



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA

*REDES ORGÁNICAS COVALENTES (COFs)  
GENERADAS A PARTIR DE BASES DE  
SCHIFF CON NODOS DE  
TETRAFENILETILENO*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICO

PRESENTA

**EMILIO GARCÍA BURGOS**



CIUDAD DE MÉXICO

2022



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**

<b>PRESIDENTE:</b>	<b>Dra. Ana Adela Sánchez Mendoza</b>
<b>VOCAL:</b>	<b>Dr. José Federico Del Río Portilla</b>
<b>SECRETARIO:</b>	<b>Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina</b>
<b>1er. SUPLENTE:</b>	<b>Dr. José Oscar Humberto Pérez Díaz</b>
<b>2° SUPLENTE:</b>	<b>Dra. Martha Verónica Escárcega Bobadilla</b>

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

**LABORATORIO 1-6, EDIFICIO A, INSTITUTO DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA**

## **ASESOR DEL TEMA**

---

**Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina**

## **SUPERVISOR TÉCNICO**

---

**Dr. Aarón Torres Huerta**

## **SUSTENTANTE**

---

**Emilio García Burgos**

*A mi amada madre, **Guadalupe Burgos Ocampo**,  
cuyo infinito amor me ha hecho ser el hijo más feliz y  
la persona que soy hoy en día. Mi vida te la dedico a ti, mamá.*

*A mi querido padre, **Felipe García Vargas**,  
quien ha sido mi mayor inspiración de éxito en la vida  
y de fortaleza por vivir. Todos mis logros son por ti, papá.*

*A mi amorosa tía, **Bertha García Vargas**,  
que con todo su cariño incondicional me ha permitido llevar  
la vida tan plena que tengo. Todo mi amor y agradecimiento, tía.*

*A mi fiel acompañante canina, **Molly**,  
quien desde hace 12 años me ha brindado el cariño más puro  
que haya recibido. Eres el ser que más amo en este universo, Bishi*

# Agradecimientos

Al **Dr. Braulio V. Rodríguez Molina** por la confianza, la motivación y rigurosidad para poder realizar este proyecto que culmina mi estadía en la universidad. Pertener a su grupo de investigación ha sido un honor que nunca olvidaré. Incluso en la adversidad de la pandemia, fue el gran líder y amigo que necesitaba.

Al **Dr. Aarón Torres Huerta**, por su invaluable supervisión en el quehacer diario del laboratorio, sin su instrucción este proyecto no hubiera sido lo mismo. Agradezco en especial el confiar en mí y apoyarme día a día (aún a la distancia) para llevar a cabo la metodología que él había planeado, por lo que le debo un especial reconocimiento.

A mis sinodales, la **Dr. Ana Adela Sánchez Mendoza** y el **Dr. Federico del Río Portilla**, por sus contribuciones y comentarios para obtener la mejor versión de este trabajo; y sobre todo por la gran aportación a mi formación como químico que, como docentes, me brindaron dentro de las aulas y los laboratorios.

A mis queridas hermas, **Regina** y **Valentina**, quienes son parte fundamental de mi vida y un gran motor de inspiración para dar lo mejor de mí. Su compañía durante todos estos años es invaluable. Todo mi amor para ustedes.

A mis colegas y amigos **Nicolás Grinberg**, **Tania Luna** y **Sarah Téllez**, los cuales me acompañaron durante mi travesía universitaria; esta experiencia no hubiera sido igual sin su ayuda, sin los momentos felices e íntimos que compartimos y sobre todo sin su cariño brindado desde hace 7 años. Lo mejor que me trajo esta facultad fue haber coincidido en espacio y tiempo con ustedes tres.

A mis núcleos de amigos, que siempre han estado para mí y con los que todos los momentos compartidos son inmortalizados en mi ser. Mucho de lo que soy ahora se los debo a todos ustedes: amigos de años (**Andrea Chávez**, **Fernanda Ríos**, **Carlos Castillo**, **Mitzi Patiño**, **Zaira Galicia**, **Michelle Balderas**, **Isaac Trueba**); amigos unidos por el deporte (**Pablo Flores**, **Ana Rodríguez**, **Iván García**, **Paco Muñozcano**, **Griselda Cuenca**, **Ana Lucía Cuenca**, **Fernanda Guerrero**, **Jorge Moreno**, **Lorenza LeBrun**, **Isaac Ortiz**, **Andrés López**) y a **Triana Gil**, la mejor persona que pude encontrar por azares del destino en un lugar tan lejos de casa.

A mi familia llena de amor e inclusión, en especial para mi abuelo **Humberto Burgos** y mis increíbles tías, tíos, primas y primos de la **familia Burgos**.

Al gran grupo de trabajo del **laboratorio1-6**, por todo lo que me enseñaron dentro y fuera del instituto. Los recuerdo con mucha estima.

# Agradecimientos técnicos y financieros

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por el financiamiento del proyecto de Ciencia Básica (A1-S-32820).

Al **Instituto de Química** por otorgarme el espacio y las facilidades para desarrollar el presente trabajo.

Al **Nodo México** del Berkeley Global Science Institute (**BGSI-UNAM**), por las facilidades prestadas para la adquisición de la sonda de sólidos para el equipo de Resonancia Magnética Nuclear del Laboratorio Universitario de RMN (LURMN).

A todo el **personal** que conforma el **Instituto de Química**, con especial énfasis a los técnicos académicos:

**Q. María de los Ángeles Peña Ortiz**, que de manera extraordinariamente agradable brindó la capacitación y orientación sobre el equipo de Resonancia Magnética Nuclear.

**M. en C. Virginia Gómez Vidales** por el análisis de EPR; a la **M. en C. Elizabeth Huerta Salazar** por los experimentos de RMN; y a la **Dr. Nuria Esturau Escofet** y **Dra. Beatriz Quiroz** del LURMN.

**Q.F.B María del Rocío Patiño Maya** por su ayuda, sus conversaciones tan amenas y por la capacitación en el análisis de espectroscopía de Infrarrojo.

**Dra. María del Carmen García González** por su valiosa capacitación y apoyo en el uso de la espectrometría de masas.

**M. en C. Alejandra Núñez Pineda** del laboratorio de análisis térmicos del CCIQS UAEM-UNAM por los análisis térmicos realizados.

**Dr. Uvaldo Hernández Balderas** del CCIQS UAEM-UNAM por los análisis de difracción de rayos X de polvos.

**Dr. Rubén Alfredo Toscano** por los análisis de difracción de rayos X de monocristal.

# Índice

<b>Abreviaciones y Acrónimos</b>	<b>VIII</b>
<b>Resumen</b>	<b>IX</b>
<b>Abstract</b>	<b>X</b>
<b>Compuestos Sintetizados</b>	<b>XI</b>
<b>1 Antecedentes</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Redes Orgánicas Covalentes</b>	<b>2</b>
1.1.1 Propiedades y aplicaciones	4
1.1.2 Evolución de las Redes Orgánicas Covalentes	5
<b>1.2 Bases de Schiff</b>	<b>9</b>
1.2.1 Salicilideniminas	10
1.2.2 Principales aplicaciones	11
<b>1.3 COFs estructurados con bases de Schiff</b>	<b>13</b>
<b>1.4 Redes Orgánicas Covalentes Metálicas (MCOFs)</b>	<b>16</b>
<b>2 Hipótesis</b>	<b>19</b>
<b>3 Objetivos</b>	<b>21</b>
<b>3.1 Objetivo General</b>	<b>22</b>
<b>3.2 Objetivos Particulares</b>	<b>22</b>
<b>4 Discusión de Resultados</b>	<b>23</b>
<b>4.1 Fase I. Síntesis de los Precursores Orgánicos</b>	<b>24</b>
<b>4.2 Fase II. Síntesis de las Redes Orgánicas Covalentes</b>	<b>34</b>
4.2.1 Prueba de Concepto	35
4.2.2 Síntesis de Redes Orgánicas Covalentes (COFs)	42
<b>4.3 Fase III. Formación de Complejos de Coordinación</b>	<b>49</b>

<b>5 Conclusiones</b>	<b>53</b>
5.1 Panorama y perspectivas	55
<b>6 Sección Experimental</b>	<b>56</b>
6.1 Reactivos, purificación y aislamiento de muestra	57
6.2 Equipos de Caracterización	57
6.2.1 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear en Disolución	57
6.2.2 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ en Estado Sólido	57
6.2.3 Espectrometría de Masas de Alta Resolución	58
6.2.4 Espectroscopía de Infrarrojo	58
6.2.5 Difracción de Rayos X de Monocristal	58
6.2.6 Difracción de Rayos X de Polvos	58
6.3 Síntesis de los compuestos	59
6.3.1 Síntesis de los precursores orgánicos	59
6.3.2 Síntesis del sistema modelo (Prueba de Concepto)	62
6.3.3 Síntesis de las Redes Orgánicas Covalentes	63
6.3.4 Formación del Complejos de Coordinación	65
<b>7 Anexos</b>	<b>66</b>
7.1 Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$	67
7.2 Espectros de Resonancia Magnética Nuclear bidimensional	71
7.3 Espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ en el Estado Sólido	73
7.4 Información Cristalográfica	75
7.5 Espectros de Infrarrojo	76

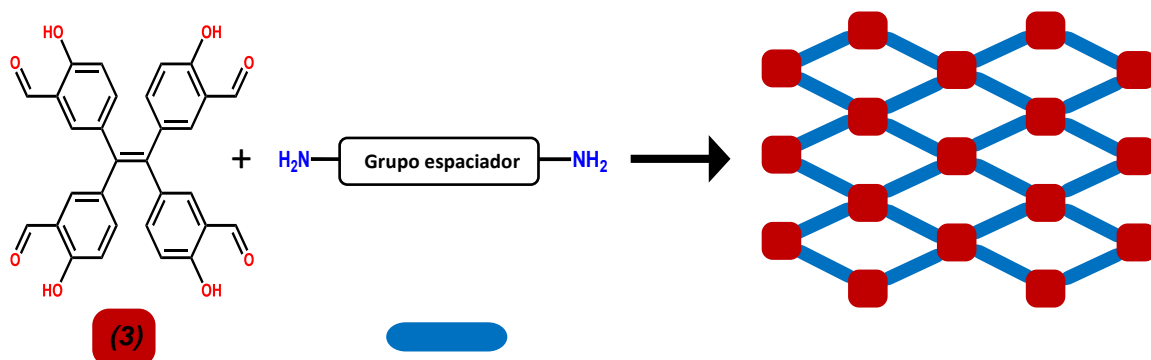


# Abreviaciones y Acrónimos

<b>°C</b>	Grado Celsius
<b><sup>1</sup>H</b>	Hidrógeno – 1
<b><sup>13</sup>C</b>	Carbono – 13
<b>Å</b>	Angstrom
<b>ATR</b>	Attenuated Total Reflection (Reflectancia Total Atenuada)
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Cloroformo deuterado
<b>COF</b>	Covalent Organic Framework (Red Orgánica Covalente)
<b>δ</b>	Desplazamiento químico
<b>DART</b>	Direct Analysis in Real Time (Análisis Directo en Tiempo Real)
<b>DCM</b>	Diclorometano
<b>DEPT</b>	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (Mejora sin Distorsión por Transferencia de Polarización)
<b>DMSO-<i>d</i><sub>6</sub></b>	Dimetilsulfóxido deuterado.
<b>eq.</b>	Equivalente
<b>g</b>	Gramo
<b>h</b>	Hora
<b>λ</b>	Longitud de onda
<b>HMTA</b>	Hexametilentetramina
<b>MHz</b>	Megahertz
<b>mL</b>	Mililitro
<b>RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear
<b>SS-RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear en el Estado Sólido ( <i>Solid-State</i> )
<b>mT</b>	Militesla
<b>TFA</b>	Ácido Trifluoroacético
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano

# Resumen

En el presente trabajo se describe la síntesis y caracterización de dos nuevas Redes Orgánicas Covalentes (**COF UNAM-I** y **COF UNAM-II**), generadas a partir de bases de Schiff (salicilideniminas) con nodos de tetrafeniletileno; este grupo funcional fue de especial interés debido a su alta estabilidad y propiedades quelantes. Ambos COFs fueron formados mediante una reacción de condensación entre un monómero tetrafuncionalizado con 2-hidroxialdehído (**3**) y empleando diaminas aromáticas (*p*-fenilendiamina y *p*-xililendiamina, respectivamente) como grupos expansores, dando como resultado una red bidimensional. El diseño propuesto es novedoso y posee ventajas sobre el diseño comúnmente usado con grupos funcionales situados de manera opuesta.



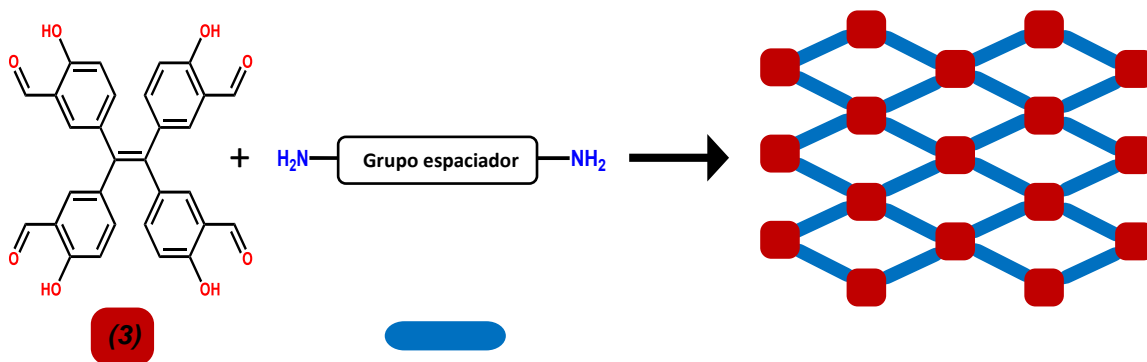
La síntesis de este monómero se realizó mediante tres reacciones consecutivas en disolución, partiendo de 4,4'-dimetoxibenzofenona. Los precursores orgánicos fueron caracterizados mediante resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , espectroscopía de infrarrojo y se determinó la estructura molecular de (**3**) mediante difracción de rayos X de monocristal.

Los COFs fueron caracterizados mediante espectroscopia de infrarrojo, RMN de  $^{13}\text{C}$  en el estado sólido, determinación del punto de fusión y difracción de rayos X de polvos, mostrando ambos alta estabilidad térmica y poca cristalinidad.

Como enfoque adicional, fue generado un material novedoso (MCOF) a partir de una metalación post-sintética del **COF UNAM-II** con  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , esto con el fin de explorar sus propiedades fisicoquímicas, presuponiendo una mejora de éstas sobre las esperadas para el COF.

# Abstract

This work describes the synthesis and characterization of two new Covalent Organic Frameworks (**COF UNAM-I** and **COF UNAM-II**), based on Schiff bases-type linkages (salicylideneimine) with tetraphenylethylene nodes. This functional group was of special interest due to its high stability and chelating properties. Both COFs were synthesized by condensation reaction between a tetrafunctionalized with 2-hydroxyaldehyde monomer (**3**) and aromatic diamines (*p*-phenylenediamine and *p*-xylylenediamine, respectively) as expander groups, resulting in two-dimensional lattice. The novel proposed design has advantages over the commonly used design with oppositely located functional groups.

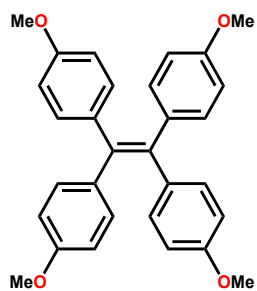


The synthesis of this monomer was carried out through three consecutive reactions in solution, starting from 4,4'-dimethoxybenzophenone. The organic precursors were characterized by means of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, infrared spectroscopy and the crystalline structure of **(3)** was determined by means of single-crystal X-Ray diffraction.

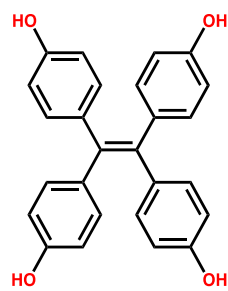
COFs were characterized by infrared spectroscopy, Solid-State  $^{13}\text{C}$  NMR, determination of the melting point and by powder X-Ray diffraction, both showing high thermal stability and low crystallinity.

As an additional approach, a novel material (MCOF) was constructed through a post-synthetic metalation of **COF UNAM-II** with  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , so as to explore its physicochemical properties, presupposing an improvement of these over those expected for the COF.

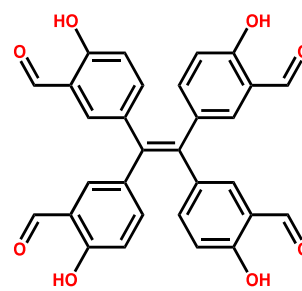
# Compuestos Sintetizados



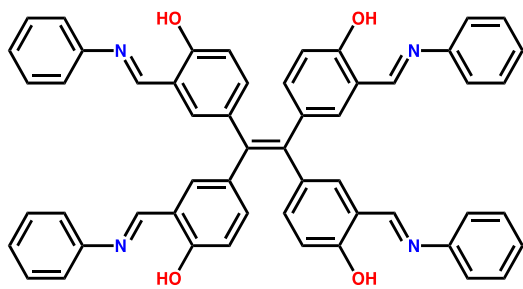
(1)



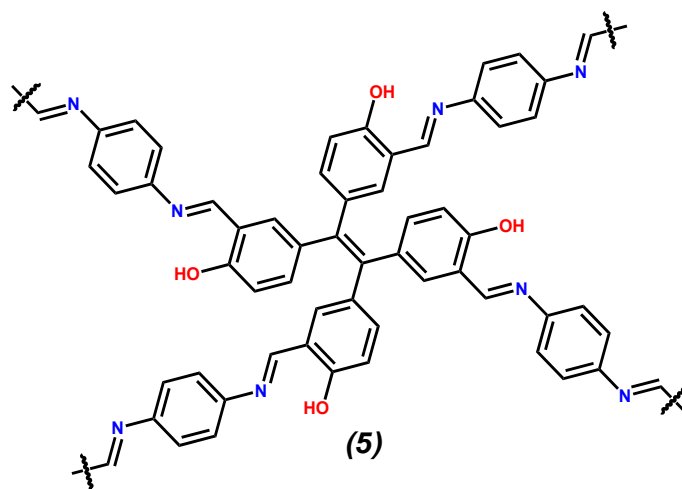
(2)



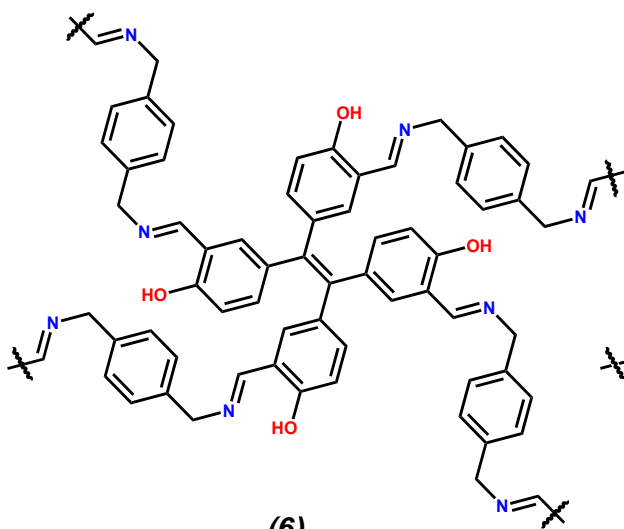
(3)



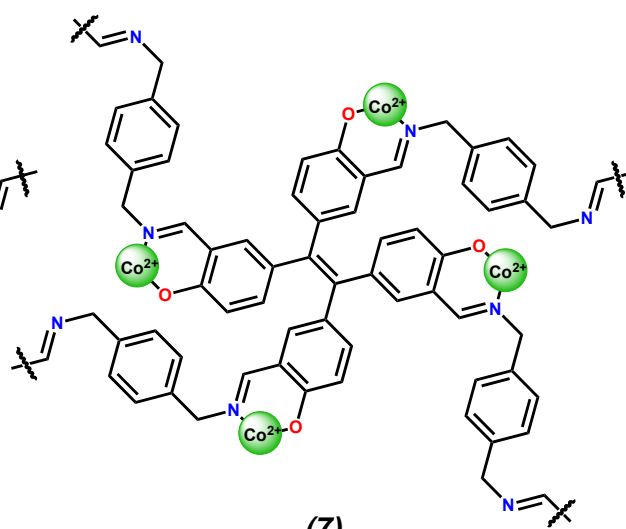
(4)



(5)



(6)

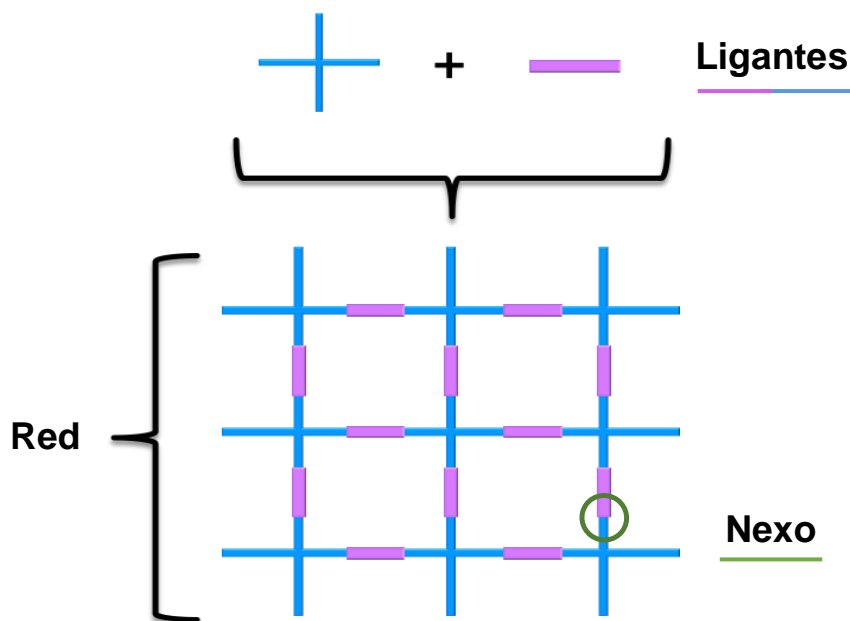


(7)

# 1 Antecedentes

## 1.1 Redes Orgánicas Covalentes

Las Redes Orgánicas Covalentes (Covalent Organic Frameworks, COFs por sus siglas en inglés) son polímeros orgánicos sólidos de estructura porosa que presentan diversos grados de cristalinidad. Estas redes se encuentran constituidas por elementos ligeros (ej. H, B, C, N y O) y unidos mediante enlaces covalentes para dar estructuras ordenadas bidimensionales (2D) o tridimensionales (3D).<sup>1</sup> Asimismo, esta clase de compuestos pertenecen al campo de la química reticular, cuyo estudio se enfoca en la formación y análisis de las propiedades de las redes cristalinas, cuyas características geométricas y topológicas (arreglo molecular) son controlables.<sup>2</sup>



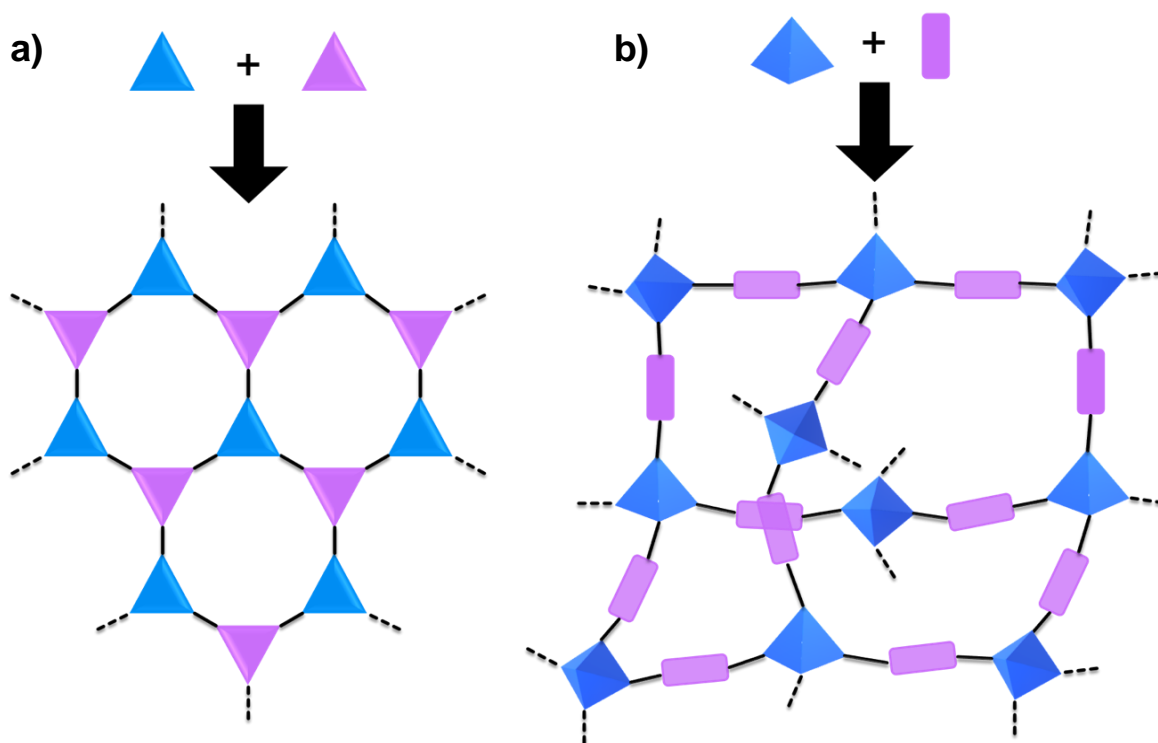
**Esquema 1:** Representación esquemática para el diseño de un COF bidimensional.

Los COFs están constituidos por dos componentes fundamentales: los ligantes o monómeros (unidades de construcción) y los nexos o expansores, los cuales se unen a los ligantes mediante enlaces covalentes para dar lugar a la red final. La síntesis de COFs puede dividirse en dos etapas esenciales: la

<sup>1</sup> Côté, A. P.; Benin, A. I.; Yaghi, O. M. *Science* **2005**, *310*, 1160-1170.

<sup>2</sup> Yaghi, O. M.; Li, Q. *MRS. Bull.* **2009**, *34*, 682-690.

primera corresponde al diseño y síntesis de las unidades de construcción, mientras que en la segunda se lleva a cabo el proceso de formación de la red, generando una red extendida (Esquema 1). Es importante mencionar que las unidades de construcción se unen a través de reacciones reversibles que se llevan a cabo a temperatura alta y en un periodo que permita la autocorrección de defectos dentro de la red durante su proceso de formación.<sup>3</sup>



**Figura 1:** Geometría requerida en las unidades de construcción para la formación de a) COF con estructura 2D, b) COF con estructura 3D.

Uno de los requisitos para la obtención de los COFs es que los monómeros que los conforman deben tener una estructura relativamente rígida, por lo que actualmente se basan en compuestos aromáticos altamente conjugados. Dentro de estos fragmentos, los sitios de expansión se encuentran posicionados en una geometría específica que permite la orientación, posición y crecimiento controlado de la siguiente unidad monomérica; de tal manera que la expansión de la red siga la topología preestablecida por la geometría de la unidad de construcción. De este modo, el uso de unidades monoméricas con geometrías planas favorece el

<sup>3</sup> Deng, L.; Zhang, J.; Gao, Y. *Mesopor. Mat.* **2019**, 10.5772/intechopen.82322.

crecimiento de redes bidimensionales (2D), mientras que el uso de al menos una unidad de construcción con geometría ortogonal o tetraédrica ( $T_d$ ) favorece la formación de redes tridimensionales (3D) (Figura 1).

### 1.1.1 Propiedades y aplicaciones

El interés en la obtención de COFs se debe su alta y permanente porosidad, baja densidad, alta estabilidad química y térmica (hasta 600 °C), baja toxicidad y elevada área superficial, la cual puede llegar a ser mayor a las reportadas para las zeolitas y silicatos porosos.<sup>1</sup>

La posibilidad de un diseño preciso en la estructura y porosidad de los COFs a través de la variación en la longitud de sus componentes ha originado que en la última década los COFs sean ampliamente explorados para la formación de materiales con posibles aplicaciones en captura y separación de gases,<sup>4</sup> catálisis,<sup>5</sup> sensores,<sup>6</sup> acarreadores de fármacos,<sup>7</sup> dispositivos electrónicos,<sup>8</sup> almacenamiento de energía,<sup>9</sup> entre otros (Figura 2).

La ventaja de los COFs sobre otros materiales orgánicos, como los Polímeros Microporosos Conjugados (CMPs),<sup>10</sup> las Redes de Polímeros Porosos (PPNs),<sup>11</sup> y los Armazones Aromáticos Porosos (PAF),<sup>12</sup> radica en la posibilidad de tener un mayor control de sus arquitecturas y sus propiedades resultantes, mediante la variación estructural de los bloques de construcción empleados.

---

<sup>4</sup> Ma, H.; Ren, H.; Meng, S. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9773-9775.

<sup>5</sup> Ding, S. Y.; Gao, J.; Wang, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19816-19822.

<sup>6</sup> Das, G.; Biswal, B. P.; Kandambeth, S. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3931-3939.

<sup>7</sup> Vyas, V. S.; Vishwakarma, M.; Moudrakovski, I. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8749-8754.

<sup>8</sup> Chen, L.; Furukawa, K.; Gao, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9806-9809.

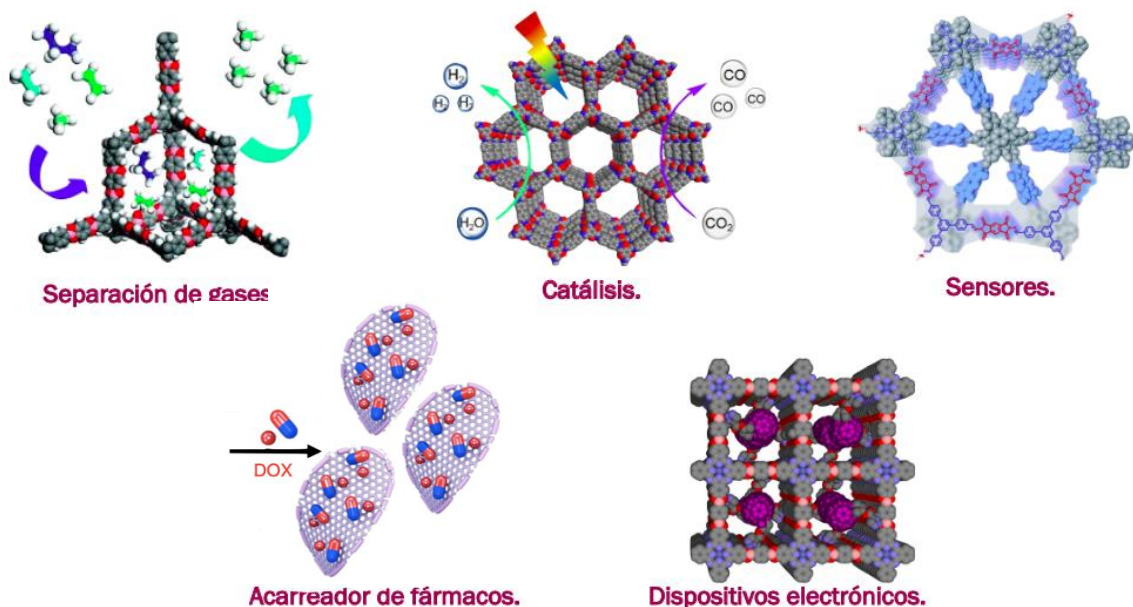
<sup>9</sup> Zhan, X.; Chen, Z.; Zhang, Q. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 14463-14479.

<sup>10</sup> Cooper, A. I. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1291-1295.

<sup>11</sup> Lu, W.; Sculley, J. P.; Yuan, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 7480-7484.

<sup>12</sup> Ben, T.; Qiu, S. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 17-26.





**Figura 2:** Aplicaciones más conocidas de los COFs.<sup>13</sup>

### 1.1.2 Evolución de las Redes Orgánicas Covalentes

La química de los sólidos orgánicos extendidos tuvo un escaso desarrollo a lo largo del siglo XX, principalmente porque las moléculas poliméricas formadas mediante enlaces covalentes generaban materiales amorfos, tanto sólidos bidimensionales y/o tridimensionales.

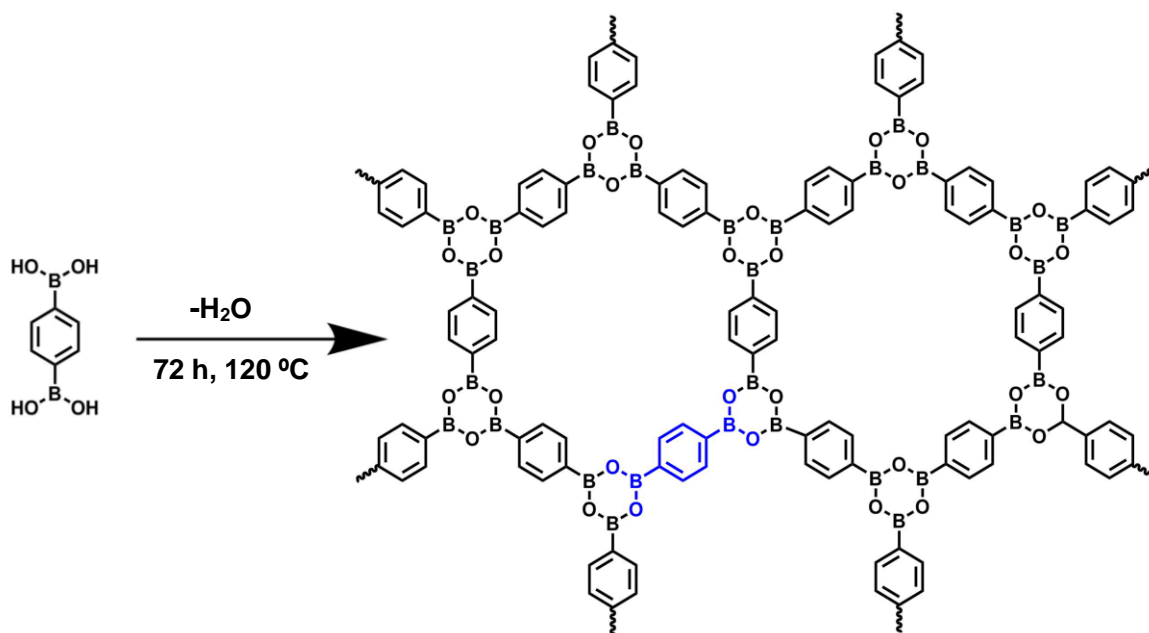
Este hecho quedó constatado en una frase escrita en un artículo de divulgación científica publicado en 1993 por el Prof. Roald Hoffman, premio nobel de Química en 1981: “Los químicos orgánicos son maestros en ejercer control en cero dimensiones; sin embargo, la formación de estructuras de dos y/o tres dimensiones, es un páramo sintético; superar esta limitante será un punto de crecimiento certero para la química del futuro”.<sup>14</sup>

En el año 2005, el grupo de investigación de Prof. Omar M. Yaghi y colaboradores<sup>1</sup> reportaron por primera vez una estructura orgánica que poseía cristalinidad y porosidad (COF-1). Este material se obtuvo a partir de la reacción

<sup>13</sup> Huang, W.; Li, Y. *Chin. J. Chem.* **2019**, *37*, 1291-1292.

<sup>14</sup> Hoffmann, R. *Sci. Am.* **1993**, *268*, 66-73.

de deshidratación lenta del ácido 1,4-bencendiborónico, dando lugar a una red bidimensional con nexos basados en el anillo de seis miembros B<sub>3</sub>O<sub>3</sub> tipo boroxina (Esquema 2). A partir de este primer reporte, dichos materiales recibieron el nombre de Redes Orgánicas Covalentes (COFs, por sus siglas en inglés).



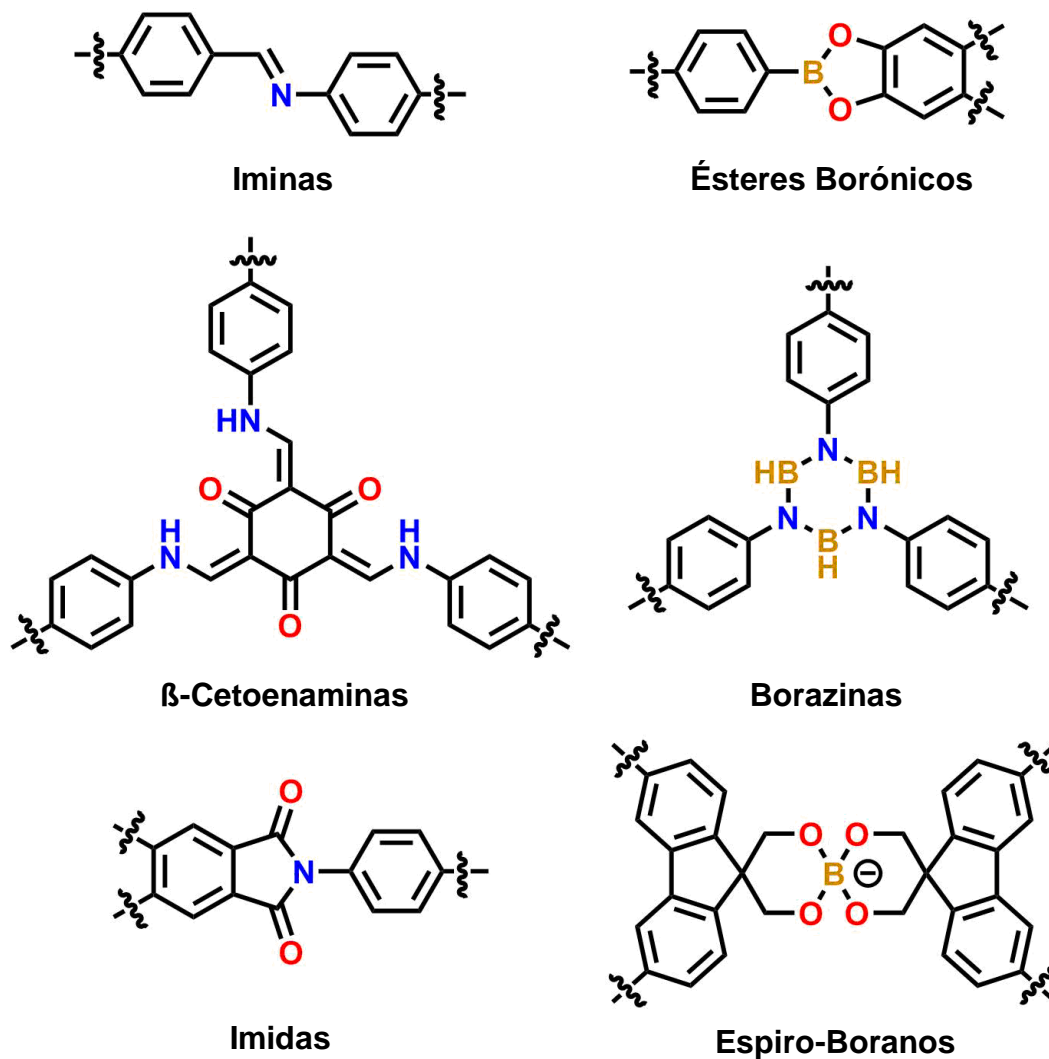
**Esquema 2:** Síntesis del COF-1 a partir de la deshidratación del ácido 1,4-bencendiborónico.

Tomando como referencia la autocondensación de los ácidos borónicos, se han empleado otras reacciones reversibles de condensación para la construcción de COFs, tales como: obtención de iminas,<sup>15</sup> espiro-boranos,<sup>16</sup> ésteres borónicos, condensación de Knoevenagel, adición de Michael<sup>17</sup> y formación de bases de Schiff, entre otros (Figura 3).

<sup>15</sup> Uribe-Romo, F.; Hunt, J.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4570-4571.

<sup>16</sup> Du, Y.; Yang, H.; Whiteley, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 1737-1741.

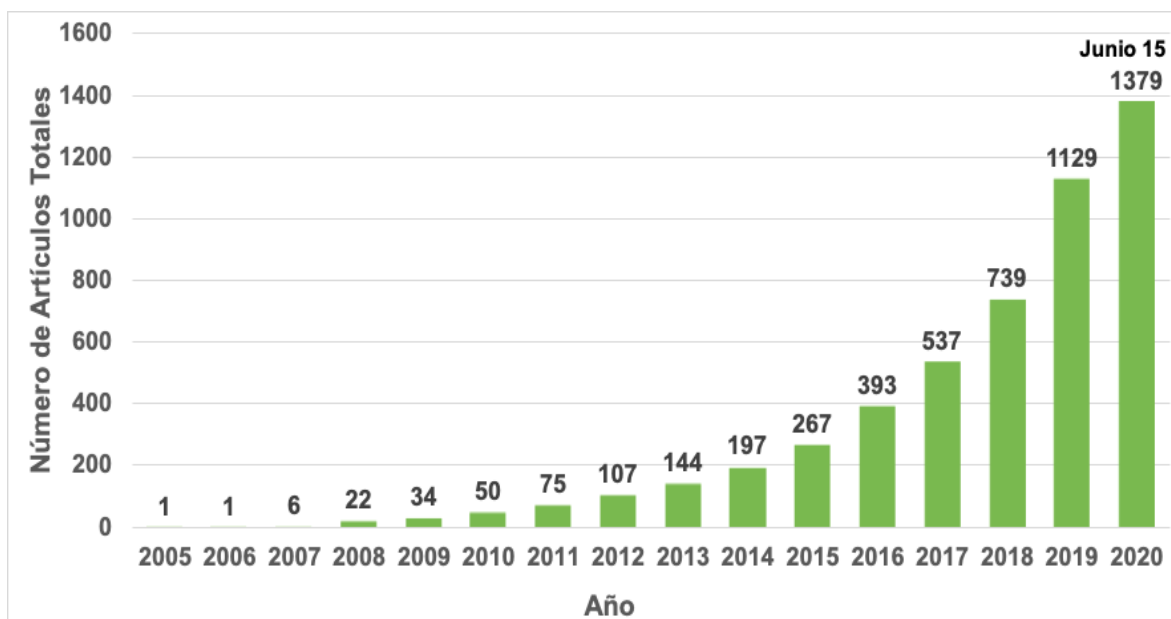
<sup>17</sup> Rao, M.; Fang, Y.; De Feyter, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2421-2427.



**Figura 3:** Motivos estructurales comúnmente utilizados para la formación de COFs.

Una manera de visualizar el interés en el desarrollo de COFs puede ser mediante el incremento del número de artículos publicados a partir del año 2005. La búsqueda en la base de datos *Web of Science*,<sup>TM</sup> muestra que éstos han ido incrementando de manera significativa a través de los años, llegando al mes de junio del 2020 a 1379 artículos cuyo título incluye las palabras “*Covalent Organic Frameworks*” (Figura 4).<sup>18</sup>

<sup>18</sup> Clarivate Analytics, 2020, *Web of Science*, recuperado de: <https://bit.ly/2x9TqS3>.



**Figura 4:** Número de publicaciones relacionadas al tema “Covalent Organic Frameworks”. Datos recabados en Web of Science™ desde 2005 hasta junio del 2020.

Entre los principales avances reportados en los COFs se pueden resaltar los siguientes reportes: en los años 2005 y 2007 se reportaron los primeros COFs en 2D<sup>1</sup> y 3D<sup>19</sup>, respectivamente. En el año 2009 se presentaron COFs basados en iminas<sup>15</sup> y en el año 2012 se obtuvo el primer sistema basado en β-cetoenaminas.<sup>20</sup> En el año 2013 se reportaron los primeros COFs con enlace de hidrógeno intramolecular,<sup>21</sup> mientras que en el 2019 se exploraron COFs integrados con iones metálicos.<sup>22</sup>

Considerando que el presente trabajo se basó en la formación de COFs a partir de bases de Schiff, concretamente sobre el grupo funcional salicilidenimino, en la siguiente sección se describirán las principales características de este grupo, así como sus principales aplicaciones.

<sup>19</sup> Han, S. S.; Furukawa, H.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11580-11581.

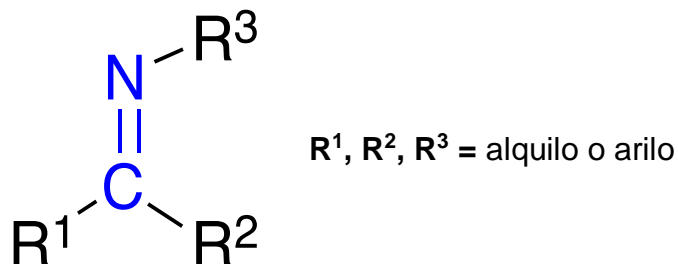
<sup>20</sup> Kandambeth, S.; Mallick, A.; Heine, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19524-19527.

<sup>21</sup> Kandambeth, S.; Shinde, D.; Panda, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13052-13056.

<sup>22</sup> Kandambeth, S.; Dey, K.; Banerjee, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1807-1822.

## 1.2 Bases de Schiff

Las iminas o bases de Schiff, son un grupo funcional con estructura general  $R_2C=NR'$  ( $R' \neq H$ )<sup>23</sup> análogo a los aldehídos y/o cetonas, en donde el fragmento carbonilo  $C=O$  es reemplazado por el fragmento  $C=N$  (Figura 5). Si  $R^1$  ó  $R^2 = H$ , entonces el caso se refiere específicamente a una aldimina secundaria conocida como grupo azometino.



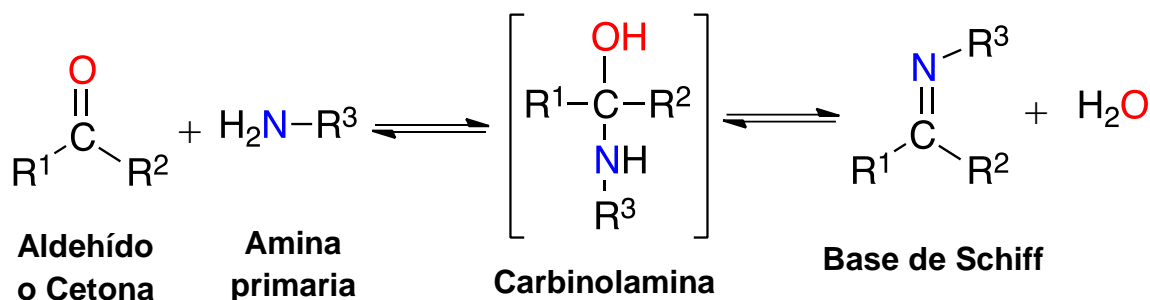
**Figura 5:** Estructura general de una base de Schiff.

La estabilidad de las bases de Schiff varía dependiendo de la naturaleza de sus sustituyentes  $R$ , observándose en general una mayor estabilidad en aquellas en las cuales el grupo  $R^3$  corresponde a un grupo arilo, en comparación con las obtenidas cuando  $R^3$  corresponde a un grupo alquilo; debido a que las primeras presentan mayor estabilidad gracias a la conjugación del sistema, mientras que las bases de Schiff alifáticas se descomponen o polimerizan fácilmente.

La primera síntesis para estos compuestos fue reportada por el químico ítalo-germano Hugo Schiff en 1864.<sup>24</sup> El mecanismo de reacción corresponde al de una adición nucleofílica. El nitrógeno de la amina funge como nucleófilo, el cual se adiciona al carbono electrofílico del compuesto carbonílico, formándose una carbinolamina (hemiaminal) como intermediario. Éste a su vez pierde una molécula de agua (deshidratación), conduciendo finalmente a la formación de la imina (Esquema 3).

<sup>23</sup> Moss, G. P.; Smith, P. A.; Tavernier, D. *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1307-1375.

<sup>24</sup> Schiff, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1864**, *131*, 118-119.



**Esquema 3:** Esquema general de la formación de una base de Schiff.

La reacción anteriormente descrita es reversible y generalmente es llevada a cabo bajo condiciones suaves de catálisis ácida; ya que las aminas son compuestos básicos que dejan de actuar como nucleófilos en su forma protonada.<sup>25</sup>

No obstante, la síntesis de bases de Schiff también puede ser llevada a cabo mediante catálisis básica, en donde la deshidratación de la carbinolamina es realizada a través de una reacción análoga a la eliminación bimolecular ( $E_2$ ) de haloalcanos. En este caso concreto, la reacción no es concertada, sino que se suscita en dos pasos mediante un intermediario aniónico.

### 1.2.1 Salicilideniminas

Las salicilideniminas son compuestos derivados de los salicilaldehídos, que en combinación con aminas primarias forman bases de Schiff. Este tipo de moléculas se caracterizan por la formación de un enlace de hidrógeno intramolecular entre el hidrógeno del grupo hidroxilo y el nitrógeno de la imina, favoreciendo la estabilidad de estos compuestos (Figura 6a).<sup>26</sup>

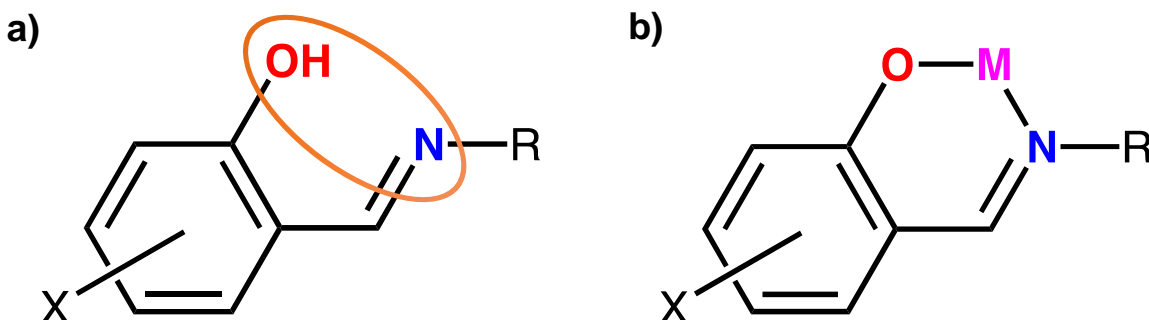
Además, gracias a la presencia de los átomos de nitrógeno y oxígeno, estos compuestos pueden ser utilizados como ligantes polidentados para la formación de complejos metálicos con aplicación en las áreas de estereoquímica,<sup>27</sup> catálisis,

<sup>25</sup> Kumar, K.; Sunand, K.; Ashwini, K. *Int. J. Appl. Pharm. Sci. Res.* **2017**, *2*, 8-14.

<sup>26</sup> Gavrančić, M.; Kaitner, B.; Meštrović, E. *J. Chem. Crystallogr.* **1996**, *26*, 23-28.

<sup>27</sup> Yamada, T.; Ikeno, T.; Ohtsuka, Y. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2006**, *7*, 184-196.

espectroscopía y actividad antitumoral (Figura 6b).<sup>28</sup> Debido a las propiedades anteriormente descritas, estos grupos funcionales pueden ser incorporados en diferentes compuestos químicos, tomando ventaja de su reactividad, propiedades quelantes y alta estabilidad.



**Figura 6:** a) Enlace de Hidrógeno presente en una base de Schiff, b) Estructura general de un complejo metálico con salicilidenimina.

## 1.2.2 Principales aplicaciones

Las bases de Schiff tienen un gran número de aplicaciones en diferentes ramas de la química, sobre todo en el ámbito de la química de coordinación. Lo anterior se debe a que los complejos metálicos derivados de las bases de Schiff presentan atractivas propiedades fisicoquímicas de gran interés en áreas de investigación, tales como: catálisis,<sup>29</sup> pigmentos, tintes, inhibidores de corrosión<sup>30</sup> y estabilizadores de polímeros. Asimismo, se ha estudiado la actividad biológica de este tipo de compuestos, explorando sus propiedades antifúngicas, antibacterianas, antivirales, antipalúdicas, antipiréticas y antiinflamatorias.<sup>31</sup>

Particularmente, el cobalto es uno de los metales más estudiados para la formación de complejos con bases de Schiff como ligantes. Estos compuestos muestran por lo general alta estabilidad y una reactividad característica en reacciones de oxigenación.<sup>29</sup> Uno de los ejemplos más representativos es el

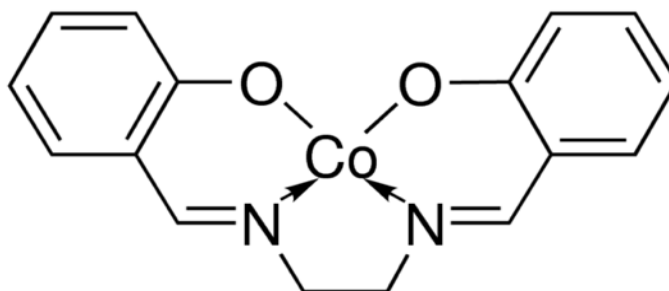
<sup>28</sup> Kumar, D.; Kanti, M.; Nöth, H. *Z. Naturforsch.* **1999**, *54 b*, 145-154.

<sup>29</sup> Nishinaga, A.; Yamada, T.; Fujisawa, H. *J. Mol. Catal.* **1988**, *48*, 249-264.

<sup>30</sup> Anis, I.; Aslam, M.; Noreen, Z. *Int. J. Curr. Pharm. Res.* **2013**, *5*, 21-24.

<sup>31</sup> Da Silva, C.; Da Silva, D.; Modolo, L. V. *J. Adv. Res.* **2011**, *2*, 1-8.

compuesto comúnmente denominado Salcomina o Co(salen), el cual funge como transportador y almacenador de oxígeno; asimismo, participa en diversas reacciones de catálisis oxidativa (Figura 7).<sup>32</sup>



**Figura 7:** Estructura del complejo de coordinación salcomina.<sup>33</sup>

Como fue mencionado en esta sección, las salicilideniminas han sido incorporadas a diversas moléculas con el fin de aprovechar sus propiedades, por lo que su incursión dentro de las redes tipo COFs podría, en un principio, mejorar su estabilidad y presentar propiedades quelantes. Asimismo, la posibilidad de presentar un puente de hidrógeno intramolecular podría aumentar la cristalinidad de estas redes, ya que a la fecha uno de los mayores retos de los COFs es generar materiales altamente cristalinos.<sup>34</sup>

<sup>32</sup> De Jonge, C.; Hage, H. J.; Mijis, W. J. *Org. Synth.* **1977**, *57*, 78-80.

<sup>33</sup> Yamada, S. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 537-555.

<sup>34</sup> Liao, Y.; Li, J.; Thomas, A. *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 1444-1450.



### 1.3 COFs estructurados con bases de Schiff

Como fue descrito previamente, la estructura resultante de los COFs depende de la reversibilidad de los enlaces covalentes entre sus unidades de construcción. Esta reversibilidad es necesaria para permitir que la red tenga la capacidad de autocorregirse durante el proceso de síntesis a altas temperaturas, y así obtener estructuras ordenadas y cristalinas (producto termodinámico), en lugar de polímeros amorfos (producto cinético).

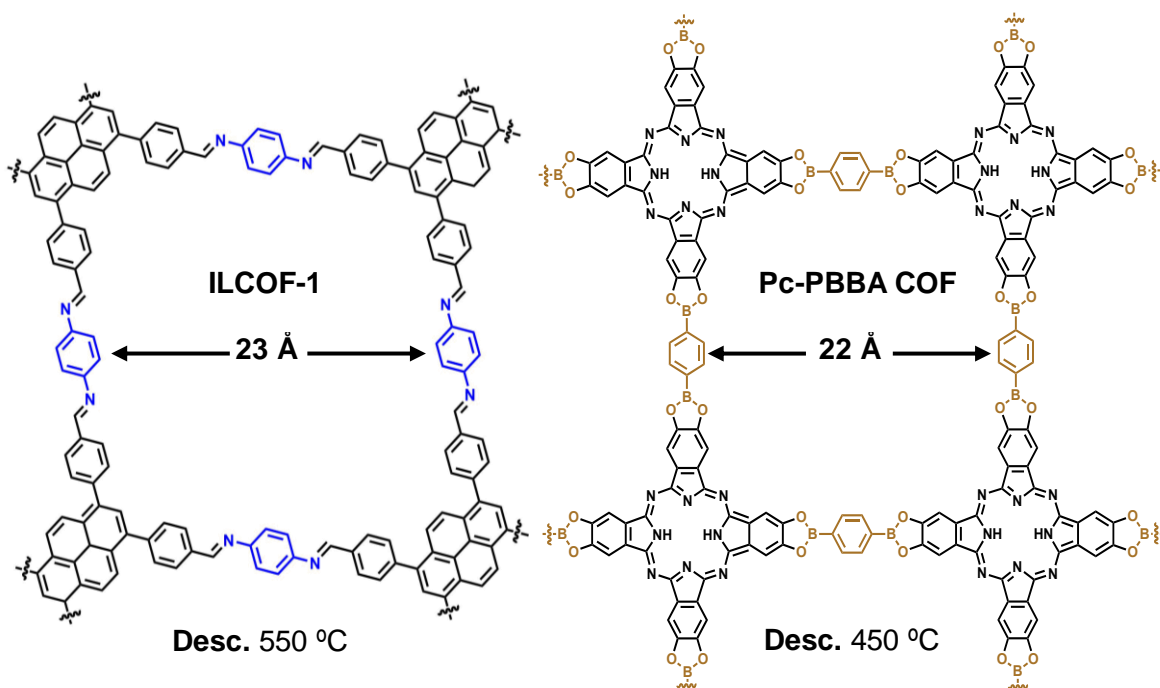


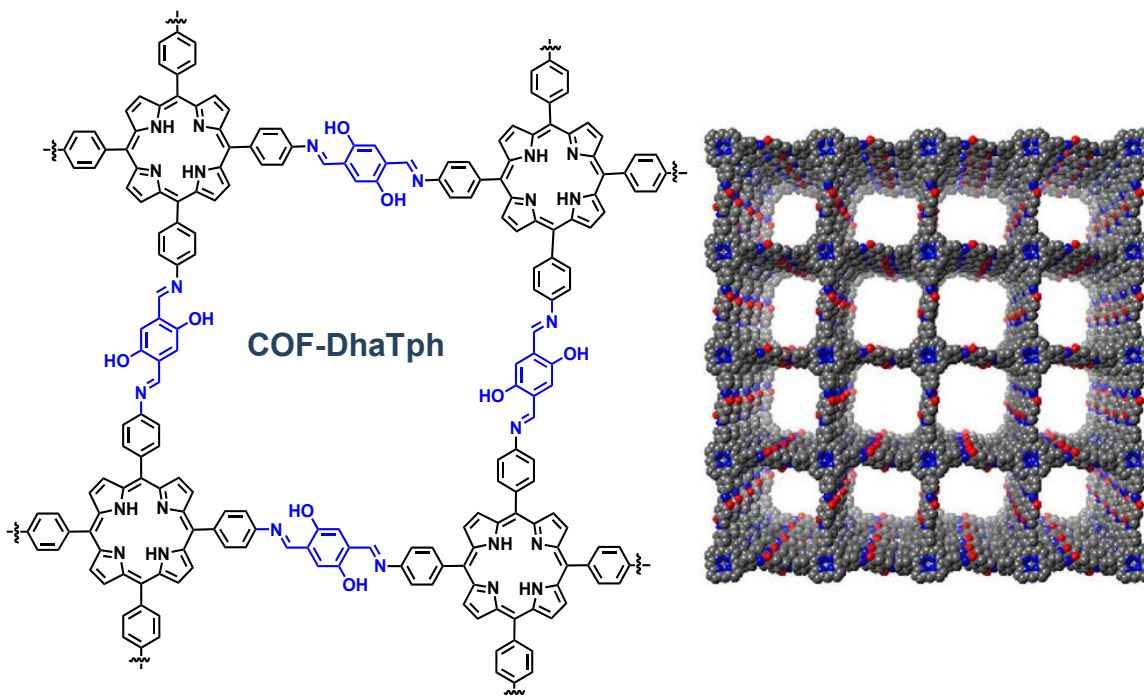
Figura 8: Punto de descomposición ILCOF-1 vs Pc-PBBA COF.<sup>35</sup>

Particularmente, los COFs estructurados con iminas o salicilideniminas [–C=N] (Figura 8) exhiben una mayor estabilidad hidrolítica en comparación con los obtenidos a partir de ésteres borónicos y boroxinas, debido a que las bases de Schiff son generadas mediante una reacción reversible controlada por pH. Asimismo, la presencia del grupo hidroxilo permite la formación de un enlace de hidrógeno intramolecular, lo cual aumenta la rigidez estructural y la estabilidad al proteger el nexo imino de ataques químicos en medio ácidos, básicos o acuosos a altas temperaturas. De igual modo, el fuerte enlace de hidrógeno intramolecular

<sup>35</sup> Ozdemir, J.; Mosleh, I.; Abolhassani, M. *Front. Energy Res.* **2019**, 10.3389/fenrg.2019.00077.

[O–H...C=N] favorece la planaridad del anillo aromático mejorando el apilamiento  $\pi$ - $\pi$  entre las capas individuales del COF.<sup>36</sup>

Los beneficios del uso de las salicilideniminas como nexo de construcción fueron corroborados en el 2013 por el grupo de investigación del Prof. S. Kandambeth y colaboradores, quienes reportaron el compuesto COF-DhaTph (Dha = 2,5-dihidroxitereftalaldehído, Tph = 5,10,15,20-tetrakis(4-aminofenil)-21H,23H-porfirina) (Figura 9), el cual está ensamblado a partir de la formación de bases de Schiff, las cuales generan un fuerte enlace de hidrógeno intramolecular de tipo O–H...C=N en la unidad salicilidinamina.<sup>21</sup> Esto favoreció la formación de un sólido con una mayor cristalinidad y porosidad en comparación a sus análogos, COF-366 y COF-DmaTph, los cuales no presentaban esta interacción.



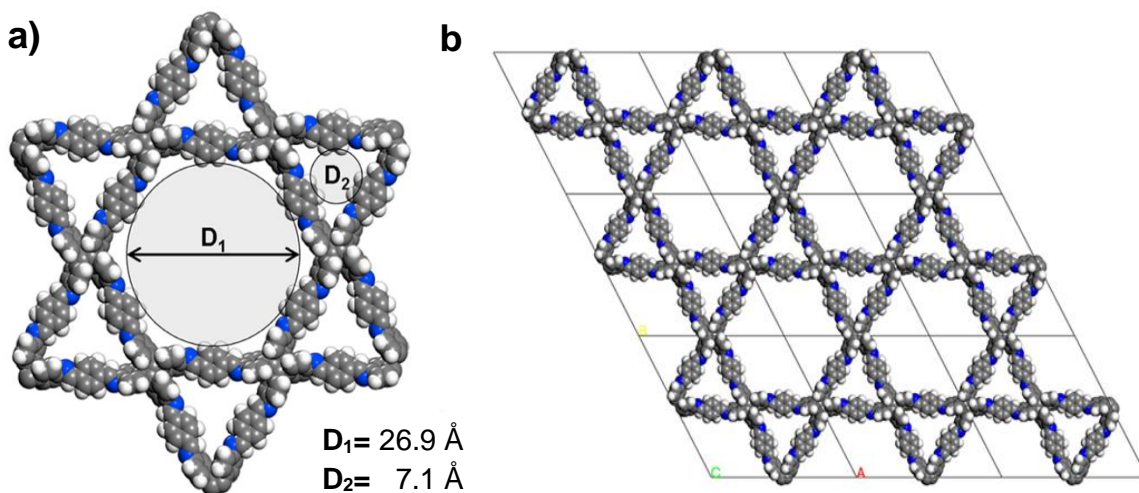
**Figura 9:** COF-DhaTph constituido con enlaces de hidrógeno intramoleculares.<sup>21</sup>

Por otro lado, una de las principales aplicaciones exploradas en los COFs corresponde a la adsorción de gases dentro de sus poros; siendo esta propiedad altamente dependiente de la estructura de su poro, es decir, de su tamaño, su forma y su ambiente químico.<sup>37</sup> Con el fin de mejorar el almacenamiento de gases,

<sup>36</sup> Gospodinova, N.; Tomšík, E. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *43*, 33-47.

<sup>37</sup> Geng, K.; He, T.; Liu, R. *Chem. Rev.* **2020**, doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00550.

diferentes tipos de COFs con bases de Schiff han sido empleados para este propósito, destacando el trabajo publicado por Zhou y colaboradores en el 2014,<sup>38</sup> quienes reportaron el compuesto bidimensional COF-ETTA [ETTA = 4,4',4'',4'''-(eteno-1,1,2,2-tetrail)-tetraanilina] con una estructura bidimensional constituida por dos tipos de poros (Figura 10a); el mayor corresponde a un mesoporo con forma hexagonal y un diámetro de 26.9 Å, y otro triangular de tipo microporoso con un diámetro de 7.1 Å. La combinación de ambos poros genera una red conocida como Kagomé, la cual corresponde a un apilamiento eclipsado en el sistema cristalográfico hexagonal (Figura 10b). Este COF presentó una buena adsorción de nitrógeno (N<sub>2</sub>) e hidrógeno molecular (H<sub>2</sub>), siendo esta investigación clave para el crecimiento del área de adsorción y separación de gases.

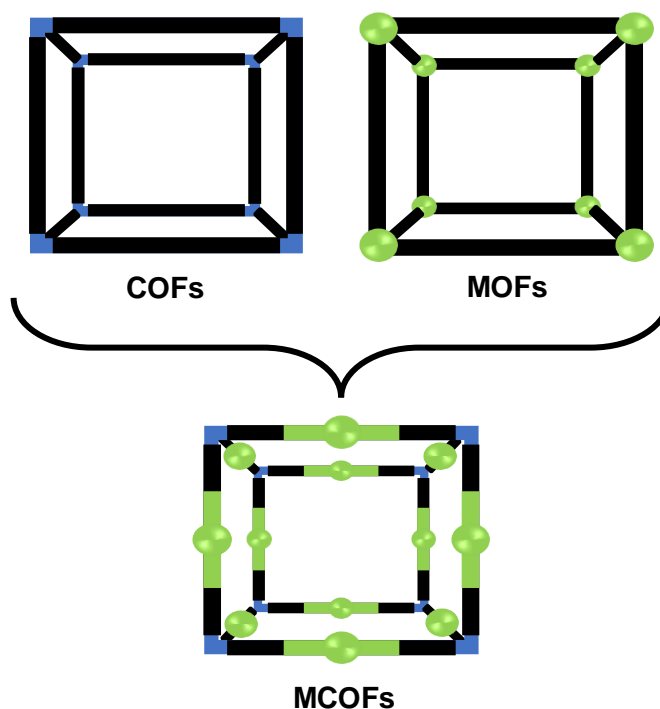


**Figura 10:** a) Estructura de un COF-2D con heteroporo, b) Apilamiento eclipsado para el sistema cristalino hexagonal (AA-H).<sup>38</sup>

<sup>38</sup> Zhou, T.; Xu, S.; Wen, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15885-15888.

## 1.4 Redes Orgánicas Covalentes Metálicas (MCOFs)

Con el fin de incrementar las aplicaciones y propiedades de los COFs, recientemente se ha explorado la posibilidad de introducir centros metálicos dentro de su estructura para dar paso a la formación de las Redes Orgánicas Covalentes Metálicas (MCOFs). Los MCOFs son materiales novedosos que combinan las características fisicoquímicas de los MOFs y los COFs, es decir, presentan un equilibrio adecuado entre cristalinidad, porosidad, estabilidad y diseño preciso (Figura 11). No obstante, este campo se encuentra en su etapa inicial y presenta un gran desafío para el futuro.<sup>39</sup>



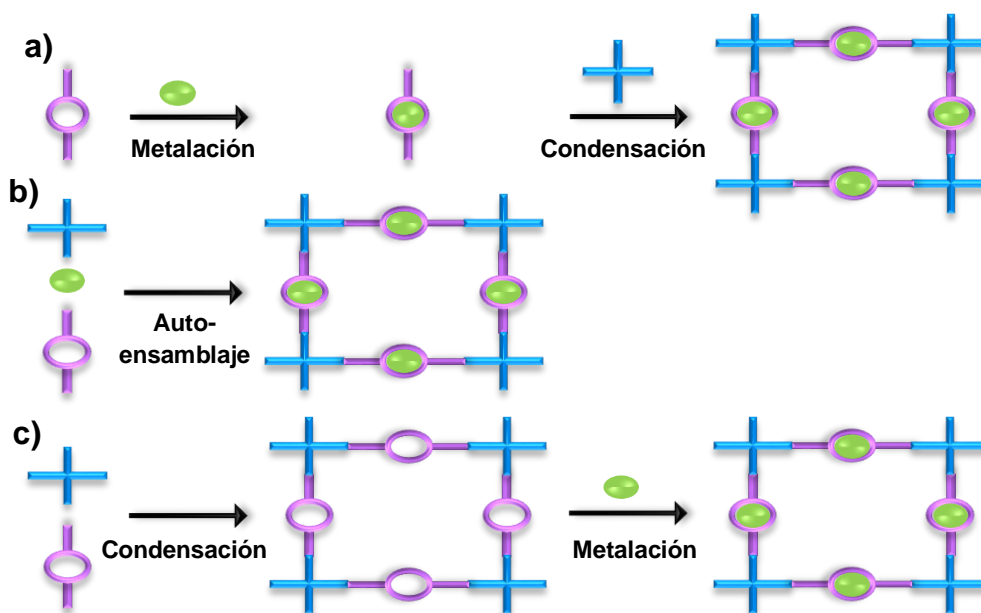
**Figura 11:** Representación de los MCOFs como estructuras que combinan las características de los COFs y los MOFs.

La motivación de introducir centros metálicos dentro de los COFs es emular las eficientes propiedades químicas y físicas que presentan los materiales porosos metálicos, como conductividad y catálisis, siendo el ejemplo más representativo las Redes Metalorgánicas (Metal-Organic Frameworks, MOFs por sus siglas en inglés). Si bien es cierto que los MOFs poseen una distribución homogénea de los

<sup>39</sup> Dong, J.; Han, X.; Liu, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 10.1002/anie.202004796.

centros metálicos en la red y que proveen una extensa combinación entre ligantes orgánicos y iones metálicos, en muchos casos se ha observado una limitada estabilidad de estos materiales bajo condiciones químicas rigurosas, limitando su aplicación.<sup>40</sup> Por otro lado, a pesar de que los COFs presentan una mayor estabilidad que los MOFs, la ausencia de iones metálicos en su estructura deriva en aplicaciones limitadas que no convergen con los requerimientos de la ciencia moderna. De este modo, los MCOFs representan una alternativa prometedora que combina las características y propiedades de los COFs y los MOFs, reduciendo así sus limitaciones. La síntesis de los MCOFs puede ser clasificada principalmente en tres diferentes métodos (Figura 12):

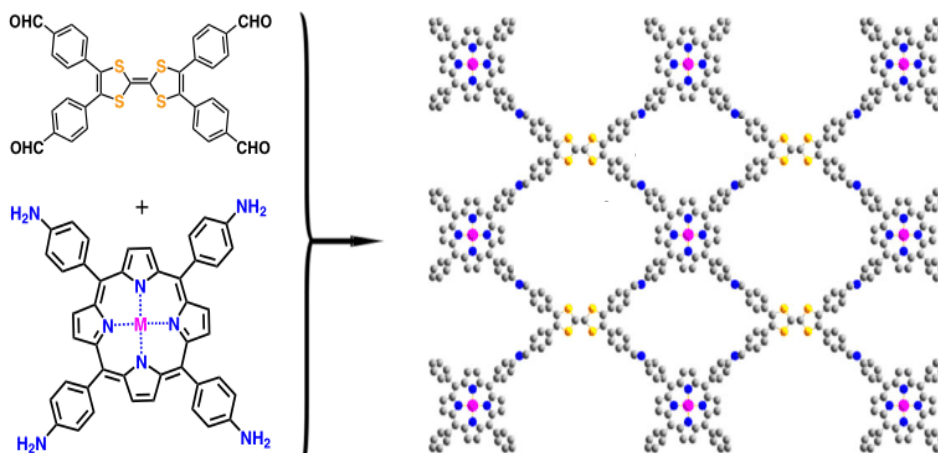
- a) **Síntesis directa:** Se basa en el uso de compuestos previamente coordinados como unidades de construcción para la formación de la red.
- b) **Autoensamblaje de las unidades de construcción:** Se basa en el autoensamblaje *in-situ* entre los monómeros y el centro metálico, combinando enlaces covalentes dinámicos y de coordinación.
- c) **Metalación post-sintética:** Este método se basa en la coordinación del ion metálico en los sitios reactivos de la red previamente generada.



**Figura 12:** Ilustración de algunas estrategias para la síntesis de MCOFs.

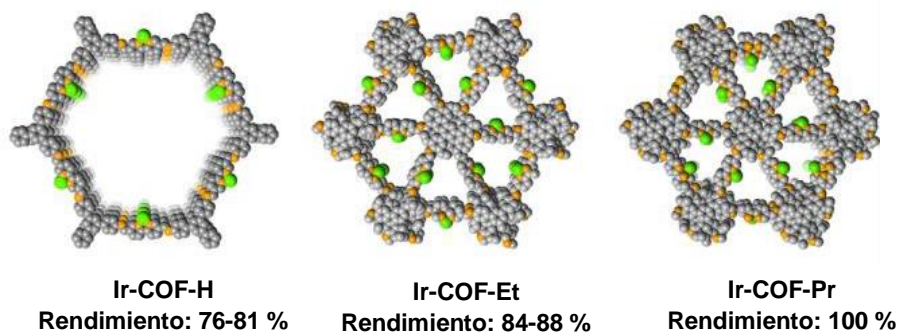
<sup>40</sup> Vikrant, K.; Kumar, V.; Kim, K. J. *Mater. Chem.* **2017**, *5*, 22877-22896.

Con respecto al ensamblaje de los MCOFs, los sistemas bidimensionales (2D) pueden ser generados a través de bloques de construcción planos; siendo las metaloporfirinas y metaloftalocianinas excelentes ligantes, gracias a sus propiedades coordinantes y multifuncionalidades, como en el caso de la serie de M-TTCOFs<sup>41</sup> y MPc-pzCOFs<sup>42</sup>, respectivamente (Figura 13).



**Figura 13:** Estructura del M-TTCOF.

De igual manera, el uso de derivados de la 2,2'-bipiridina (bpy) favorece la metalación post-sintética en MCOFs, como fue demostrado en 2018 por el Prof. Y. Cui y colaboradores, al reportar una serie de COFs basados en iminas con alta porosidad. En estos compuestos, el espaciador fue un derivado de bpy capaz de reaccionar con átomos de iridio (Ir) mediante una metalación post-sintética.<sup>43</sup> Los MCOFs fueron empleados en la borilación C–H de arenos, mostrando una mayor actividad catalítica que su análogo sin metal (Figura 14).



**Figura 14:** Serie de Ir-COFs empleados en catálisis heterogénea.<sup>39</sup>

<sup>41</sup> Zhu, H.; Lu, M.; Lan, Y. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 497.

<sup>42</sup> Wang, M.; Ballabio, M.; Feng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 16810-16816.

<sup>43</sup> Wu, X.; Han, X.; Cui, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16124-16133.

# 2 Hipótesis

La condensación entre el compuesto 5,5',5'',5'''-(eteno-1,1,2,2-tetrail)tetrakis(2-hidroxibenzaldehído) y diferentes diaminas aromáticas generará redes porosas estructuradas con bases de Schiff en dos dimensiones (2D) tipo COF. La presencia de estos grupos permitirá la coordinación de centros metálicos dentro de la red, cambiando las propiedades fisicoquímicas de los COFs sintetizados.



# 3 Objetivos

### 3.1 Objetivo General

Sintetizar nuevas Redes Orgánicas Covalentes (COFs) bidimensionales que incorporen en su estructura grupos funcionales tipo bases de Schiff (salicilideniminas), generadas a partir de la combinación de un nodo derivado del tetrafeniletileno funcionalizado con 2-hidroxialdehído y diaminas aromáticas como grupos expansores.

### 3.2 Objetivos Particulares

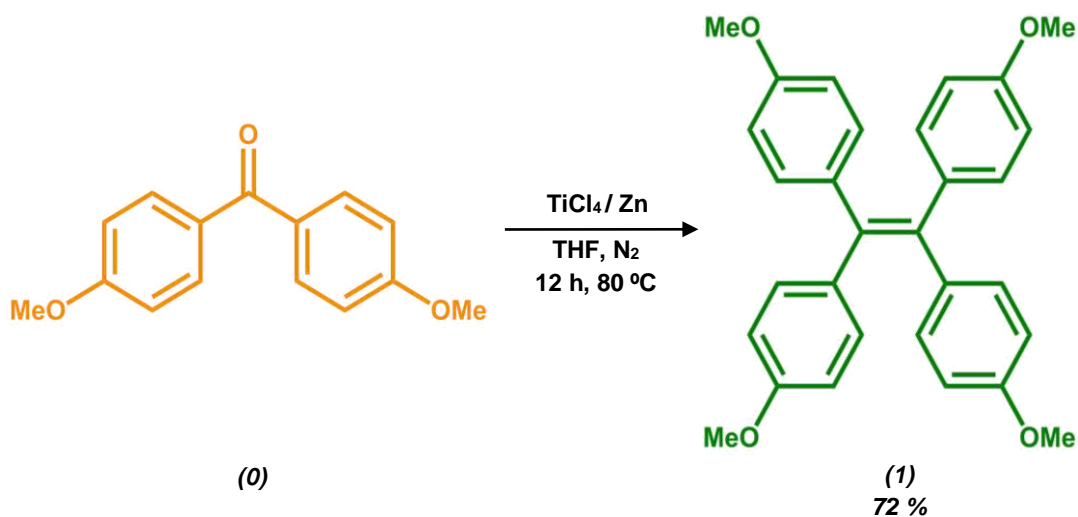
- Sintetizar y caracterizar una molécula discreta como sistema modelo a partir de la reacción de condensación entre el compuesto 5,5',5'',5'''-(eteno-1,1,2,2-tetrail)tetrakis(2-hidroxibenzaldehído) (**3**) y anilina.
- Extrapolar la síntesis del sistema modelo para obtener dos Redes Orgánicas Covalentes a partir del compuesto (**3**) con *p*-fenilendiamina y *p*-xililendiamina, respectivamente.
- Caracterizar a los COFs generados mediante espectroscopía de infrarrojo (IR), difracción de rayos-X de polvos (PXRD), RMN de <sup>13</sup>C en el estado sólido, análisis termogravimétrico (TGA-DSC).
- Evaluar la capacidad de coordinación de los COFs formados hacia iones cobalto(II).

# **4 Discusión de Resultados**

## 4.1 Fase I. Síntesis de los Precursores Orgánicos

En la primera fase de la metodología experimental se sintetizó el nodo de la red orgánica covalente (COF), el cual es un derivado de tetrafeniletileno (TPE), funcionalizado en su periferia con 2-hidroxialdehídos [compuesto **(3)**]. La selección de esta molécula como nodo de construcción se debió a la amplia utilización de compuestos análogos para la formación de sistemas porosos, tanto COFs<sup>44</sup> como MOFs,<sup>45</sup> y por sus propiedades fotoluminiscentes. No obstante, es importante resaltar que el derivado presentado en este trabajo de tesis no ha sido utilizado en la formación de COFs.

La Fase I comprendió tres reacciones consecutivas en disolución, adaptadas de una metodología previamente reportada en la literatura.<sup>46</sup> Para la síntesis del primer precursor orgánico **(1)** se realizó un acoplamiento reductivo (reacción de McMurry) empleando 4,4'-dimetoxibenzofenona como materia prima, la cual se hizo reaccionar con tetracloruro de titanio (TiCl<sub>4</sub>) y Zn en polvo como agente reductor (Esquema 4). La elección de la 4,4'-dimetoxibenzofenona como punto de partida fue gracias a su disponibilidad comercial.



**Esquema 4:** Obtención del compuesto **(1)** mediante un acoplamiento reductivo.

<sup>44</sup> Zhao, F.; Liu, H.; Zhang, J. *Nanomaterials* **2018**, *8*, 01-50.

<sup>45</sup> Xiong, J.; Qian, X.; Xu, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2019**, *105*, 20-25.

<sup>46</sup> Xiong, J.; Feng, H.; Zheng, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11469-11472.

El compuesto (**1**) fue purificado mediante una recristalización con etanol y se obtuvo con un rendimiento del 72 %. Asimismo, se realizaron las pruebas correspondientes de caracterización empleando RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , espectroscopía de infrarrojo y espectrometría de masas (véase *Anexos*). El compuesto (**1**) se utilizó como reactivo para una segunda reacción.

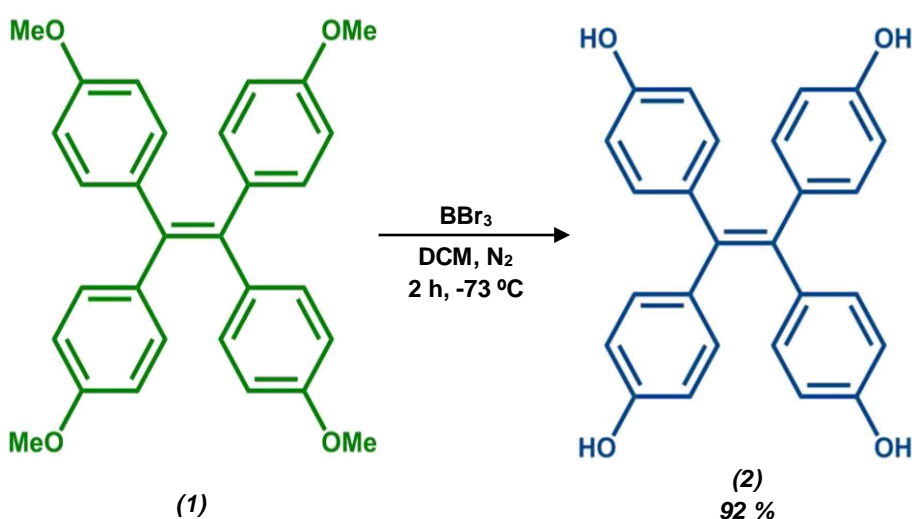
Para identificar la formación exitosa del producto, se utilizó la espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$ . Sin embargo, el espectro de protón del compuesto (**1**) aportó información limitada para determinar si el producto fue obtenido con éxito, debido a que las señales del precursor 4,4'-dimetoxibenzofenona y el producto (**1**) fueron muy similares. No obstante, la presencia del metilo del grupo  $-\text{OCH}_3$  se corroboró al observarse un singulete intenso en  $\delta = 3.74$  ppm; adicionalmente, se observaron dos señales en la región perteneciente a protones aromáticos ( $J = 8.9$  Hz en ambos casos) a  $\delta = 6.65$  y  $6.92$  ppm (Figura 15). Las señales y los desplazamientos químicos observados experimentalmente para los hidrógenos aromáticos coinciden a los esperados para el producto deseado, al tratarse de un anillo parasustituido con un plano de simetría ( $\text{C}_2$ ) y, por lo tanto, con dos entornos químicos diferentes para los protones aromáticos, característico de los sistemas con acoplamiento tipo  $\text{AA}'\text{XX}'$ .

La caracterización de los compuestos sintetizados mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  fue fundamental para determinar la formación exitosa de los productos. Para el compuesto (**1**), el espectro de RMN –  $^{13}\text{C}$  mostró una señal en  $\delta = 138.5$  ppm cuyo desplazamiento químico corresponde al enlace  $\text{C}=\text{C}$  característico de los alquenos; por otra parte, no se observaron señales en la región alrededor de las 200 ppm, corroborando la ausencia del grupo carbonilo (Figura 16).

Con el fin de confirmar la presencia de los diferentes grupos funcionales representativos de cada uno de los precursores, se les realizó el análisis por espectroscopía de infrarrojo (ATR). En el espectro de IR del compuesto (**1**) se observó una banda de intensidad media en  $1604\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la tensión del enlace  $\text{C}=\text{C}$  del grupo alqueno. Adicionalmente, en este espectro ya no fue

observada la banda intensa en  $1660\text{ cm}^{-1}$ , la cual se atribuye a la tensión del enlace  $\text{C}=\text{O}$  de la cetona de partida (Figura 17).<sup>47</sup>

La síntesis del compuesto **(2)** se llevó a cabo mediante una reacción de O-desmetilación para remover el metilo y formar el grupo fenol. Para ello se empleó el compuesto **(1)** como reactivo y  $\text{BBr}_3$  como agente desalquilante (Esquema 5). El producto puro fue obtenido a través de un proceso de recristalización con un rendimiento del 92 % y fue caracterizado mediante RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , espectroscopia de infrarrojo y espectrometría de masas (véase *Anexos*).



**Esquema 5:** Obtención del compuesto **(2)** mediante una O-desalquilación.

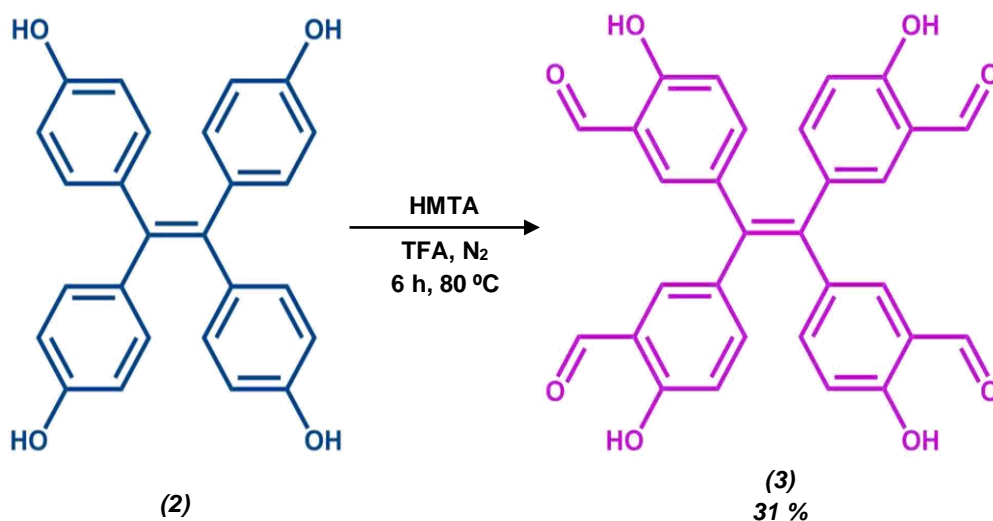
En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **(2)** se corroboró la obtención del producto, debido a la aparición de una señal singulete en  $\delta = 9.23\text{ ppm}$  correspondiente al protón del fenol; por otro lado, la ausencia de la señal simple previamente observada en  $\delta = 3.74\text{ ppm}$  confirmó la desalquilación del compuesto. Las señales aromáticas del sistema  $\text{AA}'\text{XX}'$  se observan en  $\delta = 6.48$  y  $6.69\text{ ppm}$ , respectivamente ( $J = 8.6\text{ Hz}$  en ambos casos) (Figura 15).

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto **(2)** no fue observada la señal en  $\delta = 55.2\text{ ppm}$  del grupo metoxilo  $-\text{OCH}_3$  presente en el espectro del compuesto **(1)**; mientras que el resto de las señales fueron similares a las del compuesto

<sup>47</sup> The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2020, *SDBS*, recuperado de: <https://bit.ly/2W5THxU>

predecesor (Figura 16). Adicionalmente, en el espectro de IR del compuesto **(2)** se observó la banda característica del enlace O-H del alcohol en  $3384\text{ cm}^{-1}$  (Figura 17).

Finalmente, el compuesto **(3)** fue sintetizado a través de una reacción de formilación (reacción de Duff) entre el compuesto **(2)** y hexametilentetramina (HMTA) como fuente del grupo formilo, generando el respectivo grupo salicilaldehído (Esquema 6).



**Esquema 6:** Obtención del compuesto **(3)** mediante una reacción de formilación.

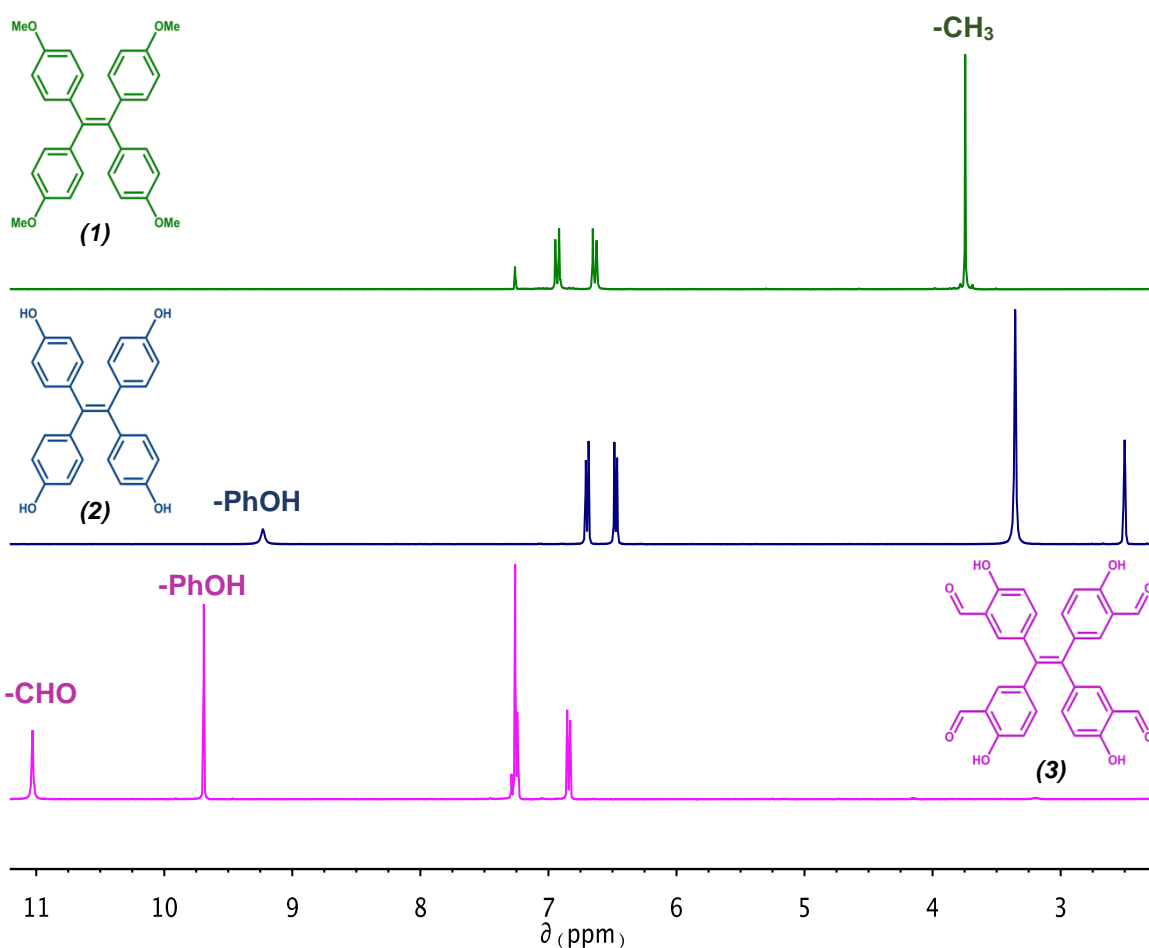
En este caso, el producto fue purificado a través del uso de una columna cromatográfica de sílice, obteniéndose un rendimiento moderado de 31 %, en comparación con el reportado (70 %);<sup>46</sup> esta diferencia pudo deberse a una reducción del tiempo de agitación con agua fría al término del reflujo. El producto se caracterizó mediante RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, espectroscopía de infrarrojo, espectrometría de masas y difracción de rayos X de monocristal (véase *Anexos*).

El espectro de RMN <sup>1</sup>H de compuesto **(3)** reveló evidencias contundentes que confirman la obtención del producto deseado. En primer lugar, se observó nuevamente la señal del fenol en  $\delta = 9.69\text{ ppm}$  y una señal simple adicional que integra para un protón en  $\delta = 11.02\text{ ppm}$ , asignada al protón del grupo aldehído. El desplazamiento observado a campo bajo para el hidrógeno del aldehído es

provocado por la presencia del grupo carbonilo, altamente electronegativo, que genera un efecto de desapantallamiento sobre el átomo de hidrógeno (Figura 15).

En segunda instancia, se observó un cambio en el sistema de acoplamiento en los protones de los anillos aromáticos, pasando de un sistema AA'XX' a un sistema tipo ABC, debido a la reducción de la simetría en los anillos por la presencia del grupo formilo.

De manera complementaria, en el espectro de RMN –  $^{13}\text{C}$  del compuesto **(3)** se visualizó la señal característica del carbono del grupo carbonilo en  $\delta = 196.1$  ppm. Mientras que el resto de las señales fueron similares a las observadas en el compuesto **(2)** (Figura 16).

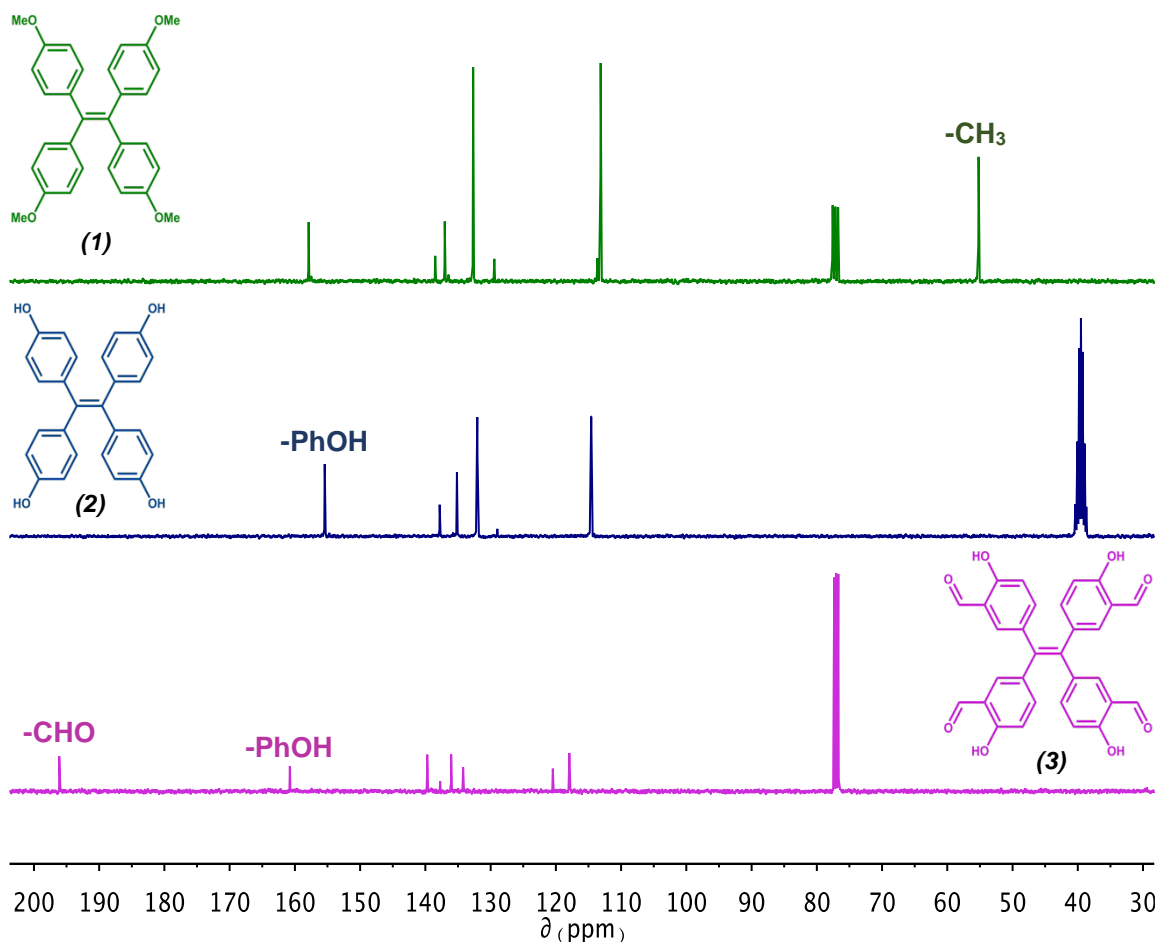


**Figura 15:** Comparativa de los espectros de RMN  $^1\text{H}$  para los compuestos **(1)** **(2)** y **(3)**.

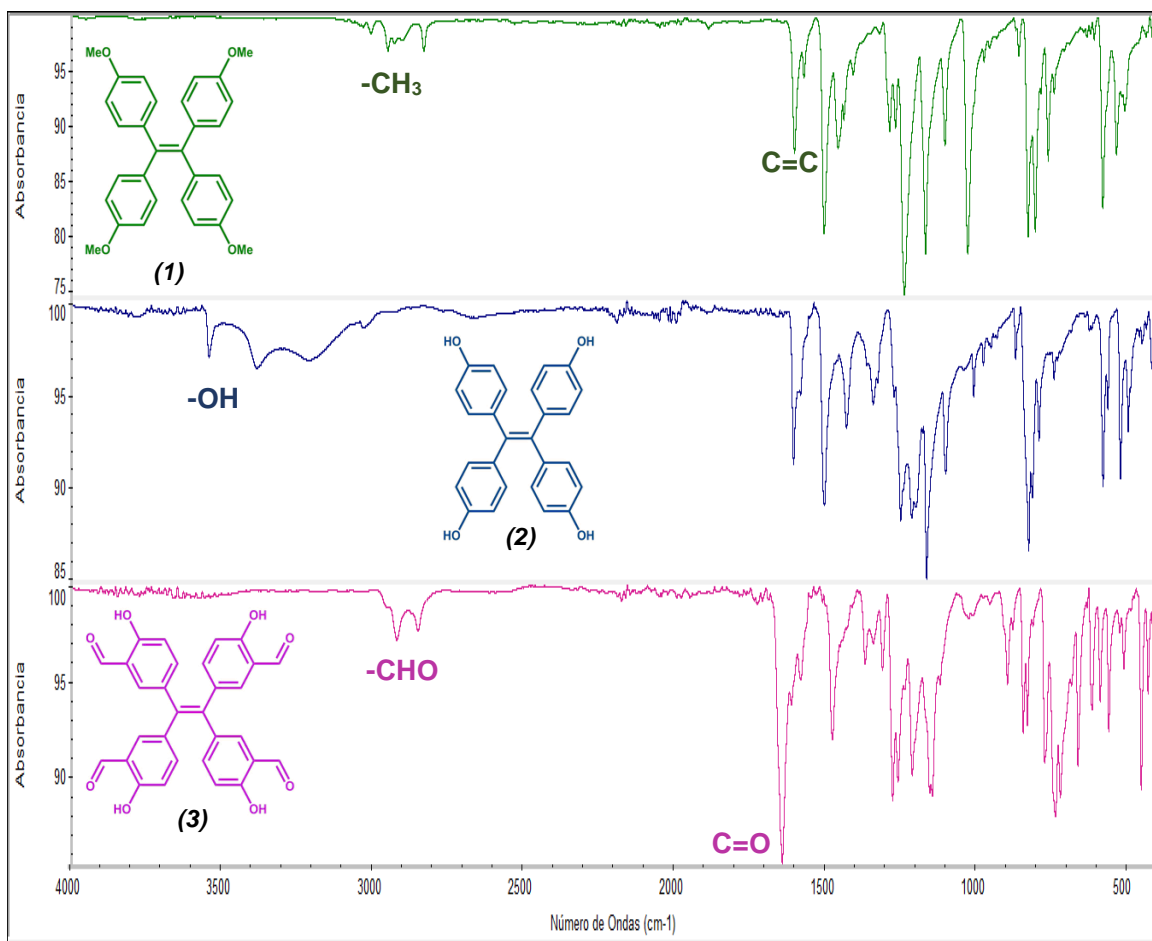


En el espectro de IR del compuesto **(3)** la banda correspondiente al enlace O–H no fue visualizada probablemente debido a la formación de un enlace de hidrógeno entre el oxígeno del grupo carbonilo y el protón del alcohol; sin embargo, las dos bandas atribuidas a la tensión C-H del aldehído (resonancia de Fermi) aparecen en  $2851\text{ cm}^{-1}$  y  $2921\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Asimismo, se observó una banda intensa en  $1644\text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde a la tensión del enlace C=O del grupo carbonilo (Figura 17).

El análisis anteriormente descrito para los tres compuestos **(1)** **(2)** y **(3)** puede ser visualizado de forma gráfica en la Figura 15, en donde los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  son presentados de manera comparativa. Del mismo modo, en la Figura 16 se hace una comparación gráfica de los tres espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  para estos compuestos. Finalmente, en la Figura 17 se presenta la comparativa de los tres espectros de IR de los compuestos **(1)** **(2)** y **(3)**.



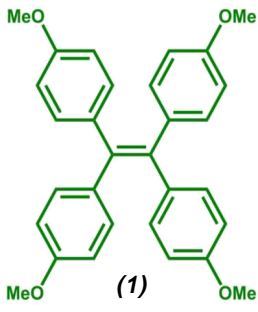
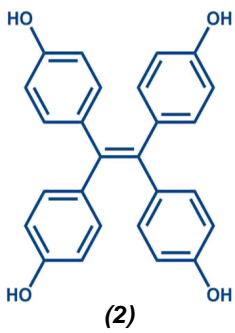
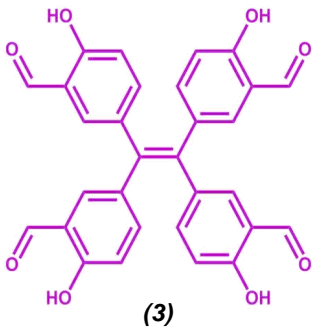
**Figura 16:** Comparativa de los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  para los compuestos **(1)** **(2)** y **(3)**.



**Figura 17:** Espectros de IR apilados para los compuestos (1) (2) y (3).

De manera complementaria, la determinación del punto de fusión y la solubilidad de los tres compuestos fue fundamental para conocer las condiciones óptimas requeridas en cada una de las técnicas de caracterización, por ejemplo: la elección del disolvente apropiado en RMN, o la temperatura adecuada en espectrometría de masas (DART). Los resultados más relevantes acerca de las propiedades físicas y de la caracterización espectroscópica de los tres precursores orgánicos son recabados en la Tabla 1 y Tabla 2, respectivamente.

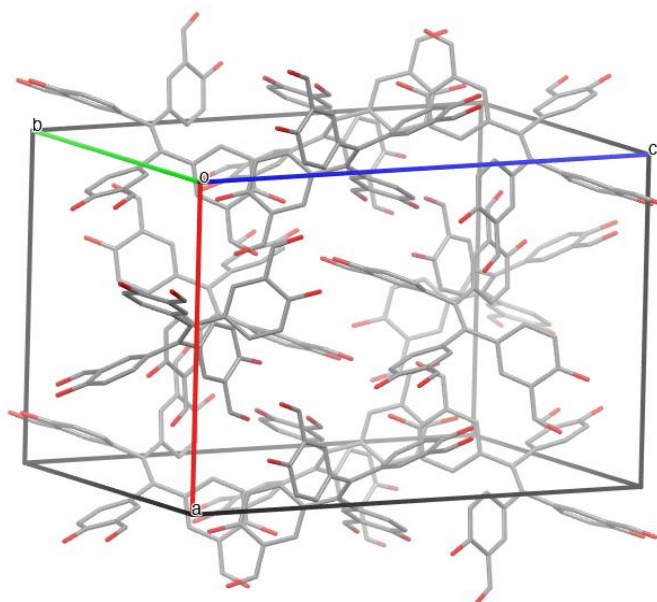
**Tabla 1:** Puntos de fusión y solubilidad de los compuestos (1), (2) y (3).

Compuesto	Punto de Fusión (°C)	Solubilidad		
		Cloroformo	DMSO	DCM
 <p>(1)</p>	177 – 180	Soluble	Insoluble	Soluble
 <p>(2)</p>	285	Insoluble	Soluble	Insoluble
 <p>(3)</p>	289 – 290	Soluble	Soluble	Soluble

**Tabla 2:** Datos relevantes de la caracterización de los compuestos (1) (2) y (3).

Compuesto	$\delta$ <sup>1</sup> H (ppm)	$\delta$ <sup>13</sup> C (ppm)	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
(1)	3.74 (-CH <sub>3</sub> )	138.5 (C=C)	1604 (C=C)
(2)	9.23 (-OH)	155.4 (-OH)	3384 (-OH)
(3)	11.02 (-CHO)	196.1 (-CHO)	1644 (C=O) 2851, 2921 (-CHO)

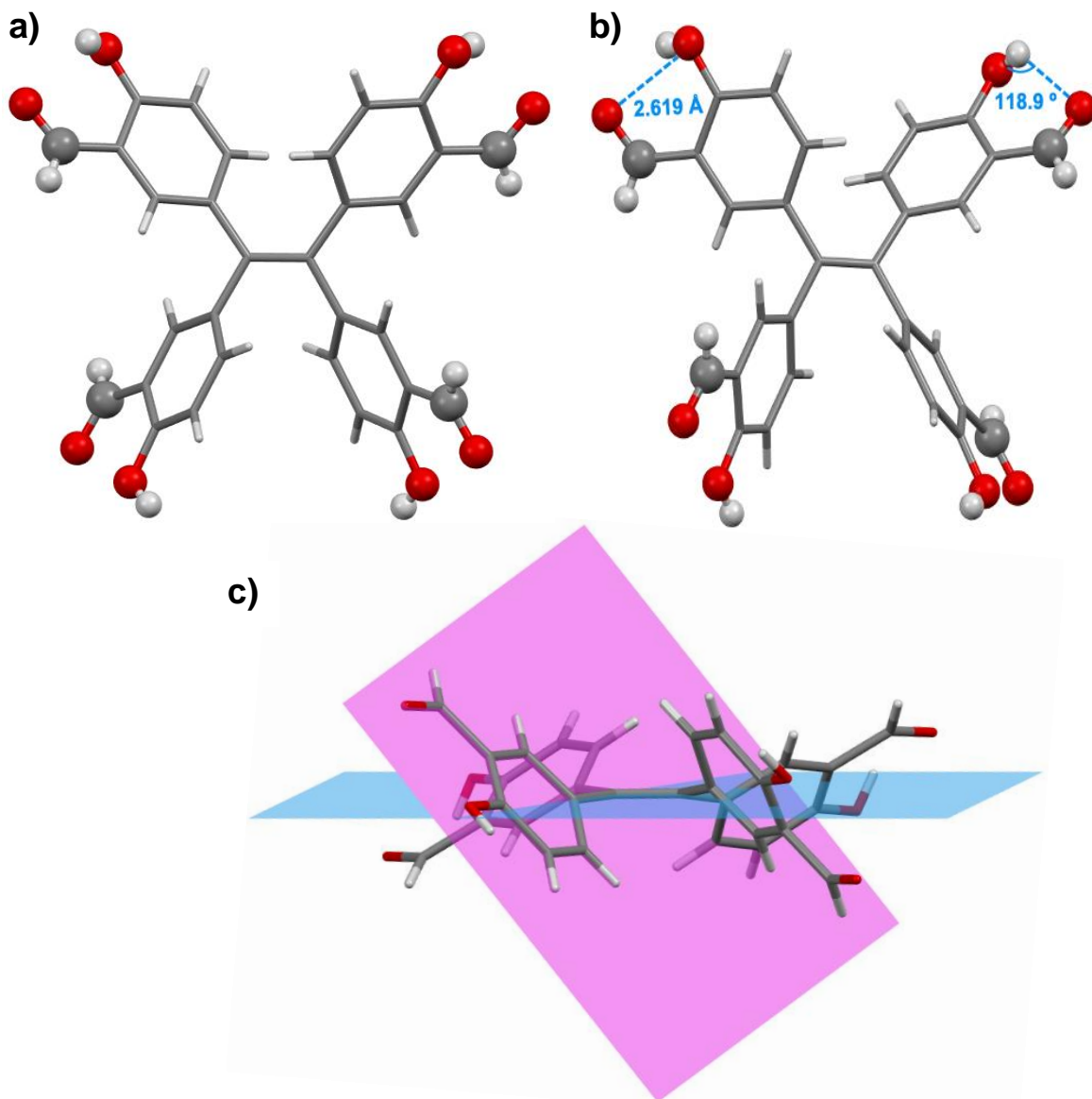
Finalmente, se obtuvieron cristales adecuados del compuesto **(3)** a través de la evaporación lenta de una mezcla de disolventes Acetona/Hexano en una relación 1:1, en consecuencia, su estructura cristalina fue determinada mediante el análisis por difracción de rayos X de monocristal. El compuesto **(3)** cristalizó en una celda unitaria tetragonal en el grupo espacial  $I4_1/a$ , mientras que los principales parámetros de la celda fueron  $a = 15.0160(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.0160(6) \text{ \AA}$  y  $c = 21.6434(8) \text{ \AA}$ , ángulos  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , volumen de celda de  $4880.16 \text{ \AA}^3$  y un valor de  $Z = 8$  (Tabla 4, *Anexos*). La Figura 18 representa la distribución de las moléculas del compuesto **(3)** en la celda unitaria.



**Figura 18:** Distribución de las moléculas del compuesto **(3)** en la celda unitaria.

Adicionalmente, el análisis estructural del compuesto **(3)** brindó evidencia sobre la formación de una interacción intramolecular en al menos dos de los cuatro fenilos de la molécula (específicamente entre el aldehído y el fenol). Esta interacción es de tipo puente de Hidrógeno  $[O-H \cdots O=C]$  con una longitud de enlace donador – aceptor de  $2.619 \text{ \AA}$  y un ángulo de  $D-H \cdots A$  de  $118.9^\circ$ . La distancia D-A fue seleccionada debido a que la posición de los átomos de oxígeno es determinada directamente mediante el experimento de difracción de rayos X, mientras que la posición para los átomos de hidrógeno es calculada y presenta un mayor grado de incertidumbre (Figura 19a y 19b).

Por otro lado, el experimento por difracción de rayos X de monocristal reveló un significativo grado de torsión entre los anillos aromáticos debido al impedimento estérico generado entre ellos (Figura 19c).



**Figura 19:** a) Estructura molecular de (3), b) Distancia y ángulo del puente de Hidrógeno intramolecular, c) 2 diferentes planos presentes en la molécula.

## 4.2 Fase II. Síntesis de las Redes Orgánicas Covalentes

Si bien es cierto que los COFs son polímeros porosos atractivos, existe una limitada disponibilidad de sus unidades de construcción. Por ejemplo, en el caso de los COFs estructurados por bases de Schiff, su formación se ve limitada debido a la reducida disponibilidad de dialdehídos orgánicos, los cuales, son comercialmente escasos, presentan elevados precios<sup>48</sup> y generalmente son obtenidos a través de complejas rutas de síntesis.<sup>49</sup> Estas limitaciones son más notorias si se refiere a la formación de COFs basados en hidroxialdehídos.

Con el fin de resolver estos obstáculos, en el presente trabajo se seleccionaron monómeros con características similares a los utilizados en el diseño común de los COFs constituidos por bases de Schiff, pero con la particularidad de presentar los grupos funcionales en compuestos opuestos, es decir, este trabajo se basó en un nodo funcionalizado con grupos hidroxialdehído que sirvió para enlazar diaminas orgánicas como grupos expansores. Se consideró que esta estrategia permitiría extender la gama estructural de los COFs, gracias a la amplia disponibilidad de diaminas comerciales.<sup>50</sup> Es importante mencionar que este nodo nunca ha sido utilizado para formar COFs.

De este modo, los resultados obtenidos en la segunda fase de este proyecto serán presentados y discutidos en dos segmentos diferentes: en primer lugar y previo a la construcción de los COFs, se describirá la síntesis y caracterización de una molécula discreta como sistema modelo a partir de la reacción de condensación entre el compuesto **(3)** y anilina (prueba de concepto). En una segunda instancia, se presentará la obtención y caracterización de dos nuevos COFs, generados a partir de la condensación del compuesto **(3)** con *p*-fenilendiamina y *p*-xililendiamina, respectivamente.

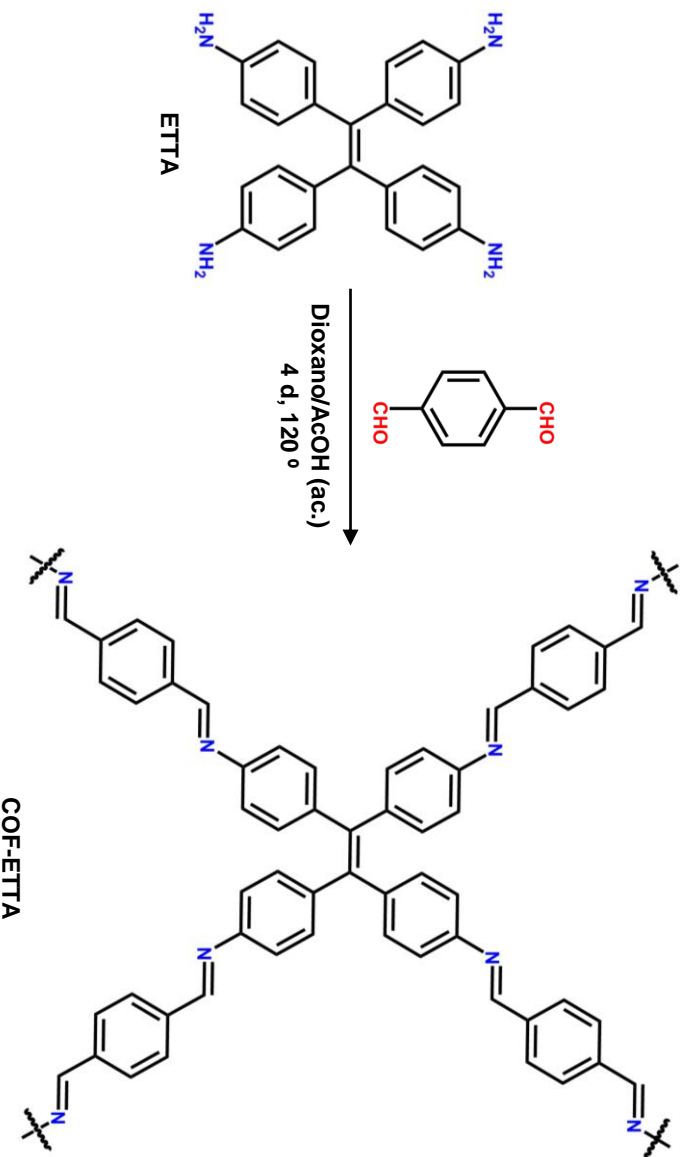
---

<sup>48</sup> Merck KGaA, 2020, *Sigma-Aldrich*, recuperado de: <https://bit.ly/2X7tQ9z>.

<sup>49</sup> Klanderman, B. H. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 2618-2620.

<sup>50</sup> Merck KGaA, 2020, *Sigma-Aldrich*, recuperado de: <https://bit.ly/3dXuw7U>.

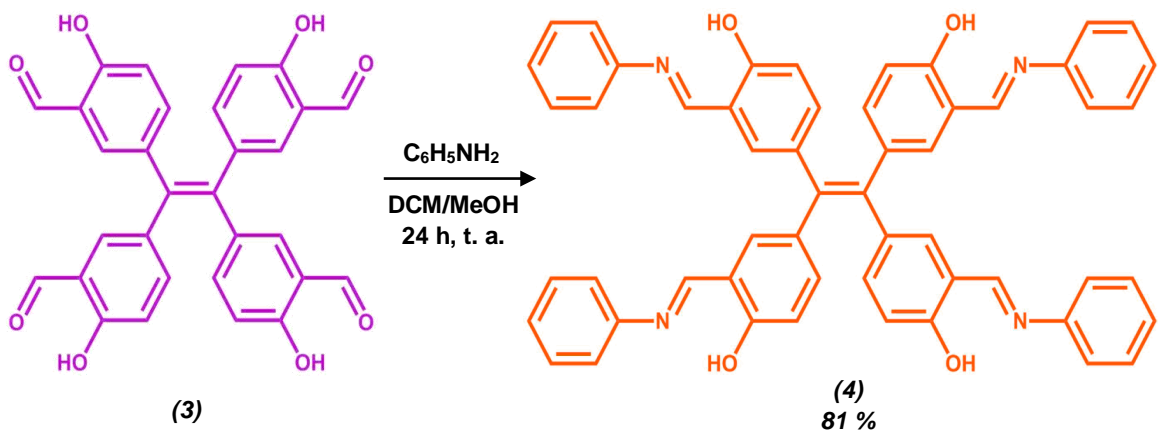
Para lograr ambos propósitos, se elaboró una ruta de síntesis tomando como referencia la investigación desarrollada por el Prof. Zhou y colaboradores en 2014,<sup>38</sup> presentada anteriormente, quienes generaron una bidimensional (COF-ETTA) con dos tipos de poro favorecido por la geometría de los monómeros empleados ( $D_{2h}$  para la tetramina ETTA y  $C_2$  para el dialdehído) (Esquema 7).



**Esquema 7:** Síntesis del COF-ETTA de referencia mediante la formación de una base de Schiff.

#### 4.2.1 Prueba de Concepto

Como primer paso para realizar la formación de nuevas Redes Orgánicas Covalentes (COFs) se implementó un modelo basado en la reacción entre el compuesto **(3)** y anilina, a fin de extrapolar los resultados obtenidos en la síntesis y análisis a las redes bidimensionales, es decir, establecer un punto de referencia para identificar el comportamiento de esta base de Schiff. Para la obtención del sistema modelo se empleó el compuesto **(3)** como reactivo electrófilo y anilina como nucleófilo, generando el compuesto **(4)** (base de Schiff) a través de una reacción de condensación (Esquema 8).

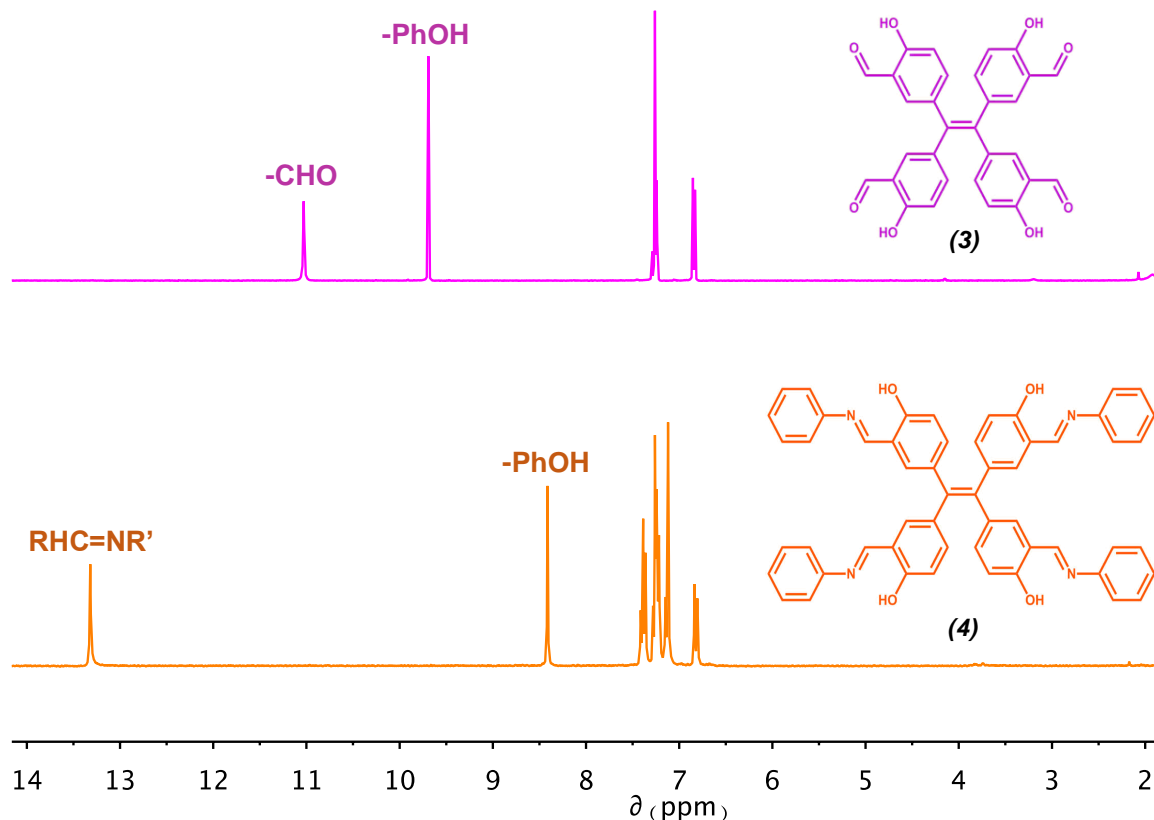


**Esquema 8:** Obtención del compuesto **(4)** mediante una reacción de condensación.

El producto fue sintetizado con un rendimiento del 81 % y fue obtenido por un proceso de evaporación lenta de una mezcla de DCM/Metanol. Se realizaron las caracterizaciones pertinentes mediante RMN de  $^1\text{H}$ , en una y dos dimensiones, RMN de  $^{13}\text{C}$ , espectroscopia de infrarrojo y espectrometría de masas (véase *Anexos*). El compuesto **(4)** tuvo un punto de fusión de 179 – 181 °C y fue soluble en los disolventes orgánicos como: acetona, DCM, dioxano, THF, acetato de etilo,  $\text{CHCl}_3$  y tolueno.

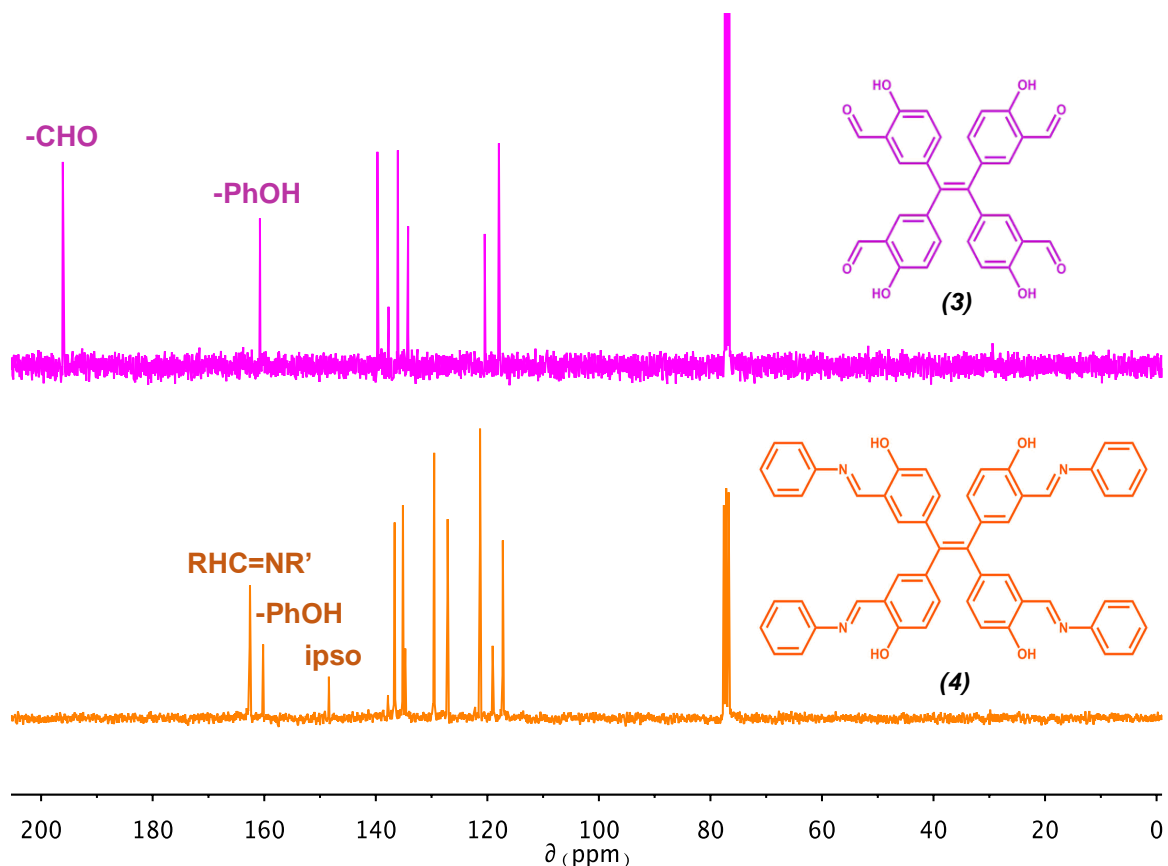
En lo que respecta a la caracterización del compuesto **(4)** por RMN  $^1\text{H}$ , se observó una señal simple en  $\delta = 13.32$  ppm, que corresponde al protón de la base de Schiff ( $\text{RHC}=\text{NR}'$ ). Asimismo, la señal singulete perteneciente al protón del grupo fenol se observó en  $\delta = 8.41$  ppm, la cual presentó un menor desplazamiento químico en comparación con en el compuesto predecesor, debido a la sustitución del átomo de oxígeno del grupo carbonilo por el átomo de nitrógeno, el cual es menos electronegativo. En la región aromática de este espectro se puede observar un grupo de seis señales cercanas que corresponde a los protones de los anillos aromáticos. En el caso del compuesto **(3)** solamente fueron observadas 3 señales aromáticas provenientes de los anillos del TPE. De manera comparativa, en la Figura 20 se exhiben los espectros de RMN  $^1\text{H}$  de los compuestos **(3)** y **(4)**.





**Figura 20:** Comparativa de los espectros de RMN  $^1\text{H}$  para los compuestos (3) y (4).

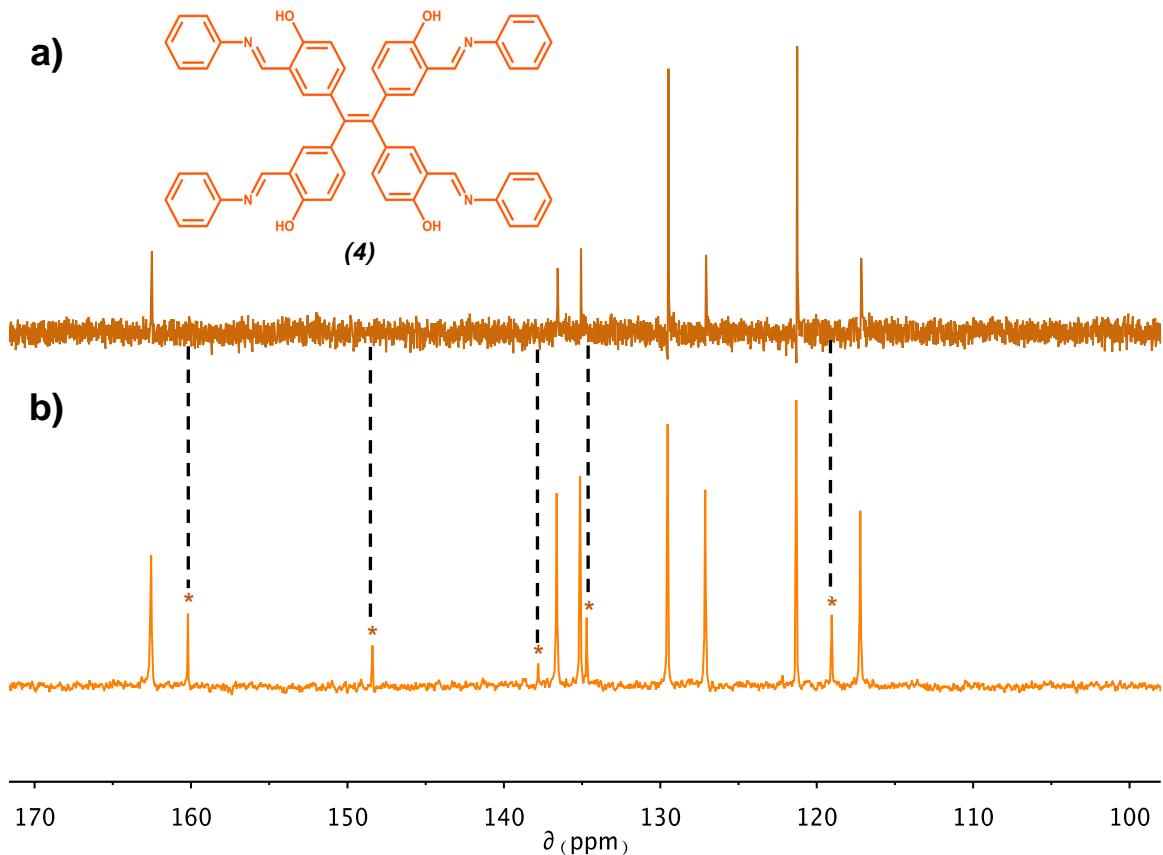
Por otra parte, al analizar el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto (4) la evidencia más clara de su formación es la señal en  $\delta = 162.6$  ppm perteneciente al carbono de la base de Schiff (RHC=NR'). En  $\delta = 160.2$  ppm se identificó la señal del carbono unido al grupo fenol con un desplazamiento químico similar al mostrado en el espectro del compuesto (3). En  $\delta = 148.4$  ppm se observó una nueva señal poco intensa, correspondiente al carbono ipso de la anilina, lo que sirve para monitorear la anexión del fragmento amino a la estructura del monómero (3). De forma complementaria, la ausencia de la señal del grupo aldehído en  $\delta = 196.1$  ppm, presente en el espectro del compuesto (3), sugiere que la reacción se llevó a cabo completamente. En la Figura 21 se muestra la comparación de los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  para los compuestos (3) y (4).



**Figura 21:** Comparativa de los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  para los compuestos (3) y (4).

Analizando las señales en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto (4), se observan cinco señales de muy baja intensidad, las cuales pertenecen a los cinco carbonos cuaternarios. Esta asignación fue ratificada mediante el uso del experimento DEPT-135 (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer), el cual se caracteriza por la supresión de las señales provenientes de los carbonos cuaternarios, dejando únicamente las señales de los grupos -CH y -CH<sub>3</sub> en la fase positiva y al grupo -CH<sub>2</sub> en la fase negativa. Considerando que en el compuesto (4) sólo se tienen carbonos de tipo -CH, únicamente fueron visualizadas señales en la fase positiva. La asignación de estos carbonos cuaternarios se muestra en la Figura 23.

De manera gráfica, en la Figura 22 se muestra una comparativa de los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  y DEPT-135 del compuesto (4), resaltando la ausencia de las señales procedentes de los carbonos cuaternarios.



**Figura 22:** a) Espectro DEPT-135 para **(4)**, b) Espectro de RMN <sup>13</sup>C para **(4)**.

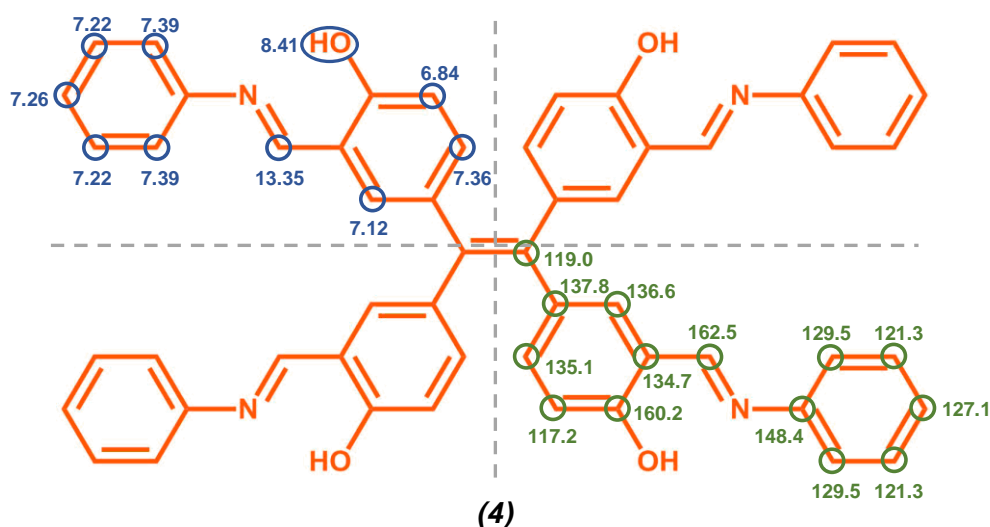
A diferencia del compuesto **(3)**, en el espectro de IR del compuesto **(4)** las bandas correspondientes a la tensión C-H del aldehído entre 2700 y 2900  $\text{cm}^{-1}$  (resonancia de Fermi) y la banda correspondiente a la tensión C=O del carbonilo en 1644  $\text{cm}^{-1}$  ya no fueron visibles, lo que confirma la ausencia del aldehído. Por otra parte, una nueva banda perteneciente a la tensión C=N es observada a 1617  $\text{cm}^{-1}$ , lo que proporciona evidencia de la formación de la base de Schiff.

Con el fin de tener una mejor caracterización del producto y poder realizar una asignación precisa de los átomos de hidrógeno observados en el espectro de RMN <sup>1</sup>H, se realizaron tres diferentes experimentos de RMN en dos dimensiones. El primero corresponde al experimento de RMN en su modalidad COSY-90 (Correlation Spectroscopy) el cual es un método para encontrar correlaciones homonucleares a tres enlaces (acoplamiento entre átomos de hidrógeno de un solo tipo). Para el caso concreto del compuesto **(4)** el acoplamiento observado entre los protones aromáticos fue observado en una estrecha área, dificultando su

asignación; mientras que para el resto de las señales sólo fue observada la autocorrelación, limitando así su análisis (ver *Anexos*; Figura 38).

El segundo experimento realizado para la asignación de los carbonos de la molécula fue el HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence Spectroscopy), el cual permite visualizar la correlación a un enlace entre el átomo de carbono y su protón, lo cual resulta útil para la asignación de los carbonos aromáticos. En el espectro fueron observadas múltiples señales provenientes de los fragmentos aromáticos del TPE y la anilina en el intervalo de  $\delta = 6.6 - 7.6$  ppm y  $\delta = 115 - 145$  ppm en los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , respectivamente. Se pudieron asignar cada una de las señales de los átomos de hidrógeno con su respectivo átomo de carbono. La señal del grupo hidroxilo observada en el espectro de  $^1\text{H}$  en  $\delta = 8.41$  ppm no se acopló a ninguna señal de carbono, ya que este átomo está unido directamente al átomo de oxígeno (véase *Anexos*; Figura 39).

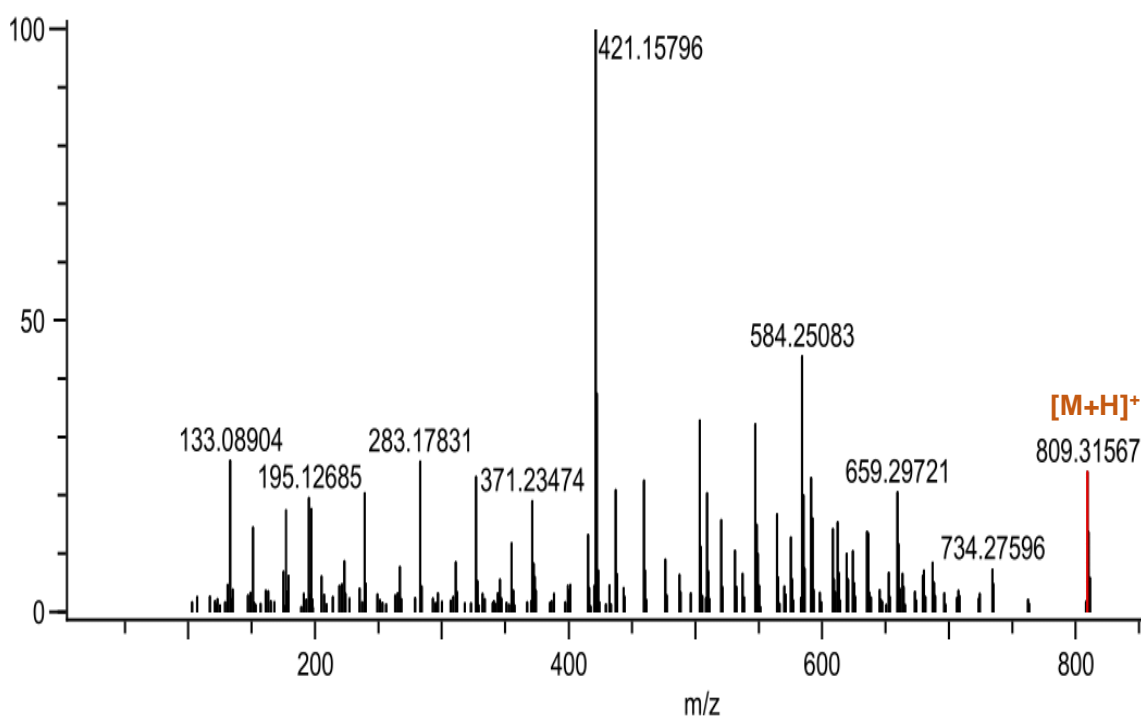
Finalmente, para asignar los carbonos cuaternarios del compuesto **(4)**, un tercer experimento bidimensional fue realizado, el HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation). Este análisis provee información acerca de la correlación entre los átomos de hidrógeno y carbono unidos a dos o tres enlaces. asignar las señales de los carbonos cuaternarios ( $\delta = 119.0, 134.7, 137.8, 148.4$  y  $160.2$  ppm) y de la imina ( $\delta = 162.4$  ppm) (véase *Anexos*; Figura 40).



**Figura 23:** Asignación de los desplazamientos químicos (ppm) observados para los átomos de hidrógeno (azul) y los átomos de carbono (verde) del compuesto **(4)**.

En la Figura 23 se presenta la asignación y el desplazamiento químico para cada uno de los átomos del compuesto **(4)**.

Complementariamente, se realizó la caracterización del compuesto **(4)** por espectrometría de masas de alta resolución mediante la técnica DART. De manera experimental fue observado un ion molecular  $[M+H]^+$  de 809.315767  $m/z$ , mientras que la relación  $m/z$  calculada para el compuesto con formula molecular  $^{12}C_{54}^{1}H_{41}^{14}N_4^{16}O_4$  fue de 809.31278  $m/z$ , siendo la diferencia de masa  $|\Delta m/z|$  de 3.57 ppm, confirmando la formación exitosa del sistema modelo (Figura 24).



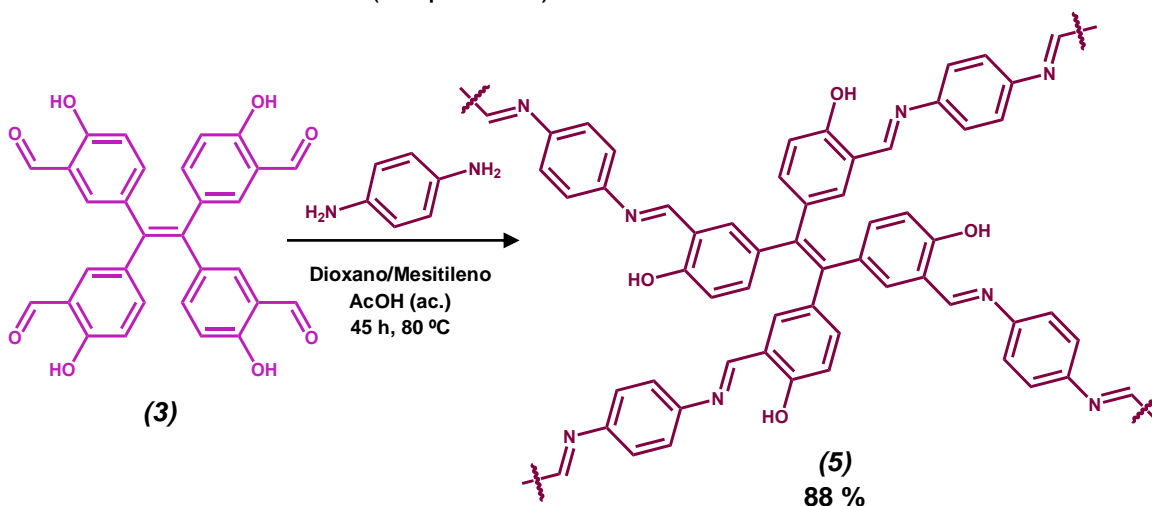
**Figura 24:** Espectro de masas del compuesto **(4)**.

Conjuntamente, toda la evidencia presentada en esta sección sustentó la posibilidad realizar la condensación de los 4 grupos aldehído presentes en el monómero **(3)** para la formación de una base de Schiff, es decir, una condensación total.

#### 4.2.2 Síntesis de Redes Orgánicas Covalentes (COFs)

La síntesis y caracterización exitosa del compuesto **(4)** demostró que es posible formar una salicilidenimina (base de Schiff) a partir de la reacción de condensación entre una amina primaria aromática y el monómero tetrafuncionalizado con 2-hidroxialdehído [compuesto **(3)**]. Por consiguiente, la utilización de una diamina primaria aromática favorecerá la formación de una red porosa bidimensional tipo COF.

El primer grupo expansor empleado fue la *p*-fenilendiamina, la cual fue seleccionada debido a su simetría  $C_2$ , alta disponibilidad comercial y por tener sus grupos amino en la posición *para*, lo que permite la expansión de la red. En consecuencia, el compuesto **(5) COF UNAM-I** fue sintetizado a través de una reacción solvotérmica entre el compuesto **(3)** y *p*-fenilendiamina, en una mezcla de Dioxano/Mesitileno 1:1 a 80 °C durante 45 horas y en presencia de ácido acético como modulador (Esquema 9).



**Esquema 9:** Obtención del **COF UNAM-I (5)** mediante una reacción de condensación.

El nuevo material **COF UNAM-I (5)** fue sintetizado con un rendimiento del 88 % y obtenido por filtración simple. Una vez recuperado el sólido se realizaron múltiples lavados con el fin de eliminar cualquier remanente de materia prima y/o disolventes residuales. El primer lavado se realizó con abundante agua destilada para remover cualquier remanente del ácido acético; en segundo lugar, la muestra fue lavada con dioxano para remover el agua presente; y finalmente, se realizó un

lavado con diclorometano con el fin de remover los posibles remanentes de las unidades de construcción. Se hizo especial énfasis en la eliminación del aldehído restante, ya que al realizar las técnicas de caracterización pertinentes se esperaba que las señales o bandas características de este compuesto desaparecieran en su totalidad.

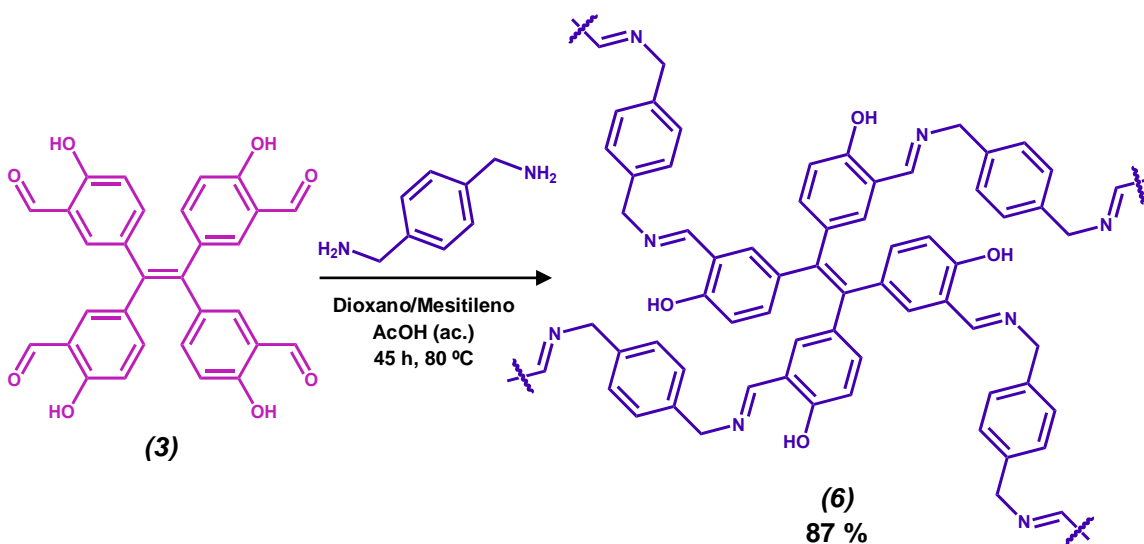
Es importante resaltar que una de las características principales de las Redes Orgánicas Covalentes es su mínima solubilidad en disolventes orgánicos. De manera que, el proceso de lavado descrito anteriormente no altera de manera significativa la composición del producto obtenido. La nula solubilidad observada en el material generado representa un primer indicio sobre la formación del COF, ya que tanto la materia prima [compuesto **(3)**] como la *p*-fenilendiamina son muy solubles en disolventes orgánicos como el diclorometano. Sin embargo, esta baja solubilidad también representa una desventaja debido a la limitación de técnicas de caracterización disponibles en el estado sólido; es decir, no pudo llevarse a cabo la caracterización espectroscópica en disolución, como se realizó para sus precursores.

Tomando como ventaja la diferencia de grupos funcionales presentes en la estructura del **COF UNAM-I (5)** y en la del compuesto **(3)**, la espectroscopia de Infrarrojo (IR-ATR) representa una técnica de caracterización en el estado sólido adecuada para este propósito. El espectro de IR del compuesto **(5)** fue muy similar al observado para la molécula discreta **(4)**, sobre todo por la ausencia de las bandas referentes a la tensión del enlace C-H en el aldehído ubicadas entre 2700 y 2900  $\text{cm}^{-1}$  (resonancia de Fermi), y de la banda asignada a la tensión del enlace C=O del grupo carbonilo en 1644  $\text{cm}^{-1}$ . Asimismo, se observó una banda intensa en 1613  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la tensión C=N del grupo imino, lo que proporcionó evidencia de la formación de la base de Schiff.

La segunda técnica de caracterización, y la de mayor relevancia para los COFs, fue la Resonancia Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  en el Estado Sólido en la variante  $^{13}\text{C}$  – CPMAS (*Cross-Polarization Magic-Angle Spinning*). Este análisis permitió elucidar parte de la conectividad y el entorno químico de los átomos de

carbono presentes en la estructura de los COFs. Por consiguiente, en el espectro del **COF UNAM-I (5)** se observaron cuatro señales anchas en conjunto con algunas señales adicionales. La primera señal ancha se observó en  $\delta = 161.7$  ppm (carbono unido al grupo -OH) con una señal adicional en  $\delta = 164.3$  ppm (carbono de la imina RHC=NR'), mientras que la señal perteneciente al alqueno del TPE se observó en  $\delta = 118.2$  ppm. El resto de las señales anchas observadas a  $\delta = 148.4$ , 136.9 y 120.0 ppm agruparon a los carbonos restantes de los anillos aromáticos. De manera significativa, la ausencia de una señal alrededor de  $\delta = 200$  ppm sugiere la ausencia de grupos aldehído.

Como fue mencionado anteriormente en este capítulo, la inversión de los grupos funcionales en las unidades de construcción posibilita el uso de las diferentes diaminas disponibles comercialmente como grupo expansor. De esta manera, la *p*-xililendiamina fue seleccionada como nuevo grupo expansor, con el fin de variar la estructura del COF en comparación con el sistema obtenido con la *p*-fenilendiamina. La razón por la cual se eligió esta diamina fue debido a que presenta una mayor flexibilidad en comparación al expansor predecesor; rompe la conjugación total del sistema anterior al introducir un grupo alquilo, posibilitando un cambio en sus propiedades fisicoquímicas; y debido a que se introduce un metileno bencílico, completamente ajeno al monómero **(3)**, lo que contrasta con las señales aromáticas de éste, haciendo a este grupo fácilmente monitoreable.



**Esquema 10:** Obtención del **COF UNAM-II (6)** mediante una reacción de condensación.



En consecuencia, el compuesto **(6) COF UNAM-II** fue sintetizado a través de una reacción de condensación entre el compuesto **(3)** (reactivo electrófilo) y *p*-xililendiamina como nucleófilo bajo las mismas condiciones de reacción solvotérmica utilizadas para el COF anterior (Esquema 10). Este nuevo material fue obtenido con un rendimiento del 87 % y la purificación del sólido formado fue llevada a cabo nuevamente a través de múltiples lavados con agua destilada, dioxano y DCM.

El espectro de IR del **COF UNAM-II (6)** fue muy semejante al obtenido para el **COF UNAM-I (5)**, observándose la banda perteneciente a la tensión del enlace C=N en 1631 cm<sup>-1</sup>. Mientras que las bandas generadas por los enlaces C=O del grupo carbonilo y C-H del aldehído no fueron observadas en este espectro, descartando la presencia de grupos aldehídos sin reaccionar en la red del compuesto **COF UNAM-II (6)**.

En el espectro de <sup>13</sup>C – CPMAS obtenido por RMN de sólidos se observaron seis señales bien definidas para el compuesto **COF UNAM-II (6)**. La primera señal se encontró en  $\delta = 168.2$  ppm (carbono de la base de Schiff; RHC=NR'), seguida de una señal en  $\delta = 162.8$  ppm (carbono unido al grupo fenol). Las señales anchas en  $\delta = 137.9$  y  $130.9$  fueron asignadas a los carbonos aromáticos, mientras que la señal en  $\delta = 120.8$  ppm fue asignada al alqueno del TPE. Una vez más, es notoria la ausencia de la señal del carbono del aldehído cercana a  $\delta = 200$  ppm. Asimismo, el fragmento *p*-xililendiamino pudo detectarse por la presencia del carbono bencílico alifático –CH<sub>2</sub>–. Esta característica permitió dar seguimiento con mayor claridad la formación del COF a través del monitoreo de la señal del grupo metileno en  $\delta = 65.0$  ppm.

De manera gráfica, en la Figura 25 se presentan los espectros de <sup>13</sup>C – CPMAS de los compuestos **(3)**, **(5)** y **(6)**. Asimismo, en la Figura 26 se muestra la comparativa de los espectros de IR entre el compuesto **(3)**, **COF UNAM-I** y **COF UNAM-II**, resaltando la ausencia de la resonancia de Fermi en los espectros de los compuestos **(5)** y **(6)**.

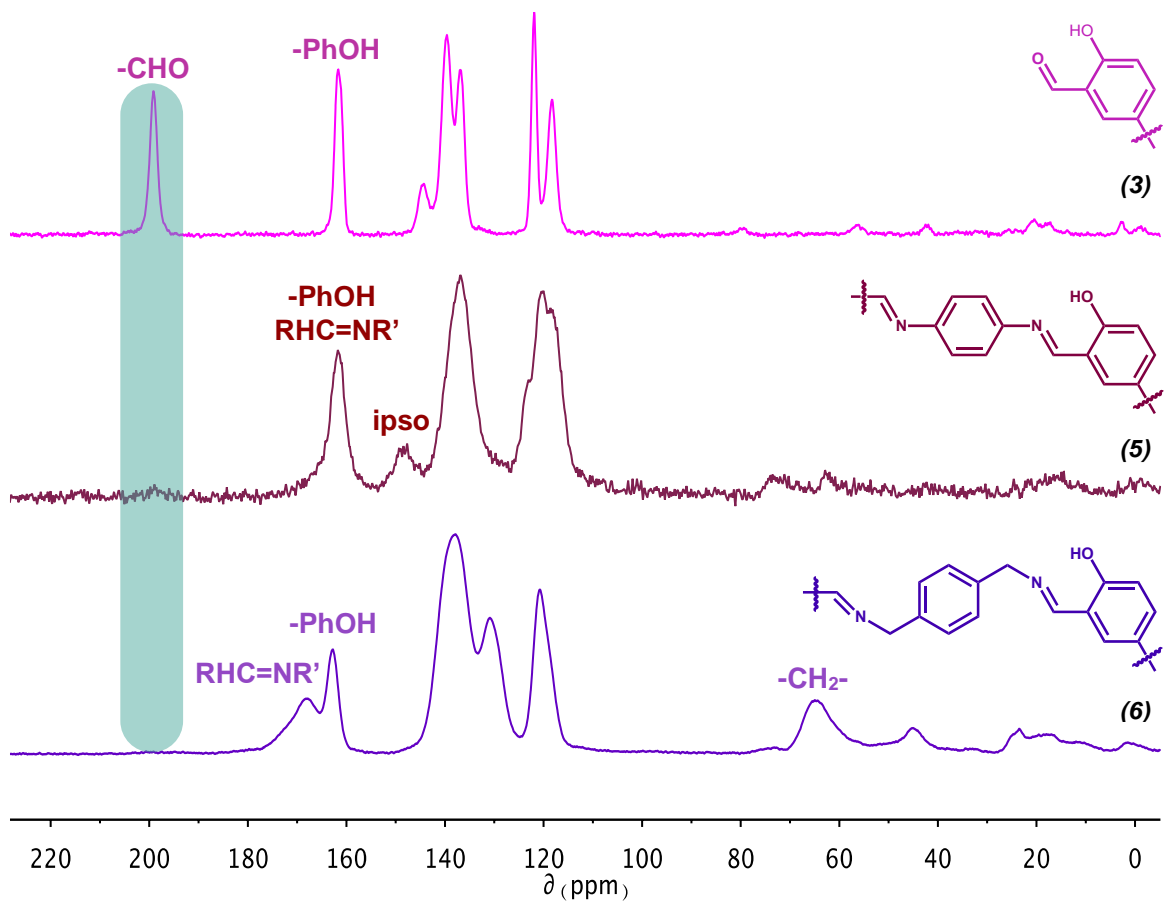


Figura 25: Espectro de SS-RMN de  $^{13}\text{C}$  – CPMAS para los compuestos (3), (5) y (6).

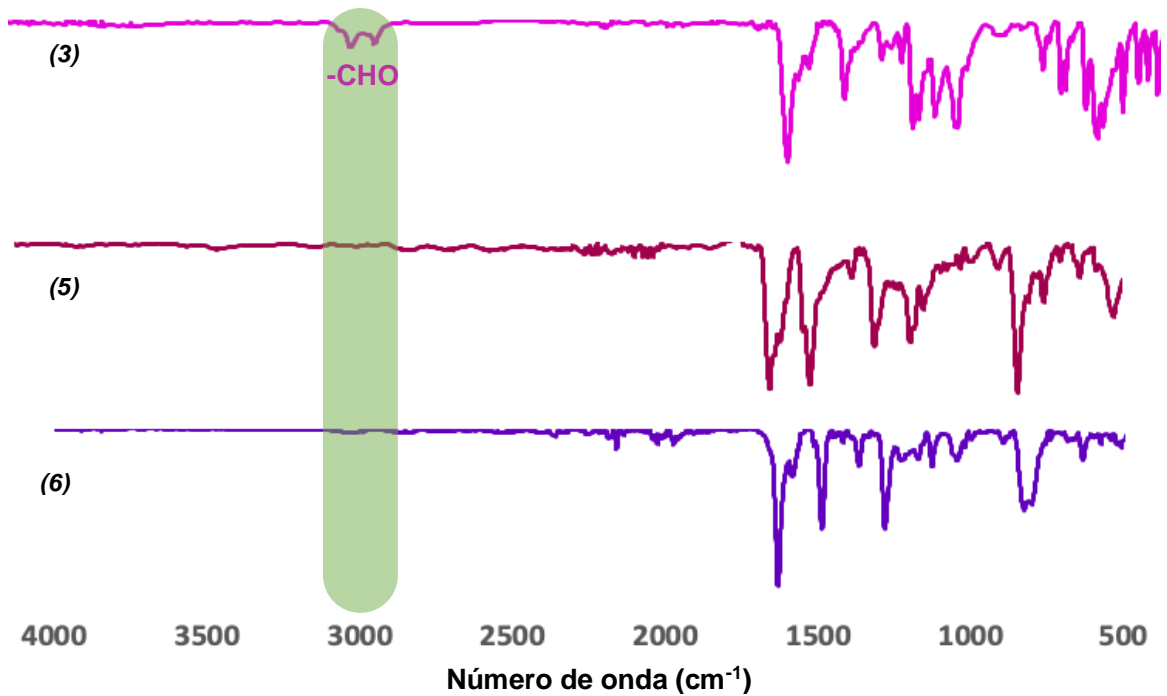
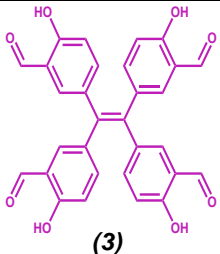
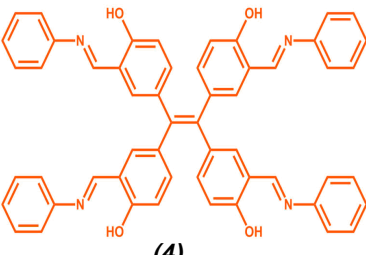
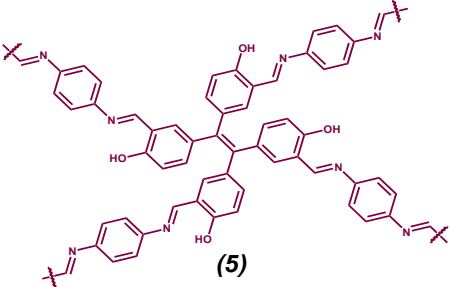
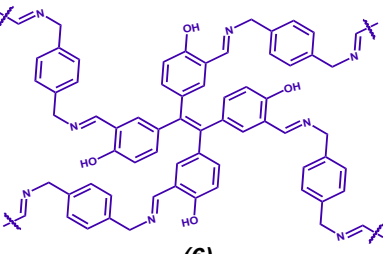


Figura 26: Comparativa de los espectros de IR para los compuestos (3), (5) y (6).

Tomando en cuenta que los COFs se distinguen por su alta estabilidad térmica, se analizó esta propiedad para los compuestos **COF UNAM-I (5)** y **COF UNAM-II (6)** mediante la determinación de su punto de fusión. En ambos casos, se observó una estabilidad térmica mayor a 300 °C, a diferencia del compuesto **(4)** que presentó un punto de fusión de 179-181 °C, adicionando una evidencia más a la formación de los productos deseados. En la Tabla 3 se resume la solubilidad y el punto de fusión de los compuestos **(3)**, **(4)**, **(5)** y **(6)**.

**Tabla 3:** Puntos de fusión y solubilidad de los compuestos **(3)**, **(4)**, **(5)** y **(6)**.

Compuesto	p. f. (°C)	Solubilidad		
		DCM	Dioxano	Tolueno
 <p><b>(3)</b></p>	289-290	Soluble	S/D	S/D
 <p><b>(4)</b></p>	179-181	Soluble	Soluble	Soluble
 <p><b>(5)</b></p>	> 300	Insoluble	Insoluble	Insoluble
 <p><b>(6)</b></p>	> 300	Insoluble	Insoluble	Insoluble

Por otro lado, con la finalidad de determinar la posible cristalinidad de ambos COFs se realizó el análisis de difracción de rayos X de polvos (PXRD). Esta técnica semejante a la difracción de rayos X de monocristal, posee la particularidad de poder analizar polvos microcristalinos o amorfos. El patrón de polvos obtenido actúa como una “huella digital” para cada compuesto, en donde la intensidad de las señales observadas está asociada a una mayor cristalinidad, mientras que los sólidos predominantemente amorfos generan pocos o nulos picos de difracción. No obstante, hasta el momento sólo se han recolectado espectros de PXRD con ángulo incidente  $2\theta = 5^\circ$  característicos de sólidos amorfos para ambos COFs, como se ilustra en la Figura 27 para el **COF UNAM-I (5)**. Debido a lo anterior, se siguen explorando nuevas condiciones para mejorar la cristalinidad de ambos sólidos.

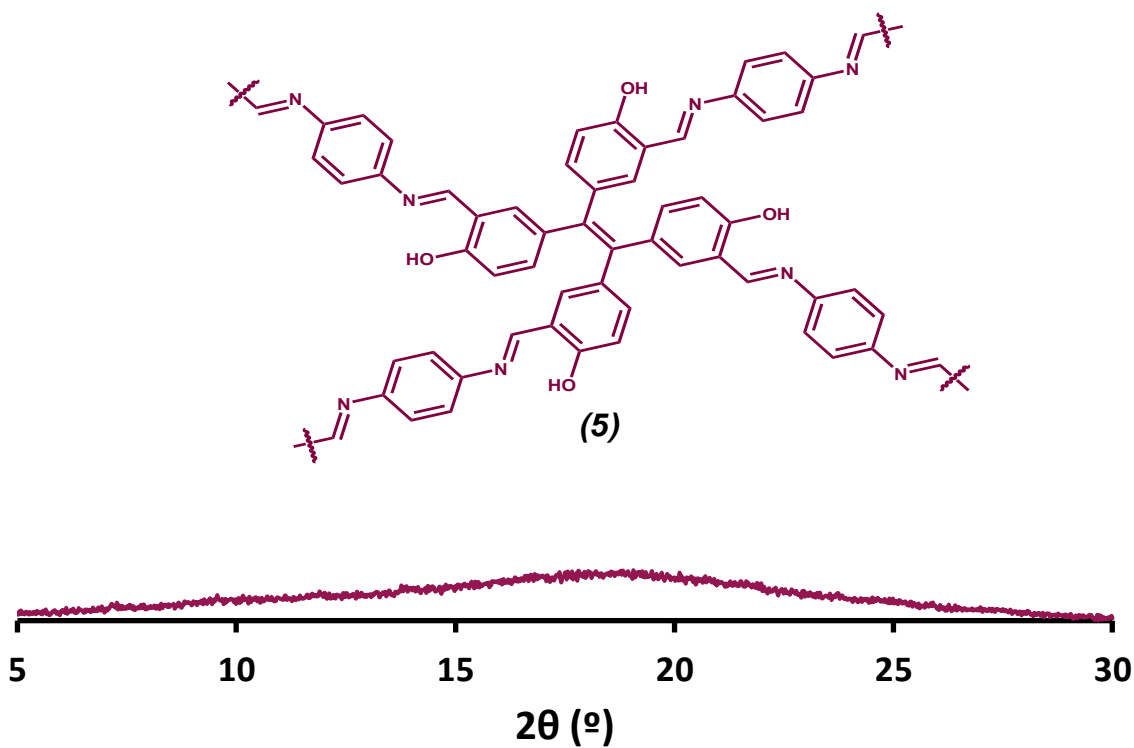


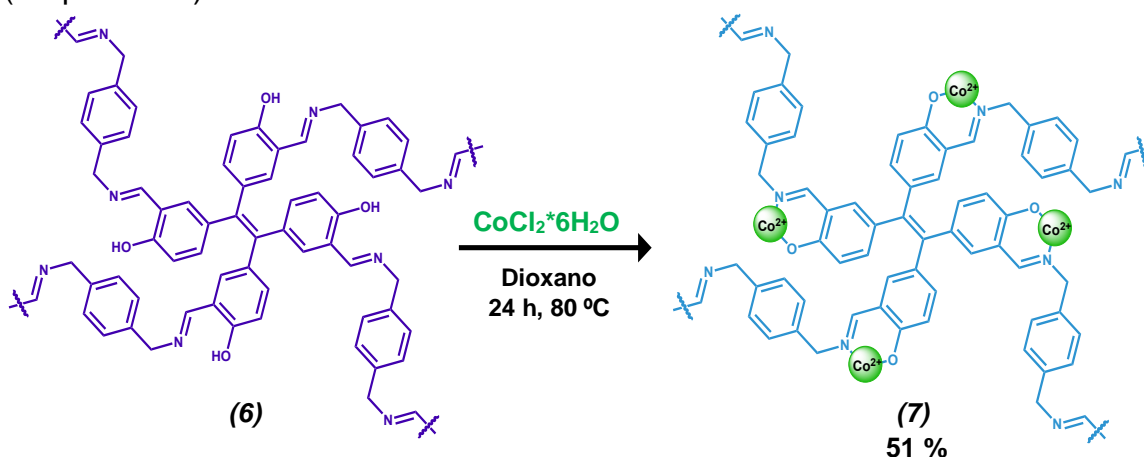
Figura 27: Difractograma de rayos X de polvos (PXRD) del **COF UNAM-I (5)**.

### 4.3 Fase III. Formación de Complejos de Coordinación

Existe un gran interés en la posibilidad de formar sistemas tipo MCOF a partir de COFs con bases de Schiff, como en el caso de las salicilideniminas, al aprovechar sus capacidades coordinantes.

Con el objetivo de generar nuevos MCOFs, en el presente trabajo se evaluó la capacidad de coordinar iones metálicos para los dos COFs previamente sintetizados, particularmente hacia cobalto(II). El interés en este centro metálico se debe a la facilidad de las salicilideniminas para formar complejos metálicos con el cobalto(II).<sup>51</sup> Aunado a esto, los complejos de cobalto(II) son conocidos por su utilización como catalizadores en reacciones de oxigenación, catálisis oxidativa y sirven como acarreadores de gases como el O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub>. Puesto que este segmento es un enfoque extra del trabajo inicial y ya que se contaba con mayor cantidad de muestra del **COF UNAM-II (6)**, se optó por emplear sólo este compuesto para obtener su respectivo MCOF siguiendo la metodología de metalación post-sintética.

En virtud de todo lo anterior, el compuesto **(7) Co-COF UNAM-II** se sintetizó mediante una reacción de complejación entre el compuesto **(6)** y CoCl<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O, bajo condiciones solvotérmicas a 80 °C durante 24 horas en presencia de dioxano (Esquema 11).



**Esquema 11:** Obtención del **Co-COF UNAM-II (7)** mediante metalación post-sintética.

<sup>51</sup> Hobday, M. D.; Smith, T. D. *Coord. Chem. Rev.* **1972**, *9*, 311-337.

El nuevo material **Co-COF UNAM-II (7)** fue sintetizado con un rendimiento del 51 % y obtenido por filtración simple. Una vez recuperado el sólido se realizaron múltiples lavados como en el caso de los COFs. El primer lavado se realizó con abundante agua destilada para remover cualquier remanente del cloruro de cobalto(II); en segundo lugar, la muestra fue lavada con acetona con el fin de remover el agua presente; y finalmente, se realizó un lavado con diclorometano para lograr un secado rápido. Se hizo especial énfasis en la eliminación del cloruro de cobalto(II), debido a que en las técnicas de caracterización pertinentes se espera que las evidencias de la presencia de cobalto provengan del centro metálico coordinado y no de su sal.

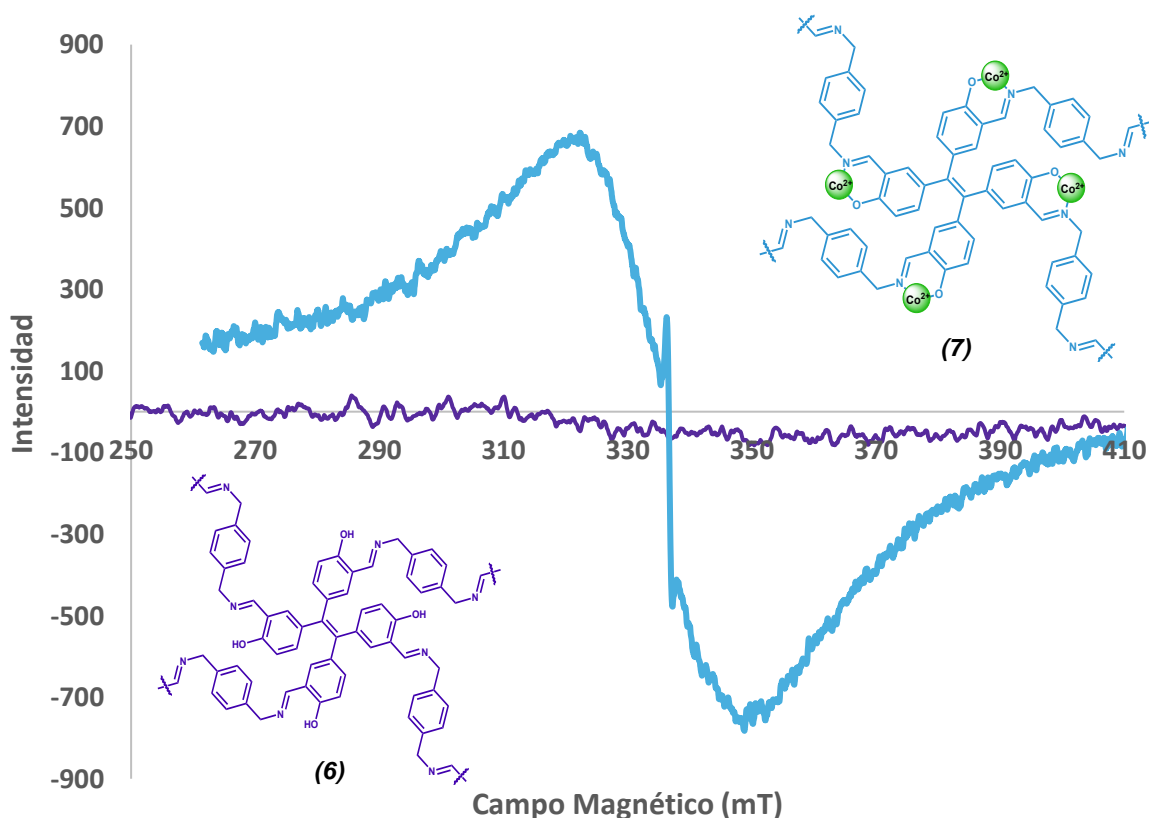
La formación del MCOF fue posible gracias a las propiedades quelantes del grupo salicilidenimino dentro de la red original, el cual funge como ligante bidentado, en donde el átomo de nitrógeno es un ligando donador que realiza un enlace de retrodonación  $\pi$  con el metal y el grupo hidroxilo forma un hidroxocomplejo.

Debido a que el ion Co(II) presenta un carácter paramagnético, no fue posible analizar el **Co-COF UNAM-II (7)** mediante SS-RMN; aunado a esto, dicha técnica aportaría información limitada sobre la coordinación del centro metálico en la red, ya que el entorno químico de los átomos de carbono permanecería muy similar al visualizado en el COF original.

Considerando la teoría del campo cristalino para el enlace de coordinación, los iones  $\text{Co}^{2+}$  tienen una configuración de orbitales  $d^7$  ( $\text{Co}^{2+}$ :  $[\text{Ar}]3d^74s^0$ ), lo que significa que independientemente de si su fuerza de campo ( $\Delta_0$ ) es débil o fuerte, esta especie siempre presenta electrones desapareados. Por tal motivo, la técnica de caracterización pertinente para determinar la presencia del metal en la red fue la resonancia paramagnética electrónica (EPR, por sus siglas en inglés).

Para que el análisis por EPR sea útil, el analito debe presentar un momento neto de espín electrónico, es decir, al menos un electrón desapareado; lo anterior se cumple para el **Co-COF UNAM-II (7)**. En el caso particular de este compuesto,

el espectro de EPR sólo brindó información cualitativa sobre la presencia de iones  $\text{Co}^{2+}$  coordinados en la estructura de la red. En la Figura 28 se muestra una comparativa de los espectros de EPR para los compuesto **(6)** (morado) y **(7)** (azul), en donde se observan dos señales significativas de absorción para este último; la primera corresponde a una señal fina en 335 mT con una constante giromagnética  $g = 2.008534$ , característica de la formación de radicales orgánicos, y una segunda señal amplia entre 260 mT y 400 mT con  $g = 2.003796$ , propia de sólidos con centros metálicos en múltiples ambientes químicos. En lo que respecta al **COF UNAM-II (6)**, no se observó ninguna señal de absorción conforme a lo esperado.



**Figura 28:** Espectros de EPR para el **COF UNAM-II (6)** y **Co-COF UNAM-II (7)**.

La constante giromagnética ( $g$ ) es un valor que sirve para identificar la especie paramagnética en la muestra, ya que representa una constante de proporcionalidad cuyo valor es la propiedad del electrón en un determinado ambiente. Los valores reportados para compuestos de coordinación de  $\text{Co(II)}$  con

ligandos de nitrógeno oscila entre  $g = 2.00$  y  $2.40$ .<sup>52</sup> Lo anterior sustenta que la segunda señal de absorción observada en el espectro del compuesto **(7)** corresponde a un complejo de nitrógeno con Co(II). Asimismo, se descartó que las señales observadas en este espectro de EPR provinieran de la materia prima ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) remanente o contenida en el poro, debido a que esta sal es altamente soluble en agua y acetona, los cuales fueron disolventes empleados en cantidades abundantes durante el lavado del sólido obtenido.

En cuanto al espectro de IR del **Co-COF UNAM-II (7)** se observa la banda correspondiente a la tensión del enlace C=N en  $1630 \text{ cm}^{-1}$ , al igual que en el espectro del **COF UNAM-II (6)**. El resto de las señales fueron muy similares a las observadas en el espectro del compuesto **(6)**, sin embargo, es importante denotar la presencia de dos señales nuevas en  $626 \text{ cm}^{-1}$  y  $453 \text{ cm}^{-1}$ , las cuales pertenecen a las vibraciones de los enlaces Co-O y Co-N, respectivamente. Complementariamente, se realizó la determinación del punto de fusión para el sólido formado, en donde se observó una estabilidad térmica mayor a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , corroborando lo esperado para un MCOF.

Los análisis anteriormente presentados sirven como una primera aproximación hacia el entendimiento de los MCOFs novedosos, brindando un aspecto extra y un progreso adicional a la síntesis de las Redes Orgánicas Covalentes sintetizadas en este trabajo.

---

<sup>52</sup> Benelli, C.; Gatteschi, D. *Inorg. Chem.* **1982**, *5*, 1788-1790.



# 5 Conclusiones

Los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación brindan un punto de partida clave y significativo en la formación de nuevos materiales porosos, al ser el primer trabajo en abordar esta clase de compuestos en nuestra universidad (tanto COFs, como MCOFs). Los datos generados han permitido concluir los siguientes resultados acordes a lo propuesto en la hipótesis y en los objetivos.

- Un nodo derivado del tetrafeniletileno funcionalizado con 2-hidroxialdehído (**3**) fue sintetizado para su uso como monómero adecuado para la síntesis de diferentes Redes Orgánicas Covalentes (COFs).
- Dos nuevas Redes Orgánicas Covalentes bidimensionales (**COF UNAM-I** y **COF UNAM-II**) fueron sintetizadas a través de una reacción de condensación entre el monómero (**3**) con *p*-fenilendiamina y *p*-xililendiamina, respectivamente. Su alta estabilidad química y térmica resultó conforme a lo esperado para un sistema tipo COF, mas no su cristalinidad, al ser ambos sólidos predominantemente amorfos.
- La incorporación de grupos salicilidenimino en la estructura de los COFs generados favoreció la capacidad de formar un nuevo material tipo MCOF (**Co-COF UNAM-II**), gracias a su propiedad quelante hacia iones metálicos.

## 5.1 Panorama y perspectivas

Considerando los resultados descritos en el presente trabajo de investigación, se estableció el camino para futuros proyectos enfocados en la expansión y aplicación de esta clase de compuestos, tales como:

- Estudiar la morfología y topografía de los compuestos **(5)**, **(6)**, y **(7)** mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Asimismo, determinar la presencia de cobalto empleando la espectrometría por dispersión de energía de rayos X característicos (EDX, por sus siglas en inglés).
- Explorar las condiciones para mejorar la cristalinidad de los COFs obtenidos al variar el tiempo y la temperatura utilizada en las respectivas reacciones solvotérmicas.
- Determinar la capacidad de los COFs **(5)** y **(6)** y MCOF **(7)** para la adsorción de gases, en particular hacia oxígeno molecular. Se tendrá mayor énfasis en el MCOF, ya que se presupone una mejora significativa en esta propiedad fisicoquímica debido a la presencia del centro metálico.
- Generar nuevos MCOFs empleando nuevos metales, como Rh o Cu, aprovechando la capacidad coordinante de las salicilideniminas en los COFs obtenidos, con el fin de variar las propiedades fisicoquímicas de estos materiales.

# **6 Sección Experimental**

## 6.1 Reactivos, purificación y aislamiento de muestra

Los reactivos empleados fueron obtenidos comercialmente (Sigma-Aldrich™ y J.T.Baker®) y se utilizaron sin ninguna purificación adicional; a excepción del THF, el cual fue previamente secado empleando benzofenona como indicador y Na<sup>0</sup> metálico como agente desecante; y del hexano, filtrado mediante una columna con sílica gel (malla 70-230).

Para los productos que requirieron purificación por cromatografía en columna se utilizó sílica gel (230 – 400) tamaño de poro de 60 Å como fase estacionaria.

El avance y seguimiento de las reacciones fue realizado mediante cromatografía en capa fina, para la cual fueron empleadas placas de aluminio de 2x4 cm, 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). Como técnica de revelado se utilizó la exposición a luz UV.

## 6.2 Equipos de Caracterización

### 6.2.1 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear en Disolución

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C fueron obtenidos a temperatura ambiente mediante los equipos Jeol Eclipse 300 MHz y Bruker Fourier 300 MHz. Se empleó CDCl<sub>3</sub> o DMSO-*d*<sub>6</sub> como disolventes deuterados, según se indica en cada espectro obtenido. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) son expresados en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (*J*) en Hertz (Hz).

### 6.2.2 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de <sup>13</sup>C en Estado Sólido

Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>13</sup>C CPMAS en el estado sólido fueron adquiridos en un espectrómetro Bruker, Ascend 500 MHz. La muestra se colocó en un rotor de zirconia con una tapa Vespel. La adquisición de los datos

se realizó empleando la técnica CP-MAS, usando un tiempo de contacto de 4 ms, tiempo de reciclaje de 10 s y giro de la muestra de 15 kHz.

### 6.2.3 Espectrometría de Masas de Alta Resolución

Los espectros de masas de alta resolución fueron obtenidos por dos técnicas: Análisis Directo en Tiempo Real (DART, por sus siglas en inglés) en un espectrómetro Jeol The AccuTOF JMS-T100LC, empleando polietilenglicol 600 (PEG-600) como estándar interno; y Bombardeo Rápido de Átomos (FAB, por sus siglas en inglés) en un espectrómetro The MStation JMS-700.

### 6.2.4 Espectroscopía de Infrarrojo

Los espectros de infrarrojo fueron adquiridos mediante un espectrómetro FT-IR (ATR) Bruker Tensor-27, provisto con un dispositivo de reflexión total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés) de punta de diamante, a temperatura ambiente y empleando una región de infrarrojo entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### 6.2.5 Difracción de Rayos X de Monocristal

Los patrones de difracción de monocristal fueron obtenidos mediante un difractómetro Bruker Smart Apex, equipado con radiación de Mo ( $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ).

### 6.2.6 Difracción de Rayos X de Polvos

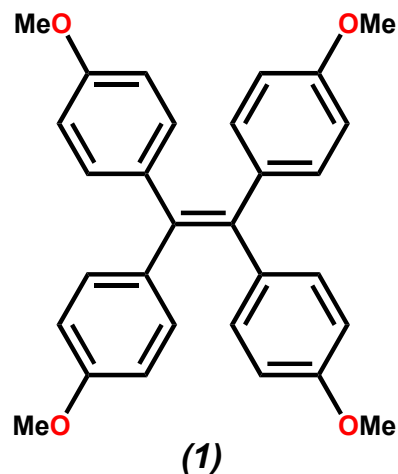
Los patrones de difracción de polvos fueron obtenidos mediante un difractómetro Bruker 2D PHASER con radiación  $\text{CuK}\alpha$  de 1.5418  $\text{Å}$  con filtro de Níquel.

## 6.3 Síntesis de los compuestos

### 6.3.1 Síntesis de los precursores orgánicos

#### 1,1,2,2-tetrakis(4-metoxifenil)eteno (1)

En un matraz de fondo redondo de 100 mL (**1A**) fueron adicionados 1.500 g de 4,4'-dimetoxibenzofenona (6.2 mmol, 1 eq.) y un agitador magnético; el sistema fue sellado y degasificado durante 10 minutos con nitrógeno gaseoso. Posteriormente, fueron adicionados 25 mL de THF seco ( $\geq 99.9\%$ ) y se dejó en agitación constante durante 30 minutos a temperatura ambiente. Simultáneamente, dentro de un matraz

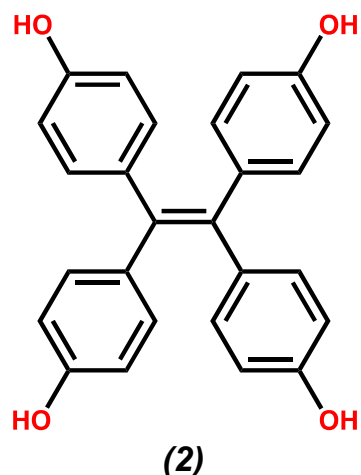


redondo con dos bocas de 100 mL (**2A**) equipado con un refrigerante, fueron adicionados 0.810 g de zinc metálico en polvo (12.3 mmol, 2 eq.) y 9.3 mL de  $\text{TiCl}_4$  1.0 M en DCM (9.3 mmol, 1.5 eq.) bajo atmosfera de nitrógeno. El sistema fue colocado sobre un baño de hielo con sal ( $-10\text{ }^\circ\text{C}$ , aproximadamente) y la mezcla de reacción se dejó en agitación durante 2 horas. Una vez transcurrido el tiempo, el baño de hielo fue retirado y sustituido por un baño de aceite. Subsecuentemente, la disolución de 4,4'-dimetoxibenzofenona fue transferida del matraz **1A** al **2A** y se sometió a agitación constante a reflujo ( $80\text{ }^\circ\text{C}$ ) durante 4 horas. Al finalizar el tiempo de reacción, se agregó una disolución saturada de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y DCM (50 ml), la mezcla resultante fue filtrada con algodón para remover el exceso de subproductos ( $\text{TiO}_2$ ). La fase orgánica fue extraída con un embudo de separación y secada con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro. Finalmente, el disolvente le fue evaporado; la fase aceitosa remanente fue tratada con etanol y temperatura baja para la cristalización del producto. Una vez formado los cristales, fueron filtrados al vacío y lavados con etanol frío. El producto puro se obtuvo como un sólido blanco cristalino (1.011 g, 72 %, p.f.  $177 - 180\text{ }^\circ\text{C}$ ).

- **RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.74 (s, 12H), 6.65 (d, 8H, *J* = 8.9 Hz), 6.92 (d, 8H, *J* = 8.9 Hz) ppm.
- **RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 55.2, 113.1, 132.7, 137.0, 138.5, 157.9 ppm.
- **IR** (FT-ATR, cm<sup>-1</sup>): 2950 (C-H aromático), 2831 (C-H alqueno), 1604 (C=C), 1239 (C-O), 830 (anillo aromático parasustituido).

#### 4,4',4'',4'''-(eteno-1,1,2,2-tetrail)tetrafenol (**2**)

Dentro de un matraz redondo con dos bocas de 50 mL fueron agregados 0.500 g de 1,1,2,2-tetrakis(4-metoxifenil)eteno (**1**) (1.1 mmol, 1 eq.) y un agitador magnético; el sistema fue colocado en un baño de hielo seco/acetona (-78 °C) sobre una parrilla de agitación magnética y sellado para su subsecuente desgasificación por 10 minutos con nitrógeno. Posteriormente, fueron adicionados 12 mL de DCM y se sometió a agitación continua; una vez solubilizado



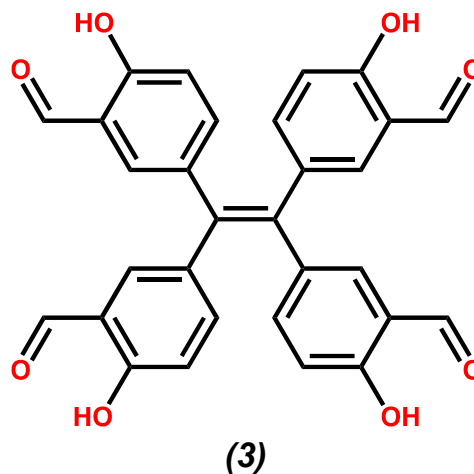
todo el compuesto (**1**) fueron añadidos 1.6 mL de BBr<sub>3</sub> (≥99.9 %) (15 eq.) y se continuó con la agitación por 4 horas. Al término del tiempo de reacción se adicionó Etanol y después agua destilada. El matraz fue colocado dentro de un congelador para fomentar la precipitación. Una vez precipitado, el sólido fue filtrado al vacío y lavado con agua destilada. El producto puro se obtuvo como un sólido cristalino color violeta (0.403 g, 92 %, p.f. 285 °C).

- **RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 6.48 (d, *J* = 8.6 Hz, 8H), 6.69 (d, *J* = 8.6 Hz, 8H), 9.23 (s, 4H) ppm.
- **RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 114.6, 132.0, 135.2, 137.8, 155.4 ppm.
- **IR** (FT-ATR, cm<sup>-1</sup>): 3384 (O-H), 3212 (C-H aromático), 1607 (C=C), 1252 (C-O), 828 (anillo aromático parasustituido).



### 5,5',5'',5'''-(eteno-1,1,2,2-tetrail)tetrakis(2-hidroxibenzaldehído) (3)

En un matraz redondo de dos bocas de 100 mL fueron añadidos 0.500 g de 4,4',4'',4'''-(eteno-1,1,2,2-tetrail)tetrafenol (2) (1.2 mmol, 1 eq.), 0.707 g de hexametilentetramina (5 mmol, 4 eq.) y un agitador magnético. El matraz fue equipado con un refrigerante, colocado en un baño de aceite sobre una parrilla de agitación magnética y sellado para su subsecuente desgasificación por 10



minutos con nitrógeno. Subsecuente, fueron agregados 7 mL del ácido trifluoroacético (TFA) y el baño de aceite fue sometido a calentamiento con agitación constante hasta llegar a 80 °C y la reacción fue dejada a reflujo durante 4 horas con agitación y temperatura constante. Transcurrido el tiempo se retiró el matraz del baño de aceite y fueron agregados 50 mL de agua previamente enfriada dejando la mezcla en agitación durante 2 horas adicionales. Al finalizar este tiempo se transfirió la mezcla de reacción a un embudo de separación para realizar extracciones con DCM. La fase orgánica fue recuperada, secada con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y se evaporó parcialmente el disolvente para después fijar el compuesto en gel de sílice con tamaño de poro de 60 Å (malla 230-400).

El producto fue purificado mediante cromatografía en columna empleando como fase móvil una mezcla hexano/acetato de etilo (2:1). El compuesto puro se obtuvo como un sólido cristalino amarillo (0.200 g, 31 %, p.f. 289 – 290 °C).

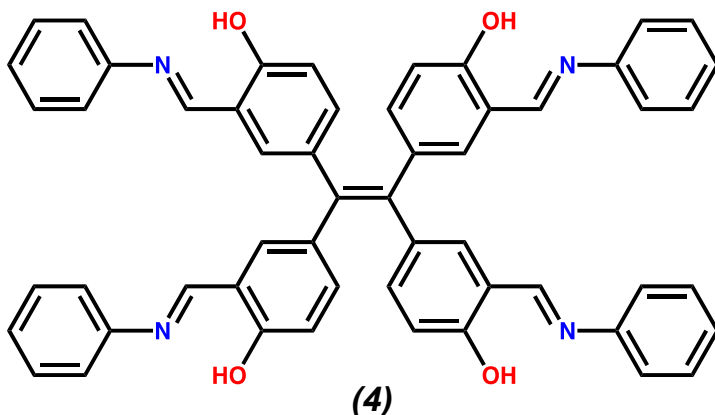
- **RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.82 (d, *J* = 2.3 Hz, 4H), 6.85 (d, *J* = 2.6 Hz, 4H), 7.25 (s, 4H), 9.69 (s, 4H), 11.02 (s, 4H) ppm.
- **RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 117.9, 120.4, 134.2, 136.0, 137.7, 139.7, 160.7, 196.1 ppm.
- **SS-RMN <sup>13</sup>C – CPMAS** (15 kHz): δ = 118.3, 121.9, 136.9, 139.6, 144.3, 161.7, 199.1 ppm.

- **IR** (FT-ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2921 y 2851 (C-H aldehído), 1644 (C=O), 1614 (C=C), 1278 (C-O).

### 6.3.2 Síntesis del sistema modelo (Prueba de Concepto)

#### 4,4',4'',4'''-(eteno-1,1,2,2-tetrail)tetrakis(2-((E)-(fenilimino)metil)fenol) (4)

Dentro de un matraz redondo con dos bocas de 50 mL fueron agregados 0.100 g de 5,5',5'',5'''-(eteno-1,1,2,2-tetrail)tetrakis(2-hidroxibenzaldehído) (3) (0.2 mmol, 1 eq.), 0.146 g de anilina (99 %) (1.6 mmol, 8

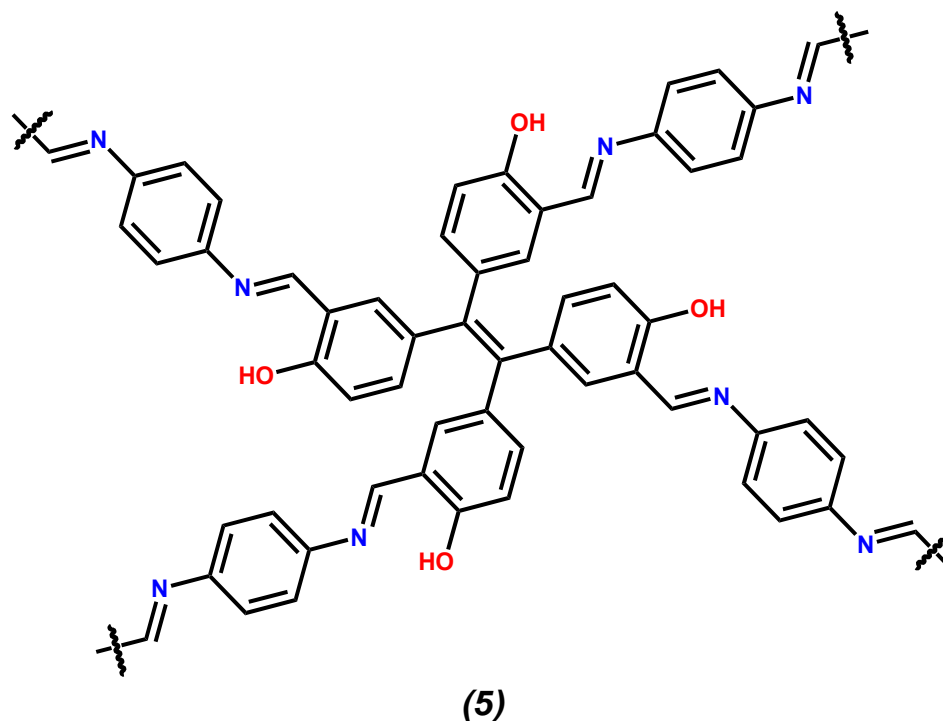


eq.) y un agitador magnético; adicionalmente fueron agregados 10 mL de metanol y 16 mL de DCM. Una vez sellado el sistema fue colocado sobre una parrilla de agitación magnética y sometido a agitación continua a temperatura ambiente durante 24 horas. Al término del tiempo de reacción, se evaporó el DCM y el sólido formado fue filtrado al vacío y lavado con metanol. El producto puro se obtuvo como un sólido color naranja (0.129 g, 81 %, p.f. 179 – 181 °C).

- **RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.84 (d,  $J$  = 9.1 Hz, 4H), 7.12 (d,  $J$  = 9.8 Hz, 4H), 7.22 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 8H), 7.26 (t,  $J$  = 5.0 Hz, 4H), 7.36 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 4H), 7.39 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 8H), 8.41 (s, 4H), 13.32 (s, 4H) ppm.
- **RMN  $^{13}\text{C}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 117.2, 119.0, 121.3, 127.1, 129.5, 134.7, 135.1, 136.6, 137.8, 148.4, 160.2, 162.5 ppm.
- **IR** (FT-ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3058 (O-H enlace de hidrógeno), 1617 (C=N), 1593 (C=C aromático), 1284 (C-O).
- **EMAR** (DART,  $m/z$ ) Calculado para  $^{12}\text{C}_{54}^{1}\text{H}_{41}^{14}\text{N}_4^{16}\text{O}_4$ , 809.31278; encontrado, 809.31567;  $|\Delta m/z|$  (ppm): 3.57.

### 6.3.3 Síntesis de las Redes Orgánicas Covalentes

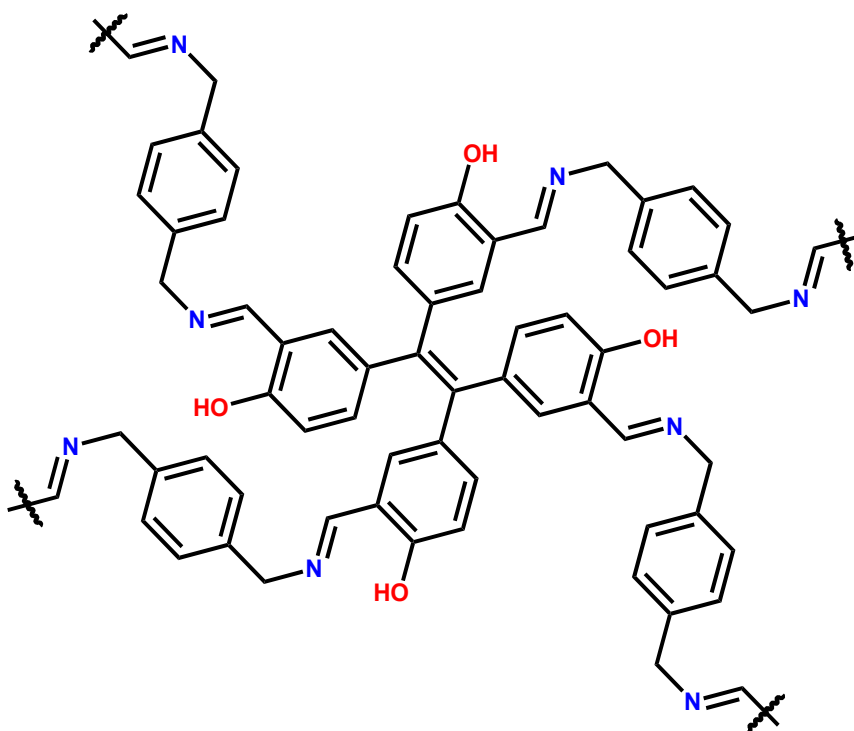
#### COF UNAM-I (5)



En un vial de 4 mL fueron agregados 0.015 g del compuesto **(3)** 5,5',5'',5'''-(eteno-1,1,2,2-tetrail)tetrakis(2-hidroxibenzaldehído) (0.03 mmol, 1 eq.) y 0.013 g de *p*-fenilendiamina (0.12 mmol, 4 eq.). Posteriormente, fueron adicionados 1.5 mL de dioxano, 1.5 mL de mesitileno y 0.3 mL de una disolución acuosa de ácido acético 6 M. El vial fue sellado con tapa y se colocó dentro de una estufa a 80 °C durante 45 horas para efectuar la reacción solvotérmica. Una vez transcurrido el tiempo, el sólido obtenido se filtró al vacío y se lavó con agua destilada, dioxano y finalmente con DCM. El producto se obtuvo como un sólido color café rojizo (0.017 g, 88 %, p.f. > 300 °C).

- **SS-RMN <sup>13</sup>C – CPMAS** (15 kHz):  $\delta = 118.2, 120.0, 136.9, 148.4, 161.7, 164.3$  ppm.
- **IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1613 (C=N), 1579 (C=C), 1281 (C-O), 828 (anillo aromático parasustituido).

## COF UNAM-II (6)



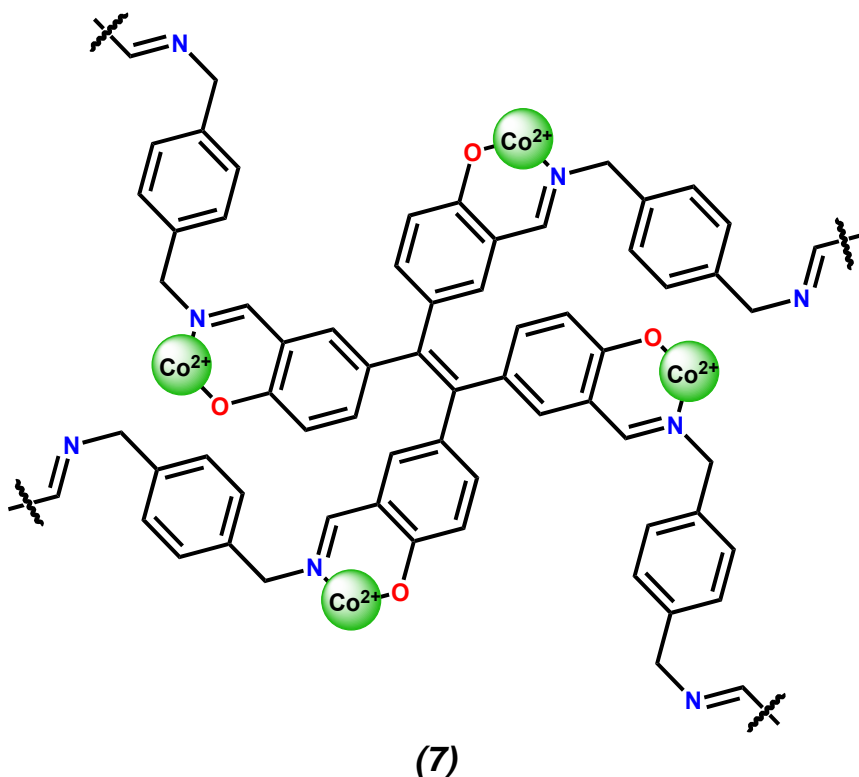
(6)

En un frasco vial de 4 mL fueron agregados 0.015 g del compuesto **(3)** 5,5',5'',5'''-(eteno-1,1,2,2-tetrail)tetrakis(2-hidroxibenzaldehído) (0.03 mmol, 1 eq.) y 0.016 g de *p*-xililendiamina (0.12 mmol, 4 eq.). Posteriormente, fueron adicionados 1.5 mL de dioxano, 1.5 mL de mesitileno y 0.3 mL de una disolución acuosa de ácido acético 6 M. El vial fue sellado con tapa y se colocó dentro de una estufa a 80 °C durante 45 horas para efectuar la reacción solvotérmica. Una vez transcurrido el tiempo, el sólido generado fue filtró al vacío y lavado con agua destilada, dioxano y finalmente con DCM. El producto se obtuvo como un sólido color amarillo ocre (0.018 g, 87 %, p.f > 300 °C).

- **SS-RMN <sup>13</sup>C – CPMAS** (15 kHz):  $\delta$  = 65.0, 120.8, 130.9, 137.9, 162.8, 168.2 ppm.
- **IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 1631 (C=N), 1584 (C=C), 1281 (C-O), 826 (anillo aromático parasustituido).

### 6.3.4 Formación del Complejos de Coordinación

#### MCOF UNAM-II (7)



En un vial de 4 mL fueron agregados 0.020 g del compuesto **COF UNAM-II (6)** (0.03 mmol, 1 eq.) y 0.067 g de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.3 mmol, 10 eq.); posteriormente, fueron adicionados 3 mL de dioxano. El vial fue sellado con tapa y se colocó dentro de una estufa a 80 °C durante 24 horas para efectuar la reacción solvotérmica. Una vez transcurrido el tiempo, el sólido obtenido se filtró al vacío y se lavó con agua destilada, acetona y finalmente con DCM. El producto se obtuvo como un sólido color verde esmeralda (0.018 g, 51 %, p.f. > 300 °C).

- **EPR** (298 K, mT): 336, 260-400 (metal).
- **IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1630 (C=N), 1279 (C-O), 827 (anillo aromático parasustituido), 626 (Co-O), 453 (Co-N).

# 7 Anexos

## 7.1 Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$

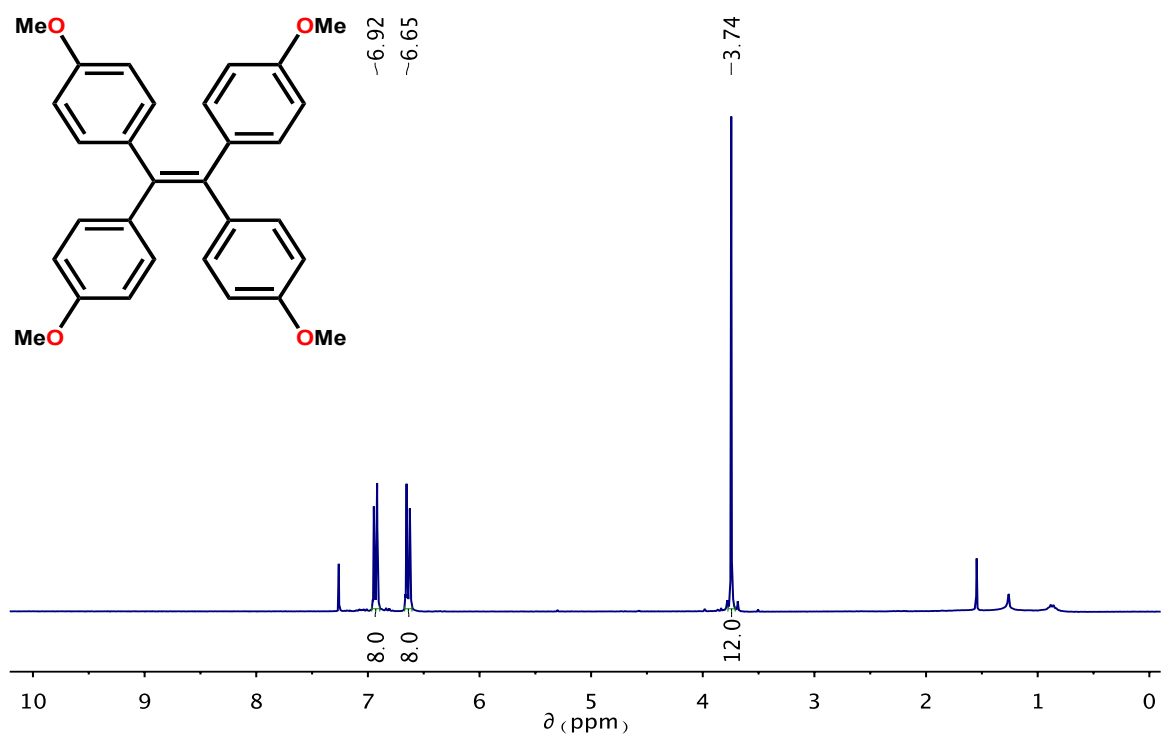


Figura 29: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto (**1**) (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

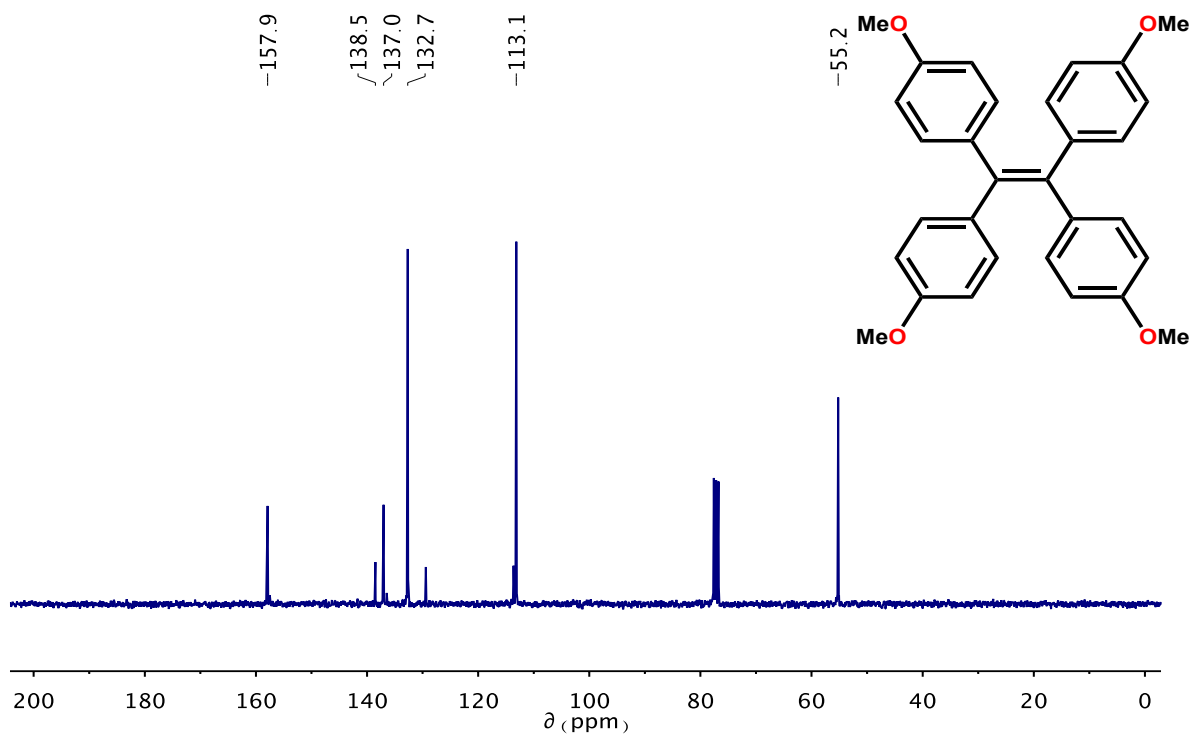


Figura 30: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto (**1**) (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

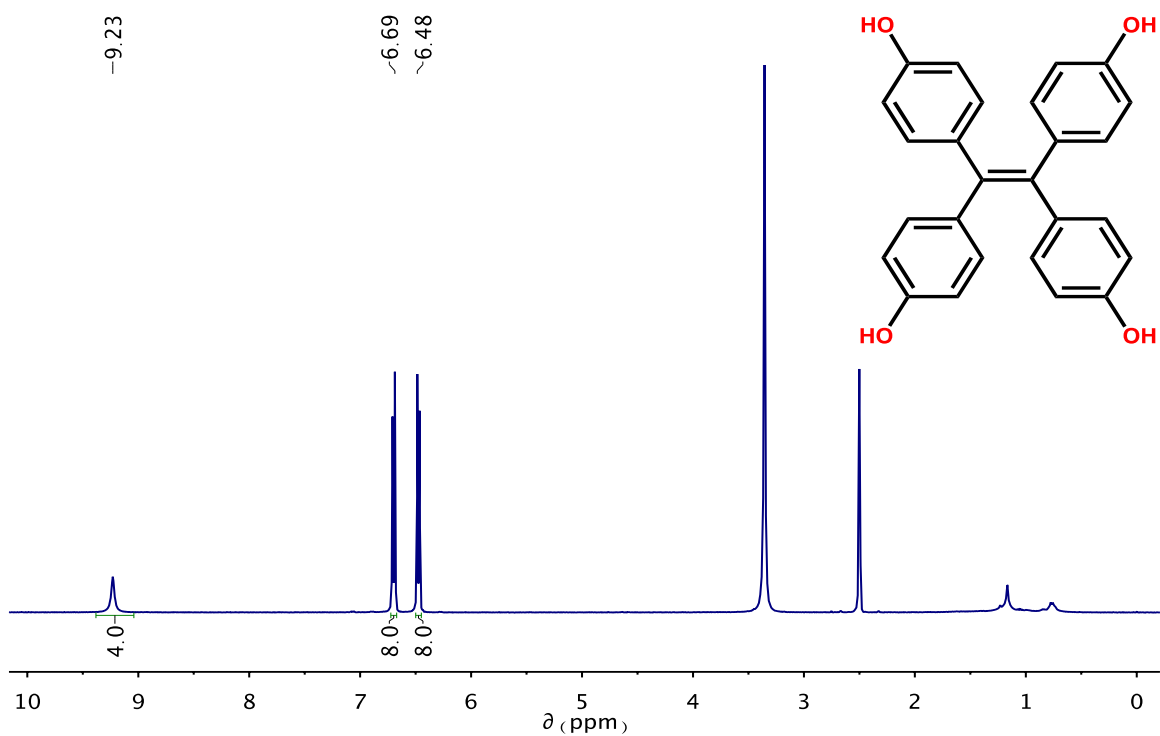


Figura 31: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto (2) (300 MHz, DMSO- $d_6$ ).

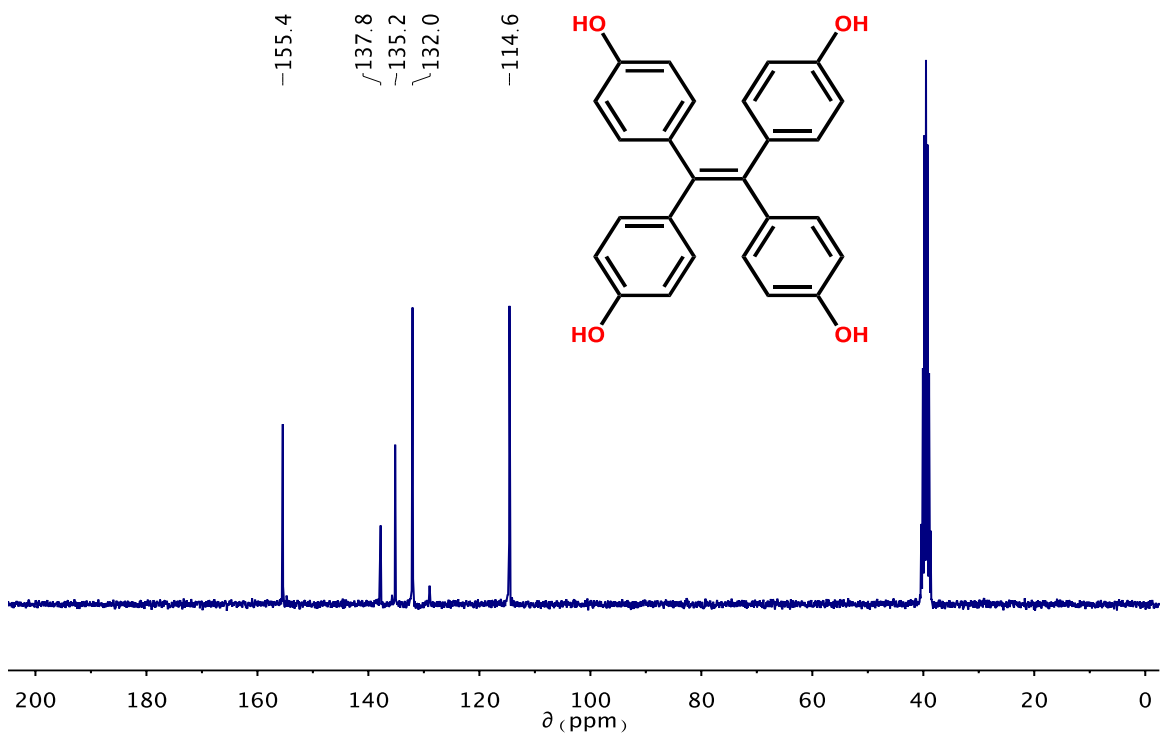


Figura 32: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto (2) (75 MHz, DMSO- $d_6$ ).



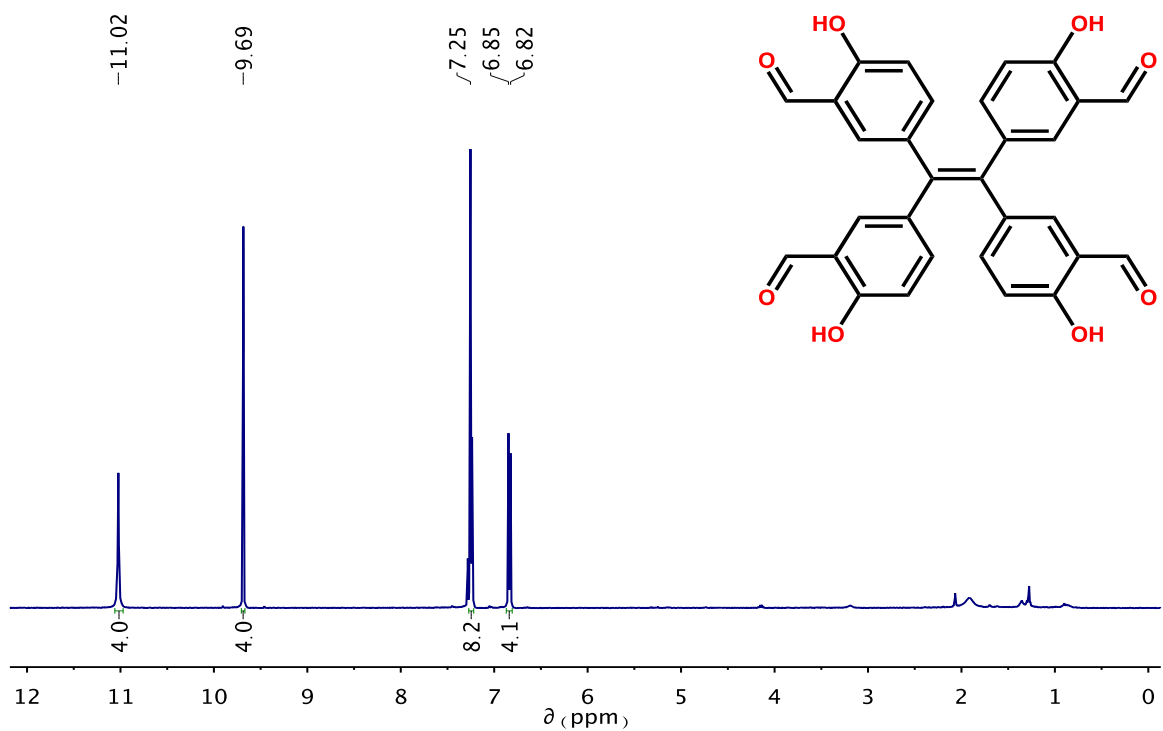


Figura 33: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **(3)** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

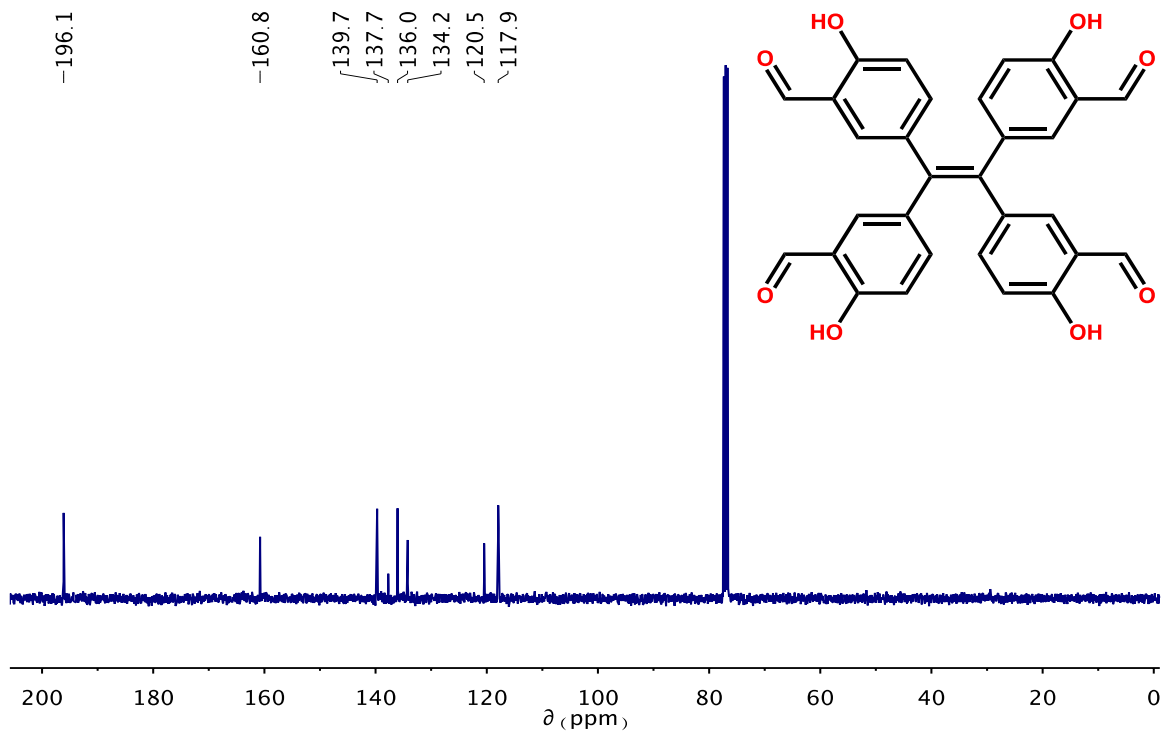


Figura 34: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto **(3)** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

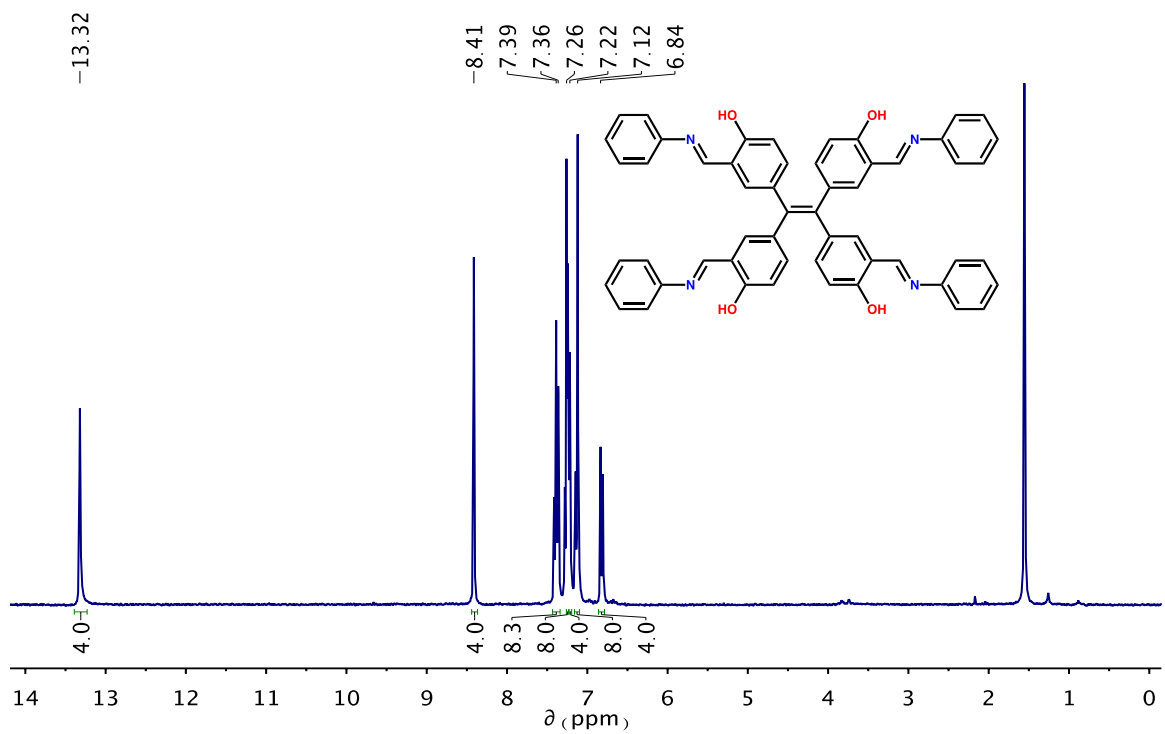


Figura 35: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto (**4**) (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

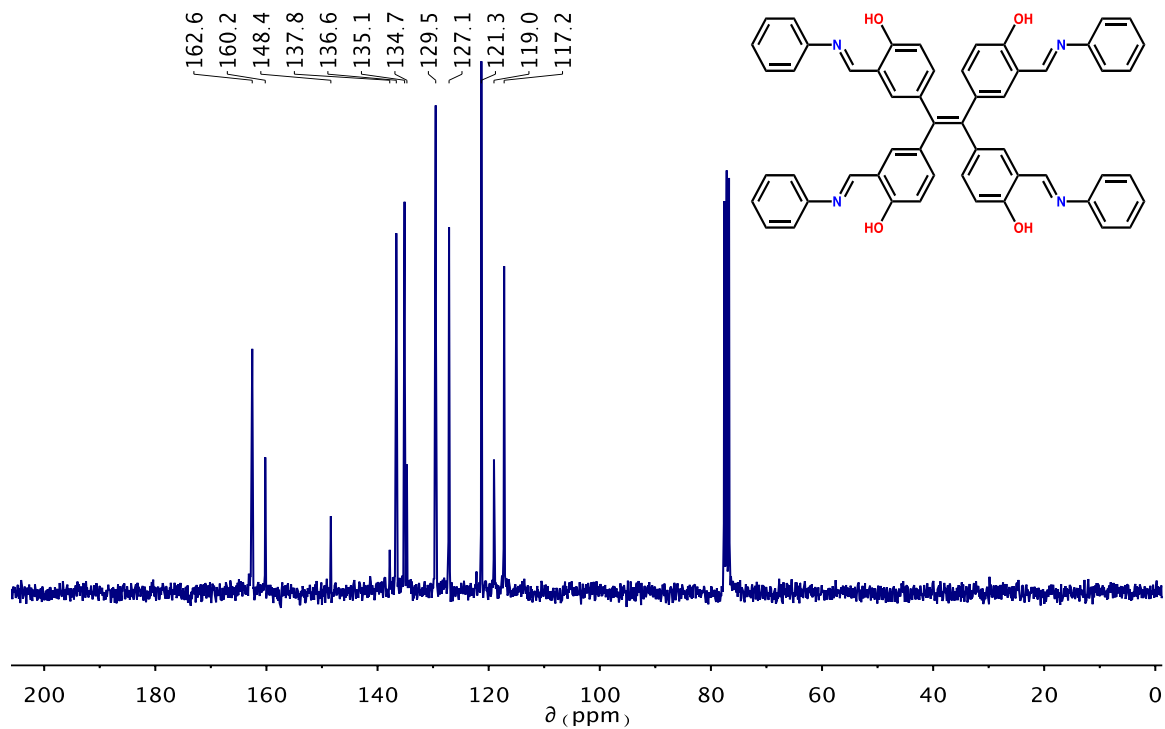


Figura 36: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto (**4**) (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

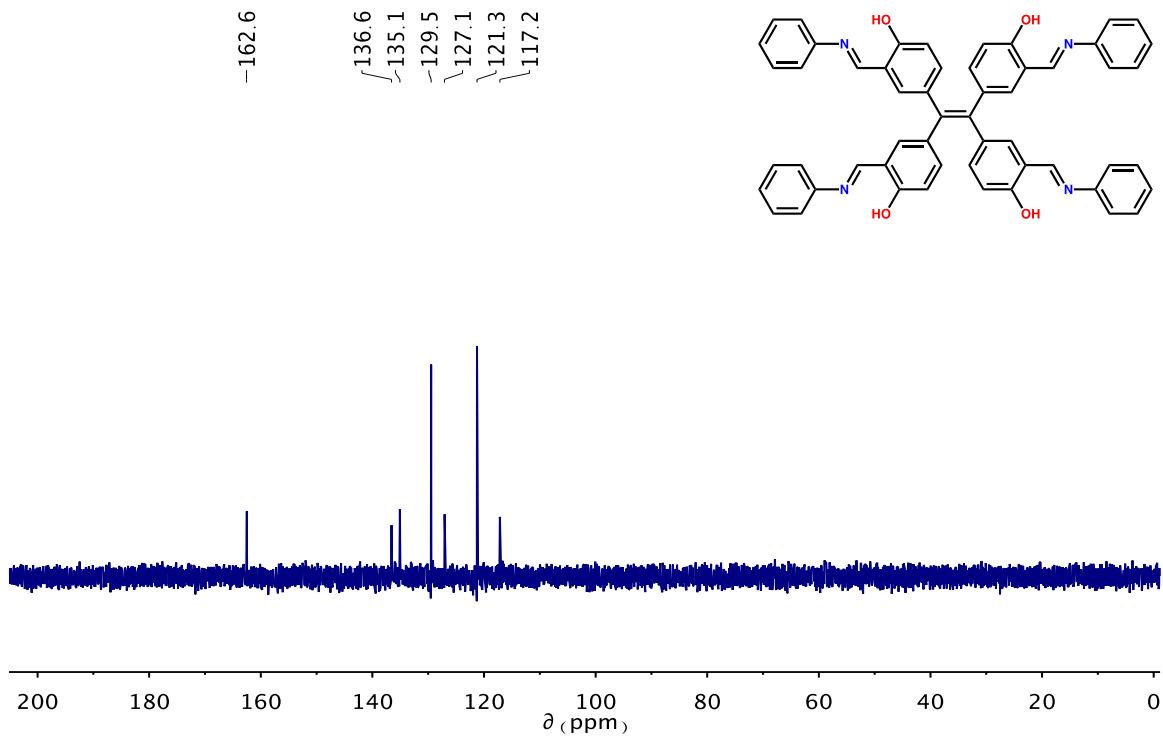


Figura 37: Espectro DEPT-135 del compuesto (**4**) (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

## 7.2 Espectros de Resonancia Magnética Nuclear bidimensional

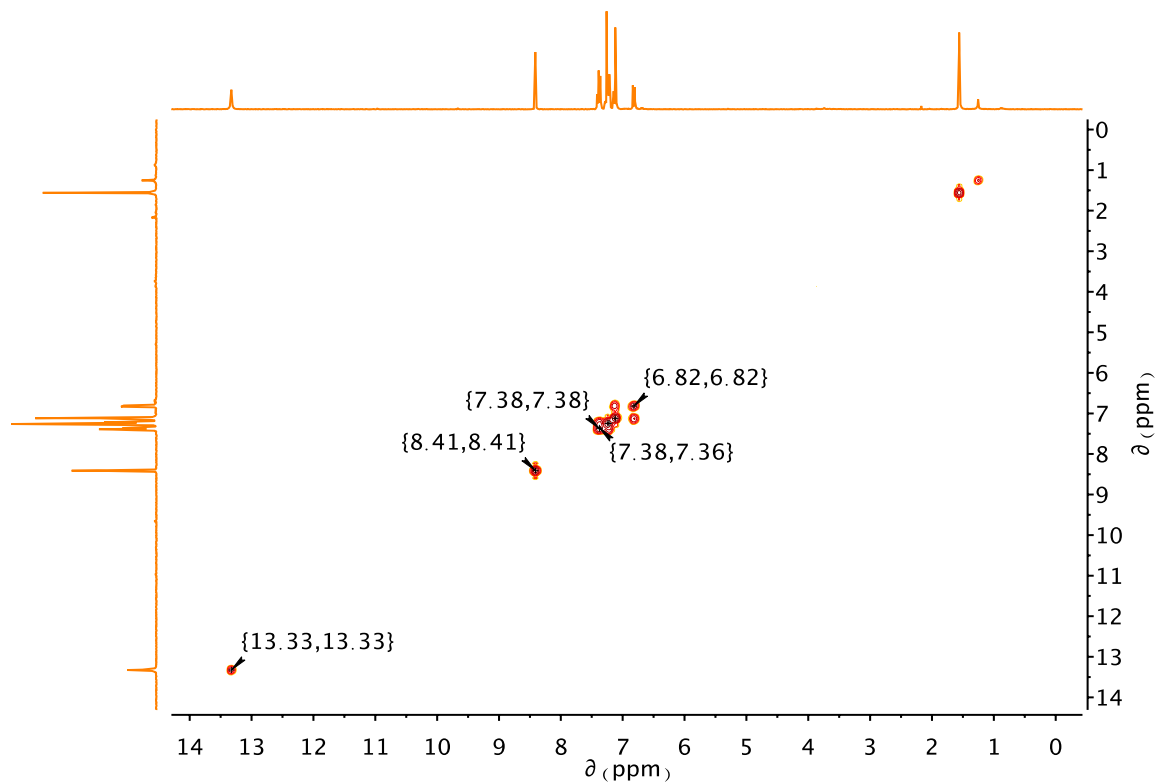


Figura 38: Espectro COSY del compuesto (**4**) (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

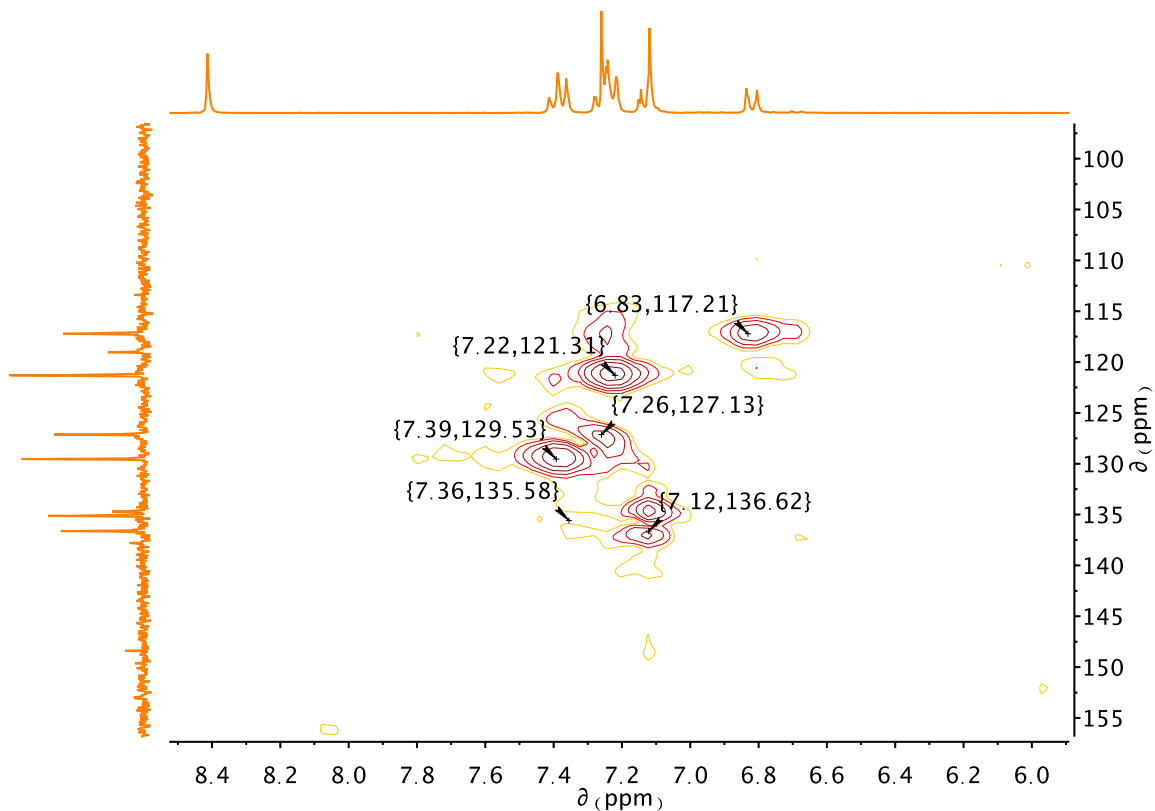


Figura 39: Espectro HSQC del compuesto (4) (75 y 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

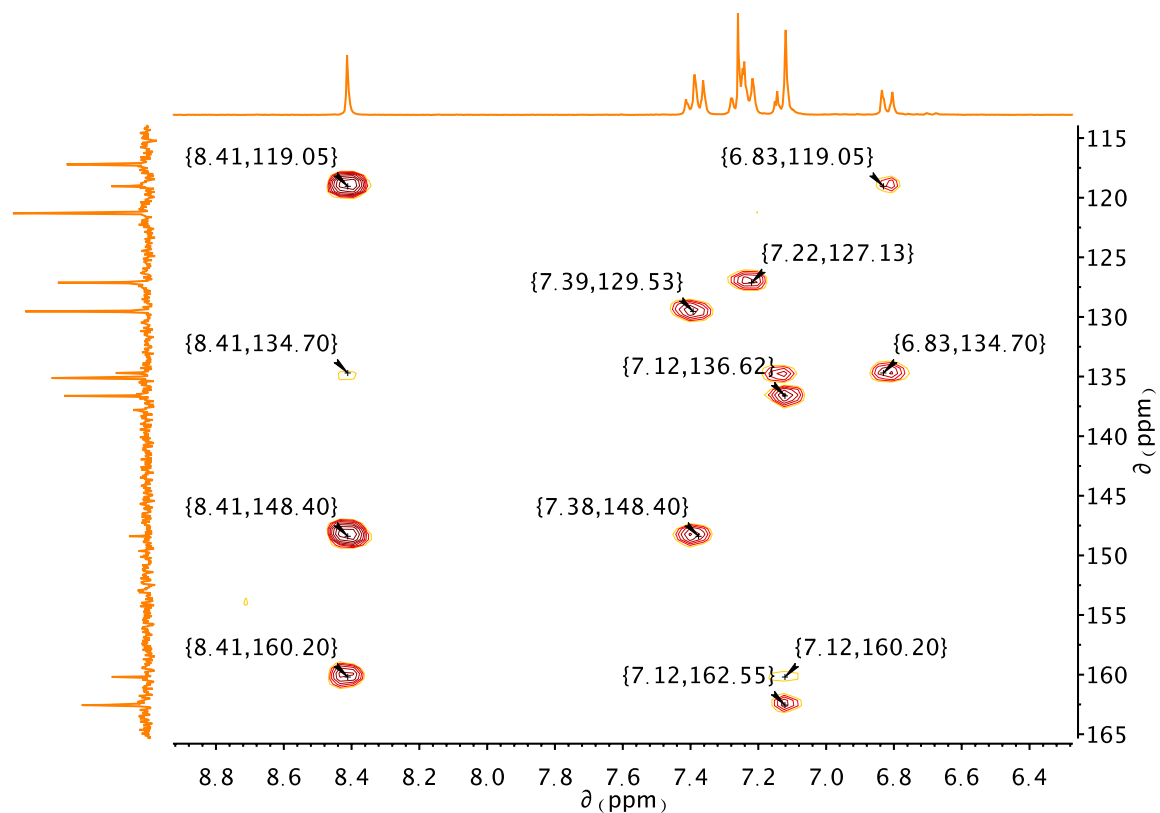


Figura 40: Espectro HMBC del compuesto (4) (75 y 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

### 7.3 Espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ en el Estado Sólido

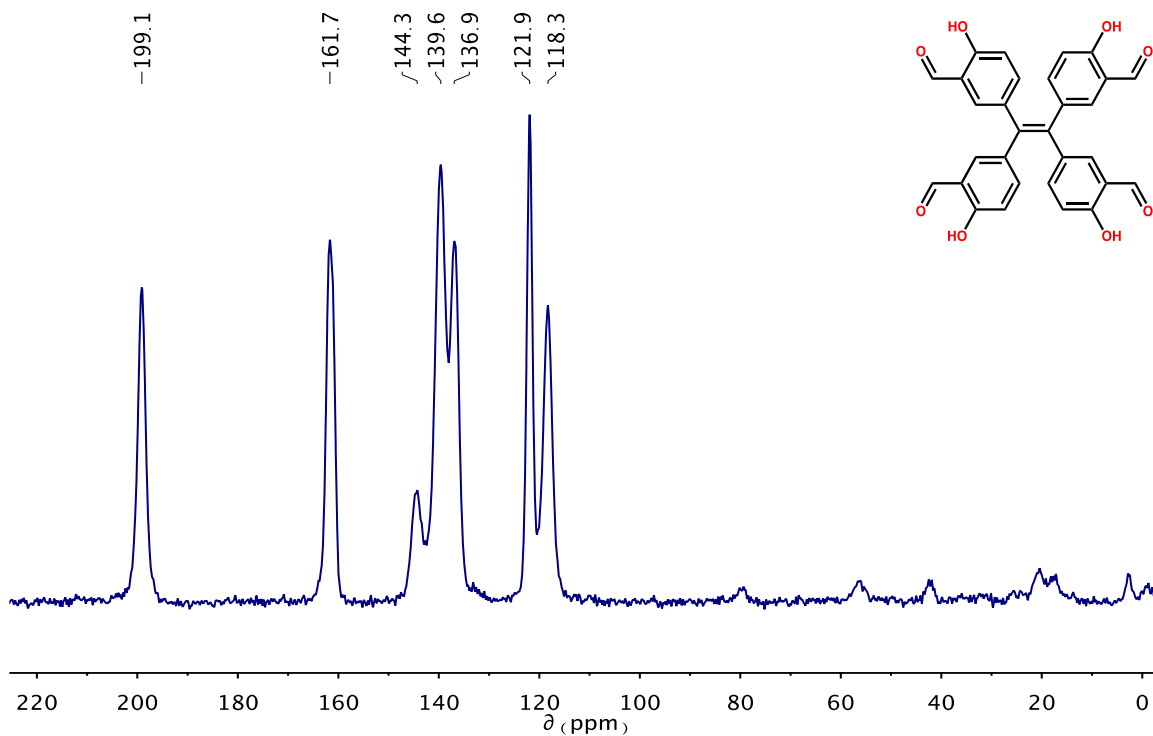


Figura 41: Espectro de SS-RMN de  $^{13}\text{C}$  – CPMAS del compuesto (3).

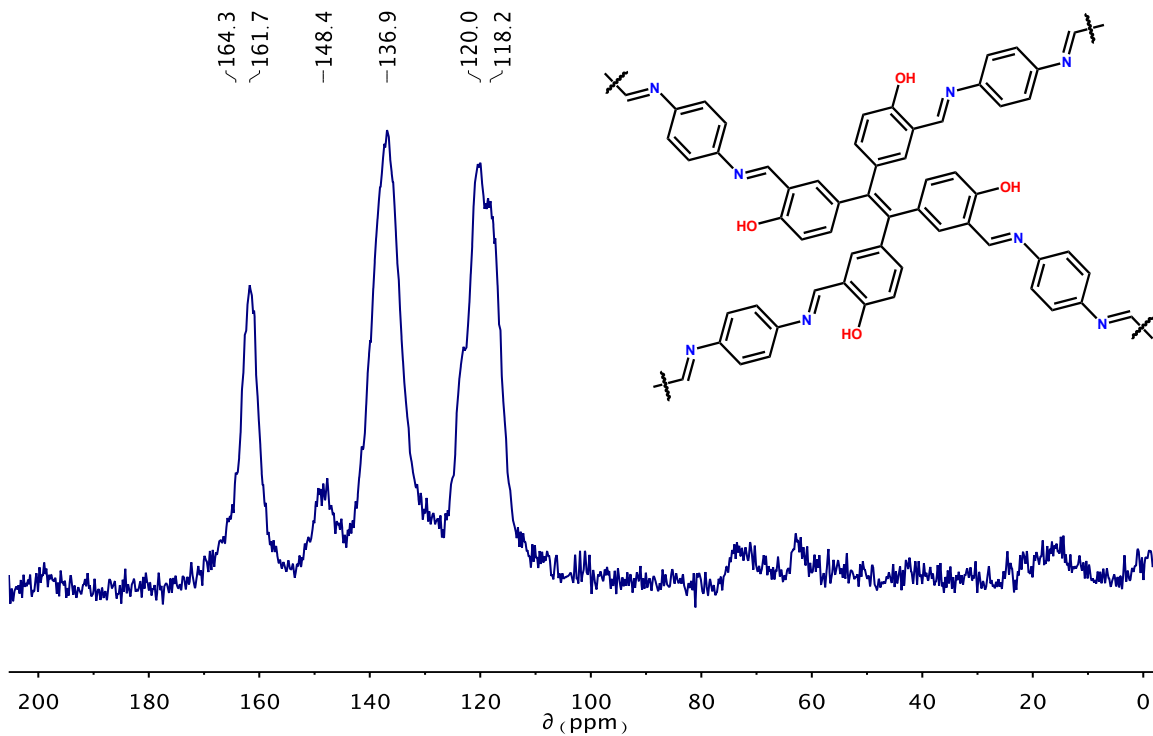
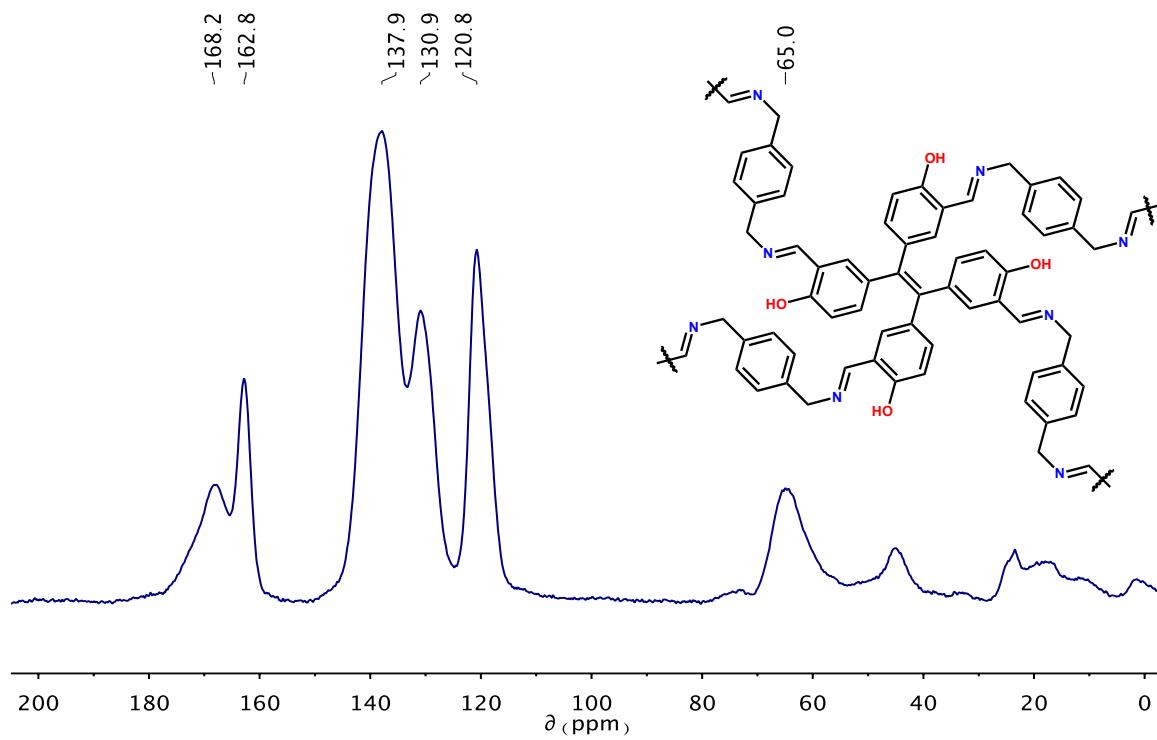


Figura 42: Espectro de SS-RMN de  $^{13}\text{C}$  – CPMAS del compuesto (5).



**Figura 43:** Espectro de SS-RMN de  $^{13}\text{C}$  – CPMAS del compuesto (6).

## 7.4 Información Cristalográfica

**Tabla 4:** Datos sobre la información cristalográfica del compuesto **(3)**.

<b>Compuesto (3)</b>	
<b>Fórmula</b>	C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub>
<b>Masa Molar (g mol<sup>-1</sup>)</b>	508.48
<b>Sistema Cristalino</b>	Tetragonal
<b>Grupo Espacial</b>	I4 <sub>1</sub> /a
<b>a (Å)</b>	15.0160(6)
<b>b (Å)</b>	15.0160(6)
<b>c (Å)</b>	21.6434(8)
<b>α (°)</b>	90
<b>β (°)</b>	90
<b>γ (°)</b>	90
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	4880.16
<b>Z</b>	8
<b>Z'</b>	0
<b>Factor R (%)</b>	13.23
<b>Temperatura (K)</b>	298

## 7.5 Espectros de Infrarrojo



INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM Laboratorio de Espectroscopía

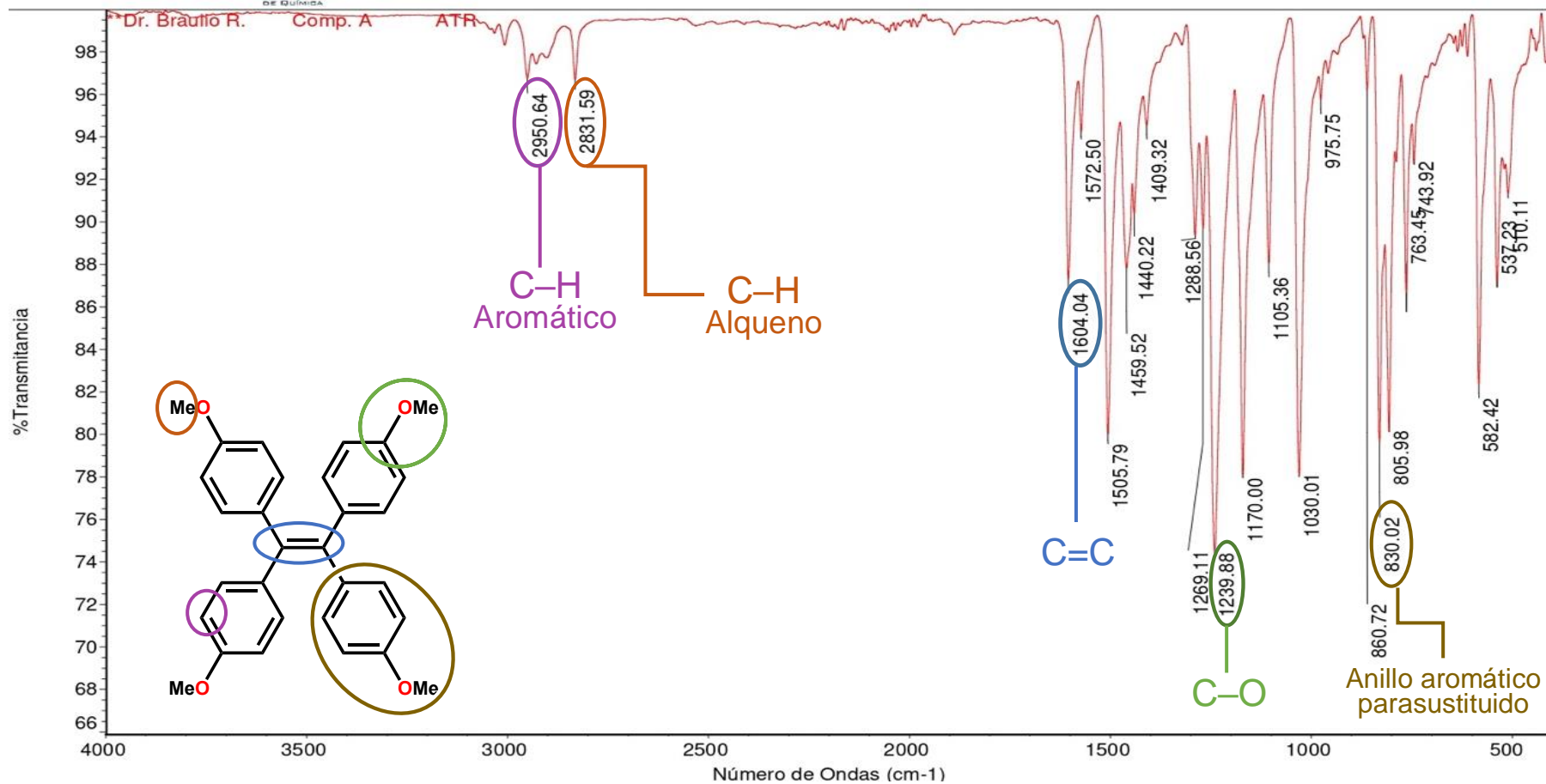


Figura 44: Espectro de IR del compuesto (1) (ATR).



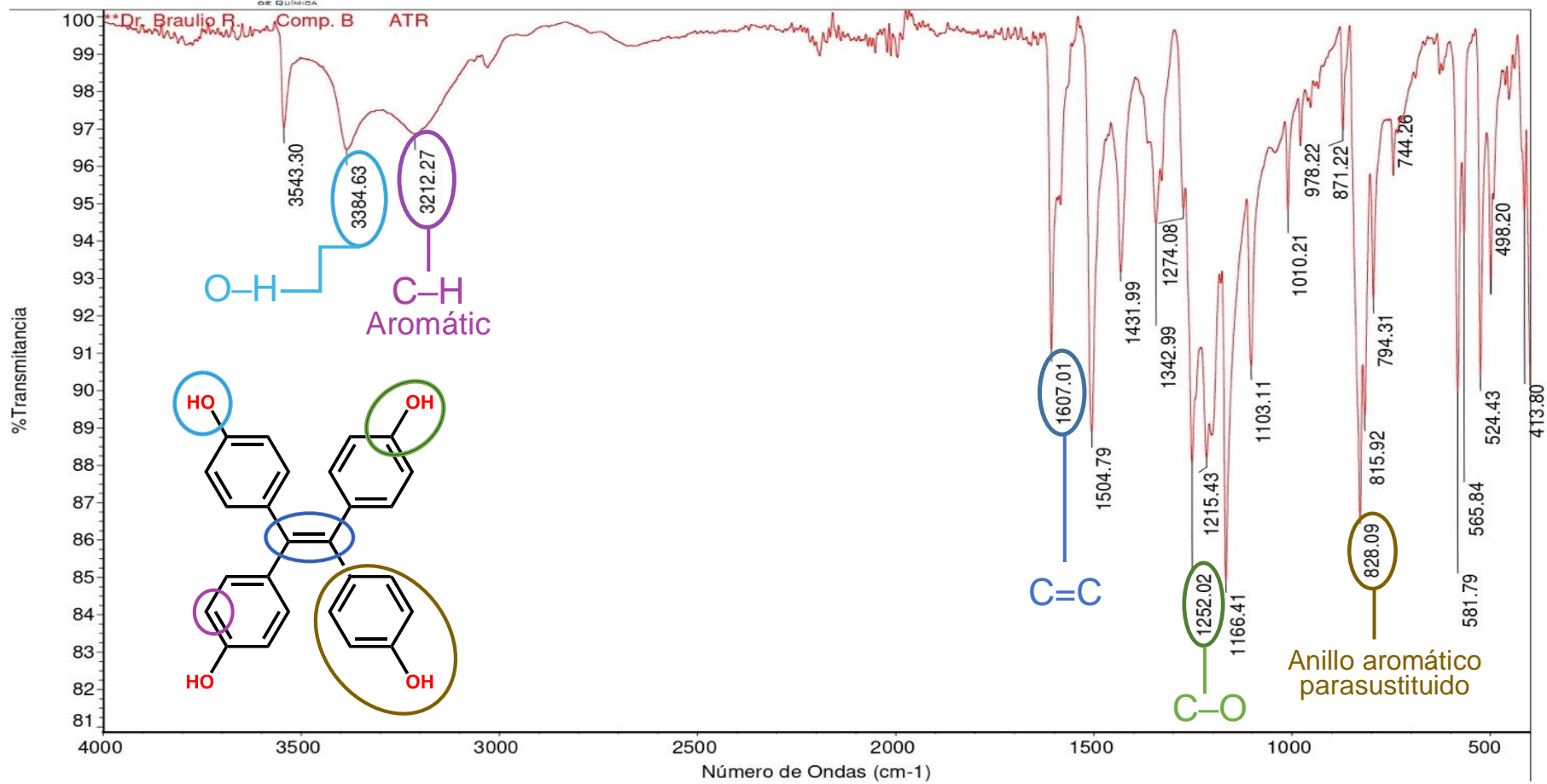


Figura 45: Espectro de IR del compuesto (2) (ATR).

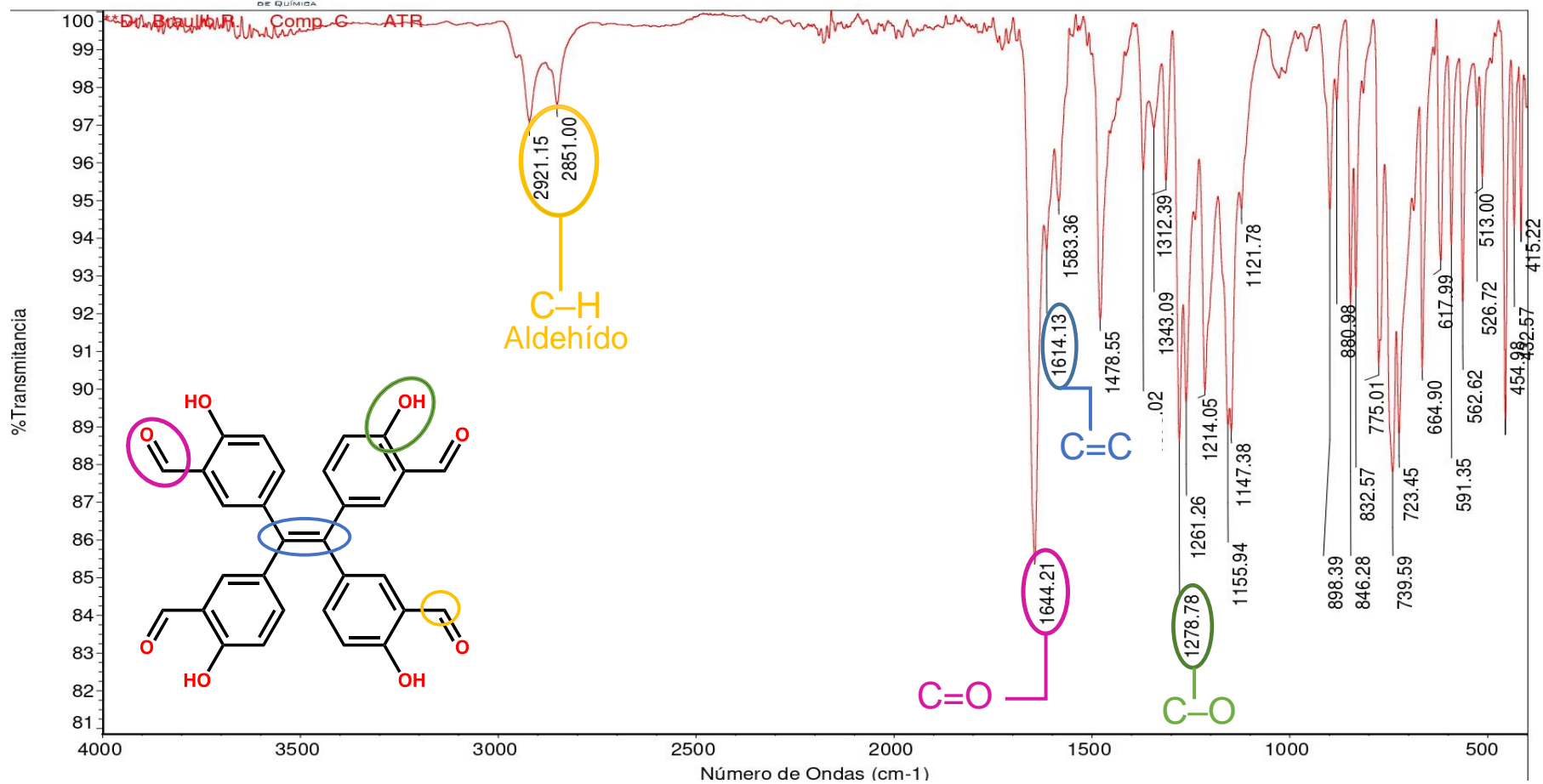


Figura 46: Espectro de IR del compuesto (3) (ATR).

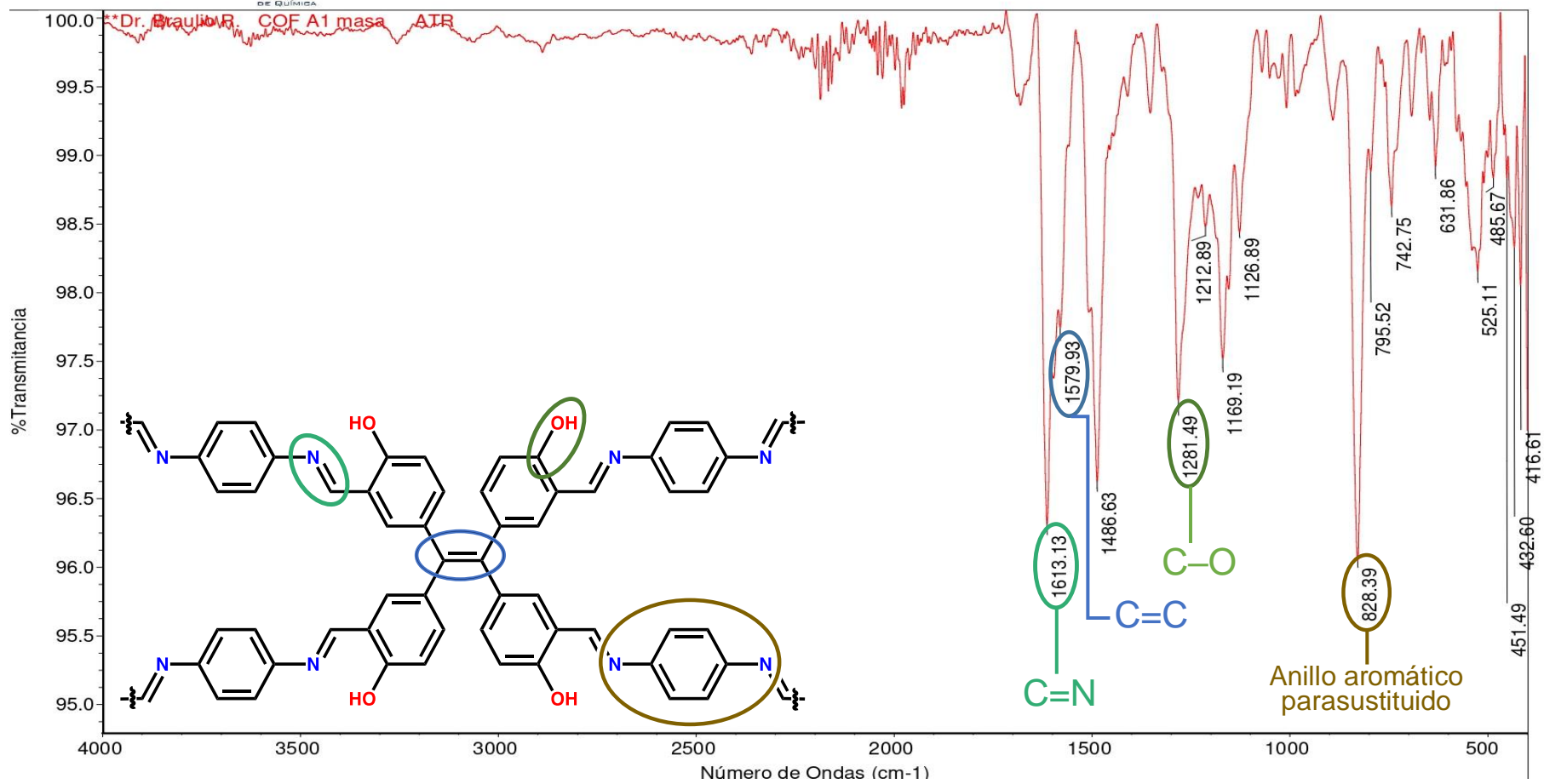


Figura 47: Espectro de IR del compuesto (5) (ATR).

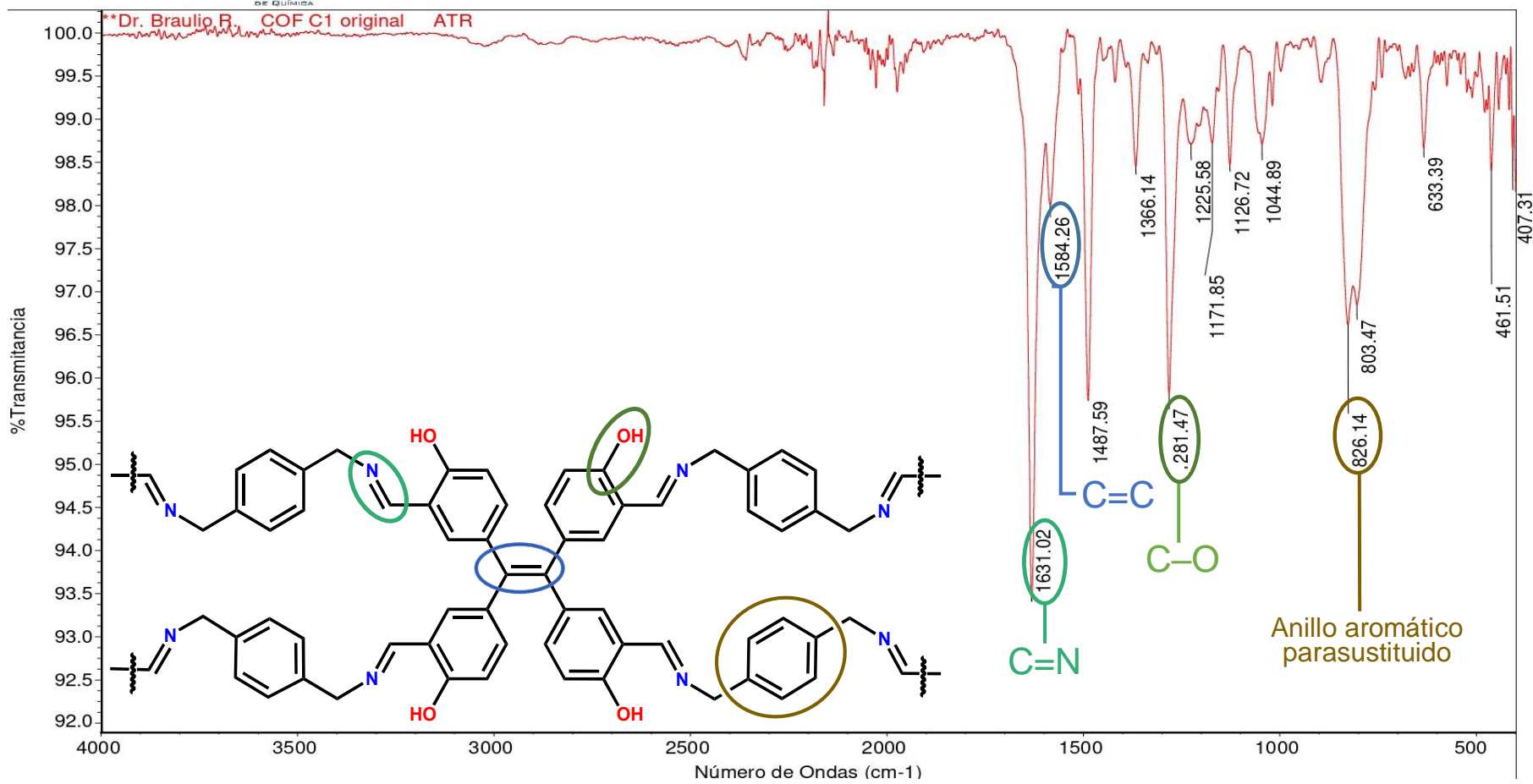


Figura 48: Espectro de IR del compuesto (6) (ATR).

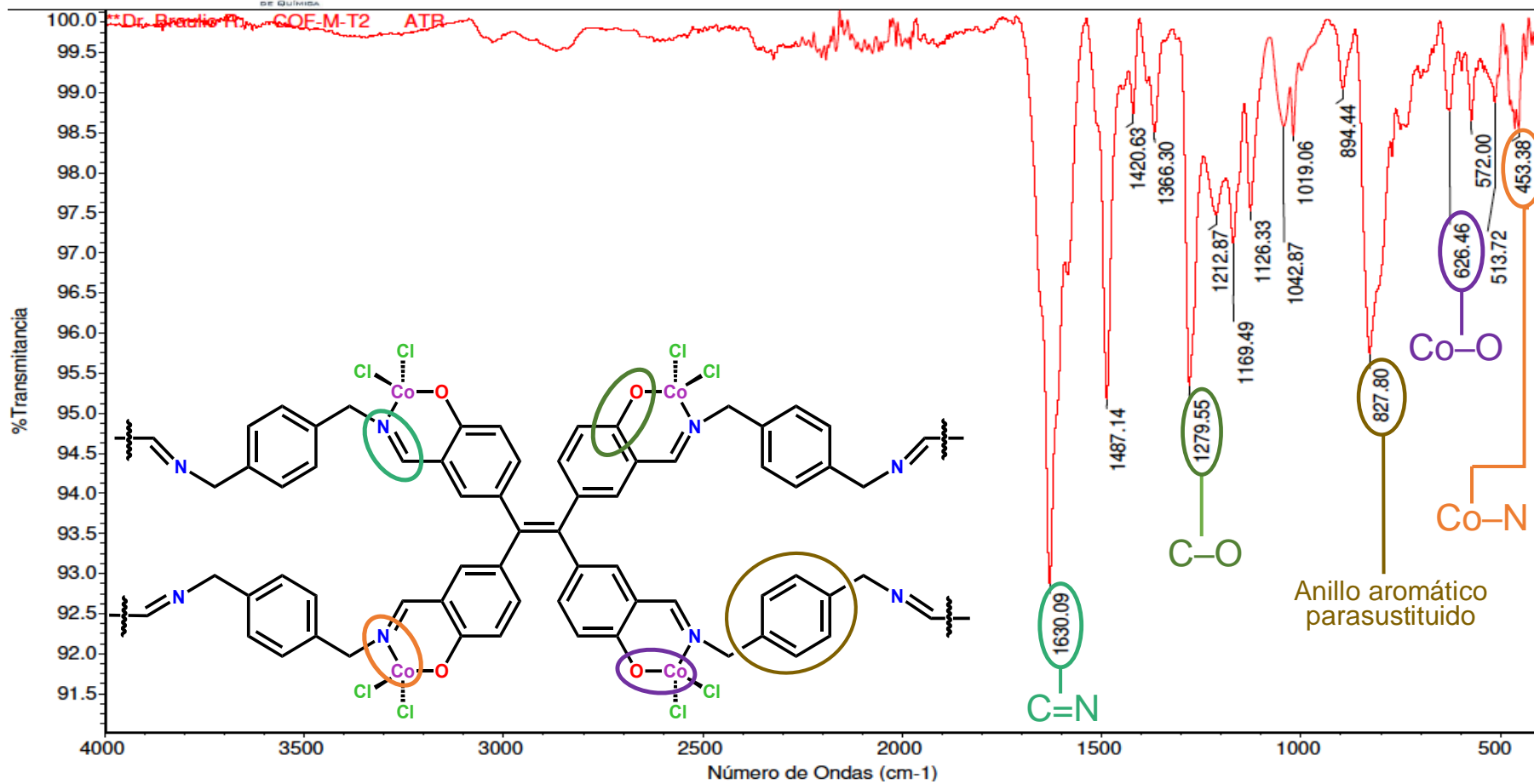


Figura 49: Espectro de IR del compuesto (7) (ATR).