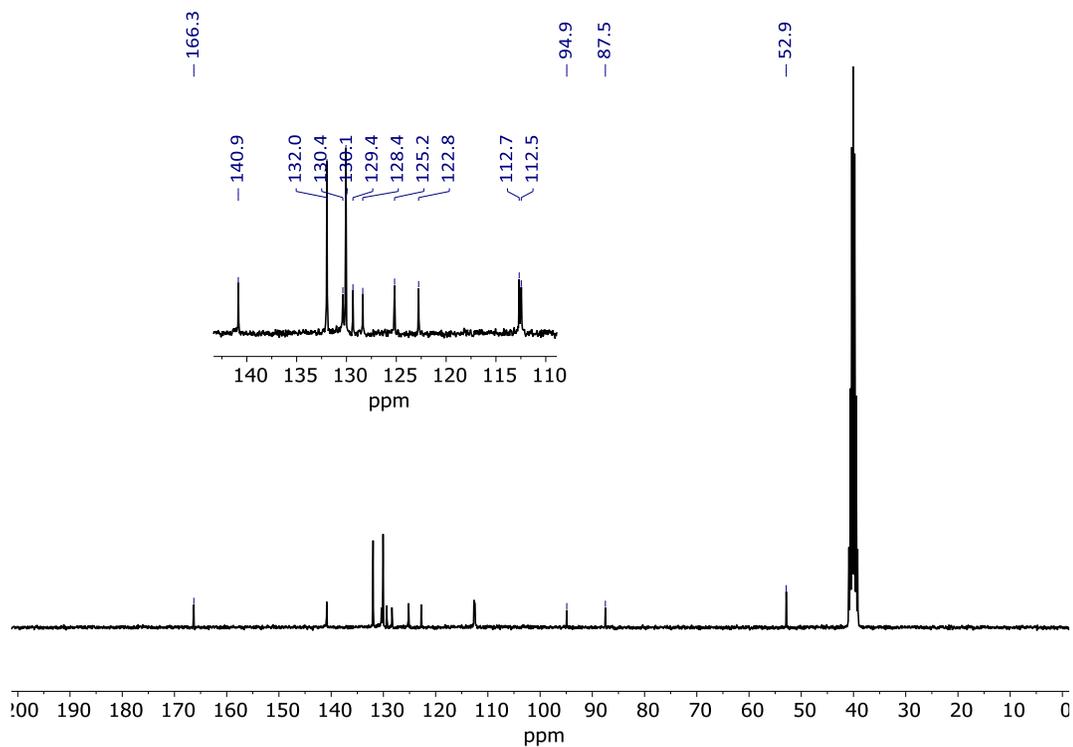


Figura 45. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 4 (75 MHz, DMSO- d_6).

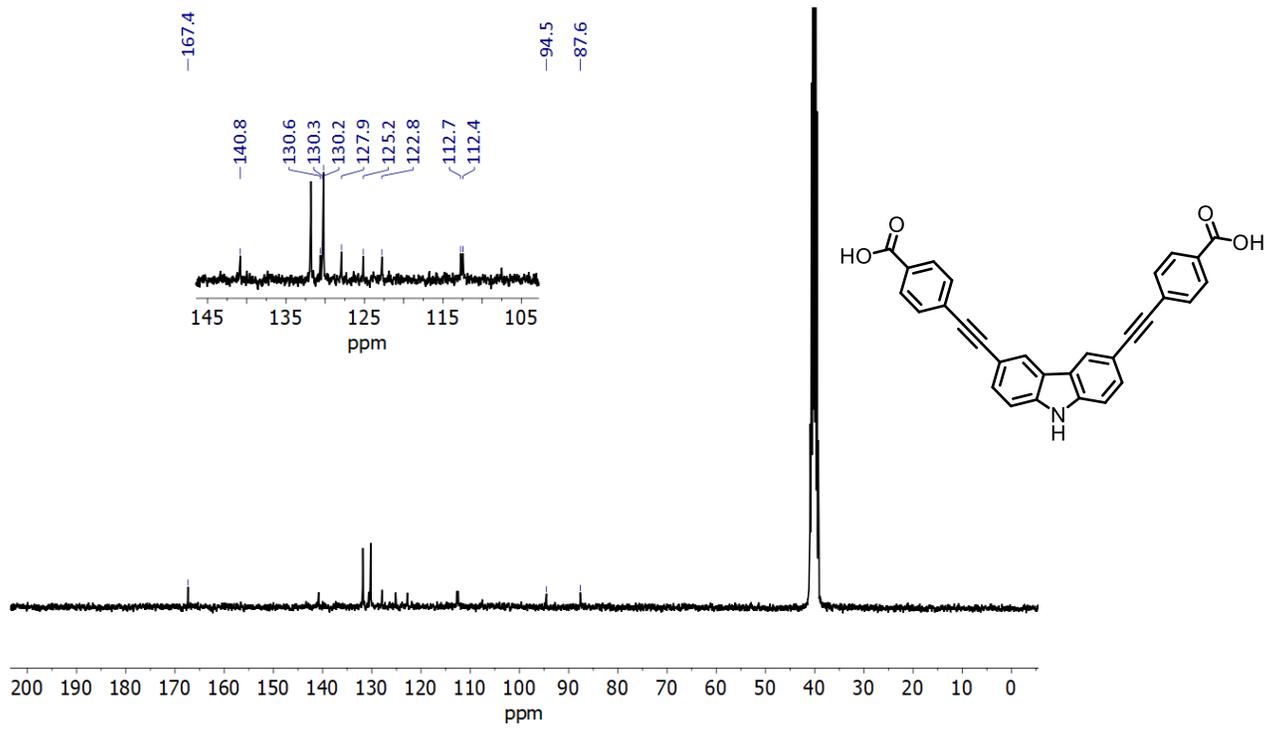


Figura 46. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 5 (75 MHz, DMSO-d_6).

ANEXO II

Espectros de IR de los compuestos de Cu^{2+} y Zr^{4+}

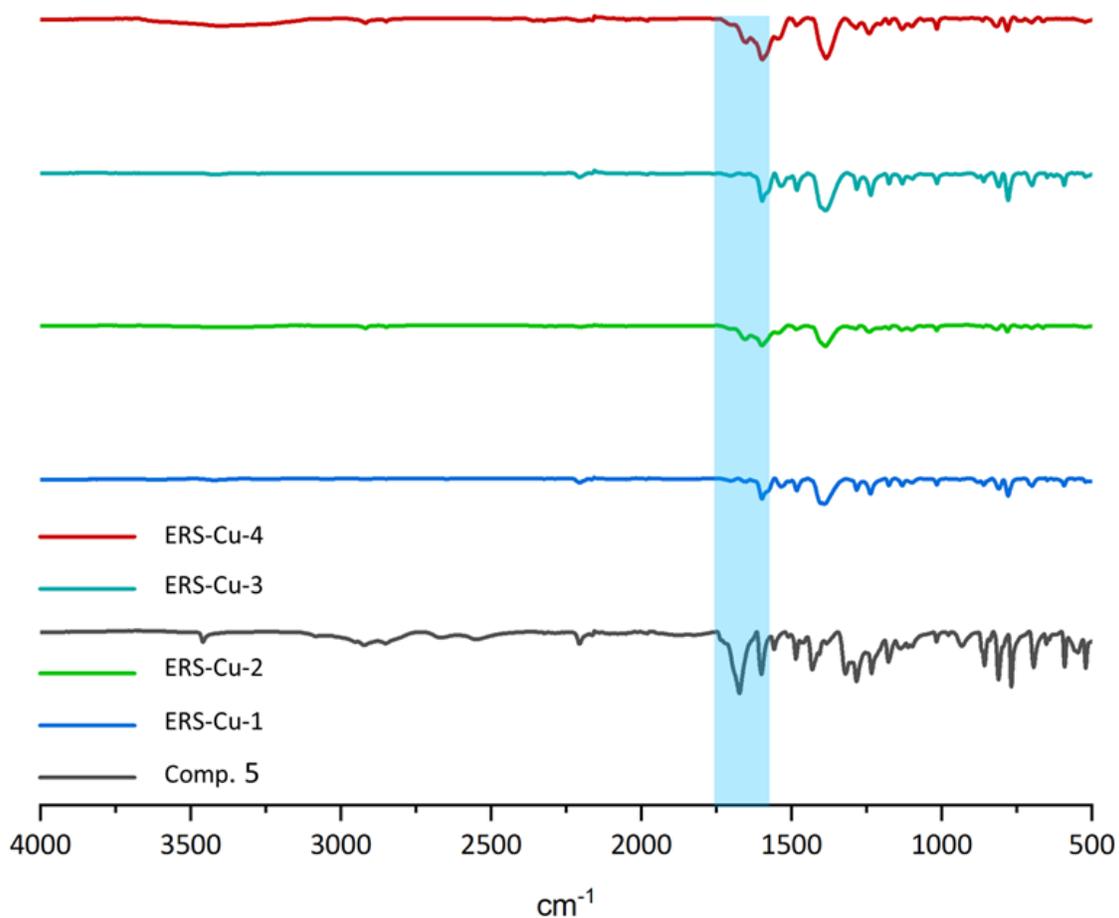


Figura 47. IR de los resultados de la síntesis solvotérmica de cada condición con cobre y el compuesto 5.

Tabla 10. Valor de la señal del carboxilo de los resultados de la solvotérmica.

Compuesto	Banda del carboxilo (cm^{-1})	Banda de C-O (cm^{-1})
Comp. 5	1673	1431
ERS-Cu-1	1602	1397
ERS-Cu-2	1653	1389
ERS-Cu-3	1603	1381
ERS-Cu-4	1660	1381

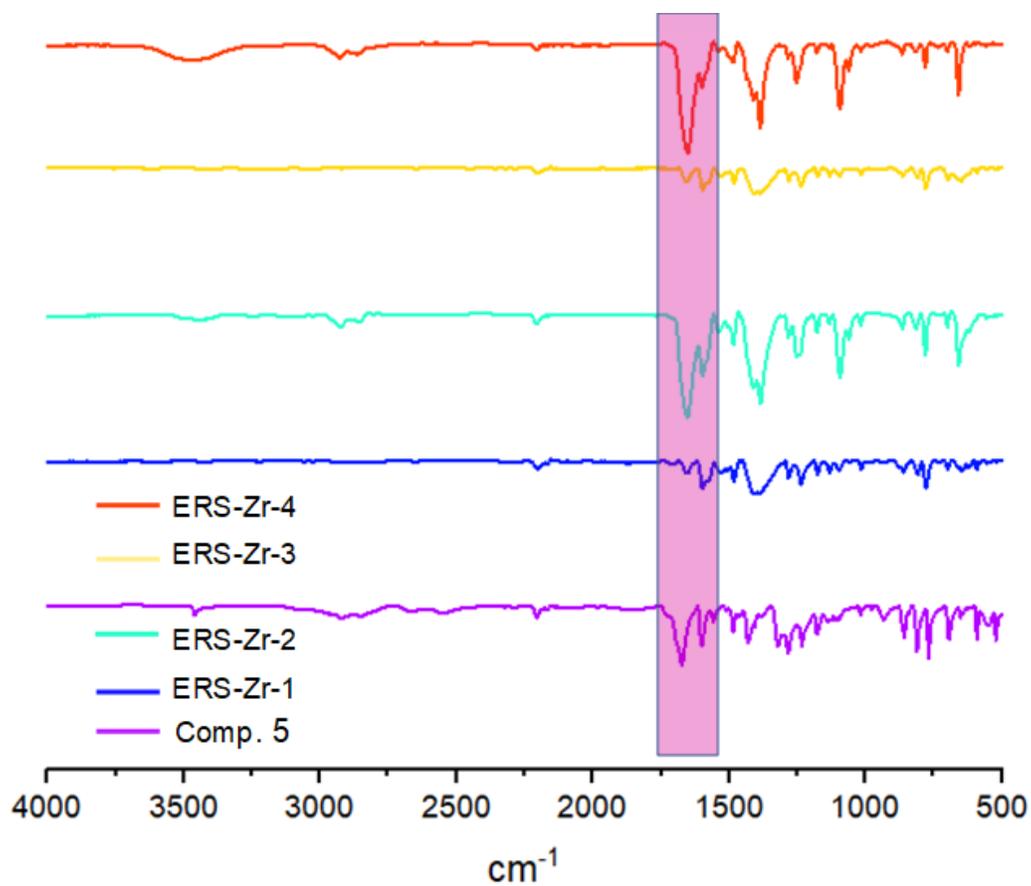


Figura 48. IR de los compuestos entre zirconio y el compuesto 5.